

erhält man es in langen, farblosen, hygroskopischen Nadeln, welche leicht in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser, nicht in Aether löslich sind. Das Platinsalz,  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ , stellt, aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, rothbraune Blättchen dar, welche in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem Wasser, nicht aber in Alkohol löslich sind und bei  $228-230^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Das Goldsalz,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ , bildet lange, in Wasser fast unlösliche Nadeln.

Ein Molekül alkoholisches Kali führt das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid in Monobromallyltriäthylammoniumbromid,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ , über, welches aus alkoholischer Lösung mittels Aether gefällt wird. Weisse, hygroskopische Kryställchen. Monobromallyltriäthylammoniumplatinchlorid,  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{BrN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ , bildet gelbrothe Krystalle, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Aether.

Durch Behandeln mit 2 Molekülen alkoholischem Kali liefert das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether das hygroskopische weisse Krystallmehl des Trimethintriäthylammoniumbromids,  $\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ , aus dessen mit Chlorsilber umgesetzter Lösung auf Zusatz von salzsäurehaltiger Platinchloridlösung das Platinsalz,  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ , krystallisirt.

Wir beabsichtigen, diese Untersuchungen fortzusetzen.

Bonn, im März 1897.

### 118. A. Hantzsch: Ueber das Verhalten isomerer Diazotate gegen Benzoylchlorid.

(Eingegangen am 16. März).

Wie ich kürzlich gezeigt habe, ist der erste der drei angeblich »überzeugenden Beweise« für den Ammoniumbau der normalen Diazotate<sup>1)</sup>, welcher auf der vermeintlichen Nichtreducirbarkeit der normalen Diazotate zu Hydrazinen beruhen sollte, durch den Nachweis von mir entkräftet worden, dass sich im Gegensatz zu diesen Angaben<sup>2)</sup> normale Diazotate ebenso leicht reduciren lassen, wie Isodiazotate<sup>3)</sup>. Ein zweiter »wichtiger neuer Beweis« soll darauf beruhen, dass »mit Benzoylchlorid und Natron das normale Diazotat Nitrosobenzanilid giebt, während das Isosalz in normales Diazotat verwandelt wird«, womit

<sup>1)</sup> Blomstrand, Journ. prakt. Chem. 54, 325 ff.

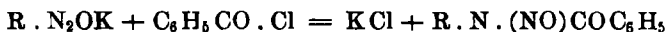
<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte 29, 473 und 30, 214.

<sup>3)</sup> Hantzsch, diese Berichte 30, 339.

wieder ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Diazotaten festgestellt sein soll.

Auch diese im »Journ. f. prakt. Chem.« nur angedeuteten Versuche sind vor kurzem von Hrn. Bamberger in diesen Berichten<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben worden; danach sollen durch Benzoylirung von normalem Diazotat zwar sehr erhebliche Mengen fast reinen Nitrosobenzanilids, aus Isodiazotat aber höchstens »äusserst geringe Mengen« des ausserdem sehr unreinen Nitrosokörpers entstehen, welche »wohl ohne Zweifel aus dem während der Benzoylirung erzeugten normalen Diazotat entstanden sind« (S. 213).

Auch bei Wiederholung dieser Versuche bin ich zu wesentlich anderen Resultaten gekommen, als Hr. Bamberger. Thatsächlich liefern Iso = Antidiazotate unter günstigen Bedingungen ebenfalls direct Nitrosoanilide, und zwar annähernd in derselben (bisweilen in genau derselben) Ausbeute, wie die normalen = Syn-Diazotate. Die allerdings sehr eigenthümliche und structurell schwierig zu deutende Reaction:



vollzieht sich also wieder bei beiden Isomeren annähernd gleich, was wiederum im Gegensatz zu obiger Behauptung mit der Annahme von Structuridentität und Stereoisomerie übereinstimmt. Ein wesentlicher Unterschied ist nur insofern vorhanden, als, wie bereits Hr. Bamberger fand und hervorhob, die nicht benzoylirten Antheile des Isodiazotats bei diesem keineswegs quantitativen Process sich in kuppelndes normales Diazotat zurückisomerisiren — welch' eigenthümlicher Vorgang sich aber ebenfalls durch Annahme von Stereoisomerie mit Rücksicht auf ähnliche Umlagerungen bei stereoisomeren Aethylenkörpern und Oximen mindestens leichter verständlich machen lässt, als bei Annahme von Structurisomerie, wonach sich  $R \cdot N : N(OK)$  in  $R \cdot N(OK) : N$  verwandeln sollte.

Bei Beurtheilung der folgenden Einzelversuche mit beiden Diazotaten ist selbstverständlich nicht die Grösse der Ausbeute wesentlich, sondern das Verhältnis der aus dem Isodiazotat gebildeten Menge zu der aus normalem Diazotat gebildeten Menge. Die Versuche wurden meist unter möglichst gleichen Bedingungen (gleicher Temperatur, gleicher Concentration, mit gleicher absoluter Menge) ausgeführt. Absichtlich erheblich variiert wurde, aber fast stets bei Syn- und Anti-Diazotaten in gleicher Weise, bisweilen die Menge des Alkalis und des Benzoylchlorids. Bei beiden Isomeren vermehrte sowohl ein Ueberschuss von Alkali als auch ein solcher von Benzoylchlorid die Ausbeute an Nitrosoacetanilid, aber durchschnittlich gleichartig, wie sich aus den folgenden Versuchen ergibt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 211.

## 1. Benzoylirung durch viel Alkali und viel Benzoylchlorid.

a. Isodiazobenzolkalium. 0.57 g Isodiazotat in 5 g Wasser gelöst, bei  $-5^{\circ}$  in 20 g 50-procentige Kalilauge eingetragen; mit 2.0 g (dem vierfachen der berechneten Menge) Benzoylchlorid versetzt. Das durch das überschüssige Kali zum Theil ausgefällte Antisalz verwandelte sich beim Durchschütteln sehr rasch in eine gelbe Masse. Nach 15 Minuten war der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden. Das auf Thon abgestrichene Nitrosobenzanilid bildete ein sehr gut aussehendes gelbes, trocknes Pulver, welches direct bei  $63^{\circ}$ , nach dem Ausspritzen seiner Acetonlösung durch Wasser bei  $76^{\circ}$  explodirte. Seine Menge betrug  $0.193 \text{ g} = 26 \text{ pCt.}$  der Theorie.

b. Normales Diazobenzolkalium. 0.5 g reines Diazoniumchlorid (äquivalent 0.57 g Diazotat) wurden mit denselben Mengen Wasser, Kali und Benzoylchlorid bei derselben Temperatur behandelt. Für die Ueberführung der  $0.5 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$  in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OK}$  bedarf es allerdings 0.4 g KOH; da jedoch 10 g KOH vorhanden waren, so spielt diese geringe Konzentrationsänderung (9.6 statt 10 g KOH) keine irgendwie wesentliche Rolle. Die Ausbeute an Nitrosobenzanilid, das roh bei  $66^{\circ}$ , gereinigt bei  $76^{\circ}$  schmolz, betrug  $0.195 \text{ g} = 26.2 \text{ pCt.}$  der Theorie, also genau so viel als die aus Isodiazotat.

Wurde die Menge des Benzoylchlorids noch mehr gesteigert, z. B. auf das Zehnfache, so erhöhte sich die Ausbeute; im letzteren Fall auf fast 70 pCt. Denn 0.58 g Isodiazotat mit 5 g Benzoylchlorid und einem Ueberschuss von Kali ergaben nach 10 Minuten langem Schütteln bei  $-5^{\circ}$   $0.494 \text{ g} = 57 \text{ pCt.}$  der Theorie an Nitrosobenzanilid. Aber auch hier wie in allen anderen Fällen, kuppelte die Mutterlauge intensiv.

## 2. Benzoylirung mit berechneter Menge von Benzoylchlorid und geringem Ueberschuss von Alkali.

a. Isodiazotat. 0.57 g Salz wurden in einer Lösung von 1.5 g Kali und 25 g Wasser mit 0.5 g (1 Mol. Benzoylchlorid, aber nur bei  $0^{\circ}$  digerirt. Ausbeute an Nitrosobenzanilid vom directen Schmp.  $67^{\circ}$   $0.040 \text{ g}$ , also nur 5.2 pCt. der Theorie.

b. Normales Diazotat, aus 0.5 g Diazoniumchlorid (äquivalent 0.57<sup>0</sup> Diazotat) ergaben in der oben beschriebenen Weise unter gleichen Bedingungen ebenfalls nur eine geringe Ausbeute, nämlich  $0.033 \text{ g} = 4.4 \text{ pCt.}$  der Theorie. Die Menge des Nitrosokörpers war also sehr gering; aber, worauf es ankommt, sie war nicht wesentlich verschieden, gleichviel ob normales oder Iso-Diazotat benzoylirt worden war.

Bei der Benzoylirung des Iso-Diazotats nach 1a (nicht aber nach 2a) war das Salz in Folge des starken Ueberschusses an Alkali vorher grossentheils nicht in Lösung gegangen, während das sehr

leicht lösliche normale Diazotate stets in Lösung benzoylirt worden war. Um dem Einwande zu begegnen, dass dieser Umstand für die Bildung des Nitrosokörpers nach Versuch 1 a etwa wesentlich sein könnte, wurden 0.57 g Isodiazotate erst mit der nach Versuch 1 a bereiteten Kalilauge, dann aber mit soviel Wasser behandelt, bis eine klare Lösung entstanden war. Aber auch alsdann entstand durch längeres Schütteln mit derselben Menge Benzoylchlorid eine zwar geringere, aber doch beträchtliche Menge Nitrosobenzanilid, nämlich 0.112 g = 15 pCt. der Theorie.

Uebrigens bedarf es zur Benzoylirung des Isodiazotats nicht unbedingt der Anwesenheit des Aetzkalis; dasselbe kann durch Kaliumcarbonat ersetzt werden. Denn als 0.57 g Isodiazobenzolkalium in einer Lösung von 20 g fünfzigprocentiger Pottaschelösung suspendirt und nach Versuch 1 a benzoylirt wurden, entstand, freilich etwas langsamer und anfangs weniger rein, 0.182 g = 24.5 pCt. Nitrosokörper.

Endlich wurde noch der von Hrn. Bamberger (diese Berichte 30, 213) genau beschriebene Versuch, jedoch mit zehnmal geringerer Substanzmenge, wiederholt. Dabei wurden jedoch nicht »braune, harzige Flocken« in einer Ausbeute von ca. 1 pCt. (aus 5 g Isodiazotate 0.08 g) erhalten, sondern ein schön gelbes, trocknes Pulver, welches direct gegen 60°, nach dem Reinigen durch Aceton und Wasser bei 65° explodirte, also einen wenigstens ziemlich reinen Nitrosokörper darstellte, und in einer Ausbeute von ca. 4 pCt. entstanden war.

Der Parallelversuch mit normaler Diazotatlösung unter gleichen Bedingungen lieferte in diesem Falle allerdings mehr, nämlich etwa 8 pCt. Nitrosokörper.

Auch die isomeren *p*-Bromdiazotate verhielten sich zufolge zweier Versuche gegen Benzoylchlorid analog. Es entstand aus beiden in erheblicher und annähernd gleicher Menge ein und dasselbe bei 79° explodirende Product, d. i. wohl zweifellos Nitroso-*p*-brombenzanilid.

Auch hier will ich nicht der Ursache nachgehen, weshalb wohl Hr. Bamberger bei anscheinend gleichen Bedingungen kein oder nur sehr wenig Nitrosoderivat erhielt. Es genügt, dass meine Versuche auch hier, wie bei der Reduction der normalen Diazotate zu Hydrazinen, positiv ausgefallen sind. Ich will auch keineswegs bestreiten, dass unter gewissen Umständen vielleicht wirklich nur das normale Diazotate Nitrosobenzanilid liefern mag; ich halte es sogar nach meinem letzt angeführten Versuch für möglich, dass normales Diazotate etwas leichter und glatter reagiren dürfte; jedenfalls steht aber fest: Auch Isodiazotate lassen sich in sehr erheblicher Menge nitrosiren, so dass die gegentheiligen Behauptungen

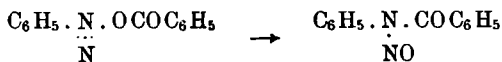
tungen, es entstünde nur eine Spur unreinen Nitrosokörpers, dahinfallen. Der Nitrosokörper lässt sich ferner aus beiden isomeren Reihen der Diazotate in fast genau gleicher Menge darstellen, so dass der angeblich gelieferte »Beweis für die sehr wesentliche Verschiedenheit der beiden Formen von Alkalisalzen« (Journ. f. prakt. Chem. 54, 330) thatsächlich nicht vorhanden ist. Der Nitrosokörper entsteht endlich unter solchen Bedingungen anscheinend ganz direct auch gerade aus dem Isosalz, dass zu der Annahme des Hrn. Bamberger, der Nitrosokörper entstehe nicht direct aus unverändertem Isosalz, sondern indirect aus dem vorher durch Isomerisation entstandenen normalen Salz, wenigstens auf Grund der bisherigen Versuche gar keine Veranlassung vorliegt. Damit wird auch den Versuchen der Herren Bamberger und Blomstrand, diese merkwürdige Reaction und den angeblichen Reactionsunterschied zu erklären, die wesentlichste experimentelle Grundlage entzogen, so dass ich auf diese Punkte nicht einzugehen brauche.

Nach meiner Ansicht dürfte man sich von der Bildung des Nitrosobenzanilids aus beiden Diazotaten<sup>1)</sup> etwa folgende Vorstellung machen:

Die beiden structuridentischen Substanzen reagiren als  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O + K$  mit  $C_6H_5CO \cdot Cl$ ; in dem Maasse, als  $(K + Cl)$  gebildet wird, reagirt der jetzt nicht mehr als Anion existenzfähige Complex  $C_6H_5NNO$  mit der Benzoylgruppe, bildet aber (aus denselben uns noch unbekanntem Gründen, aus denen z. B. Antidiazotat  $R \cdot N : N \cdot OK$  sich durch  $CH_3J$  in  $R \cdot NCH_3 \cdot NO$  verwandelt) nicht den »Sauerstoffäther«  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OCO C_6H_5$  (Diazobenzolbenzoat), sondern den »Stickstoffäther«  $C_6H_5 \cdot N (CO C_6H_5) \cdot NO$ , d. i. Nitrosobenzanilid.

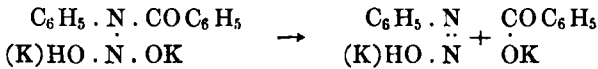
Die zweite eigenthümliche Thatsache, welche structurell kaum erklärlich ist, nämlich die Verseifung des Nitrosobenzanilids zu normalem Diazotat, lässt sich gerade auf Grund meiner sterischen Entwicklungen über die Diazokörper recht gut verständlich machen: Auch echte secundäre Nitrosamine mit der Gruppe  $:N \cdot NO$  vermögen

<sup>1)</sup> Hr. Blomstrand will (Journ. f. prakt. Chem. 54, 329) die Verwandlung des normalen Diazotats in Nitrosobenzanilid auf eine Umlagerung<sup>2)</sup> des primär gebildeten Diazoniumbenzoats zurückführen:



Dass diese zudem sehr sonderbare Atomwanderung des Sauerstoffs nicht stattfindet, habe ich experimentell nachweisen können. Denn die aus Diazoniumchlorid und Silberbenzoat hergestellte Lösung von echtem Diazoniumbenzoat lieferte unter den verschiedensten Bedingungen niemals auch nur eine Spur von Nitrosobenzanilid, sondern verhielt sich genau wie die Lösungen aller anderen Diazoniumsalze.

bisweilen Salze zu bilden; so z. B. das von E. Näf vor längerer Zeit dargestellte Nitroso-Methylimidthiazolin<sup>1)</sup>, wobei wohl, wenigstens primär, die Gruppe : N . N <  $\begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OH} \end{matrix}$  entstehen dürfte. Nimmt man nun für das Nitrosobenzanilid die Bildung eines analogen intermediären Additionsproductes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{N} . \text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OK} \end{matrix}$  an, welches secundär in Benzoat und Diazotat zerfällt, so werden sich die Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  und OK in Nachbarstellung abspalten, so dass die an den Stickstoff gebundenen bleibenden Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_5$  und OH ebenfalls in Nachbarstellung fixirt bleiben: es wird also benachbartes, d. i. Syn- oder normales Diazotat resultiren:



Zu dem dritten Beweise Blomstrand's, wonach die Bildung ein und desselben »Diazoniumoxyds«,  $\text{R} . \underset{\text{N}}{\text{N}} . \text{O} . \underset{\text{N}}{\text{N}} . \text{R}$ , sowohl aus

Diazoniumsalz und Alkali als auch aus normalem Diazotat und Essigsäure für den analogen Bau von Diazoniumsalz und normalem Diazotat, also »in beiden Fällen für wahre Diazoniumbindung sehr entschieden zeugt«, bemerke ich nur erstens, dass die fraglichen Oxyde ihrem ganzen Verhalten nach keine Diazoniumoxyde, sondern vielmehr Diazoxyde  $\text{R} . \text{N} : \text{N} . \text{O} . \text{N} : \text{N} . \text{R}$  und als solche den Bisdiazamidokörpern  $\text{R} . \text{N} : \text{N} . \text{NH} . \text{N} : \text{N} . \text{R}$  verwandt sind; zweitens, dass, wenn man derartige Reactionen für beweiskräftig hält, man im Gebiete der Diazokörper so ziemlich alles beweisen könnte, was man beweisen wollte.

Für die Ausführung der obigen Versuche statte ich auch hierdurch meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. M. Schmiedel, meinen besten Dank ab.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 265, 117.