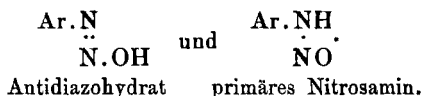


502. A. Hantzsch und Wilhelm Pohl: Ueber Isomerie zwischen Antidiazohydraten und primären Nitrosaminen¹⁾.

(Eingegangen am 22. Juli 1902.)

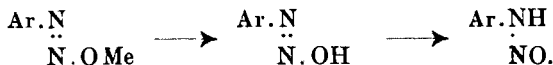
Die aus den Antidiazotaten erhaltlichen freien Wasserstoffverbindungen sind bekanntlich tautomer; nach Hantzsch und A. Engler²⁾ sind sie unter den von ihnen eingehaltenen Bedingungen meist primäre Nitrosamine, Ar.NH.NO, bisweilen aber auch die den Antidiazotaten als Säuren zugehörigen Diazohydrate Ar.N:N.OH.

Die Isolirung der beiden isomeren Formen aus ein und derselben tautomeren Substanz schien, angesichts der Zersetzlichkeit aller hierhergehörigen Verbindungen und des leichten Ueberganges des einen Typus in den anderen, fast aussichtslos zu sein. Dennoch ist es in einigen Fällen gelungen, diese Tautomerie in eine Isomerie überzuführen durch den Nachweis der Existenz der beiden strukturverschiedenen Verbindungen:



Damit ist zugleich wohl zum ersten Mal einwandfrei Structurisomerie innerhalb eines rein anorganischen Atomcomplexes, d. i. der nur aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Gruppe .N₂OH nachgewiesen.

Die Bildung dieser beiden Isomeren erinnert sehr an die der beiden isomeren Nitrokörper. Wie aus den Alkalisalzen R.CH:NOO Me durch starke Säuren primär die labilen Isonitrokörper R.CH:NOOH erhalten werden, die sich mehr oder minder leicht, häufig spontan, in die stabilen, echten Nitrokörper R.CH₂.NO₂ umwandeln, so bilden sich auch hier aus Antidiazotaten durch Säuren primär die Antidiazohydrate, die aber, ähnlich den Isonitrokörpern, meist so labil sind, dass sie nur in einigen Fällen isolirt werden können und sich unter später zu besprechenden Bedingungen leicht in die isomeren, primären Nitrosamine umwandeln:



¹⁾ Da in vorliegender Arbeit die Frage nach der Natur der sogenannten »Isodiazohydrate« definitiv gelöst worden ist, so könnte im Anschluss hieran besonders einleuchtend gezeigt werden, dass gegen die Darstellungsweise, welche Bamberger in den Annalen der Chemie (Bd. 313, S. 97) über Diazohydrate und Diazotate gegeben hat, Einspruch zu erheben ist. Doch sollen diese Berichtigungen, bei passender Gelegenheit, ebenfalls in den »Annalen« erfolgen. Hantzsch.

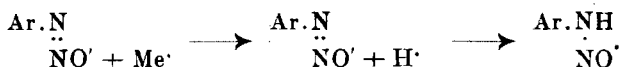
²⁾ Diese Berichte 32, 1703 [1899]; 33, 2188 [1900].

Die Antidiazohydrate sind also die echten Säuren, die primären Nitrosamine die Pseudosäuren.

Die Nitrosamine sind auch — analog wie die Nitrokörper im Vergleich zu den Isonitrokörpern — insofern gegenüber den Antidiazohydraten als die stabileren Formen zu bezeichnen, als alle Diazohydrate stets in die Nitrosamine überzuführen und sogar häufig nur vorübergehend existenzfähig sind, während umgekehrt die Rückverwandlung von Nitrosaminen in Diazohydrate nur indirect, nämlich durch Alkalien, also unter Vermittelung der Antidiazotate, möglich ist.

So kann man auch die Diazohydrate meist nur dann isoliren, wenn man bei möglichst tiefer Temperatur aus den Lösungen der Antidiazotate durch Zufügung von relativ starken Säuren — Mineralsäuren, bisweilen auch noch Essigsäure — das gesammte Diazohydrat auf einmal in Freiheit setzt und durch plötzlichen Uebergang in den festen Zustand fixirt. Sehr schwache Säuren, wie Kohlensäure, welche die Antidiazotate nur langsam zersetzen, fallen dagegen das Nitrosamin, und zwar aus folgendem Grunde. Da die Umsetzung durch Kohlensäure ursprünglich nur partiell ist, also primär nur wenig gelöst bleibendes Diazohydrat erzeugt, so würde die Reaction in diesem Gleichgewichte stehen bleiben, wenn nicht das Diazohydrat sich langsam in das Nitrosamin umwandelte. Da dieses eine Pseudosäure ist, wird das Gleichgewicht gestört; dadurch wird durch überschüssige Kohlensäure neues Antidiazohydrat in Freiheit gesetzt; dieses wird wieder isomerisirt und so schliesslich die gesammte Verbindung $\text{Ar.N}_2\text{OH}$ als Nitrosamin gefällt.

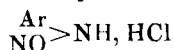
Uebrigens wird die Umlagerung des Diazohydrates in Nitrosamin zweifellos durch Dissociation des beweglichen Wasserstoffatoms beschleunigt, wenn nicht ausschliesslich hervorgerufen, sodass der Vorgang wohl eigentlich so zu formuliren sein dürfte:



Denn für diese Auffassung spricht der Umstand, dass in demselben Maasse wie durch Zusatz einer starken Säure die Dissociation des Antidiazohydrates zurückgedrängt wird, dieses Letztere auch als solches ausgeschieden wird, während durch die schwache Kohlensäure die Dissociation nicht wesentlich zurückgedrängt und dadurch auch die Isomerisation begünstigt wird.

Das chemische Verhalten der beiden Isomeren ist, vorausgesetzt dass beide Formen relativ haltbar sind, sehr charakteristisch verschieden, genau entsprechend den obigen Formeln. Die Antidiazohydrate verhalten sich wie reactionsfähige hydroxylhaltige Säuren, die Nitrosamine wie indifferente Pseudosäuren. Beides gilt, was wegen der durch gewisse Lösungsmittel spontan eintretenden Umlagerung

der Diazohydrate in Nitrosamine hervorzuheben ist, auch für den festen Zustand der beiden Isomeren. Die Diazohydrate reagiren also als echte Säuren direct mit trockenem Ammoniak unter Bildung von Ammoniumsalzen; die Nitrosamine werden durch Ammoniak als Pseudosäuren nicht angegriffen. Die Diazohydrate reagiren als Hydroxylverbindungen mit Acetylchlorid und Phosphorchloriden unter Bildung von Diazoniumchloriden, während die Nitrosamine hierdurch nicht in Diazoniumsalze zurückverwandelt werden. Phenylisocyanat, als Reagens auf Hydroxylgruppen wirkt auf feste Diazohydrate meist explosionsartig, auf Nitrosamine aber gar nicht ein. Charakteristisch ist auch das Verhalten der beiden Isomeren gegen Salzsäure. Da, wie später gezeigt werden wird, die Diazohydrate schon durch ihren Uebergang in wässrige Lösung zu Nitrosaminen isomerisirt werden, so verhalten sich die (verdünnten) wässrigen Lösungen der Diazohydrate und Nitrosamine gegenüber Salzsäure gleich und werden hierdurch, wie Hantzsch und Engler nachgewiesen haben, langsam in die Diazoniumsalze zurückverwandelt. Dagegen geben die primären Nitrosamine in ätherischer oder Benzol Lösung Chlorhydrate von der Formel



wie solche bei den secundären Nitrosaminen bekannt und von uns auch beim Nitrosomethylanilin nachgewiesen worden sind. Diese Salze der primären Nitrosamine konnten auffallender Weise nicht durch Austritt von Wasser in Diazoniumsalze verwandelt werden.

Umgekehrt werden die Antidiazohydrate durch Salzsäure sofort in Diazoniumsalze verwandelt, denn das durch tropfenweisen Zusatz einer Kaliumantidiazotatlösung zu einer Säure primär gefällte Antidiazohydrat wird durch die überschüssige Säure sehr rasch wieder als Diazoniumsalz gelöst. Auch trockenes Salzsäuregas fällt aus der ätherischen Lösung der Antidiazohydrate sofort die Diazoniumchloride und reagirt mit den festen Hydraten sogar explosionsartig. Beide isomeren $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{OH}$ kuppeln, aber die Diazohydrate weit energischer als die Nitrosamine.

Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass die festen Diazohydrate leicht, manchmal spontan, explodiren, während die Nitrosamine sich nie unter Explosion zersetzen.

Von physikalischen Unterschieden ist nur der allerdings ziemlich auffällige zu erwähnen, dass die Antidiazohydrate rein weiss, die primären Nitrosamine aber, wie die secundären, stets gelb sind.

Merkwürdig ist die leichte Umwandlung der Antidiazohydrate in primäre Nitrosamine. Nicht nur im festen Zustande, sondern noch rascher (anscheinend momentan während des Lösungsvorganges) werden die Antidiazohydrate durch gewisse Flüssigkeiten zu Nitrosaminen isomerisirt. Zwar werden die Diazohydrate anfangs

unverändert von Alkohol und von Aether gelöst; dies wird für die alkoholischen Lösungen dadurch nachgewiesen, dass dieselben sehr rasch (dagegen alkoholische Nitrosaminlösungen sehr langsam) kuppeln; ebenso geben die frisch beseitigten ätherischen Diazohydratlösungen die obigen Reactionen auf die Hydroxylgruppe mit Ammoniak, Säurechloriden und Phenylisocyanat sehr deutlich, während sie in ätherischen Lösungen von Nitrosaminen ausbleiben. Aber eine Chloroform- und Benzol-Lösung aus Antidiazohydrat verhält sich gegen Ammoniak, Säurechloride und Phenylisocyanat genau so indifferent wie eine aus Nitrosamin hergestellte Lösung, muss also nach Obigem zu einer Nitrosaminlösung geworden sein. Aber auch in den ätherischen und alkoholischen Lösungen verschwinden die eben erwähnten Reactionen mehr oder minder schnell: die Diazohydrate isomerisiren sich also auch unter diesen Umständen ziemlich rasch zu Nitrosaminen. Selbst Wasser als Lösungsmittel hat denselben Effect: denn da die wässrigen Lösungen aus Antidiazotaten neutral reagiren und Nichtelektrolyte sind, wie Hantzsch und Engler zeigten, und da die ätherischen Extracte aus wässrigen Lösungen im Gegensatz zu den aus den festen Diazohydraten bereiteten ätherischen Lösungen ebenfalls nicht mehr die Reactionen der ätherischen Diazohydratlösungen zeigen, so enthalten auch sie Nitrosamine. Daraus folgt also, dass Antidiazohydrate durch Wasser, Chloroform und Benzol unter sofortiger Isomerisation als primäre Nitrosamine gelöst werden, während Alkohol und Aether langsamer isomerisiren. Die Umlagerung durch Wasser wird wohl dadurch hervorgerufen, dass in demselben das Antidiazohydrat zum Theil ionisirt und der vom Sauerstoff abdissoziirte Wasserstoff vom Stickstoff fixirt wird, sodass auf diese Weise sehr rasch die Gesamtmenge des Diazohydrats in Nitrosamin umgewandelt wird.

Dass Antidiazohydrate viel rascher kuppeln als primäre Nitrosamine, lässt sich in wässriger, benzolischer oder Chloroform-Lösung nicht gut feststellen, da die β -Naphtholazofarbstoffe, solange sie gelöst bleiben, nicht stark farbig sind. Wohl aber zeigt sich der Unterschied frappant, wenn man folgendermaassen verfährt: Man stellt bei 0° gleichconcentrirte, alkoholische Lösungen der beiden Isomeren her, versetzt mit gleich viel alkoholischer β -Naphtholösung und darauf sofort mit Wasser: Hierbei wird aus der Diazohydratlösung das Kuppelungsproduct sofort, aber aus der Nitrosaminlösung nicht oder nur in geringen Mengen gefällt. Erst nach längerem Stehen ist auch aus der Nitrosaminlösung der Farbstoff reichlicher zu erhalten, wobei ebenfalls, wie in anderen Fällen, die Kuppelungsgeschwindigkeit erheblich von der Natur des Benzolrestes beeinflusst wird. So kuppelt von den nachfolgend beschriebenen Nitrosaminen das *p*-Nitroderivat $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ am raschesten (aber doch nicht, wie das isomere Antidiazohydrat, momentan); langsamer

das Benzoylderivat $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NO$, noch langsamer das Dibromanisolderivat $CH_3O.C_6H_2Br_2.NH.NO$ und am tragsten das Tribromderivat $C_6H_2Br_3.NH.NO$.

Durch die Isolirung der beiden Isomeren und Feststellung ihrer wesentlich verschiedenen Eigenschaften ist auch die Auffassung von Hantzsch und A. Engler über die Natur der festen, aus den entsprechenden Diazotaten primär und direct gefällten Verbindungen $Br.C_6H_4.N_2OH$, $NO_2.C_6H_4.N_2OH$ und $C_{10}H_7.N_2OH$ zu modificiren. Hantzsch und Engler haben aus dem Verhalten dieser Stoffe in wässriger und Benzol-Lösung geschlossen, dass sie Nitrosamine sind, was zwar unter diesen Bedingungen ganz richtig ist, was aber jetzt, nach Isolirung und Kenntniss dieser beiden isomeren Typen, für die in der angegebenen Weise direct erhaltenen festen Verbindungen nicht mehr gelten kann. Denn auch diese Verbindungen verhalten sich gegenüber Ammoniak, Phenylisocyanat und Acetylchlorid doch als Diazohydrate, gehen also erst secundär in die im festen Zustande sehr unbeständigen, aber doch mit Sicherheit nachweisbaren, isomeren Nitrosamine über. Die Reactionsfähigkeit der primär gefällten Verbindungen $Ar.N_2OH$ war natürlich angesichts ihrer Reactionslosigkeit in Lösungsmitteln, wie Benzol und Chloroform, so lange also zwei isomere Verbindungen $Ar.N_2OH$ noch nicht bekannt waren, am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass auch feste Nitrosamine, entweder als Imidverbindungen mit Acetylchlorid oder Phenylisocyanat reagiren oder unter diesen Bedingungen vorher in Diazohydrate zurückverwandelt werden können. Erst durch den Nachweis, dass die echten Nitrosamine auch im festen Zustande reactionslos sind, ist diese nächstliegende Annahme unhaltbar geworden.

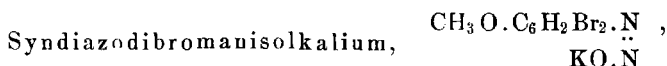
Die Existenz beider Isomeren ist nur in wenigen Fällen realisirbar; meist ist entweder nur das Diazohydrat oder nur das Nitrosamin im analysirbaren Zustande zu isoliren, also das zweite Isomere nur vorübergehend nachzuweisen. In noch anderen Fällen sind beide Formen so überaus zersetzlich, dass sie kaum oder garnicht isolirt werden können. Letzteres gilt für die einfachsten Verbindungen, $C_6H_5.N_2OH$, und alle methylirten Derivate, wie überhaupt die Methylgruppen die Existenz von Diazoisomeren im allgemeinen ungünstig beeinflussen. Einführung negativer Gruppen in den Benzolrest wirkt umgekehrt, begünstigt also auch hier die Existenz beider Isomeren. Von den *p*-Brom- und *p*-Nitro-Benzol-Verbindungen ist das Antidiazotat relativ stabil und das Nitrosamin äusserst unbeständig. Von den 2.6-Dibromtoluolderivaten ist dagegen das Hydrat kaum, aber das Nitrosamin schon etwas besser haltbar. Dasselbe gilt im erhohnten Grade für die Tribromderivate, da das Tribromphenylnitrosamin das Bestandigste der ganzen Gruppe ist. Vergrösserung des aromatischen Restes ist im Wesentlichen ohne Einfluss auf die Beständigkeit dieser Körperklasse,

da z. B. in der Diphenylreihe beide Formen nicht isolirt werden können. Nur die Diazoderivate aus Dibromanisidin und aus *p*-Amidobenzophenon sind in Form beider Isomeren annähernd gleich stabil, weshalb auch die Einzelbesprechung mit diesen begonnen werden soll.

Experimentelles.

2.6-Dibromanisol-Antidiazohydrat und Nitrosamin.

2.6-Dibrom-*p*-anisidin, durch directe Bromirung von *p*-Anisidin bekanntlich nicht erhältlich, sondern nur durch Methylierung des 2.6-Dibrom-*p*-nitrophenolsilbers und Reduction des so erhaltenen Dibromnitranisols darstellbar, wurde in Eisessiglösung bei Gegenwart der nöthigen Menge Salpetersäure mittels Amylnitrit diazotirt und ergab durch Fällung mit Aether das Dibromanisoldiazoniumnitrat als einen feinfaserigen, rein weissen Niederschlag, der anscheinend unbegrenzt haltbar ist. Trägt man die wässrige Lösung des Diazoniumsalzes in die 15—20-fache Menge concentrirter Kalilauge (1:1) unter Eiskühlung ein, so fällt das

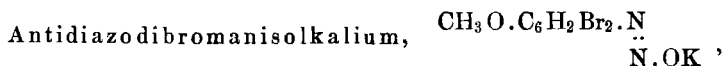


als ein weisser, amorpher Niederschlag aus. Da es wegen seiner grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit, gleich den übrigen Synsalzen, nicht ausgewaschen werden konnte, so hielt es noch erhebliche Mengen von Kalilauge und Kaliumcarbonat zurück, was auch in der Analyse zum Ausdruck kam:

0.2858 g Sbst.: 0.0804 g K_2SO_4 . — 0.3431 g Sbst.: 0.0947 g K_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{K}$. Ber. K 11.47. Gef. K 12.61, 12.37.

Vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, ist es längere Zeit haltbar, namentlich wirkt das dem Salze anhaftende Kali gut conservirend. Es kuppelt, wie alle Syndiazotate, mit β -Naphthol momentan sehr intensiv, und geht beim Ansäuern als Diazoniumsalz sofort in Lösung. Das isomere



wird erhalten, wenn man die Diazoniumlösung in heisse, concentrirte Kalilauge einträgt und diese noch einige Zeit erwärmt. Das hierbei ausgeschiedene Antisalz ist meist etwas röthlich gefärbt und wird am besten gereinigt, indem man es aus kalt gesättigter, wässriger Lösung durch etwas Kalilauge fällt und durch Erwärmen wiederum in Lösung bringt, worauf es beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirt.

0.3114 g Sbst.: 0.0816 g K_2SO_4 .

$C_7H_5Br_3O_2N_2K$. Ber. K 11.47. Gef. K 11.76.

Vom Syndiazotat unterscheidet es sich, abgesehen von seiner grösseren Beständigkeit, noch dadurch, dass es langsam und erst beim Erwärmen stärker kuppelt und beim Ansäuern nicht in Diazoniumsalz zurückverwandelt wird, sondern das Antidiazohydrat als einen weissen, voluminösen Niederschlag liefert. Auch gegenüber Quecksilberchlorid verhalten sich die beiden Isomeren verschieden. Aus der Lösung des Antidiazotates wird ein weisses, relativ beständiges Quecksilbersalz, das natürlich der Antireihe zugehört, gefällt; aus der Lösung des Synsalzes entsteht zuerst ein ebenfalls weisses Quecksilbersalz, das aber unbeständig ist und sehr rasch (unter Bildung von Quecksilberoxyd?) gelb wird.

2.6-Dibromanisol-Antidiazohydrat, $CH_3O \cdot C_6H_4Br_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OH$

Aus der gut gekühlten Lösung des Antikaliumdiazotates wird, wie bereits erwähnt, durch Essigsäure im geringen Ueberschuss das Hydrat gefällt. Es ist rein weiss und kann ohne Aenderung der Farbe mit Eiswasser gewaschen und bei 0° im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet werden, wobei es sich freilich etwas gelblich färbte und in Folge dieser oberflächlichen Zersetzung einen geringen Fehlbetrag an Stickstoff aufwies.

0.2542 g Sbst.: 20.15 ccm N (19° , 758 mm).

$C_7H_6N_2O_2Br_2$. Ber. N 9.03. Gef. N 8.79.

Der Diazostickstoff wurde bestimmt, indem das Hydrat in Salzsäure gelöst, die Luft mit Kohlendioxyd verdrängt und der Stickstoff durch Kupferchlorür abgespalten wurde, wobei schliesslich bis zum Sieden erhitzt wurde.

Das Dibromanisolantidiazohydrat ist in Wasser nur schwer und nur unter Verwandlung in das isomere Nitrosamin löslich. Die Lösung reagirt deshalb neutral. Sie kuppelt mit alkoholischer β -Naphtholösung ziemlich rasch. In verdünnten Alkalien löst sich das Antidiazohydrat sofort zu Antidiazotat; in verdünnten Säuren dagegen löst es sich nur langsam, rascher in concentrirten. Aus Aether, in welchem es sehr leicht löslich ist, wird durch trocknes Ammoniak sofort das Ammoniumsalz gefällt. Mit Acetylchlorid entsteht das Diazoniumchlorid, sowohl in ätherischer Lösung, als auch im festen Zustand. Phosphorpentachlorid wirkt auf das feste Hydrat explosionsartig ein, giebt aber in ätherischer Lösung ebenfalls das Diazoniumchlorid. Letzteres entsteht auch beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung. In Benzol und Chloroform löst sich das Hydrat ebenfalls leicht auf, jedoch unter Dunkelfärbung und Stickstoffentwicklung. Diese Lösungen sind gegen alle Reagentien, die auf das Hydrat an sich und

in ätherischer Lösung einwirken, indifferent, enthalten also bereits das Nitrosamin. Mit β -Naphthol kuppelt es rasch.

2.6-Dibromanisoldinitrosamin, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}$.

Dasselbe lässt sich wegen seiner Unbeständigkeit aus den eben erwähnten Lösungen beim Verdunsten nur im stark zersetzten Zustande als braunes Harz gewinnen. Dagegen erhält man es fast rein folgendermassen:

Leitet man in die wässrige Lösung des Antidiazotates bei 0° Kohlensäure ein, so fällt das Nitrosamin zwar langsam, aber schliesslich vollständig in Form intensiv gelber Flocken aus, die nach dem Auswaschen mit Eiswasser möglichst rasch über Phosphorperoxyd bei 0° , aber nicht im Vacuum getrocknet werden müssen, da es sich unter vermindertem Druck rasch zersetzt. Die Analyse gab auch bereits einen geringen Stickstoffverlust zu erkennen.

0.1825 g Sbst.: 0.2248 g AgBr. — 0.1862 g Sbst.: 13.9 ccm N (18.5° , 755 mm). — 0.1424 g Sbst.: 11 ccm N (19° , 754 mm).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 51.62, N 9.03.

Gef. » 52.46, » 8.60, 8.85.

Das Nitrosamin verhält sich als Pseudosäure, welche keine Hydroxylgruppe mehr besitzt, indifferent gegen alle Hydroxyl-Reagentien und zwar nicht nur in allen Lösungsmitteln (also im Gegensatz zum Antidiazohydrat auch in Aether), sondern auch im festen Zustande. Es reagirt also nicht mit Acetylchlorid, Phosphorperoxychlorid, Phenylisocyanat und trockenem Ammoniak. Mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung entsteht nicht das Diazoniumchlorid, sondern ein Chlorhydrat des Nitrosamins in Form von kleinen, hellgelben Nadelchen. Durch Wasser wird die Salzsäure abgespalten und das Nitrosamin zurück-erhalten. Verdünnte, wässrige Säuren lösen das Nitrosamin überhaupt nicht zu Diazoniumsalz auf, concentrirte nur äusserst schwer und unter theilweiser Zersetzung. Auch verdünnte Alkalien wirken auf das Nitrosamin nicht ein, concentrirte wandeln es in Diazotat um. Mit β -Naphthol tritt langsam Kuppelung ein.

Benzophenon-Antidiazohydrat und -Nitrosamin.

Paramidobenzophenon vom Schmp. 121° wurde in gleicher Weise wie Dibromanisidin in Eisessig mit Amylnitrit bei Gegenwart der nöthigen Menge Salpetersäure diazotirt. Das durch Aether gefällte, schwach gelbliche Benzophenon-Diazoniumnitrat wurde nach dem Abpressen in Wasser gelöst und unter Kühlung in concentrirte Kalilauge (1:1) eingetragen, wodurch sofort das recht beständige Antidiazotat ausfiel. Das Syndiazotat war auch bei tiefer Temperatur nicht erhaltlich. Säuert man die wässrige Lösung des Salzes mit Essigsäure an, so fällt das

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$$
 Antidiazohydrat, $\text{N} \cdot \text{OH}$

als rein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der zuerst mit Eiswasser, hierauf mit etwas Alkohol und Aether gewaschen, auf Thon abgepresst und im Vacuum unter Eiskühlung getrocknet wurde. Der Stickstoffgehalt entsprach fast genau der obigen Formel.

0.1535 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 756.4 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.22.

Das Diazohydrat ist in Alkohol und Aether leicht löslich und giebt in letzterer Lösung, aber auch in festem Zustande, mit Ammoniak direct das Ammoniumsalz; es reagirt sehr energisch mit Phosphorchloriden, Phenylisocyanat, Acetylchlorid und trockenem Salzsäuregas, wird aber von wässrigen Säuren nur langsam zu Diazoniumsalz gelöst, während es natürlich auch von sehr verdünnten Alkalien sofort als Antidiazosalz aufgenommen wird.

In Wasser löst es sich schwer und wird dadurch so rasch in Nitrosamin verwandelt, dass die wässrige Lösung neutral reagirt. Auch Benzol und Chloroform wirken im gleichen Sinne isomerisirend, da in dieser Lösung sämmtliche Hydroxyl-Reactionen versagen. Das darin enthaltene Benzophenonnitrosamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, wird in fester Form am besten durch Einleiten von Kohlensäure in die wässrige, gut gekühlte Lösung des Kaliumsalzes gewonnen. Es ist aber so unbeständig, dass es sich bereits beim Trocknen zu zersetzen beginnt und deshalb nicht analysirt werden konnte. Vom Hydrat unterscheidet es sich schon äusserlich durch die gelbe Farbe, chemisch ebenso deutlich dadurch, dass es gegen Ammoniak und alle Hydroxyl-Reagentien weder in Lösung noch in festem Zustande empfindlich ist. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung fällt ebenso wie beim Dibromanisolnitrosamin ein Chlorhydrat als hellgelber Niederschlag aus, der durch Wasser wieder in Salzsäure und Nitrosamin gespalten wird. Von concentrirten Säuren wird es nur nach längerem Einwirken partiell zu Diazoniumsalz gelöst, während ein anderer Theil zerstört wird. Concentrirte Alkalien wandeln es in das Antidiazotat um. Mit β -Naphtol kuppelt es langsam.

Während bei den Benzophenonderivaten $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ das Diazohydrat beständiger ist als das Nitrosamin, gilt das Umgekehrte von den Tribrombenzolderivaten $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{N}_2\text{OH}$.

2.4.6-Tribrombenzol-Antidiazohydrat und -Nitrosamin.

Das Tribromantidiazotat, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ wird folgender-
 $\text{N} \cdot \text{OK}$
 maassen dargestellt: Man löst 1 Th. Tribrombenzoldiazoniumnitrat in 20 Th. Wasser, und trägt die Lösung in concentrirte Kalilauge (1 : 1)

langsam unter Umrühren ein, worauf sich das Kaliumsalz als weisse, flockige Masse abscheidet, während man bei Anwendung concentrirterer Diazolösung ein braungefärbtes, stark zersetztes Salz erhält. Das leicht lösliche und bei höherer Temperatur zersetzliche Salz kann nur schlecht und unter grossen Verlusten aus Kalilauge in Form röthlicher Nadeln krystallisirt erhalten werden und hielt auch noch beträchtliche Mengen von Kali zurück.

0.2862 g Sbst.: 0.0638 g K_2SO_4 .

$C_6H_2Br_3N_2OK$. Ber. K 9.8. Gef. K 10.7.

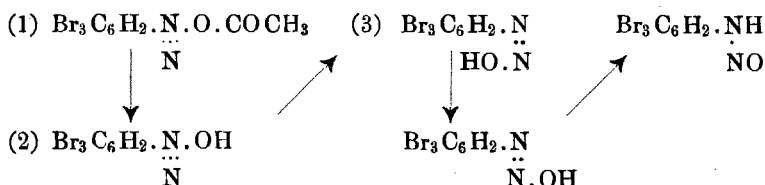
Tribrombenzolantidiazohydrat wird, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes bei 0° mit Essigsäure versetzt, im Moment des Eintropfens als rein weisser Niederschlag gefällt, der aber so unbeständig ist, dass er sich selbst bei tiefer Temperatur sehr rasch in das gelbe Nitrosamin umlagert und deshalb nicht einmal isolirt, geschweige denn analysirt werden kann. Dass die primäre, weisse Fällung wirklich das Antidiazohydrat ist, zeigt sich aber unzweideutig dadurch, dass sie in Säuren sehr leicht löslich ist, während das Nitrosamin von verdünnten Säuren kaum angegriffen wird. Trägt man nämlich die Lösung des Kaliumsalzes tropfenweise in nicht allzu verdünnte Salzsäure ein, so wird das sich anfangs ausscheidende Hydrat fast momentan wieder zu Diazoniumsalz gelöst; trägt man aber umgekehrt die Säure tropfenweise in die Lösung des Kaliumsalzes ein, so findet das sich ausscheidende Hydrat keine überschüssige Säure vor, mit der es Diazoniumsalz bilden könnte, hat deshalb Zeit, sich in das Nitrosamin umzulagern, und geht dann, weil es zu Nitrosamin geworden ist, durch einen Ueberschuss von Säure kaum mehr in Lösung. Ferner ist die primäre weisse Fällung als Diazohydrat durch Ammoniak- und Acetylchlorid-Reaction zu charakterisiren. Damit der Nachweis gelingt, muss man folgendermaassen verfahren: Die auf 0° abgekühlte Lösung des Kaliumsalzes wird im Scheidetrichter mit gleichfalls vorgekühltem Aether überschichtet und das durch die berechnete Menge Essigsäure gefällte Hydrat rasch im Aether durch Schütteln aufgenommen. Diese von der wässrigen Schicht rasch abgetrennte Aetherlösung giebt bei sofortigem Einleiten von Ammoniak das Ammoniumsalz und bei sofortigem Zusatz von Acetylchlorid das Diazoniumsalz.

Schon nach kurzer Zeit treten diese Fällungen jedoch nicht mehr ein; das Antidiazohydrat hat sich alsdann auch in ätherischer Lösung vollkommen isomerisirt zum

2.4.6-Tribromphenylnitrosamin, $C_6H_2Br_3.NH.NO$.

Dieses beständigste und deshalb typischste primäre Nitrosamin ist auch das am leichtesten zugängliche; denn es wird nicht nur aus dem vorher gefällten Antidiazohydrat, sondern, zufolge einer Hrn. Blackler zu verdankenden Beobachtung, sehr einfach und glatt aus

Tribromdiazoniumsalzen durch überschüssiges Natriumacetat in wässriger Lösung erhalten; die anfangs klare Flüssigkeit scheidet beim Stehen langsam, aber schliesslich vollständig die gesammte Diazoverbindung als Nitrosamin aus. Diese Bildungsweise illustriert besonders gut, wie viele Zwischenphasen bei der Umlagerung von Diazoverbindungen bisweilen übersprungen werden. Denn die Lösung enthält zuerst Tribromdiazoniumacetat (1); dieses muss erheblich hydrolysiert sein, da Tribromdiazoniumhydrat (2) relativ schwach, d. i. noch etwas schwächer als Ammoniak ist¹⁾. Der nicht dissocierte Antheil eines Diazoniumhydrats verwandelt sich (wenigstens theilweise) in Syndiazohydrat; da aber die Synverbindungen der Tribromreihe nicht bekannt sind, sondern spontan zu Antiverbindungen isomerisirt werden, so wird statt des Tribromsyndiazohydrats (3) spontan Tribromantidiazohydrat (4) und aus diesem endlich, wie oben gezeigt, sehr rasch Tribromphenylnitrosamin (5) als einzig stabiles Endglied dieser Umwandlungskette entstehen:



Tribromphenylnitrosamin bildet ein orangegelbes, lockeres, amorphes Pulver und ist relativ beständig, namentlich im trocknen Zustande. Es kann im Exsiccator gut aufbewahrt werden, wenn derselbe vor Licht geschützt und nicht evacuirt wird, da es sich im Vacuum ziemlich rasch zersetzt.

0.1760 g Sbst.: 0.2789 g AgBr. — 0.1642 g Sbst.: 0.2616 g AgBr. — 0.2415 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 755 mm).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 7.80, Br 66.96.

Gef. » 7.67, » 67.44, 67.48.

Das Nitrosamin schmilzt bei 85—86° unter Zersetzung und ist in Wasser nur äusserst schwer, aber in allen übrigen üblichen Flüssigkeiten leicht löslich; es kann jedoch aus keiner Lösung anders als ein stark zersetzter, brauner Firniss wiedergewonnen werden. Gegen alle Hydroxylreagentien ist es unter allen Bedingungen völlig indifferent. Mit β -Naphtol kuppelt es langsam. Durch Alkalien wird es in wässrig-alkoholischer Lösung unter Entfärbung glatt, in festem Zustande aber auch nur unter partieller Verharzung in Antidiazotat zurückverwandelt. Am glattesten und sofort in fester Form erhält

¹⁾ Hantzsch und A. Engler, diese Berichte 33, 2155 [1900].

man Letzteres aus dem Nitrosamin durch Zusatz einer ätherischen Lösung von Kaliumäthylat.

Hervorzuheben ist, dass es von wässrigen Säuren, im Gegensatz zum Antidiazohydrat, nur äusserst schwer und auch nach längerem Stehen nur unvollständig gelöst wird. Das zurückgebildete Diazoniumsalz kann man isoliren, wenn man die Lösung des Nitrosamins in der Mineralsäure durch Zusatz von Eisessig beschleunigt und hierauf mit Aether fällt.

Bei Abwesenheit von Wasser entsteht jedoch durch trocknes Salzsäuregas Tribromnitrosaminchlorhydrat, $C_6H_2Br_3.NH.NO.HCl$, das aus einer gesättigten Lösung des Nitrosamins in Aether, Chloroform oder Eisessig bei 0° als lichtgelbes Pulver ausfällt. Es kann mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden; jedoch nicht im Vacuum, da es sich alsdann genau wie das freie Nitrosamin zersetzt. Durch Wasser wird es glatt in seine Componenten gespalten.

0.2490 g Stbst. entsprachen 6.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung.

$C_6H_4N_2Br_3OCl$. Ber. HCl 9.10. Gef. HCl 8.93.

Durch Bromwasserstoff entsteht das Nitrosaminbromhydrat von denselben Eigenschaften.

Methylphenylnitrosamin-Chlorhydrat,



wurde als die den hier beschriebenen Salzen nächststehende Verbindung eines secundären Nitrosamins analog erhalten. Durch alkoholische Salzsäure wird bekanntlich das Methylphenylnitrosamin in *p*-Nitrosomethylanilin umgelagert. Das dabei vorher sich bildende Nitrosaminchlorhydrat kann aber leicht isolirt werden, wenn man zum Nitrosamin ungefähr die gleiche Menge Alkohol hinzufügt und unter Kühlung Salzsäuregas einleitet. Nach 1—2 Stunden krystallisirt das Chlorhydrat in hellgelben Nadeln aus. Es ist sehr beständig, wird beim Erhitzen erst zwischen 120 — 130° langsam zersetzt und löst sich in Wasser mit gelber Farbe, allerdings unter so weitgehender Hydrolyse, dass die gesammte Salzsäure auch hier titrirbar ist.

0.1242 g Stbst. entsprachen 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung.

$C_7H_9N_2OCl$. Ber. Cl 20.34. Gef. Cl 20.37.

Erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen wandert die Nitrosogruppe in den Kern, was man an dem Auftreten der grünen Farbe des *p*-Nitrosomethylanilins erkennt.

Die aus 2.4.6-Tribrommetatoluidin erhaltenen Diazoderivate: das Antikaliumsalz, das Antidiazohydrat und das primäre Nitrosamin erinnern im Allgemeinen an die entsprechenden Diazokörper aus Tribromanilin, sind jedoch noch unbeständiger und wurden daher nicht genauer untersucht.

2.6-Dibrom-*p*-toluol-Antidiazohydrat und -Nitrosamin.

Das Antidiazokaliumsalz, $C_6H_2(CH_3)Br_2.N:N.OH$, entsteht genau so wie das Tribromsalz, ist jedoch beständiger und krystallisirt auch viel leichter. Erwärmt man nämlich die concentrirte Kalilauge, aus der es nach der beim Tribromsalz gegebenen Vorschrift gefällt wurde, auf etwa 70^0 und verdünnt bei dieser Temperatur vorsichtig mit Wasser bis zur Lösung, so scheidet es sich beim Erkalten in langen, weissen Nadeln aus, die nur beim vorherigen zu starken Erhitzen der Lösung einen röthlichen Farbenton annehmen. Das auf Thon abgepresste und über Phosphorpentoxyd getrocknete Salz wurde analysirt.

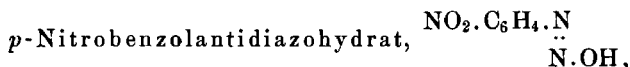
0.2054 g Sbst.: 0.0571 g K_2SO_4 .

$C_7H_5Br_2ON_2K$. Ber. K 11.70. Gef. K 12.47.

Das Dibromtoluolantidiazohydrat, das beim Ansäuern der Kaliumsalzlösung als farblose Masse ausfällt, kann im festen Zustande nicht isolirt werden, da es sich alsbald in das gelbe Nitrosamin umlagert. Doch ist es anscheinend etwas beständiger als das Tribrombenzoldiazohydrat. Nimmt man es in der oben erwähnten Weise rasch in Aether auf, so wird es daraus durch Ammoniak als das Ammoniumsalz und durch Acetylchlorid als das Diazoniumchlorid gefällt.

Auch das Dibromtoluolnitrosamin ist viel unbeständiger, als der Tribromkörper. Ursprünglich gelb, färbt es sich schon beim Filtriren und Trocknen braun und zersetzt sich so rasch, dass es nicht analysirt werden konnte. Jedoch giebt es, frisch gefällt, in ätherischer oder Benzol-Lösung ein durch Wasser zersetzbares Chlorhydrat und erweist sich also dadurch als ein Nitrosamin, ebenso wie durch das Ausbleiben der Reactionen auf die Hydroxylgruppe.

Von den *p*-Nitro- und *p*-Bromdiazobenzolderivaten sind im festen Zustande die Antidiazohydrate, im gelösten Zustande die Nitrosamine die stabileren Formen.



ist das directe Fällungsproduct aus der wässrigen Lösung von »Nitrosaminroth« durch Essigsäure oder Mineralsäuren. Denn es zeigt im festen Zustande alle Reactionen der echten sauren Hydroxylverbindungen. Leitet man über das sorgfältig getrocknete Hydrat Ammoniak, so bildet sich additiv das Ammoniumsalz. Mit Acetylchlorid reagirt es unter Salzsäureentwicklung, mit Phenylisocyanat und Phosphorchlorid unter Verpuffung. Die Hydratform bleibt auch beim Uebergange in die ätherische Lösung erhalten, da Letztere, wenigstens anfangs, sämtliche Hydroxylreactionen giebt. Wohl aber bildet sich beim Uebergange

in die benzolische oder Chloroform-Lösung anscheinend momentan das *p*-Nitrophenylnitrosamin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{N}}\text{H}$
NO.

Denn diese Lösungen geben, wie schon A. Hantzsch und Engler¹⁾ feststellten, mit den erwähnten Reagentien keine Fällung. Dass sich das Diazohydrat durch Benzol oder Chloroform schon beim Lösungsvorgange verändert, zeigt sich auch darin, dass es beim Uebergiessen mit diesen nicht vorgekühlten Flüssigkeiten (nicht aber mit Aether) Stickstoff entwickelt, und dass sich die hellgelbe Substanz im gekühlten Benzol oder Chloroform mit dunkel gelbbrauner Farbe löst. Diese Isomerisation erfolgt langsam auch in ätherischer Lösung, da auch diese allmählich dunkler und schliesslich gegen alle Hydroxylreagentien inactiv wird. Sie erfolgt aber auch anscheinend momentan in wässriger Lösung. Denn dass dieselbe eine Pseudosäure enthält, ist schon von Hantzsch und Engler dadurch nachgewiesen worden, dass das fast neutral reagirende Antidiazotat durch 1 Mol. Säure ein fast neutrales System erzeugt. Dasselbe zeigt sich aber auch evident dadurch, dass die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Aetherextracte nicht mehr wie die ursprünglichen ätherischen Lösungen »activ« sind. Endlich lässt sich auch das feste Nitrosamin durch Einleiten von Kohlensäure in eine »Nitrosaminroth«-Lösung bei 0° in Form von gelben Flocken erhalten. Die bei 0° abfiltrirte Substanz ist freilich wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysirbar; sie ist jedoch in der bei 0° bereiteten ätherischen Lösung inactiv gegen Ammoniak und alle Hydroxylreagentien, reagirt in wässriger Lösung neutral, giebt mit Alkalien wieder die neutralen Nitrodiazotate, zeigt also »abnorme Neutralisationsphänomene«; kurz, sie verhält sich als Pseudosäure. Mit dem festen *p*-Nitronitrosamin konnten die betreffenden Reactionen nur deshalb nicht ausgeführt werden, weil es sich schon beim Trocknen völlig zersetzt.

Orthonitro-Diazoderivate.

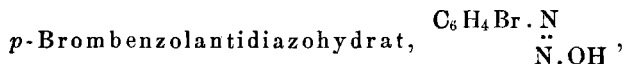
Das Kalium-Antidiazotat, das in schönen, goldgelben Blättchen durch Kalilauge ausgefällt wird, erinnert sehr an das isomere Parasalz. Jedoch zersetzt sich das durch Essigsäure gefällte Orthonitrodiazohydrat fast augenblicklich nach seiner Ausscheidung. Ebenso wenig konnte durch Kohlensäurefällung das Nitrosamin erhalten werden.

Parabrom-Diazoderivate.

Was für die *p*-Nitroderivate festgestellt wurde, gilt auch für die *p*-Bromderivate, nur mit dem Unterschiede, dass die Letzteren weit

¹⁾ Diese Berichte 33, 2147 [1900].

zersetzlicher sind. Das aus der Kaliumsalzlösung bei 0° primär gefällte, weisse Product ist also das echte



denn es reagirt im festen Zustande geradezu explosionsartig mit Ammoniak, Phosphorchlorid, Acetylchlorid und Phenylisocyanat, und zeigt dieselben Reactionen auch in der bei 0° bereiteten Aetherlösung.

Das *p*-Bromphenylnitrosamin ist, wie Hantzsch und Engler zeigten, in der wässrigen und benzolischen Lösung des Hydrats enthalten; es kann auch durch Kohleensäure aus dem Kaliumsalz unter starker Kühlung in Gestalt gelber Flocken erhalten werden, zersetzt sich jedoch schon vor vollendeter Fällung in der Flüssigkeit.

Diphenyl-Diazoderivate.

p-Amidodiphenyl gab durch Diazotirung in Eisessig mittels Amylnitrit bei Gegenwart der nöthigen Menge Salpetersäure und nachheriges Füllen mit Aether ein weisses, ziemlich beständiges Diazoniumnitrat, das beim Eintragen in mit Eis gekühlte Kalilauge ein farbloses, sehr unbeständiges Diazotat lieferte, welches stark kuppelte und sich sowohl in festem Zustande, als auch in wässriger Lösung sehr rasch zersetzte, also alle Eigenschaften eines Synsalzes zeigte. Da dasselbe Salz auch durch Fällung mit heisser Kalilauge entstand, scheinen die Syndiazotate der Diphenylreihe ähnlich denen der Anisol- und Pseudocumol-Reihe, sehr schwer isomerisirbar zu sein. Unter diesen Umständen wurde auf die weitere Untersuchung verzichtet.

A n h a n g.

A. Hantzsch: Bemerkung zur Desmotropie des Trimethyläthylen-Nitrosits.

Das Ergebniss der im Titel angeführten, soeben erschienenen, vorzüglichen Experimentaluntersuchung von Julius Schmidt ¹⁾, wonach aus Trimethyläthylen und Stickstofftrioxyd primär ein blaues Additionsproduct und secundär aus diesem ein isomeres, farbloses Oxim entsteht, wird wohl wegen der Eigenartigkeit dieser Isomerie allgemeines Interesse erregt haben. Dennoch können schwerwiegende Bedenken gegen die Deutung dieser Isomerieerscheinung und namentlich gegen die dem primären Additionsproduct zuertheilte Strukturformel nicht unterdrückt werden, zumal der Autor von diesem Standpunkte aus einige bisher überall bestätigte Erfahrungssätze als unrichtig hinstellt.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2323 [1902].

*J. Schmidt glaubt, die fragliche Isomerie durch die Formeln (1) für das primäre und (2) für das secundäre Product darstellen zu sollen:



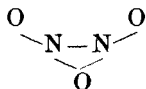
und schliesst daraus erstens, dass durch die Existenz der Verbindung (1) der V. Meyer'sche, von O. Piloty neuerdings stets bestätigte Satz, wonach »überall da, wo man die Gruppe CH.NO erwarten sollte, die Gruppe C:NOH entstehe, hinfällig geworden sei«, dass also nicht nur tertiäre, sondern auch secundäre Nitrosokörper existenzfähig seien; er schliesst zweitens, da beide Isomeren relativ stabil sind, und sich die Umlagerung von (1) in (2) nur schwer vollzieht, dass sich die Gruppe CH.NO nur schwer isomerisire, dass also hier zwei wohlgesonderte, sehr beständige Structurisomere vorliegen und dass »dieser Befund nicht im Einklang steht mit der Annahme von Hantzsch, dass mit dem Zurücktreten des Kohlenstoffs in dem isomeriebildenden Atomcomplex auch die Structurisomerie selbst zurücktritt, d. i. noch labiler wird«.

Das vorliegende Beispiel wäre wohl das einzige, das gegen diese, sonst überall bestätigten Sätze angeführt werden kann; der letztere Satz wird zudem durch die in der vorstehenden Arbeit von Hantzsch und W. Pohl nachgewiesene Existenz von Structurisomerie zwischen Diazohydraten Ar.N:N.OH und primären Nitrosaminen Ar.NH.NO gerade dadurch bestätigt, dass der anorganische Atomcomplex .N:N.OH sich äusserst leicht in .NH.NO umlagert.

Es lässt sich aber auch aus den eigenen Beobachtungen des Autors nachweisen, dass vielmehr umgekehrt der obige Isomeriefall schwerlich durch die obigen Formeln richtig dargestellt wird, da das secundär entstandene Oxim zwar wohl sicher der Formel (2), das primäre Additionsproduct aber wohl schwerlich der Formel (1) entspricht. Denn, wie auf S. 2329 ausgeführt ist, »lassen sich aus dieser Verbindung ausser Ammoniak keine basischen Producte erhalten; es werden also die Gruppen NO₂ und NO glatt abgespalten«. Hieraus wird zwar ganz richtig geschlossen, »dass Erstere nicht als Nitrogruppe in der Verbindung enthalten ist«; allein um so weniger darf man dann auch schliessen, dass die letztere Gruppe als Nitrosogruppe .CH.NO in der Verbindung enthalten ist, was durch Annahme obiger Structurformel (1) stillschweigend gethan wird. Dieselbe trägt eben nicht, wie S. 2325 gesagt wird, »unter allen überhaupt möglichen Formeln den experimentellen Thatsachen am besten Rechnung«; besser



würde denselben z. B. die Formel



ent-

sprechen.

Danach sind jedenfalls die oben citirten Sätze von V. Meyer, Piloty und mir nicht »hinfällig« — so lange derartige Formeln nicht widerlegt sind.

Dass die eben angeführte Structurformel dem blauen Additionsproduct von Trimethyläthylen und Stickstofftrioxyd wirklich zukommt, soll damit nicht gesagt sein; es ist sogar »voraussetzungsloser«, ihm vorläufig überhaupt gar keine Structurformel in dem üblichen Sinne beizulegen, sondern dasselbe als eine rein additionelle Verbindung zwischen dem Aethylenkörper und dem Stickstofftrioxyd nach Art der Hydrate anzusehen, in denen Wasser bezw. Stickstofftrioxyd zwar natürlich auch durch chemische Kräfte, aber nicht durch Valenzeinheiten im Sinne der Structurchemie fixirt, sondern nach A. Werner coordinirt werden. Danach dürfte der Uebergang des blauen Additionsproductes in das farblose, echte Oxim in erster Linie einen Uebergang einer additiven Verbindung in eine echte »Valenz-Verbindung« bedeuten. Die schöne Entdeckung von J. Schmidt kann aber durch eine derartige Deutung an Interesse nicht verlieren, sondern nur gewinnen, da man ihr alsdann die Auffindung einer neuen Isomerie zwischen einer sogenannten molekularen Verbindung (im Sinne der alten Ausdrucksweise) und einer einheitlichen Structurverbindung zu verdanken hat.

503. Wilhelm Koenigs und Hans Schönewald:

Ueber die Anlagerung von schwefliger Säure an Conchinin.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der k. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 6. August 1902.)

Am Schluss einer Mittheilung von W. Koenigs und Max Höppner¹⁾ sind ganz kurz einige Beobachtungen erwähnt über die Bildung von Sulfosäuren durch Anlagerung von schwefliger Säure an das Chinin, das Cinchonin, das Cinchen und das Merochinen. Besonderes Interesse schien uns eine krystallisirte Sulfosäure zu bieten, welche sich in sehr geringer Menge beim dreiwöchentlichen Stehen einer Lösung von Chinin in bei 0° gesättigter schwefliger Säure ausgeschieden hatte. Bei 20-stündigem Erhitzen einer solchen Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° hatte sich dagegen keine Spur dieser Krystalle gebildet.

Bei Wiederaufnahme dieser Versuche erhielten wir ebenfalls nur sehr schlechte Ausbeuten an diesem Chininderivat (in der Wärme

¹⁾ Diese Berichte 31, 2364 [1898]. Etwas ausführlicher in der Dissert. von Hrn. Dr. Höppner, München (1898, S. 62—66.)