

Der Körper schmilzt bei 243° und ist dadurch mit dem von Königs und Nef<sup>1)</sup> beschriebenen Py<sub>3</sub>- $\alpha$ -Phenolchinolin identificirt; er stimmt mit letzterem Product auch in allen anderen Eigenschaften überein, von denen besonders die Schwerlöslichkeit des Natron- und Kalisalzes in überschüssigem Alkali hervorzuheben ist.

## 172. Eug. Bamberger: Weiteres über Diazo- und Isodiazoverbindungen.

[VII. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 22. März.)

Die nahen Beziehungen der Isodiazoverbindungen und der Diazosäuren, in den Formeln

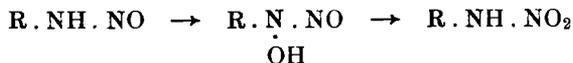


deutlich hervortretend, habe ich gleich nach Entdeckung der ersteren durch gegenseitige Ueberführung beider Körperklassen experimentell zu beweisen versucht. Die Oxydation des  $\beta$ -Isodiazonaphtalins zu  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure bietet in der That nicht die geringsten Schwierigkeiten. Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass auch das Isodiazobenzol sehr viel leichter in Diazobenzolsäure überzuführen ist, als das Diazobenzol selbst<sup>2)</sup>. Diese Thatsache stimmt mit meinen bisher geäußerten Ansichten insofern überein, als ich in dem Isodiazobenzol schon früher den eigentlichen Erzeuger der Diazobenzolsäure erblickt hatte.



Die Entdeckung der Isodiazoverbindungen<sup>3)</sup> hat seitdem gelehrt, dass das Isodiazobenzol resp. seine Alkalisalze mit dem Diazobenzol nicht nur tautomer ist, sondern als isomere Form desselben eine selbständige Existenz führt.

Was den Vorgang der Oxydation von Isodiazoverbindungen zu Diazosäuren betrifft, so glaube ich, dass zunächst alkylirte Nitrosohydroxylamine entstehen, die sich dann im Schooss der alkalischen Lösung zu den Nitraminen umlagern:

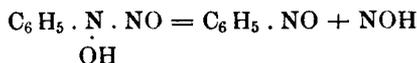


<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 629.

<sup>2)</sup> Versuche, die Diazosäuren durch Reduction in Isodiazokörper zu verwandeln, sind begonnen.

<sup>3)</sup> Schraube und Schmidt, diese Berichte 27, 514. Bamberger diese Berichte 27, 679.

Diese Umlagerung ist aber — wenigstens in den bisher untersuchten Fällen — nicht der einzige Vorgang; das hypothetische Zwischenproduct erleidet zum Theil auch einen Zerfall, etwa im Sinne der Gleichung:



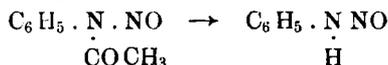
so dass neben der Diazobenzolsäure zugleich Nitrosobenzol erhalten wird. Statt der untersalpetrigen Säure tritt salpetrige Säure auf.

Zur Darstellung der Diazobenzolsäure empfiehlt sich folgendes bequeme Verfahren:

5 g Isodiazobenzolkalium werden ohne Kühlung in eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium eingetragen. (24 g Ferridcyankalium, 4 g Kali, 200 g Wasser.) Schon nach kurzem Stehen tritt unter gleichzeitiger Abscheidung braunrother Flocken intensiver Nitrosobenzolgeruch auf, welcher allmählich schwächer wird. Sobald die Lösung nicht mehr die »Isodiazoreaction« zeigt<sup>1)</sup> — in der Regel nach 24 Stunden — ist die Oxydation vollendet und die alkalische Flüssigkeit kann, nachdem sie durch Ausäthern von geringen Mengen Azobenzol, Nitrosobenzol, Nitrobenzol etc. befreit ist, in früher angegebener Weise auf Diazobenzolsäure verarbeitet werden. Die letztere erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers vollständig und ist, nachdem sie mit etwas Petroläther auf poröses Porzellan gestrichen ist, nahezu chemisch rein. (Schmp. 39—40° statt 46°). Man erhält 2.4 g d. i. — bezogen auf das dem Isodiazobenzolkalium zu Grunde liegende Anilin — einige 80 pCt.

Es ist also viel vortheilhafter, das Diazobenzol zunächst durch besondere Operation in Isodiazobenzol überzuführen, anstatt es direct zu oxydiren.

Die schon in der letzten Mittheilung in Aussicht gestellten Versuche zur Ueberführung acylierter Nitrosamine in Isodiazokörper:



sind inzwischen in Angriff genommen worden, haben aber zu dem unerwarteten Resultat geführt, dass die Verseifungsproducte der acylierten Nitrosamine nicht Isodiazokörper sondern Diazokörper sind. Als 3 g Nitrosoacetanilid<sup>2)</sup> mit 60 g einer 50 procentigen Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur verrieben wurden, gingen sie grösstentheils

<sup>1)</sup> d. h. mit alkalischen Phenollösungen (R-Salz etc.) an und für sich nicht, wohl aber nach dem Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> Nitrosoacetanilid lässt sich aus siedendem Petroläther (40—70°) ohne Bedenken umkrystallisiren und erscheint beim Erkalten in schwach gelblich-weissen, glänzenden Nadelbüscheln. Es schmilzt 10° höher, als O. Fischer (diese Berichte 9, 463) angiebt, nämlich bei 50.5—51°.

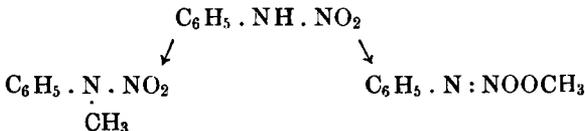
in Lösung und diese Lösung zeigte alle Eigenschaften einer gewöhnlichen Diazobenzollösung. Man kann allerdings das Nitrosamin auch in Isodiazobenzol überführen (z. B. wenn man 1 g desselben in 40 g siedender Kalilauge [1 : 1] einträgt), dann aber entsteht das letztere nur secundär durch die umlagernde Wirkung der heissen, concentrirten Lauge. Ganz entsprechend verhält sich das Nitrosamin des  $\beta$ -Acetnaphtalids: auch hier entsteht als directes Verseifungsproduct  $\beta$ -Diazonaphtalin, nicht aber Isodiazonaphtalin, indirect — durch Anwendung heisser Kalilauge — kann auch letzteres erhalten werden und zwar leichter als das Isodiazobenzol aus Nitrosoacetanilid, aus dem einfachen Grund, weil sich  $\beta$ -Diazonaphtalin leichter isomerisirt als Diazobenzol.

Dies Verhalten der acyilirten Nitrosamine gegen Alkalien, ferner der Umstand, dass sie  $\alpha$ -Naphtylamin gegenüber die typische Farbreaction der Diazoverbindungen zeigen, weist deutlich genug auf die nahen Beziehungen beider Körperklassen hin. Man wird für die acyilirten Nitrosamine wohl neben der bisherigen Formel R.N.NO auch

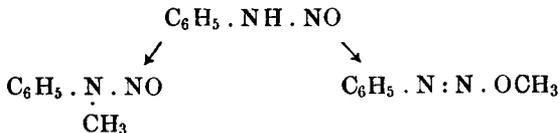


diejenige eines Diazoacetats R.N:N.O.COCH<sub>3</sub> in Zukunft zu berücksichtigen haben. Für den starren Zustand ist letztere allerdings durch die physikalischen Eigenschaften ausgeschlossen (Nitrosoacetanilid- und naphtalid ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether). —

Zum Schluss erwähne ich noch, dass Versuche begonnen worden sind, die enge Verwandtschaft zwischen Isodiazokörpern und Diazosäuren auch im Verhalten gegen alkylirende Agentien nachzuweisen. Diazobenzolsäure erzeugt, je nachdem man sie in Form des Natrium- oder des Silbersalzes esterificirt, einen Stickstoff- oder Sauerstoffäther<sup>1)</sup>:



In gleicher Weise sollten sich aus Isodiazoverbindungen sowohl Nitrosamine als Diazoäther erhalten lassen:



Dass die Alkalisalze der Isodiazoverbindungen thatsächlich in Nitrosamine secundärer Basen überführbar sind, ist bereits nachgewiesen worden von Schraube und Schmidt beim nitrirten und

<sup>1)</sup> Vgl. die III. Mittheil. über Diazoverbindungen »Ueber die Diazobenzolsäure« diese Berichte 27, 359.

nicht nitrierten Isodiazobenzol, von mir beim Isodiazonaphtalin<sup>1)</sup>. Dass aber auch die wahren Diazoäther erhalten werden können (wenn man nämlich statt der Natrium- die Silbersalze esterificirt), darauf deuten einige Versuche mit dem Isodiazobenzolsilber, welche durch den Eintritt der Ferien unterbrochen sind und im folgenden Semester fortgesetzt werden sollen. Durch Behandlung mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl verwandelt sich dasselbe in eine Substanz, welche sich beim Erwärmen mit Säuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt und mit Eisessig-Naphtylamin die nämliche violetterthe, äusserst intensive Färbung erzeugt wie Diazobenzol. Es scheint also hier thatsächlich Diazobenzolmethyläther  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OCH_3$  vorzuliegen.

Den Herren Dr. Berlé und Meimberg spreche ich für ihre vortreffliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

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

### 173. W. A. Noyes: Ueber die Camphersäure.

(Eingegangen am 19. März).

Die wahre Constitution der Camphersäure scheint noch nicht festgestellt. Um »womöglich« neues Licht für diese Frage zu bekommen, habe ich eine neue Aminosäure aus Campheraminsäure dargestellt. Die Versuche über diesen Körper sind nicht vollendet, aber es scheint zweckmässig, schon jetzt eine kurze Skizze der Arbeit mitzutheilen.

Es wurde zuerst versucht, Camphersäurediamid aus dem Diäthylester zu bereiten, aber dieser wird selbst durch Erhitzen bei 150° mit starkem Ammoniak fast gar nicht angegriffen. Das Natriumsalz des Ortho-methylesters der Camphersäure<sup>2)</sup> wurde dann durch Phosphoroxchlorid und Ammoniak in den Methylester der Campheraminsäure übergeführt.

Das Amid,  $C_8H_{14} \begin{matrix} < CO_2CH_3 \\ < CO NH_2 \end{matrix}$ , krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Nadeln, welche bei 152—153° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{19}O_3N$ .

Procente: C 61.97, H 8.92, N 6.57.

Gef. » » 61.49, 61.81, » 8.79, 8.96, » 6.79.

1) Diese Berichte 27, 514 resp. 682.

2) Walker, Journ. Chem. Soc. 61, 1081.