

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{34}O_5S_2$.

Procente: C 51.89, H 9.19, S 17.29.

Gef. » » 51.8, 51.7, » 9.11, 9.2, » 17.63.

Das Präparat schmilzt zwischen $138-142^{\circ}$ und ist wahrscheinlich, wie die übrigen Amylderivate, welche aus dem käuflichen Amylalkohol hergestellt werden, ein Gemisch von zwei Isomeren.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch in heissem Wasser löst es sich recht schwer, dagegen ziemlich leicht in heissem Alkohol. Aus diesem krystallisirt es beim Erkalten in feinen Nadeln. In verdünnten wässrigen Alkalien löst es sich kaum mehr als in Wasser. Beim Erwärmen mit 6procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade wird es in die Componenten gespalten, aber die Reaction geht langsamer von Statten, als bei der Aethylverbindung.

Auf die gleiche Art wurden die Amylmercaptale der Galactose, Arabinose und Xylose gewonnen; nur ist hier Erwärmung der Mischung überflüssig, da die Reaction spontan und in kürzester Frist erfolgte. Die beiden ersten Producte scheiden sich aus der salzsauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser sofort in Krystallen ab, dagegen wird das Derivat der Xylose als zähes Oel gefällt.

Ganz analog den Thioalkoholen der Fettreihe verhält sich endlich das Benzylmercaptan. Seine Verbindungen mit dem Traubenzucker und der Galactose sind gleichfalls schön krystallisirende Stoffe von der Formel $C_6H_{12}O_5(S.CH_2.C_6H_5)_2$, welche demnächst von Hrn. William Lawrence näher beschrieben werden.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Lorenz Ach für seine Hülfe bei obigen Versuchen besten Dank.

122. Eug. Bamberger: Ueber Isomerieerscheinungen bei Diazokörpern.

(VI. Mittheilung über Diazoverbindungen.)

[Vorläufiger Bericht.]

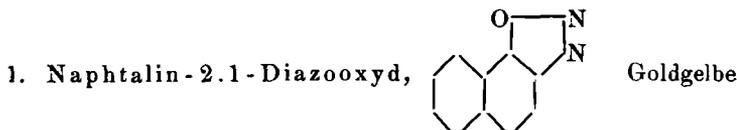
(Eingegangen am 5. März.)

Der mir soeben durch die Chemikerzeitung¹⁾ bekannt gewordene Vortrag des Hrn. Schraube veranlasst mich, die folgenden, schon seit Ende November vorigen Jahres in meinem Besitz befindlichen Resultate einer Untersuchung über das β -Diazonaphtalin mitzutheilen. Seit längerer Zeit mit dem Studium der Diazogruppe beschäftigt, glaubte ich, dasselbe ungestört fortführen und die Ergebnisse dann in abgerundeter Form mittheilen zu können. In meinem und meiner

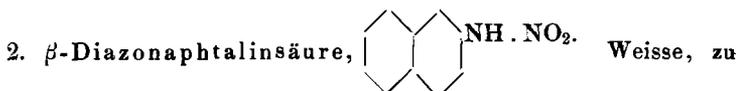
¹⁾ vom 28. Februar 1894.

Schüler Interesse sehe ich mich indess schon jetzt zu dem folgenden, kurzen Bericht veranlasst; die genaueren Details werden später in Gemeinschaft mit Hrn. O. Böcking mitgeteilt werden.

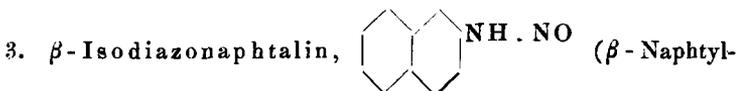
Durch Oxydation einer alkalischen β -Diazonaphtalinlösung mit Ferridcyanalium erhält man drei, leicht von einander trennbare Substanzen:



Nadeln oder grosse, anscheinend quadratische Tafeln. Schmp. 76°.



Büscheln angeordnete, stark glänzende Nadeln. Schmp. 131.5° — bei schnellem Erhitzen höher (bis 136°).



nitrosamin). Weisse, anscheinend aus feinen Nadelchen bestehende, glänzend krystallinische Flocken.

Durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen kann man den Verlauf des Processes derartig reguliren, dass je nach Wunsch der erste, zweite oder dritte Körper als Hauptproduct aus der Reaction hervorgeht. An der Entstehung des β -Isodiazonaphtalins ist selbstverständlich das Ferridcyanalium unbetheiligt. Umlagernd wirkt allein das Alkali. Man erhält dieselbe Substanz daher auch durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf β -Diazonaphtalin.

β -Isodiazonaphtalin — ein Isomeres des bekannten, aber nicht isolirten β -Diazonaphtalins — ist eine ziemlich starke Säure, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol u. s. w. löslich. Ihr Natriumsalz — silberweisse, atlasglänzende, leicht lösliche Blättchen — wird durch Chlornatrium oder Alkalien ausgesalzen. Stark erhitzt, verglimmt es mit ganz schwacher, kaum als solche zu bezeichnender Verpuffung. Ebenso wenig verpufft die Säure. Das Silbersalz dagegen explodirt beim Erhitzen.

Sehr beständig ist die alkalisch-wässrige Lösung des Natriumsalzes; man kann dasselbe daher ohne Bedenken aus kochender, verdünnter Natronlauge umkrystallisiren.

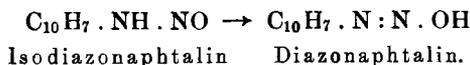
Baryum-, Silber-, Blei-, Zinksalz u. s. w. bilden weisse, krystallinische, schwer lösliche Fällungen.

Das β -Naphtylnitrosamin unterscheidet sich von seinem Isomeren, dem β -Diazonaphtalin, ausser durch die Schwerlöslichkeit und die

Beständigkeit der alkalischen Lösung, vor Allem durch die Unfähigkeit, mit Phenolen bei Gegenwart von Alkalien Azofarbstoffe zu bilden. Ueberhaupt fehlt ihm durchaus der Charakter einer Diazoverbindung.

Dieser Unterschied verschwindet, sobald man das Isodiazonaphtalin mit Mineralsäuren in Berührung bringt.

Die Ursache liegt darin, dass unter dem Einfluss der letzteren eine äusserst schnell verlaufende Isomerisation eintritt:



Man kann sich davon auf folgende Weise leicht überzeugen: setzt man zu einer frisch bereiteten, mässig verdünnten Lösung von Isodiazonaphtalinnatrium (welche durch alkalische Lösungen von β -Naphthol, R-Salz, Resorcin usw. garnicht verändert wird) verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich das freie Isodiazonaphtalin zunächst als glänzend weisser, prächtig flimmernder Krystallbrei aus; im Schoosse der sauren Lösung lagert sich dasselbe aber so schnell in Diazonaphtalin um, dass — wenn man den vorher resultatlos verlaufenen Kupplungsversuch nach wenigen Secunden wiederholt — nun mit den verschiedensten alkalischen Phenollösungen kräftige Azofärbungen erzielt werden. Schüttelt man die Suspension des Isokörpers fleissig um, so geht er nach einigen Augenblicken vollkommen freiwillig in Lösung und die Flüssigkeit zeigt jetzt alle Eigenschaften eines gewöhnlichen Diazosalzes. Gekocht entwickelt sie Stickstoff und beim Erkalten scheidet sich β -Naphthol ab¹⁾.

Das freie Isodiazonaphtalin ist so veränderlich, dass wir bisher darauf verzichten mussten, es als solches zu analysiren; es war nicht einmal möglich, dasselbe schnell genug in reinem Zustand ins Schmelzröhrchen zu bringen. Abgesaugt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet, wird der prächtig weisse, krystallinisch glänzende Körper nach einigen Minuten gelb, dann dunkelbraun und meist war er nach viertelstündigem Verweilen im Vacuum in eine tiefschwarze, poröse, in Folge vorheriger Gasentwicklung blasig aufgetriebene leicht zerreibliche Kohle verwandelt. Alles dies bei gewöhnlicher Temperatur.

Fällt man das Isodiazonaphtalin aus der eiskalten Lösung des Natriumsalzes mittels Essigsäure aus, so hält es sich innerhalb der Flüssigkeit immerhin einige Zeit²⁾ (Zusatz eines Tropfens verdünnte Schwefelsäure hat sofortige Umlagerung und damit plötzliche Auflösung des Niederschlags zur Folge); allmählich aber verwandelt sich der weisse

¹⁾ Isodiazonaphtalin kuppelt nicht mit Aceton, Acetessigäther etc. Diese ganz unerwartete Erscheinung muss noch eingehend untersucht werden.

²⁾ Essigsäure lagert um so schneller um, je concentrirter sie ist. Daher färbt sich eine eisessigsäure α -Naphthylaminlösung auf Zusatz von Isodiazonaphtalinnatrium sofort tief rothviolet, eine verdünnt essigsäure dagegen

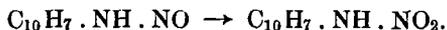
Niederschlag des Isodiazokörpers in einen feurig scharlachrothen, grün schimmernden Azofarbstoff — offenbar in Folge vorheriger Isomerisation.

Wir haben das β -Naphtylnitrosamin aus diesem Grunde bisher nur in Form seiner Salze analysirt.

Das Natriumsalz ist übrigens in wässriger, nicht freies Alkali enthaltender Lösung ziemlich unbeständig; schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr viel schneller beim Kochen färbt es sich intensiv roth und scheidet unter Stickstoffentwicklung einen scharlachfarbigen Azokörper ab. Die Erscheinung ist ohne Zweifel auf die durch Dissociation bewirkte Bildung des freien Nitrosamins zurückzuführen. Wie das Natriumsalz verhalten sich Blei-, Zink-, Baryumsalz u. s. w.

Es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass hier das Nitrosamin des β -Naphtylamins vorliegt. Die Acidität dieses Körpers macht es begreiflich, dass er — an und für sich labil und in hohem Maasse umlagerungsfähig — unter dem Schutze des Alkalis eine so merkwürdige Beständigkeit zeigt.

In vollkommener Uebereinstimmung mit der Nitrosaminformel steht die Thatsache, dass unsere Substanz äusserst leicht — erheblich viel glatter als das β -Diazonaphtalin — durch eine alkalische Ferridcyanlösung in β -Diazonaphtalinsäure übergeführt wird:



Jodmethyl verwandelt sie in das β -Naphtylmethylnitrosamin (stark glänzende, weisse, federartig gruppirte Nadelchen vom Schmelzpunkt 86° , leicht mit Dampf flüchtig und Liebermann's Reaction gebend):



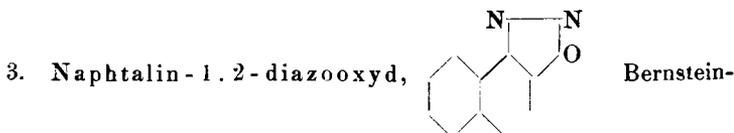
und durch die Behandlung mit dem Baumann - Schotten'schen Reagens scheinen sich die entsprechenden acyilirten Nitrosamine herstellen zu lassen. Vermuthlich werden sich umgekehrt aus diesen durch Verseifung Isodiazokörper bilden, eine Frage, welche ich demnächst experimentell prüfen werde.

Ueber die β -Diazonaphtalinsäure und das β -Diazooxyd wird später berichtet werden. —

Ganz anders verläuft die Oxydation des α -Diazonaphtalins, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. L. Schlein studirt habe. Ein Isodiazokörper konnte in diesem Falle (weil die Oxydationslösung verdünnt alkalisch war) nicht aufgefunden werden. Wir isolirten bisher:

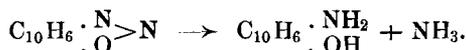
nur ganz schwach und erst allmählich intensiver. Das Natriumsalz der Isodiazosulfanilsäure ($\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$) wird dagegen schon durch [ganz verdünnte Essigsäure momentan umgelagert (s. unten).]

1. Azonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_{10}H_7$ ¹⁾ und α -Naphtylamin.
2. α -Diazonaphtalinsäure, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NO_2$. Goldgelbe, bronceglänzende Blättchen oder Nadeln. Schmelzpunkt 118° .

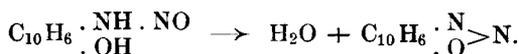


gelbe, diamantglänzende, dicke Tafeln von grosser Lichtempfindlichkeit. Schmelzpunkt 95° .

Der letzterwähnte Körper — stellungsisomer mit dem aus β -Diazonaphtalin erhaltenen Diazooxyd (s. oben) — ist leicht zu Ammoniak und α -Amido- β -Naphtol reducirbar:



Ich habe denselben Körper auch durch Diazotirung von α -Amido- β -Naphtol dargestellt:



Aber auch das Isomere des α -Diazonaphtalins, α -Naphtylnitrosamin $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NO$, lässt sich leicht erhalten: durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf α -Diazonaphtalin. Seine Eigenschaften entsprechen ganz den oben für den Isodiazokörper der β -Reihe geschilderten. Auch hier ist das Natriumsalz in alkalischer Lösung sehr beständig, in saurer aber äusserst umlagerungsfähig. Man kann also in der α - wie in der β -Reihe beide Diazofornen — die normale und die Isoform — gegenseitig beliebig (durch Säuren bezw. Alkalien) in einander überführen.

Zum Schluss sei es gestattet, einer im vergangenen Sommer gemeinsam mit Hrn. Kötschet ausgeführten Untersuchung über das Verhalten des Diazobenzolsilbers gegen Jodmethyl wenigstens andeutungsweise zu gedenken ²⁾. Die Arbeit, welche seit dem Fortgang meines Mitarbeiters von Zürich (August 1893) unvollendet liegen geblieben ist, soll später zu Ende geführt werden.

Die Reaction verläuft — obwohl bei 0° ausgeführt — äusserst complicirt. Das (bisher allein in reinem Zustand isolirte) Hauptproduct

¹⁾ Das Azonaphtalin wurde bisher übrigens noch nicht ganz rein erhalten, da es von erheblichen Harzmengen zu trennen ist. Wir sind noch mit der Reindarstellung beschäftigt.

²⁾ Mit freundlicher Bewilligung des Hrn. Wohl ausgeführt, welcher das nämliche Thema zu bearbeiten im Begriff war.

derselben ist merkwürdiger Weise Monojodbenzol. Daneben entsteht eine ganze Reihe anderer Substanzen, von welchen eine — ein unter 100° siedendes, leichtbewegliches, erfrischend und zugleich stechend riechendes, ammoniakalische Silber- und Fehling's Lösung reducirendes Liquidum — besonderes Interesse zu verdienen scheint. In dem Reactionsproduct findet sich ferner u. A. ein Oel, welches die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise zeigt und vielleicht Methylphenylnitrosamin ist. —

Die selbstverständliche, sehr naheliegende Uebertragung der oben geschilderten Isomeriebeobachtungen von der Naphtalin- auf die Benzolgruppe — längst beabsichtigt und bereits vorbereitet — ist bisher lediglich aus Zeitmangel unausgeführt geblieben.

Durch Reagenzglasversuche habe ich mich aber überzeugt, dass die Isomerisation auch in der Benzolreihe ausnehmend leicht erfolgt. *p*-Diazosulfanilsäure, in 33-procentige Natronlauge eingetragen, ist (genau wie α - und β -Diazonaphtalin) schon nach einigen Minuten völlig isomerirt: Die Lösung bleibt zu *R*-Salz hinzugesetzt farblos; säuert man aber diese farblose Flüssigkeit an und macht sie wieder alkalisch, so tritt nun kräftigste Azofärbung auf, denn durch das intermediäre Ansäuern ist wieder die umgekehrte Isomerisation erfolgt. Durch kurzes Erwärmen einer sehr concentrirt alkalischen Diazosulfanilsäurelösung lässt sich das Natriumsalz der Isoform leicht als Krystallbrei zur Abscheidung bringen.

Bei der Diazobenzolsulfosäure wird die Isomerisation sogar schon durch kalte, vierprocentige Natronlauge im Verlauf von 4—5 Minuten bewirkt! Es ist merkwürdig, dass diese einfachen Thatsachen sich so lange der Beobachtung entziehen konnten.

Die Untersuchungen über Diazoverbindungen werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. Auch das von mir schon seit geraumer Zeit und unabhängig von Schraube und Schmidt entdeckte Gebiet der Isodiazokörper bitte ich, mir für's Erste überlassen zu wollen.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des eidgen. Polytechnicums.