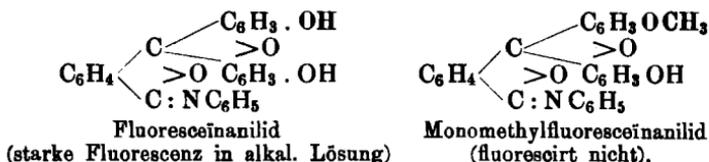


Phenolhydroxyl vorhanden ist. Wird diese Gruppe alkylirt, so hört die Fluorescenz auf.



Zum Schlusse noch einige Bemerkungen zu der jüngst erschienenen Abhandlung von Graebe (diese Berichte 28, 28). Graebe ist gegen die chinonartige Natur des Fluoresceins und hält es für wahrscheinlicher, dass die Färbung des Fluoresceins sowie seiner Salze auf den Fluoranring zurückzuführen sei.

Obschon das Fluoran selbst farblos sei, könnten doch die Hydroxylderivate gefärbt sein. Graebe übersieht hierbei, dass das Fluoresceinanilid sowohl den Fluoranring als auch die beiden Hydroxyle des Fluoresceins enthält und trotzdem farblos ist.

86. Eug. Bamberger:

Zur Kenntniss der Nitrirung organischer Basen.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Ich sprach vor einiger Zeit¹⁾ die Vermuthung aus, dass die Nitrirung aromatischer Basen in zwei Phasen verlaufe, deren erste der Eintritt der Nitrogruppe in die Seitenkette, deren zweite der Transport des Substituenten in den Kern sei. In der That gelang es, die Nitrirung des Anilins in diese zwei Phasen zu zerlegen, indem diese Base mittels Stickstoffpentoxyd zunächst in Diazobenzolsäure (Phenyl-nitramin) und letztere darauf mittels Mineralsäuren in Ortho- (und Para-)nitranilin übergeführt wurde:



Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass das Stickstoffpentoxyd ein allgemeiner anwendbares Mittel ist, um aromatische Basen in der Seitenkette zu nitriren. Hr. E. Hoff hat auf diesem Wege folgende Diazosäuren dargestellt:²⁾

¹⁾ Diese Berichte 27, 586.

²⁾ Hr. Hoff und ich werden später an anderem Ort über die in dieser Notiz nur angedeuteten Versuche ausführlicher berichten. Dann soll auch der verschiedenen Nebenreactionen gedacht werden, welche hier garnicht erwähnt sind.

1) *p*-Diazotoluolsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$, weisse, perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 52°.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » » 55.70, » 5.60, » 18.52.

2) *o*-Diazotoluolsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH}(NO_2)$. Farbloses Oel.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_2$.

Procente: C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » » 55.44, » 5.54, » 18.53.

3) *p*-Nitrodiazobenzolsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$. Gelbe, seideglänzende Nadeln. Schmp. 111—112°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

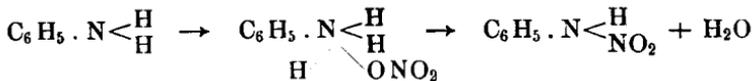
Procente: N 22.95.

Gef. » » 23.19.

4) Diazopseudocumolsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{NH}(NO_2)$. Weisse, perlmutterglänzende Nadeln. Schmp. 86.5—87°.

Um die anfangs erwähnte Hypothese über den Verlauf der Nitrirung noch glaubhafter zu machen, schien es wünschenswerth, die mittels Stickstoffpentoxyd bewerkstelligte Zerlegung des Substitutionsprocesses in seine zwei Phasen unter anderen Bedingungen zu wiederholen, welche den beim üblichen Nitrirungsverfahren thatsächlich angewendeten womöglich noch ähnlicher sind.

Bei letzterem entsteht ohne Zweifel in erster Linie das salpetersaure Salz der betreffenden Base, welches — so wenigstens deute ich den Nitrirungsprozess — durch Anhydrisirung zunächst in das entsprechende Nitramin (Diazosäure) übergeht, z. B.:



Anilin.

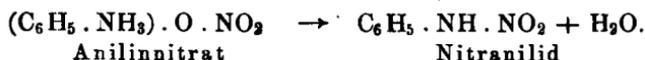
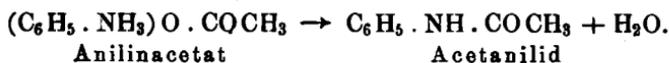
Anilinnitrat.

Phenylnitramin (Diazosäure).

In letzter Linie erfolgt dann unter dem Einfluss der Salpetersäure die Verlegung der Nitrogruppe aus der Seitenkette in den Kern, die Isomerisation der Diazosäure zur nitrirten Base.

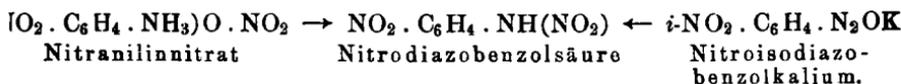
Es handelte sich also darum, die Nitrate aromatischer Basen durch wasserentziehende Mittel in Diazosäuren überzuführen. Dies ist in unerwartet einfacher Weise erreicht worden durch Anwendung von Essigsäureanhydrid. Man hat nicht einmal nöthig, die Wirkung des letzteren durch Erwärmen zu unterstützen.

Die Anhydrisirung aromatischer Nitrate verläuft also in gleicher Weise wie die längstbekannte der Acetate.



Im einen Falle entstehen Acet-, im anderen Nitramine. Während aber das Acyl der ersteren seinen Platz aus der Seitenkette garnicht oder doch nur schwer in den Benzolkern verlegt, erleiden sämtliche (bisher bekannt gewordene) Diazosäuren die entsprechende Isomerisation zu nitrirten Basen unter der Einwirkung von Mineralsäuren mit grösster Leichtigkeit. Auf diese Weise ist ein neuer und bisweilen bequemer Weg zur Darstellung nitrirter aromatischer Basen (von ziemlich sicher vorauszusagender Stellung der Substituenten) eröffnet.

Die aus den Nitraten gewonnenen Nitramine erwiesen sich in jedem einzelnen Falle identisch mit den aus den entsprechenden Isodiazosalzen durch Oxydation hergestellten Diazosäuren¹⁾, z. B.:



Wir haben durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf salpetersaure aromatische Basen folgende Diazosäuren dargestellt:

1) Diazobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$.

2) *p*-Diazotoluolsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{NH}}(\text{NO}_2)$. Eigenschaften s. oben.

3) *p*-Nitrodiazobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{NH}}(\text{NO}_2)$. Eigenschaften s. oben.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 25.95.

Gef. » » 23.11.

4) *m*-Nitrodiazobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{NO}_2} \cdot \overset{3}{\text{NH}}(\text{NO}_2)$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmp. 86—87°. Bisher nicht analysirt.

5) *o*-Nitrodiazobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{NO}_2} \cdot \overset{2}{\text{NH}}(\text{NO}_2)$. Glänzend-gelbe Nadeln von intensiv süssem Geschmack. Schmp. 65.5°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 39.34, H 2.73, N 22.95.

Gef. » » 39.01, » 3.00, » 23.23.

¹⁾ Man erinnere sich gelegentlich dieser neuen Synthese von Diazosäuren an die von Hrn. Hantzsch dafür aufgestellten Formeln (diese Berichte 27, 1729), z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N} \cdot \text{OH}$.

6) *m*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$.
Lange, glänzend gelbe Nadeln. Schmp. 79—80°.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.71, » 3.89, » 21.42.

7) *m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{6}{NH}(NO_2)$.
Glänzend gelbe Nadeln. Schmp. 103°.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O_4$.

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » » 42.35, » 3.70, » 21.12.

8) *p*-Chlordiazobenzolsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{Cl} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$. Glän-
zende, weisse Nadeln. Schmp. 107—108°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2ClO_2$.

Procente: C 41.74, H 2.90, N 16.23, Cl 20.58.

Gef. » » 41.49, » 3.01, » 16.37, » 20.01.

9) *p*-Bromdiazobenzolsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{Br} \cdot \overset{4}{NH}(NO_2)$. Seide-
glänzende, weisse Nadeln. Schmp. 101.5—102°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2BrO_2$.

Procente: C 33.18, H 2.30, Br 36.86.

Gef. » » 33.13, » 2.36, » 36.59.

10) *o*-Diazotoluolsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH}(NO_2)$. Die Höhe der Ausbeuten entspricht der Beständigkeit (mehr oder minder grossen Isomerisationstendenz) der Diazosäuren; die verhältnissmässig sehr stabilen *o*- und *p*-nitirten entstehen in sehr viel reichlicherer Menge als die *m*-nitirten, *p*-chlorirten und *p*-bromirten Nitroamine. Am geringsten ist der Ertrag bei denjenigen Basen, welche überhaupt keine negativen Substituenten enthalten: beim *o*- und *p*-Toluidin und beim Anilin; letzteres (und ebenso *o*-Toluidin) lieferte so wenig Diazosäure, dass dieselbe nicht einmal in reinem Zustand abgeschieden werden konnte. In höchster Ausbeute — 76.7 pCt. der verwendeten Base — entstand *m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure.

Während die Anhydrisirung der Nitrate in der Benzolreihe ausnahmslos bewerkstelligt werden konnte, versagte sie (bisher wenigstens) beim α - und β -Naphthylamin vollständig.

Die Reaction soll auch auf andere Salze aromatischer Basen, z. B. Sulfate, ausgedehnt werden.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Kirpal habe ich mich überzeugt, dass auch die salpetersauren Salze aliphatischer Aminbasen durch wasserentziehende Mittel in Nitroamine übergeführt werden können; so gelang uns beispielsweise die directe Nitrirung des Dimethylamins, indem wir sein Nitrat mit Essigsäureanhydrid behandelten; das dabei

entstehende Dimethylnitramin, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_2$, erwies sich identisch mit dem von Franchimont auf indirectem Wege erhaltenen Präparat.

Wir werden demnächst Näheres darüber mittheilen.

Mit der Uebertragung der Reaction auf andere aliphatische Nitrate und andere Salze, z. B. Jodate, sind wir zur Zeit beschäftigt.

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

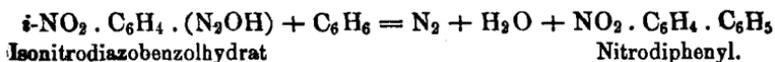
37. Eug. Bamberger: Ueberführung von Isodiazohydraten in Abkömmlinge des Diphenyls.

(Eingegangen am 28. Februar.)

(XVII. Mittheilung über Diazokörper.)

Hr. Kühling theilte vor Kurzem ¹⁾ mit, dass die Alkalisalze der Isodiazoverbindungen bei der Einwirkung von Säurechloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Diphenylabkömmlinge verwandelt werden, wobei zweifellos intermediäre Bildung von Acidylverbindungen z. B. von der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ stattfindet.

Ich habe die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction lange vor der Kühling'schen Mittheilung beobachtet ²⁾, und zwar unter Umständen, welche derselben eine einfachere Deutung zu geben erlauben. Ich fand nämlich, dass Isodiazohydrate sich mit Kohlenwasserstoffen unter Stickstoffentwicklung zu Diphenylderivaten umsetzen, ohne dass es dazu eines Säurechlorids oder überhaupt eines Zusatzes bedarf. Die Reaction, welche sich schon in der Kälte vollzieht, verläuft in der durch die folgende Gleichung ausgedrückten Weise (abgesehen von Nebenprocessen, welche in allen Fällen vor sich zu gehen scheinen):



Zur Zeit der Kühling'schen Publication war nur diese Nitrodiphenylsynthese ausgeführt; ich habe den Versuch seitdem auf einige andre Isodiazohydrate und Kohlenwasserstoffe übertragen.

Aus dem Schlusse dieser Mittheilung ersieht man, dass auch Diazoester durch Kohlenwasserstoffe in Diphenylabkömmlinge umgewandelt werden können. Nur braucht die Reaction in diesem Falle mehr Zeit.

¹⁾ Diese Berichte 28, 41.

²⁾ Und Hrn. Kühling sogleich nach Erscheinen seiner Arbeit briefliche Mittheilung davon gemacht.