

Fehling'sche Lösung erst sehr langsam beim Kochen reducirt. Analysen einzelner herausgegriffener Fractionen erlauben indess keine Schlüsse auf bestimmte Formen. Die alkalischen Phenollösungen wurden mit Schwefelsäure angesäuert, die Phenole mit Aether extrahirt, der sie als dunkelbraune Oele hinterlässt, die bei längerem Stehen nur geringe Spuren von Krystallen (Schmp. 157°) absetzen. Die Phenole wurden nun mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, wodurch sie als hellgelbe, in Natronlauge fast völlig klar lösliche, Flüssigkeiten, frei von zurückbleibenden geringen Harzmengen, erhalten werden. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Ein Theil dieser Phenole wurde nach Schotten-Baumann benzoylirt. Die Benzoylverbindungen sind theils flüssig, theils krystallisiren sie (Schmp. 88—90°, Sdp. über 300°).

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

154. A. Hantzsch: Zur Isomerisation der Diazosulfanilsäure und der Diazoäther.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Ueber die Umwandlung der gewöhnlichen, direct kuppelnden Diazosulfanilsäure (der Syn-Verbindung) in die nicht direct kuppelnde isomere Antisäure, das sogen. Nitrosamin, macht Bamberger folgende Angaben¹⁾:

»*p*-Diazosulfanilsäure, in 33proc. Natronlauge eingetragen, ist schon nach einigen Minuten völlig isomerisirt . . . Es wird die Isomerisation sogar schon durch kalte 4proc. Natronlauge im Verlaufe von 4—5 Minuten bewirkt.«

Diese Angaben habe ich nicht bestätigen können. Zunächst über die Bedingungen der Farbstoffbildung der gewöhnlichen Diazobenzolsulfonsäure Folgendes:

Diazosulfanilsäure kuppelt im freien Zustande mit genau neutralem *R*-Salz nicht, wohl aber natürlich mit alkalischem *R*-Ralz und alkalischem β -Naphтол. Ebenso kuppelt alkalische Diazobenzolsulfonsäure nur mit neutraler, nicht mit alkalischer *R*-Salzlösung. Diese letztere Erscheinung bleibt nach meinen Beobachtungen bei einer beliebigen kalten alkalischen Lösung der Diazosäure beliebig lange Zeit in gleicher Weise bestehen. Selbst die nach Bamberger hergestellte 33proc. Natronlösung der Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich isomerisirt. Diese Lösung kuppelt, wohl wegen ihres sehr starken Ueberschusses an Alkali, schon augenblicklich nach ihrer

¹⁾ Diese Berichte 27, 684.

Bereitung auch mit neutralem *R*-Salz nur sehr schwach. Beim längeren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sie einen körnigen Bodensatz eines Salzes ab, welches, abgepresst und gewaschen, mit alkalischem *R*-Salz stark kuppelt, während das zum Vergleich aus kochender Lösung bereitete Salz der Antireihe unter ganz denselben Bedingungen keinen Farbstoff bildet. Ebenso erstarrt diese stark alkalische Lösung selbst nach Tagen noch nach dem Aufkochen zu einem Krystallbrei des in Nadeln krystallisirenden Iso-Anti-Salzes; diese Erscheinung vermindert sich nach wochenlangem Stehen nur deshalb, weil alsdann der grösste Theil der Säure als Natronsalz auskrystallisirt ist.

Von der Lösung der Diazosäure in 4proc. Natronlauge gilt ganz Aehnliches. Keinesfalls lässt sich auch hier eine erhebliche Isomerisation der Diazosulfanilsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Minuten, ja selbst nach Tagen nachweisen. Wie Bamberger zu den entgegengesetzten Angaben gekommen sein mag, ist mir unerklärlich; dieselben beruhen vielmehr auf einem »unbegreiflichen experimentellen Fehler«. Auch dass nach Bamberger das »Nitrophenylnitrosamin«-Nitroantidiazobenzolhydrat genau wie eine echte Diazoverbindung kuppeln soll¹⁾, vermag ich nicht zuzugeben, sie verläuft jedesfalls langsamer, als bei normalen Diazokörpern. Die Farbstoffbildung beginnt zwar augenblicklich, nimmt jedoch mit der Zeit evident stark zu.

Gegenüber meiner Auffassung, dass die bisher bekannten Diazotäther der Iso-Anti-Reihe zugehören, glauben v. Pechmann und Bamberger in drei z. Th. sehr ausführlichen Abhandlungen daran festhalten zu sollen, dass dieselben echte, normale Diazoverbindungen seien.

Hierzu führe ich vorher noch Folgendes an: Iso-Anti-Nitrodiazobenzolcyanid kuppelt direct, obgleich natürlich langsamer als das isomere Syncyanid. Danach ist es wohl klar, dass die directe Kuppelung des Nitrodiazobenzoläthers nicht als Gegenbeweis gegen seine Zugehörigkeit zur Isoreihe angesehen werden kann. Allein nach v. Pechmann²⁾ sollen auch meine Versuche nicht beweisend sein, wonach Nitrodiazobenzoläther und Nitroantidiazobenzolnatrium nur graduell verschieden gegenüber einer durch Schütteln mit überschüssigem Naphtol bereiteten alkalischen Naphtollösung reagieren. Das in dieser Lösung enthaltene freie Naphtol lagere nämlich das Isosalz vorher um, so dass letzteres als normales Diazosalz kuppelt. Dieser Einwurf widerspricht den Lehren der Dissociationstheorie. Die von mir benutzte alkalische Naphtollösung reagirt gegen Lacmus und Phenolphthalein stark alkalisch; sie enthält also freie Hydroxyl-Ionen. Iso-Anti-Nitrodiazobenzolnatrium wird aber bekanntlich nur durch Säuren,

¹⁾ Diese Berichte 27, 3419.

²⁾ Diese Berichte 28, 173.

d. i. durch freie Wasserstoff-Ionen isomerisirt. Freie H-Ionen können aber neben freien OH-Ionen nicht bezw. nur in dem minimalen Betrage, welchem die Leitfähigkeit des reinen Wassers entspricht, bestehen; folglich kann in der betreffenden alkalischen Naphtol-lösung das »freie Naphtol« nur undissociirt, d. i. inactiv vorhanden sein, also unmöglich umlagernd wirken. Das Ergebniss ist also: Isonitrodiazobenzolnatrium kuppelt als solches mit freiem Naphtol, ähnlich wie der zugehörige Nitroäther; nur, was ich von jeher für wahrscheinlich erachtet habe, erheblich langsamer. Dass unter besonders gewählten Bedingungen das Natriumsalz gar nicht mehr, wohl aber noch der Aether kuppeln werde, war nur vorauszusehen. Diese Bedingungen hat Bamberger in seiner ersten Abhandlung¹⁾ ermittelt. Darauf beruhen die mir auch an dieser Stelle entgegen gehaltenen und deshalb zu übergehenden »Vorwürfe«. In seiner zweiten Arbeit²⁾ von 20 Seiten ist wesentlich neu nur die Darstellung anderer Diazöäther und deren Verseifung zu normalem Diazobenzolkalium. Allein diese letztere Thatsache ist für die vorliegende Frage ohne jede Beweiskraft, da bekanntlich auch Nitrosoacetanilid, also nicht einmal eine Diazoverbindung, geschweige denn eine normale, ebenfalls zu normalem Diazobenzolkalium verseift wird. Im Uebrigen enthält diese Arbeit Bamberger's geradezu eine Bestätigung meiner Voraussagungen, insbesondere der Nicht-Existenzfähigkeit von normalen Syn-Diazöäthern. Denn Bamberger erhält nicht, wie man nach seiner Anschauung erwarten sollte, aus normalen Diazosilbersalzen, sondern gerade nur aus Iso-Diazosilbersalzen (angeblich von der Formel $R.NAg.NO$ in glatter Weise die Diazöäther³⁾ — was wohl bei objectiver Betrachtung dazu führt, diese Aether eben als Iso- (d. i. Anti-) Aether anzusehen. Wenn Bamberger nur deshalb, weil er die (formell natürlich denkbaren) Syndiazöäther nicht erhält, jede Parallele zwischen Oximen und Diazohydraten leugnet, so ist diese eigenthümliche Schlussfolgerung nur dadurch zu erklären, dass er meine früheren Darlegungen über normale Diazöäther mit direct ausgesprochener Absicht⁴⁾ ignorirt.⁵⁾

¹⁾ Diese Berichte 27, 3412—3420. ²⁾ Diese Berichte 28, 225—244.

³⁾ Nur das durch besonders leichte Isomerisation ausgezeichnete Nitrosalz lieferte den (hiernach isomerisirten) Nitroäther.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3417.

⁵⁾ Wie ich soeben ersehe, erscheint es jetzt auch Bamberger (vorletztes Heft der Berichte, S. 447) »möglich, dass die Diazöäther, wie Hantzsch ausgesagt hat, Isodiazokörper sind.« Wenn er aber fortfährt, Hantzsch würde hier »merkwürdiger Weise auf Grund falscher Beobachtungen Recht behalten«, so ist dieses schon an sich kaum mögliche Ergebniss dadurch zu erklären, dass meine Beobachtungen eben richtig, die von Bamberger aus seinen Beobachtungen früher gezogenen Schlüsse unrichtig und seine Angriffe unberechtigt gewesen sind.

In den »Schlussbemerkungen«¹⁾ werden von Hrn. Bamberger auf mich und meine Arbeiten ohne jede sachliche Begründung fast alle überhaupt nur möglichen Anschuldigungen gehäuft. Auf dieselben zu erwidern, ist deshalb nicht möglich, aber auch nicht nöthig. Die Entscheidung darüber, auf wessen Seite, namentlich auch betr. der Diazohydrate, Diazoäther und der Diazobenzolsäure, Irrthum und Vorwürfe schliesslich verbleiben werden, hat weder Hr. Bamberger noch irgend einer der Betheiligten zu treffen.

Wie das sachliche Urtheil ausfallen wird, ist mir, trotz aller Einwendungen von den verschiedensten Seiten, nicht zweifelhaft.

155. A. Hantzsch und A. Lucas: Ueber die Oxime des symmetrischen Trimethylbenzaldehyds.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie zahlreiche Untersuchungen ergeben haben, ist der Einfluss²⁾ von Substituenten am Benzolring auf das Verhalten, bezw. auf die Existenzfähigkeit aromatischer Aldoxime sehr bedeutend. Die Substituenten begünstigen fast durchweg die Anti-Configuration $\begin{matrix} R \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H \\ | \\ HO \cdot \ddot{N} \end{matrix}$; vom

p-Oxybenzaloxim und fast allen monosubstituirten Orthoaldoximen hat die Synconfiguration $\begin{matrix} R \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H \\ | \\ \ddot{N} \cdot OH \end{matrix}$ überhaupt noch nicht her-

gestellt werden können, und nur beim *o*-Chlor und *o*-Nitrooxim ist die letztere, in sehr labilem Zustande, fixirt worden. Es hatte deshalb ein besonderes Interesse, Diorthoaldoxime in dieser Hinsicht zu untersuchen, um zu sehen, ob und in welcher Weise das zweite in Orthostellung eingetretene Radical die Wirkung des ersten Orthosubstituenten beeinflusst. Da aber Aldehyde dieser Form sehr schwer zugänglich sind, wandten wir uns der Untersuchung eines leichter erhältlichen, zugleich noch in Parastellung substituirt Aldoxims zu, nämlich des symmetrischen Trimethylaldoxims oder Mesitylaldoxims, welches zugleich mit dem Aldehyd selbst durch die Arbeit von E. Feit²⁾ bekannt geworden ist.

Als wichtigstes Ergebniss ist hierbei gefunden worden, dass im Gegensatz zu dem einfach orthomethylirten Oxim (Orthotolylaldoxim) bei dem doppelt orthomethylirten Körper beide Isomere bekannt sind, dass also die zweite Orthomethylgruppe den der Antifiguration so günstigen Einfluss der ersten nahezu paralysirt. Das hier

¹⁾ Diese Berichte 28, 243.

²⁾ Diese Berichte 24, 3544.