

428. H. Euler: Ueber die Verseifungsproducte der Diazoester.

(Eingegangen am 10. Juli 1903.)

Beim Studium der Diazoester und ihrer Verseifungsproducte sind die HH. Bamberger und Hantzsch zu verschiedenen Resultaten gekommen. Die Diazoester werden von Bamberger¹⁾ wegen ihrer raschen Kuppelung und ihrer Verseifung zu normalem Diazotat für »normale« Ester angesehen, während Hantzsch²⁾ dieselben für Antidiazoverbindungen hält, da nach seinen Versuchen die Diazoester nicht zu Syn- sondern zu Anti-Diazotaten verseift werden.

Während in der Hauptfrage der Diazochemie: »Raum- oder Struktur-Isomerie?« eine Entscheidung durch das Experiment schwer zu erbringen ist, handelt es sich in demjenigen Punkt der Controverse, welcher das Verhalten der Verseifungsproducte der Diazoester gegenüber α - und β -Naphthol betrifft, um eine experimentell direct feststellbare Thatsache.

Da auch bei wiederholten Nachprüfungen von Seiten der beiden Herren eine Einigung nicht erzielt wurde, habe ich auf Wunsch von Hrn. Prof. Bamberger die Verseifungsproducte des Diazobenzolesters und des *p*-Bromdiazobenzolesters nochmals, und zwar unter möglichst scharf definirten Bedingungen untersucht. Hr. Prof. Hantzsch hatte die Freundlichkeit, mir Mittheilungen über seine Versuchsbedingungen und Erfahrungen zukommen zu lassen.

In der Frage: Werden Diazoester durch Alkalien zu »normalem« oder zu Anti-Diazotat verseift? liegen zwei Constitutionsannahmen; sie kann hypothesenfreier so präcisirt werden: Wie verhalten sich die Verseifungsproducte (unter den angegebenen Umständen) bei der Kuppelung. Es hat ja für die beiden isomeren Diazotate, welche (abgesehen von den Diazoniumsalzen) in jeder Reihe möglich sind, die Farbstoffbildung stets als charakteristisches Merkmal gegolten und »ist zu der diagnostisch einfachsten und wichtigsten Methode der Configurationsbestimmung der Diazokörper geworden. Sie versagt nie im Fall der Existenz beider Isomeren³⁾; ...«

¹⁾ Diese Berichte 28, 225 [1895]. Aus theoretischen Gründen hielt es Bamberger später (diese Berichte 28, 829 [1895]) für wahrscheinlicher, dass sie der Isoreihe angehören, trotz ihrer Kuppelungsfähigkeit und ihrer Verseifbarkeit zu normalen Diazotaten.

²⁾ Ann. d. Chem. 325, 232 [1902].

³⁾ Hantzsch, Die Diazoverbindungen, Samml. chem.-techn. Vorträge, Stuttgart 1902, S. 36.

Allerdings ist, wie bekannt, der Unterschied in der Kuppelungsgeschwindigkeit nur ein gradueller, aber doch bei den meisten Körpern, und so auch bei den hier untersuchten Verseifungsproducten, so ausserordentlich gross, dass die Methode in diesem Falle nicht nur überaus einfach, sondern auch sehr scharf ist.

I.

Wenn nun die Beweiskraft der Kuppelungsreaction überhaupt stets allgemein zugegeben wurde, so gilt dies nicht hinsichtlich der Anwendbarkeit specieller Phenole.

Es ist behauptet worden, dass α -Naphtol (auch in stark alkalischer Lösung) mit p -Bromisodiazotat so schnell kuppele, dass α -Naphtol zur Unterscheidung der Syn- und Anti-Form nicht anwendbar sei.

Ich habe deshalb zunächst vergleichende Versuche über die Kuppelungsfähigkeit der beiden Naphtole mit Kalium- p -Bromisodiazotat angestellt. (Die Darstellung dieses Salzes ist unten ausführlich angegeben.)

1 g Kalium- p -Bromisodiazotat wurde in 20 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde in 4 Reagensröhren vertheilt, sodass sich in jeder 5 ccm einer 5-procentigen, ca. $\frac{1}{3}$ -normalen Lösung von Diazotat befanden. In zweien der Röhren wurde das Isodiazotat in normales Diazotat übergeführt, worauf wieder alkalisirt wurde. Die beiden anderen Röhren wurden, um die Concentration des Diazotates in allen 4 Proben gleich zu haben, mit entsprechenden Mengen Wasser, bezw. Alkali versetzt, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 1.

	A	B	C	D
	5 ccm 0.2 n.-Iso-diazotat	5 ccm 0.2 n.-Iso-diazotat	5 ccm 0.2 n.-Iso-diazotat	5 ccm 0.2 n.-Iso-diazotat
Zusätze	1 5 ccm 0.5 n.-HCl	5 ccm 0.5 n.-HCl	5 ccm Wasser	5 ccm Wasser
	2 5 ccm 1.5 n.-NaOH	5 ccm 1.5 n.-NaOH	5 ccm 1 n.-NaOH	5 ccm 1 n.-NaOH
	3 { 5 ccm 0.2 n.- α -Naphtol 1 n. NaOH	{ 5 ccm 0.2 n.- β -Naphtol 1 n.-NaOH	{ 5 ccm 0.2 n.- α -Naphtol 1 n.-NaOH	{ 5 ccm 0.2 n.- β -Naphtol 1 n.-NaOH

Die Lösungen waren also bei Beginn der Reaction in Isodiazotat 0.05 normal; Naphtol 0.05 normal; Natronlauge 0.5 normal.

In A trat nach Zusatz 3 momentan intensive Rothfärbung ein. Damit die Resultate frei von jeder subjectiven Auffassung angegeben werden konnten, wurde die Intensität der Färbung in einem Präcisionscolorimeter nach Gallenkamp gemessen. Dieselbe war nach 30 Secunden

(Versuchstemperatur 18°) gleich einer 1.4-procentigen, wässrigen Eosinlösung.

Die damit zu vergleichende, gleich concentrirte Lösung C von Isodiazotat zeigte auch nach 2 Stunden keine Spur des dem zu erwartenden Farbstoff eigenthümlichen Farbtones. Es tritt anfangs gar keine Färbung auf; die nach 2 Stunden eingetretene Gelbfärbung (welche offenbar nicht von dem Azofarbstoff herrührt) wurde, da gerade kein geeigneter Farbstoff zur Verfügung stand, mit einer Eisenchloridlösung¹⁾ verglichen und mit einer 0.05 normalen Eisenchloridlösung gleich gefärbt befunden. Nach weiteren 12 Stunden war Rothfärbung eingetreten.

In B trat nach Zusatz 3 im Verlauf von 5—10 Secunden Fällung ein, während in der entsprechenden Röhre D nach 12 Stunden sich noch keine Fällung zeigte.

Es ergibt sich also das Resultat, dass unter den angegebenen Bedingungen α -Naphtol ebenso gut wie β -Naphtol zur Unterscheidung von normalem und Iso-Diazotat geeignet ist²⁾.

Auch bei Anwendung der halben und der doppelten Concentration der Natronlauge kam ich zu entsprechenden Ergebnissen, auf deren Wiedergabe ich um so mehr verzichten kann, als wir ja durch die schöne Arbeit von H. Goldschmidt³⁾ über die Bildung von Oxyazokörpern³⁾ über den Einfluss der verschiedenen Concentrationsänderungen unterrichtet sind.

II.

Versuche mit Diazobenzolmethylester.

Die Darstellung desselben geschah nach folgender Vorschrift von Bamberger:

20 g Anilin wurden mit 2.5 Mol.-Gew. Salzsäure übergossen, mit 1 Mol.-Gew. NaNO_2 — gelöst in 50 g Wasser — diazotirt, die Lösung auf 200 g Gesamtgewicht verdünnt und in dünnem Strahl unter fleissigem Rühren in 300 g 75-procentiger Kalilauge eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 20° stieg. Das Chlorkalium wurde abgesaugt und das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Drahtnetz schnell bis auf 115—120° unter Rühren erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrt dann bald zu einem Krystallbrei fleischfarbiger Blättchen; es wird dann noch 5 Minuten erhitzt, bis der Brei ganz bröcklig ist. Zu der auf 100° abgekühlten Masse giebt man 250—300 g heisses Wasser, entfernt das auf der klaren Lösung schwimmende Harz mechanisch und kühlt

¹⁾ Die natürlich zu genauen Messungen nicht geeignet ist.

²⁾ Beobachtete Unterschiede in der Kuppelung der beiden Naphtole sind wohl durch das Massenwirkungsgesetz zu erklären, da der β -Naphtolfarbstoff ausfällt, der α -Naphtolfarbstoff nicht.

³⁾ Diese Berichte 30, 679 [1897].

ab; das reichlich ausgeschiedene Kaliumsalz wird abgesaugt, auf Thon getrocknet, in schwach warmem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Aus der Lösung der weissen, perlmutterglänzenden Blättchen wird mit Silbernitrat direct reines Silbersalz gefällt.

Mit dem so dargestellten Silberisodiazotat wurden folgende Versuche angestellt:

1 g Salz wurde mit 1 g Jodmethyl und 20 ccm Aether 20 Stunden bei 0° im Dunkeln digerirt. Wie zu allen folgenden Versuchen wurde über Natrium scharf getrockneter Aether angewandt, und durch sorgfältigen Verschluss der Versuchskölbchen mit Chlorcalciumröhren wurden Spuren von Wasser so vollkommen wie möglich ausgeschlossen. Die Farbe des entstandenen Jodsilbers war nach dieser Zeit rein gelb. Von diesem wurde die ätherische Lösung rasch abgegossen und hierauf der Aether im Vacuum-exsiccator verdunstet. Es hinterblieb ein gelbbraunes Oel mit dem von Bamberger angegebenen, sehr penetranten Geruch.

Es wurden an 3 in dieser Weise dargestellten Aetherpräparaten Verseifungsversuche angestellt, und zwar durch Zusatz von je 25 ccm 1. $\frac{1}{4}$ normaler (1-procentiger) Natronlauge, 2. 1.25 normaler (5-procentiger) Natronlauge, 3. 7.5 normaler (30-procentiger) Natronlauge.

Die Verseifungsflüssigkeiten wurden jedesmal filtrirt und nachher ausgeäthert, bis der Verdunstungsrückstand des Aethers sich nicht mehr mit α -Naphtholat röthete.

Die Verseifungsflüssigkeit wurde nun in 4 gleiche Theile getheilt und, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, behandelt:

Tabelle 2.

		A	B	C	D
		5 ccm ca. 0.2 normales Diazotat			
Zusätze	1	5 ccm 0.5 n.-HCl		5 ccm Wasser	
	2	5 ccm 1.5 n.-NaOH		5 ccm 1 n.-NaOH	
	3	5 ccm { 0.2 n.- α -Naphthol { 1 n.-NaOH	5 ccm { 0.2 n.- β -Naphthol { 1 n.-NaOH	5 ccm { 0.2 n.- α -Naphthol { 1 n.-NaOH	5 ccm { 0.2 n.- β -Naphthol { 1 n.-NaOH

Gleichzeitig wurden zwei 0.2 n-Lösungen von Kaliumisodiazotat in gleicher Weise verdünnt und mit α - und β -Naphthol behandelt.

Resultat: Während Kaliumisodiazotat stundenlang keine Spuren von Färbung oder Fällung zeigt, tritt bei den Verseifungsproducten des Diazobenzolmethylesters die Kuppelung mit α - und β -Naphthol¹⁾ sehr rasch ein, und

¹⁾ Der ausfallende Farbstoff wurde gereinigt und durch den Schmelzpunkt identificirt.

zwar bei Anwendung von 0.2 und 1.2 *n*-Natronlauge so gut wie augenblicklich, bei Anwendung von 30-procentiger Natronlauge als Verseifungslösung nach etwa 2 Minuten. Die Verseifungsproducte verhalten sich zufolge der Vergleiche von A mit C und B mit D wie unzweifelhafte Syn- (normale) Diazokörper.

III.

Versuche mit *p*-Bromdiazobenzolmethylester.

Die Darstellung des Kalium-*p*-Bromisodiazotates geschah nach der Vorschrift von Bamberger, und zwar im Wesentlichen nach der früher¹⁾ von ihm mitgetheilten, nur mit etwas weniger Kalilauge.

Die klare Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Silbernitrat gefällt, der voluminöse Niederschlag des Silbersalzes abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus 10-procentigem, kochendem Ammoniak umkrystallisirt, wobei nur derjenige Antheil zum Versuch verwendet wurde, welcher sich zuerst im Ammoniak löste. Beim Abkühlen krystallisirt das Silbersalz in glänzenden Nadeln aus.

Die Darstellung des Esters aus dem trocknen Silbersalz geschah durch 20-stündiges Digeriren desselben, theils mit einer äquivalenten Menge Jodmethyl, theils mit einem Ueberschuss an Letzterem und stets unter Zusatz von Aether im Dunkeln bei 0°.

Der entstandene *p*-Bromester wurde ganz, wie oben beim Diazobenzolester angegeben, behandelt; auch hier geschah die Verseifung sowohl mit 0.2 als mit 1.2 *n*- und mit 7.5 *n*-Natronlauge.

Die Versuche wurden theils mit einem nach obiger Vorschrift von mir dargestellten Präparat, theils mit einem mir von Hrn. Prof. Bamberger übermittelten Silber-*p*-Bromisodiazotat ausgeführt und zwar jedesmal mit 0.3—0.5 g Silberzalz.

Da alle Versuche ein eindeutiges Resultat lieferten, beschränke ich mich auf die Wiedergabe des folgenden, mit meinem Silbersalz angestellten.

Angewandt: 0.5 g Silbersalz und 0.125 ccm Jodmethyl in 18 ccm Aether. Von der ätherischen Esterlösung wurden 5 ccm zu einem Verseifungsversuch benutzt, und zwar geschah die Verseifung durch Zusatz von 20 ccm 1-procentiger Natronlauge bei 0° während 5 Minuten. Nach vollständiger Ausätherung wurden die 20 ccm wieder in 4 Theile getheilt und wie in Tab. 2 angegeben behandelt.

Auch in diesem Falle, bei welchem die Concentration der Verseifungsproducte besonders klein (ca. 0.005 normal) gewählt wurde, war der Ausschlag der Kuppelung nicht zweifelhaft. Infolge einer colorimetrischen Messung an der mit α -Naphtol gekuppelten Lösung

¹⁾ Diese Berichte 28, 830 [1895] und 30, 216 Note [1897].

zeigte diese nach Verlauf von 4 Minuten die gleiche Intensität wie eine 0.2-procentige, wässrige Eosinlösung. (Ein Controllversuch mit Iso-diazat ergab keine Spur Rothfärbung.)

Mit β -Naphтол trat im Verlauf einer Minute Fällung ein.

Es ergibt sich also das Resultat: Die Verseifungsproducte des *p*-Bromdiazobenzolesters verhalten sich bei der Kuppelung analog wie diejenigen des Diazobenzolesters. Unter den verschiedenen angegebenen Bedingungen verhalten sich die Verseifungsproducte auch dieses Esters bei der Kuppelung wie normale Diazotate.

Meine Ergebnisse stehen somit in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hrn. Bamberger¹⁾.

Leider ist es mir nicht gelungen, die Bedingungen ausfindig zu machen, welche — den citirten²⁾ Stellen und Privatmittheilungen zufolge — Hrn. Hantzsch bei seinen Kuppelungsversuchen wiederholt zu dem Ergebniss geführt haben, dass sowohl aus Diazobenzolester trotz der von Hantzsch betonten Zersetzlichkeit, als auch aus *p*-Bromdiazobenzolester nur Antidiazotat entsteht.

Da anders gewählte Concentrationsbedingungen die nächstliegende Ursache zu sein scheinen, so ist zu hoffen, dass die obigen genauen Angaben derselben auch zur Aufklärung der Discrepanz beitragen.

Stockholms Högskola, Juli 1903.

429. Julius Schmidt und Max Strobel: Ueber 9-Nitrophenanthren und dessen Reductionsproducte. (Studien in der Phenanthrenreihe. VI. Mittheilung)³⁾.

(Eingegangen am 10. Juli 1903.)

Das 9-Nitrophenanthren hat J. Schmidt vor einiger Zeit durch Einwirkung von Natriummethylat auf Mononitrobisdihydrophenanthrenoxyd erhalten⁴⁾ und dann gemeinschaftlich mit M. Strobel⁵⁾ in 9-Amidophenanthren übergeführt. Da die Gewinnung des 9-Nitrophenanthrens auf dem angedeuteten Wege mit umständlichen Ope-

¹⁾ Diese Berichte 28, 225 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. 325, 232, 245 [1902]. Die Diazoverbindungen. Sammlung chem.-techn. Vortr., 55.

³⁾ Die 5 vorhergehenden Mittheilungen finden sich diese Berichte 33, 3251 [1900]; 34, 1461, 3531 [1901]; 35, 3117, 3129 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 33, 3257 [1900]. ⁵⁾ Ebenda 34, 1461 [1901].