Die Reaktionsweise der Enole und der Phenole; ein Beitrag zur Kenntniss der ungesättigten Ver- bindungen.

von *Kurt. H. Meyer* und *S. Lenhardt*.

Wie aus der vorigen Arbeit hervorgeht, ist die Enolgruppe einer der reaktionsfähigsten Komplexe, die die organische Chemie kennt. Wir haben im folgenden die Faktoren zu ergründen versucht, welche diese Reaktionsfähigkeit bestimmen; in erster Linie suchten wir zu entscheiden, ob das „bewegliche Wasserstoffatom“, welches die Desmotropie bedingt, auch für die Reaktionsfähigkeit wichtig ist. Sodann versuchten wir auch, die Reaktionsweise der Phenole, die in vielem den aliphatischen Enolen entsprechen, endgültig aufzuklären.

I. Die Reaktionsfähigkeit der Enolgruppe.

Zunächst haben wir den Einfluß der Hydroxylgruppe, sowie auch den der Gesamtkonfiguration auf die Reaktionsfähigkeit untersucht, indem wir zahlreiche Enole mit denjenigen ungesättigten Verbindungen verglichen, welche sich von ihnen durch Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff unterscheiden. Wir wählten aus die Reaktion mit Brom in Alkohol sowie die Kupplung mit Diazoverbindungen in essigsaurer Lösung. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt.

Zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit wurden zu der auf Null Grad gehaltenen Lösung von je 0,1 g Substanz in 5 ccm absolutem Alkohol etwa 0,5 ccm alkoholische $\frac{n}{10}$ -Bromlösung gefügt und bis zur Entfärbung gewartet. 0 bedeutet, daß nach 2 Stunden die Lösung noch nicht entfärbt war, $\frac{+}{+}$, daß die Bromfarbe momentan verschwand. Ferner wurde jede Verbindung in Eisessig mit p-Nitrobenzoldiazohydrat zusammengebracht. War

Reaktion eingetreten (Zeichen †), so schied sich nach kurzer Zeit auf Wasserzusatz das Reaktionsprodukt krystallinisch ab.

	Reak- tion			Reak- tion	
	Brom	Diazo		Brom	Diazo
$\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOR}$ Crotonester	0	0	$\text{CH}_3.\text{COH}=\text{CH}.\text{COOR}$ Oxycrotonester	††	†
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOR}$ Zimtsäureester	0	0	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{COH}=\text{CH}.\text{COOR}$ Oxyzimtsäureester	††	†
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$ Zimtsäure	0	0	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{COH}=\text{CH}.\text{COOH}$ Oxyzimtsäure (Benzoylessigsäure)	††	†
$\text{COOH}.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$ Fumar- oder Maleinsäure	0	0	$\text{COOH}.\text{COH}=\text{CH}.\text{COOH}$ Oxalessigsäure	††	†
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ nach Mesityloxyd 2—3 Min. Entf. 0			$\text{CH}_3.\text{COH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ Acetylaceton	††	†
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ Benzalaceton	0	0	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{COH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ Benzoylaceton	††	†
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ Benzalacetophenon	0	0	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{COH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ Dibenzoylmethan	††	†

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, reagieren all die Verbindungen mit der Gruppe $\text{C}=\text{COH}$, die mit der Gruppe $\text{C}=\text{CH}$ dagegen nicht. Die Gesamtkonfiguration der Verbindung ist somit gleichgültig; *das Additionsvermögen jeder Doppelbindung wird durch den Eintritt von Hydroxyl enorm gesteigert.*

Die hohe Reaktionsfähigkeit der Enolgruppe hat zu verschiedenen Spekulationen Anlaß gegeben. So wird meist das labile Wasserstoffatom, das die Desmotropie bedingt, auch für sie verantwortlich gemacht. Am konsequentesten hat wohl Hinsberg¹⁾ diese Ansicht zu einer Theorie ausgebaut. Er meint, daß ein inniger Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit der Enolgruppe und der Dissoziierbarkeit des Wasserstoffatoms bestehe, daß die Reaktionsfähigkeit des Acetessigesters aufs engste mit seiner Säurenatur verknüpft sei. Er be-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 84, 169 und 85, 337 (1912).

zeichnet Gruppen, welche diese Reaktionsfähigkeit hervorgerufen, als „ionogene“ zweiter Ordnung. Wie wir nun aber finden, zeigen die *Alkyläther der Enole*, denen das labile Wasserstoffatom fehlt, und bei denen von Ionisation gar keine Rede sein kann, die gleiche gesteigerte Reaktionsfähigkeit. Sie reagieren momentan mit Brom und mit salpetriger Säure, und einige kuppeln ebenso rasch wie die freien Enole mit Diazoverbindungen.

Die Reaktionen der Enoläther.

1. *Bromierung.* Äthoxycrotonester nimmt in Alkohol ebenso rasch wie Acetessigester Brom auf; er verbraucht bei der Titration ein Molekül.

Titration in verdünntem Eisessig:

0,124 g verbrauchten 16,4 ccm $\frac{n}{10}$ -Br, entspr. 0,952 Mol. Br.

Titration in Alkohol:

0,128 g verbrauchten 16,3 ccm $\frac{n}{10}$ -Br, entspr. 0,917 Mol. Br.

Die Reaktion besteht aus Addition eines Moleküls Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff.

Im Exsiccator mit Bromdampf in Berührung nimmt der Ester 1 Mol. Brom auf und spaltet dann rasch Bromwasserstoff ab.

0,3070 g Ester nahmen auf 0,3000 Brom entspr. 0,91 Mol.

Der bromierte Ester kann weiter Brom anlagern; er spaltet dann bei gelindem Erwärmen Äthylbromid ab.

In einem geschlossenen Kölbchen wurden zu dem Ester 2 Mol. Brom gefügt, schwach erwärmt und die Reaktionsgase durch eine in einem Kaliapparat befindliche Suspension von Phosphor in Wasser (Zeiselsche Methode) geleitet und zuletzt das Äthylbromid in gekühlter alkoholischer Silbernitratlösung aufgefangen. Nach einiger Zeit trübte sich die Lösung und schied — bei Wasserzusatz — langsam Bromsilber ab. Die Reaktion ist nicht quantitativ. Der im Kolben befindliche Ester wurde mit

schwefliger Säure entbromt; er gab dann Eisenchloridreaktion, die Äthylgruppe war also abgespalten worden und ein freies Enol entstanden.

Die Reaktion wird also durch folgende Formeln ausgedrückt:

Eine derartige Abspaltung von Halogenalkyl bei der Bromierung von Enoläthern ist schon öfters beobachtet worden, z. B. von Aschan¹⁾ am Methoxymethylencampher, ferner von K. H. Meyer am Anthrahydrochinon-dimethyläther²⁾, der unter Abspaltung vom Brommethyl in Anthrachinon übergeht. Es handelt sich also um eine allgemeine Erscheinung.

2. *Nitrosierung.* Mit salpetriger Säure reagiert Äthoxycrotonester ebenso rasch wie Oxycrotonester; er spaltet während der Reaktion die Äthylgruppe ab und bildet Isonitrosoacetessigester, was wohl ebenso wie die Bromierung folgendermaßen zu deuten ist.

1 g Äthoxycrotonester wurde in 5 ccm Eisessig gelöst, festes Natriumnitrit in der Kälte hineingegeben und zwei Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt. Nach 5 Minuten wurde auf Eis gegossen, mit Bicarbonat versetzt und mehrfach ausgeäthert. Beim Abdunsten hinterblieb der Isonitrosoacetessigester als Öl, das bald in langen, bei 40° schmelzenden Nadeln erstarrte, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösten. Über die ganz analoge Nitrosierung von α -Naphtholmethyläther vergleiche S. 79.

3. *Kupplung.* Mit p-Nitrobenzoldiazohydrat liefert der Äthoxycrotonester in verdünntem Eisessig in guter

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2404 (1894).

²⁾ Diese Annalen 379, 71 (1911).

Ausbeute neben einer roten Verunreinigung den p-Nitrobenzoldiazoacetessigester. Der Versuch ist aber nicht streng beweisend, da der Ester bei 24 stündigem Stehen in verdünntem Eisessig in geringem Maße zu Acetessigester verseift wird, der dann seinerseits kuppeln kann.

Von anderen Enoläthern haben wir noch das Äthoxystyrol und den Äthylvinyläther untersucht. Beide reagieren sofort mit Brom und mit salpetriger Säure. Das Äthoxystyrol kuppelt in Eisessig augenblicklich mit Nitrobenzoldiazohydrat. Hier kann von einer Verseifung keine Rede sein, da das Äthoxystyrol durch kurzes Stehen in Eisessig nicht verändert wird und erst nach längerer Zeit nicht verseift, sondern polymerisiert wird. Das Kupplungsprodukt kann nach einigen Stunden mit Wasser als roter Niederschlag ausgefällt werden, der in alkoholischem Kali eine tief violette Färbung gibt. Auch Äthylvinyläther färbt sich in Eisessig mit dem Diazohydrat rasch gelb und zuletzt dunkelrot. Das Kupplungsprodukt ist, mit Wasser ausgefällt, ein leuchtend ziegelrotes Pulver, das wir nicht zum Krystallisieren bringen konnten. Nur in einigen Fällen, deren Bedingungen wir nicht genau feststellen konnten, erhielten wir den Körper in Form orangeroter Nadelchen, die bei 180° unscharf unter Schwärzung und Zersetzung schmolzen. Die Analyse spricht dafür, daß der Körper durch Zusammentritt von 1 Mol. Äther und 1 Mol. Diazoverbindung unter Austritt von Äthylalkohol entstanden ist. Doch läßt sich über die Konstitution nichts Bestimmtes aussagen.

5,945 mg gaben 10,89 CO₂ und 2,37 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₇ O ₃ N ₃	Gef.
C	49,7	49,96
H	3,8	4,46

Wir haben uns weiter durch qualitative Versuche davon überzeugt, daß einige Derivate des Furans, nämlich Furfuralkohol und Furfurol ebenfalls kuppeln. Sie enthalten ja dieselbe Gruppierung wie die Enoläther,

und mußten, falls unsere Ansicht stimmt, auch eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zeigen.

Diese Versuche besagen das Folgende: Für die Reaktionsfähigkeit der Gruppe $\text{C}=\text{COH}$ ist wesentlich nicht das bewegliche Wasserstoffatom oder die Ionisationsfähigkeit oder auch die Negativität, sondern *lediglich der Eintritt einer Gruppe OR in eine Doppelbindung*; und zwar ist der eigentlich reagierende Teil die *Doppelbindung selbst*, deren *Additionsfähigkeit in bestimmter Richtung durch die Gruppe OR enorm gesteigert wird*. Wir werden im folgenden dafür den Ausdruck „*aktive Doppelbindung*“ gebrauchen.

II. Die Reaktionsweise der Phenole.

Während das Benzol verhältnismäßig träge reagiert, tritt das Phenol mit den verschiedensten Reagenzien sehr leicht in Reaktion: z. B. mit Halogenen, salpetriger Säure, Diazoverbindungen usw. Dieser Unterschied des Phenols vom Benzol hat Thiele¹⁾ zu der Annahme geführt, daß das Phenol nicht als echtes Benzolderivat reagiert, sondern als das isomere, ungesättigte Keton.

Wie nun K. H. Meyer²⁾ gezeigt hat, reagiert von den desmotropen Formen des Anthranols nur die Phenolform, nicht die Ketonform. Wenn nun auch die am Anthranol gemachten Erfahrungen sich nicht ohne weiteres auf das Phenol der Benzolreihe übertragen lassen, so machen sie es doch wahrscheinlich, daß auch beim einfachen Phenol die gleiche Beziehung gilt.

Im Lichte der vorigen Ausführungen gewinnt nun diese Annahme an Sicherheit.

¹⁾ Diese Annalen 306, 122 (1899).

²⁾ Diese Annalen 379, 42 (1911).

Durch die neueren Arbeiten über die Einwirkung von Ozon, Permanganat und Wasserstoff auf Benzol ist gezeigt worden, daß das Benzol sich wie eine Verbindung mit aliphatischen, allerdings sehr träge reagierenden Doppelbindungen verhält. Nun werden reaktionsträge aliphatische Doppelbindungen durch Eintritt der Hydroxylgruppe *aktiviert*; es ist daher anzunehmen, daß dasselbe auch beim Benzol der Fall ist, daß also das *Phenol aktivierte Doppelbindungen* enthält. Ebenso wie Oxycrotonester gegenüber dem Crotonester wird sich auch Oxybenzol gegenüber dem Benzol durch erhöhte Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Danach ist zur Erklärung der Reaktionsweise des Phenols eine Umlagerung zur Ketonform nicht anzunehmen; *vielmehr reagiert das Phenol nach unserer Meinung in seiner Enolform.*

Wir haben nun einen endgültigen Beweis für diese Auffassung erbracht: wir konnten nämlich zeigen, daß die *Alkyläther der Phenole, deren Konstitution festliegt, fast die gleiche Reaktionsfähigkeit wie die Phenole selbst zeigen.*

1. Die Reaktion der Phenole und Phenoläther mit Brom.

Während die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht mit Brom reagieren, werden ihre Oxyderivate, die Phenole, sofort bromiert; da auch die Alkyläther sofort reagieren, kommt diese Reaktionsfähigkeit der Enolform selbst zu. Sie lagert, geradeso wie in der aliphatischen Reihe, Brom an und spaltet Bromwasserstoff ab. Zum quantitativen Vergleich und zur Bestimmung der aufgenommenen Bromatome haben wir verschiedene Phenole und Phenoläther in alkoholischer Lösung bei 0° titriert.

Bromierung von Phenolen und Phenoläthern.

Die Zahlen bedeuten die sofort aufgenommenen Mengen Brom.				
Benzol	0	Phenol	1 Mol.	Anisol 0 (in Eisessig 1 Mol.)
		Resorcin	2 Mol.	Resorcindimethyläther 1 Mol. (u. mehr)
Naphthalin	0	α -Naphthol	2 Mol.	α -Naphtholmethyläther 1 Mol. (u. m.)
		β -Naphthol	1 Mol.	β -Naphtholmethyläther 1 Mol.
Anthracen	0	Anthranol	1 Mol.	

a) *Freie Phenole.*

Bei der Titration in Alkohol wird das Brom zuerst momentan absorbiert; die letzten Anteile werden meist langsamer entfärbt, bis schließlich die Bromfarbe dauernd bestehen bleibt oder auch unter Bildung höher bromierter Produkte, aber stets langsam weiter aufgenommen wird. Ein ganz scharfer Umschlag findet sich nur beim β -Naphthol. Doch läßt sich in jedem Fall die Anzahl der aufgenommenen Bromatome gut erkennen.

Phenol wurde titriert, bis die Bromfarbe 10 Minuten lang bestehen blieb. Die letzten Anteile Brom werden langsam entfärbt. Auf Zusatz von Wasser kann weiteres Brom absorbiert werden. Das gebildete Bromphenol reagiert in Alkohol nicht weiter mit Brom.

0,1107 g verbrauchten 23 ccm $\frac{n}{10}$ -Br, entspr. 0,97 Äqu. Br.
 0,1359 g „ 26,4 ccm $\frac{n}{10}$ -Br, „ 0,90 Äqu. Br.

Bei der Bromierung entsteht vielleicht direkt das Enol des Bromphenols, nicht — wie beim Acetessigesther — das Keton, denn anders ist es nicht gut zu erklären, daß sich im Wasser sofort das Tribromphenol bildet.

Resorcin. Umschlag ziemlich gut.

0,1425 g verbrauchten 56 ccm $\frac{n}{10}$ -Br, entspr. 2,2 Äqu. Br.
 0,1285 g „ 53 ccm $\frac{n}{10}$ -Br, „ 2,3 Äqu. Br.

α -*Naphthol* absorbiert zunächst 2 Mol. Brom; dann bleibt die Bromfarbe kurze Zeit bestehen, verschwindet allmählich und die Lösung färbt sich rötlich. Ein ganz scharfer Umschlag ist nicht zu erkennen.

0,1894 g verbrauchten 52 ccm $\frac{n}{10}$ -Br, entspr. 2,04 Mol. Br.

β -*Naphthol* absorbiert genau 1 Mol. Brom und gibt einen sehr scharfen Umschlag.

0,1330 g verbrauchten 18,3 ccm $\frac{n}{10}$ -Br, entspr. 0,99 Mol. Br.

Anthranol nimmt — als Enol — 1 Mol. Brom auf. Es bildet in Alkohol ein Gleichgewicht, indem nach der Titration etwa 20 Proz. Phenol und 80 Proz. Anthron vorhanden sind. Die Titration der anderen Phenole läßt nicht auf die Existenz einer Ketonform schließen.

b) *Phenoläther*.

Anisol nimmt in Alkohol kein Brom auf, reagiert aber in verdünntem Eisessig. Nach Aufnahme von einem Mol. bleibt die Farbe längere Zeit bestehen.

0,103 g verbrauchten 18,4 ccm n_{10} -Br, entspr. 0,96 Mol. Br.

Resorcindimethyläther. Ebenso wie eine zweite Hydroxylgruppe die Additionsfähigkeit erhöht — Resorcin nimmt 2, Phenol nur 1 Mol. Br auf — geschieht dies auch durch eine zweite Methoxylgruppe. Der Äther reagiert ebenso rasch wie Phenol, er nimmt auch bei starker Kühlung 1 Mol. Brom sofort auf; nach dem unscharfen Umschlag wird langsam noch mehr Brom aufgenommen.

0,1232 g verbrauchten 21 ccm n_{10} -Br, entspr. 1,19 Äqu. Br.

0,1178 g „ 17,4 ccm n_{10} -Br, „ 1,02 Äqu. Br.

α -*Naphtholmethyläther* nimmt sofort Brom auf und gibt einen ziemlich unscharfen Umschlag. Ebenso wie das Naphthalin reaktionsfähiger ist als Benzol, so ist auch α -Naphtholmethyläther leichter bromierbar als Anisol.

0,1600 g verbrauchten 20 ccm n_{10} -Br, entspr. 1,0 Mol. Br.

0,1506 g „ 17 ccm n_{10} -Br, „ 0,95 Mol. Br.

β -*Naphtholmethyläther*. Scharfer Umschlag nach Zusatz von 1 Mol. Brom.

0,1000 g verbrauchten 13,1 ccm n_{10} -Br, entspr. 1,05 Mol. Br.

2. Die Kupplung der Phenole und Phenoläther mit Diazoverbindungen.

Die Kupplungsreaktion der Phenole kann in verschiedener Weise gedeutet werden. Einmal kann man mit Thiele annehmen, daß das Phenol sich zunächst ketisiert; andererseits kann man die Enolform als die eigentlich reaktionsfähige Form betrachten. Das Enol kann nun, wie besonders Dimroth¹⁾ erläutert hat, in zweierlei Weise reagieren:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4012 (1908).

1. Die Diazoverbindung lagert sich an die Doppelbindung an und Wasser spaltet sich ab.

2. Es entsteht zunächst ein Sauerstoffäther, der sich dann in den Azokörper umlagert.

Dimroth und Hartmann konnten nun zeigen, daß bei einigen Phenolen sich tatsächlich ebenso wie bei aliphatischen Enolen ein Sauerstoffäther als Zwischenprodukt isolieren läßt; sie ziehen daraus den Schluß, daß wahrscheinlich ganz allgemein die Kupplungsreaktion nach Schema II verläuft. Hiernach wäre also die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe notwendig, womit die bisherigen Erfahrungen übereinstimmen.

Nach unserer Auffassung dagegen war die Kupplungsreaktion unmittelbar zu vergleichen mit den anderen typischen Phenolreaktionen, bei denen sich das Reagens an die aktivierte Doppelbindung anlagert. Wir haben daher analog den Versuchen des vorigen Abschnittes versucht, auch *Phenoläther* mit Diazoverbindungen in Reaktion zu bringen.

Versuche mit Anisol ergaben kein brauchbares Resultat. Ausgehend von der Ansicht, daß mehrere Methoxylgruppen die Reaktionsfähigkeit des Benzols noch mehr verstärken würden, untersuchten wir dann den Phloroglucintrimethyläther. In der Tat kuppelt derselbe ebenso leicht wie Phenol in Eisessig mit Benzoldiazohydrat und gibt dabei glatt den Benzol-azo-phloroglucintrimethyläther.

Benzol-azo-phloroglucintrimethyläther,

Zu einer Lösung von Phloroglucintrimethyläther in Eisessig fügt man die berechnete Menge Benzoldiazoniumchlorid, gelöst in Eisessig, unter Zugabe von etwas Natriumacetat; die Flüssigkeit färbt sich sofort tief dunkelrot. Nach 24 Stunden gießt man unter starker Kühlung in verdünnte Natronlauge und zieht mit Äther aus. Das nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene schmierige, rote Produkt wird durch Krystallisieren aus Ligroin in granatroten, derben Krystallen vom Schmelzpunkt $82,5^{\circ}$ erhalten. Es löst sich leicht mit orangefarbener Farbe in Methylalkohol, Äther usw. Der Körper hat ausgesprochen basische Eigenschaften, da er sich in verdünnten, wäßrigen Mineralsäuren leicht auflöst. Die Farbe der Salzlösung ist etwas gelber, aber viel intensiver als die der freien Base. Die basischen Eigenschaften, die sich schon beim Oxyazobenzol und dessen Methyläther finden, sind also hier durch die Methoxylgruppen erheblich verstärkt.

Mikroanalyse nach Pregl.

I.	3,590 mg	gaben	1,96 H ₂ O	und	8,69 CO ₂ .
II.	3,602 mg	„	1,97 H ₂ O	„	8,75 CO ₂ .
I.	2,62 mg	„	0,251 ccm	Stickgas bei 19° u.	719 mm Druck.
II.	2,73 mg	„	0,260 ccm	„	20° „ 719 mm „

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ N ₂	I	II
C	66,18	66,02	66,25
H	5,93	6,02	6,12
N	10,30	10,59	10,49

Weit leichter als Benzoldiazohydrat kuppelt das p-Nitrobenzoldiazohydrat. Am schnellsten geht die Reaktion in Eisessig vor sich; die folgenden Verbindungen wurden zweckmäßig dargestellt, indem man die be-

rechnete Menge des Natriumsalzes des p-Nitrobenzoldiazohydrates in Eisessig löst, den Phenoläther in Eisessiglösung hinzufügt, wobei, falls Reaktion eintritt, die Flüssigkeit sich sofort rot färbt, und dann mit Wasser aufs doppelte Volumen verdünnt. Nach einiger Zeit krystallisieren die Azokörper aus.

p-Nitrobenzol-azo-phloroglucintrimethyläther.

Platte, durchsichtige braune Nadeln von prächtigem, violetter Metallglanz. Schmelzp. 150,5°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1455 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 17° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_5N_3$	Gef.
N	13,25	13,41

Ebenso leicht wie der Phloroglucintrimethyläther kuppelt auch der Dimethyläther des Resorcins.

p-Nitrobenzol-azo-resorcindimethyläther,

Rote, verfilzte, feine Nadeln von geringem bläulichem Glanz (aus Alkohol krystallisiert). Schmelzp. 152°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Benzin.

0,1593 g gaben 20,9 ccm Stickgas bei 14,5° u. 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_4N_3$	Gef.
N	14,64	14,57

Um die Konstitution dieses Körpers und damit auch der übrigen Kupplungsprodukte sicherzustellen, haben wir ihn durch Methylieren des p-Nitrobenzolzoresorcins dargestellt.

Das durch Kuppeln von p-Nitrobenzoldiazohydrat mit Resorcin in Eisessig erhaltene, gut krystallisierte Produkt wurde in Methylalkohol gelöst und Dimethylsulfat, dann wieder Natronlauge dazugegeben und dies

öfters wiederholt. Darauf wurde mit verdünnter Natronlauge kalt verdünnt, wobei unveränderter Oxyazokörper sowie Monomethyläther gelöst blieben, und der hellrote Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem vorigen 151,5°.

Resorcindiäthyläther kuppelt ebenso rasch wie der Dimethyläther.

Als Beispiel des Monomethyläthers eines einwertigen Phenols haben wir den Methyläther des α -Naphthols untersucht. Er kuppelt fast augenblicklich. Auch β -Naphtholmethyläther kuppelt, wie die rote Farbe der reagierenden Lösung zeigt, doch haben wir das Kupplungsprodukt nicht isoliert.

p-Nitrobenzolazo- α -naphtholmethyläther,

krystallisiert aus der Lösung des Naphtholmethyläthers und des *p*-Nitrobenzoldiazotates in 50 prozentigem Eisessig nach einigen Minuten als Brei roter Nadeln aus. Aus Alkohol rote, verfilzte, zu Rosetten angeordnete Nadeln vom Schmelzp. 169°.

Leicht in Eisessig, Benzol usw. löslich, schwerer in Alkohol.

0,1102 g gaben 13,7 ccm Stickgas bei 14° u. 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_3N_3$	Gef.
N	13,69	13,76

α -Naphtholäthyläther kuppelt ebenfalls sehr schnell.

Wie diese Versuche zeigen, ist für die Kupplung eine freie Hydroxylgruppe nicht notwendig; *die Kupplung dieser Phenoläther läßt sich nur durch Addition des Diazohydrates an die Doppelbindung erklären*, ebenso wie bei der Bromierung das Brom an die Doppelbindung bzw. an die Enden des konjugierten Systems tritt.

Bromierung des Anisols

Kupplung des α -Naphtholmethyläthers

Wir glauben daher, daß auch die freien Phenole in der Regel in gleicher Weise kuppeln, daß also das Dimrothsche Schema keineswegs allgemein, sondern nur in einigen Fällen gilt.

3. Die Reaktion der Phenoläther mit salpetriger Säure.

Wie oben gezeigt wurde, reagiert Äthoxycrotonester sehr leicht mit salpetriger Säure unter Bildung von Isonitrosoacetessigester. Wir finden nun, daß ganz entsprechend der α -Naphtholmethyläther, den wir als Typus der Phenoläther untersuchten, ebenso leicht wie ein freies Phenol nitrosiert wird.

α -Naphtholmethyläther wurde in Eisessig gelöst, Natriumnitrit und einige Tropfen konz. Salzsäure hinzugefügt, wobei Braunfärbung auftrat; es wurde mit Eis gefällt, der braune Niederschlag in wäßrigem Alkali gelöst, filtriert und mit Säure gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wurde aus Benzol in langen, platten, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 198° erhalten, identisch mit Nitroso- α -naphthol.

Es wird also bei der Nitrosierung die Methylgruppe abgespalten. Da, wie wir besonders feststellten, der Äther von Eisessig-Salzsäure nicht verseift wird, muß die Abspaltung durch die Reaktion selbst bewirkt werden und sich demgemäß durch folgende Formeln ausdrücken lassen:

Anhang: Nitrierung.

Daß Phenoläther sich unter Umständen auch sehr leicht nitrieren lassen, ist bekannt.¹⁾ So wird z. B. β -Naphtholmethyläther beim Kochen mit 10 prozentiger Salpetersäure schnell und glatt nitriert und bildet den Nitro- β -naphtholmethyläther vom Schmelzpt. 126°, reagiert also auch hier ebenso schnell wie ein freies Phenol.

4. Die Reaktion der Phenoläther mit Aldehyden.

Wie aus der vorhergehenden Arbeit hervorgeht, ist die Fähigkeit, mit Aldehyden sich zu kondensieren, nicht eine Eigenschaft der Gruppe $=R-CH_2-R=$, sondern der Enolgruppe. Demgemäß vermögen auch die Phenole als solche sich mit Aldehyden zu kondensieren, und diese Fähigkeit besitzen auch die Phenoläther. Als einfaches Beispiel dafür, daß die Phenoläther rasch reagieren und sich nach ihrer Reaktionsfähigkeit gegen Aldehyde in der gleichen Reihenfolge ordnen wie nach ihrem Kupplungsvermögen, möchten wir folgenden Versuch anführen: Kocht man die verdünnten Lösungen von α -Naphthol, von α -Naphtholmethyläther, Anisol und Benzol in 70 prozentigem Eisessig mit Formaldehyd und zwei Tropfen konz. Salzsäure, so trüben sich die Lösungen des Naphthols und Naphtholmethyläthers sehr bald unter Abscheidung der Kondensationsprodukte, die des Anisols erst nach längerem Kochen und die des Benzols überhaupt nicht.

III. Die aktive Doppelbindung.

Wie wir im vorigen gezeigt haben, werden Doppelbindungen in aliphatischen und aromatischen Verbin-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 394 (1884).

dungen durch Eintritt einer Hydroxyl- oder Alkoxygruppe *aktiv*, d. h. sie erlangen eine hohe Additionsfähigkeit in ganz bestimmter Richtung: nämlich gegenüber Halogenen, Diazoverbindungen, salpetriger Säure und Aldehyden. Sie zeigen alle die Reaktionen, die man früher der „reaktionsfähigen Methylengruppe“ zugeschrieben hat. Auch die Gruppen NH_2 , NHR oder NR_2 können Doppelbindungen aktivieren; z. B. reagieren Aminocrotonester oder Anilin momentan mit Brom und zeigen auch sonst die gleichen Kupplungs- und Kondensationsreaktionen wie Acetessigester und Phenol.

Es handelt sich hier offenbar um eine ganz allgemeine Gesetzmäßigkeit; wo immer wir der Gruppe $\text{CH}=\text{COR}$ oder $\text{CH}=\text{CNR}_2$ begegnen, finden wir die oben beschriebene *Aktivität*. So z. B. bei den Pyrrolen:

die ja leicht mit Aldehyden, Halogenen und Diazoverbindungen reagieren.

Bei den Pyrrolen war es möglich, unsere Ansicht experimentell zu prüfen; denn es wird häufig angenommen, daß Pyrrole und Indole in der tautomeren Form

reagieren, also mit Hilfe einer reaktionsfähigen Methylengruppe. Nun reagiert aber, wie wir fanden, auch das N-Äthylpyrrol, bei dem diese Form nicht existiert, mit Diazoverbindungen. Ebenso kuppelt das (Pr)1,2-Dimethylindol, bei dem ebenfalls eine Umlagerung unmöglich ist.

In Eisessig mit p-Nitrobenzoldiazohydrat entsteht aus ihm ein in granatähnlichen Krystallen erhaltener dunkelroter Körper vom Schmelzp. $204-205^\circ$, der aus

einem Mol. Diazoverbindung und einem Mol. Dimethylindol unter Wasseraustritt entsteht.

8,520 mg gaben 20,32 CO₂ und 3,29 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₄ O ₂ N ₄	Gef.
C	65,3	65,04
H	4,8	4,32

Auch die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung kann durch Eintritt von OH oder NH₂ aktiv werden. Die Imine mit der Gruppe C=NH sind reaktionsträge, die Oxime mit der Gruppe C=NOH oder die Hydrazone mit der entsprechenden Gruppierung C=NNH₂ dagegen kuppeln, werden leicht bromiert, kurz zeigen die typischen Eigenschaften der aktiven Doppelbindung.

Diese Beispiele zeigen, eine wie große Zahl von Tatsachen sich mit Hilfe der Theorie der „aktiven Doppelbindung“ einheitlich betrachten lassen; sicherlich werden sich ihnen noch weitere Erscheinungen aus anderen Gebiete anreihen lassen.

Zur Synthese des Violanthrons;

von *Christian Seer* und *Roland Scholl*.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Graz.]

(Eingelaufen am 22. März 1913.)

In unserer Arbeit über die *Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes und die Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid* haben wir unter anderem auch einen Konstitutionsbeweis des *Violanthrons* erbracht durch den Nachweis, daß der Farbstoff durch mehrstündiges Verbacken des aus 1,1'-Binaphthyl und Benzoylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Reaktion erhält-