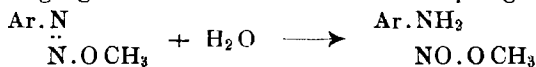


## 533. A. Hantzsch: Ueber die Zersetzung der Diazoester.

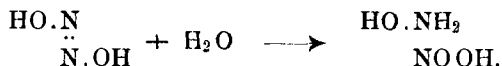
(Eingegangen am 13. August 1903.)

Wie durch H. Euler vor kurzem<sup>1)</sup> veröffentlicht worden ist, besteht eine Divergenz zwischen Bamberger und mir hinsichtlich der Verseifung der Diazoester. Dieselben sollen sich nach Bamberger's Versuchen zu Normaldiazotaten, nach den späteren Versuchen von Wechsler und mir zu Antidiazotaten verseifen. Da eine Uebereinstimmung auch bei häufig wiederholter Nachprüfung von beiden Seiten nicht erzielt und die Ursache der verschiedenen Resultate bisher nicht aufgefunden wurde, hat Euler diese Versuche auf Veranlassung Bamberger's wiederholt und behauptet in Bestätigung der Resultate Bamberger's mit Bestimmtheit: »Unter den verschiedenen angegebenen Bedingungen verhalten sich die Verseifungsproducte des gewöhnlichen und des *p*-Bromdiazobenzolesters bei der Kuppelung wie normale Diazotate.«

Hierdurch zur nochmaligen, genaueren Untersuchung dieses Vorganges veranlasst, habe ich, im Gegensatz zu Euler, die Unrichtigkeit von Bamberger's Behauptung feststellen und die Ursache der Discrepanz nachweisen können. Die Diazoester, welche glatt nur aus *anti*-(nicht *syn*-) Diazotaten durch Alkylierung entstehen und deshalb *anti*-Diazoester sind, verseifen sich auch gemäss meiner ursprünglichen Angabe wieder zu *anti*-Diazotaten und nicht nach Bamberger und Euler zu normalen d. h. *syn*-Diazotaten. Die Verseifung der Diazoester Ar.N:N. OR erfolgt aber im Gegensatz zu der aus Beobachtungen an unreinem Material hergeleiteten, gegentheiligen Angabe Bamberger's<sup>2)</sup> sehr langsam, ganz ähnlich, wie die der verwandten Untersalpetrigsäureester RO.N:N. OR. Andererseits zersetzen sich aber die Diazoester nicht nur, was längst bekannt, sehr leicht in undefinirbare Schmierien, sondern sie spalten sich auch, was bisher noch nicht bekannt war, aber für das Verständniss ihres Verhaltens sehr wichtig ist, unter gewissen Bedingungen leicht in Anilinbase und Salpetrigsäureester<sup>3)</sup>:



und erscheinen auch hierin wieder analog der untersalpetrigen Säure, die nur durch einen analogen Zerfall in salpetrige Säure übergehen kann:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2503 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 234 [1895].

<sup>3)</sup> Wobei die Möglichkeit der Bildung von Zwischenproducten natürlich nicht ausgeschlossen ist.

Aus diesen Spaltstücken der Diazoester kann nun secundär unter günstigen Bedingungen (z. B. durch Zusatz von Alkali und  $\beta$ -Naphtol) eine direct kuppelnde Diazolösung entstehen, wie denn bekanntlich ein Gemisch von Anilinbase und Alkylnitrit bei Anwesenheit von Alkali und Naphtol thatsächlich Farbstoffe erzeugt. Somit können also indirect aus den Zersetzungsproducten der Diazoester normale Diazolösungen hervorgehen. Diesen secundären Vorgang, der natürlich unter Umständen stark in den Vordergrund treten kann, haben Bamberger und Euler, weil er sich leichter zu erkennen giebt, ausschliesslich beobachtet und irrthümlich als Verseifung angesehen. Dass derselbe aber primär eine Zersetzung ist, kann leicht nachgewiesen werden. Zunächst ist, was auch den Irrthum Bamberger's theilweise erklärt, nochmals hervorzuheben, dass mit Ausnahme der Nitroester  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OCH}_3$  kein anderer Diazoester in reinem, analysirbarem Zustande erhältlich ist, sodass, worauf schon Bamberger hinweist, gewöhnlicher und *p*-Brom-Diazobenzolmethylester sich eigentlich fortwährend im Zustande spontaner Zersetzung befinden. Relativ haltbar sind nur ihre ätherischen Lösungen, und auch diese geben nur bei raschem Verdunsten kleinerer Mengen einen noch wenig zersetzten Diazoester als Rückstand. Bei Verwendung etwas grösserer Mengen und hierdurch bedingtem längeren Zeitaufwand während des Abdunstens sind im Rückstand schon gewisse Mengen von Schmierem und Harzen vorhanden. Letztere treten fast ausschliesslich auf, wenn man eine solche ätherische Lösung über Wasser im Vacuum oder durch Einblasen eines Luftstroms verdunstet, da alsdann der wasserunlösliche Rückstand mit  $\beta$ -Naphtol nicht oder kaum mehr kuppelt. Ausserdem sind in diesen Fällen meist noch die erwähnten, z. Th. wasserlöslichen, secundären Zersetzungsproducte in wechselnder Menge durch directe Kuppelung dieser wässrigen Lösung nachzuweisen. Dass es sich hierbei aber wirklich um Zersetzungsproducte und nicht um Verseifungsproducte handelt, und dass dieselben bereits in der ursprünglichen, ätherischen Diazoester-Lösung vorhanden sein können, geht aus folgenden Versuchen hervor, welche wegen der relativ grösseren Beständigkeit des *p*-Bromesters nur mit diesem und nicht mit dem noch viel leichter zersetzlichen, gewöhnlichen Diazoester ausgeführt wurden.

Schüttelt man nämlich die aus *p*-Bromantidiazosilber und Jodmethyl nach Vorschrift erhaltenen ätherischen Diazoester-Lösungen mit Eiswasser aus, so kuppelt die wässrige Schicht fast jedesmal mehr oder weniger stark direct mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol. Diese Reaction verschwindet bei öfterer Wiederholung des Ausschüttelns mit Wasser bis auf Spuren, tritt aber bei gleicher Behandlung mit verdünntem Natron meist wieder verstärkt auf, um nach mehrmals wiederholtem

Ausschütteln mit Alkali ebenfalls wieder zu verschwinden. Durch diese Ausschüttelungen werden jedoch nur Zersetzungsproducte der Diazoester entfernt, die Ester selbst aber nicht merklich angegriffen, bezw. verseift, denn in der ätherischen Schicht ist der nunmehr viel reinere Diazoester in grosser Menge unverändert gelöst und zeigt nach wie vor die wesentlichen, von Bamberger angegebenen Reactionen, besonders deutlich natürlich nach raschem Abdunsten kleiner Mengen auf dem Uhrglase. Indessen lässt sich der nach obiger Vorschrift von den leicht kuppelnden Verunreinigungen befreite Diazoester, im Gegensatz zu Bamberger's Angaben, mit Alkalien nur sehr langsam und mit Wasser garnicht verseifen. Verdampft man nun grössere Mengen dieser gereinigten Diazoesterlösung und nimmt den Rückstand wieder mit Aether auf, so treten die vorher entfernten, kuppelnden Producte beim Ausschütteln in der wässrigen, bezw. alkalischen Schicht von neuem wieder auf, und zwar um so reichlicher, je länger die Zeitdauer und je weniger tief die Temperatur während des Eindunstens gewesen war. In der ätherischen Schicht dagegen bleibt wiederum unzersetzter Diazoester zurück, der in dieser verdünnten, ätherischen Lösung gegen Wasser und Alkali kaum empfindlich ist<sup>1)</sup>. Aehnliche Erscheinungen liessen sich sogar bei dem relativ beständigen *p*-Nitrodiazobenzolester beobachten; sie traten ferner beim *p*-Bromester meist auch dann auf, wenn zu dessen Bereitung nach Bamberger und Euler das aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirte Silbersalz verwendet worden war. Schon hierdurch wird es fast völlig sicher, dass in diesen wässrigen, bezw. alkalischen Ausschüttelungen nicht Verseifungs- sondern Zersetzungs-Producte enthalten sind. Die nähere Untersuchung über die Natur dieser Producte hat dies vollkommen bestätigt.

Die wässrigen Ausschüttelungen gaben, so lange sie noch direct kuppelten, stets auch sehr deutliche Nitritreactionen, enthielten also sicher relativ nicht unerhebliche Mengen von Diazoniumnitrit, dessen Bildung durch den oben angeführten Spaltungsvorgang der Diazoester in Anilinbase und Salpetrigsäureester zwar auf verschiedene Weise erfolgen könnte, jedenfalls aber leicht erklärlich ist. Auch in den alkalischen Ausschüttelungen lässt sich Nitrit nachweisen. Dass durch Ausschütteln mit Alkali aus diesen Zersetzungsproducten noch mehr kuppelnde, wasserlösliche Substanz entstehen kann, wird ebenfalls verständlich; denn die noch im Aether gelösten Spaltstücke: Anilinbase und Salpetrigsäureester, geben bekanntlich unter dem Ein-

<sup>1)</sup> Augenblicklich werden aber die Diazoester auch aus ätherischer Lösung durch Salzsäuregas als Diazoniumchloride gefällt — eine Reaction, die sich zur Gehaltsbestimmung solcher Lösungen sehr gut verwenden lässt.

flüsse von Alkali wieder Normaldiazotat, also ein direct kuppelndes Product.

Ferner lassen sich auch die Zersetzungsproducte des *p*-Bromdiazobenzolesters: Bromanilin und Methylnitrit, gesondert abtrennen und nachweisen. Beim blossen Destilliren einer nach Vorschrift erhaltenen Diazoesterlösung mit Wasserdampf ging *p*-Bromanilin über, das durch Ueberführung in Tribromanilin identificirt wurde. Andererseits gab auch eine rein wässrig-alkoholische, also alkalifreie Lösung von Diazoester beim Durchsaugen von Luft im übergerissenen Dampf Nitritreaction und im Rückstand nach einiger Zeit erhebliche Mengen von Bromanilin; nach längerer Zeit war gar keine kuppelnde Substanz, also auch gar kein Diazoester, mehr vorhanden.

Endlich liess sich sogar Methylnitrit als directes Spaltungsproduct nachweisen: Eine mit wässrig-alkoholischem Kali kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestandene Lösung von Diazoester gab beim Erwärmen ein nicht kuppelndes Destillat mit starker Nitritreaction, welche, da die rückständige Lösung deutlich alkalisch reagirte, nicht von freier, salpetriger Säure, sondern nur von ihrem Ester herrühren konnte<sup>1)</sup>.

Aus alledem geht also hervor: Die Diazoester werden bei gewöhnlicher Temperatur leicht gespalten, und zwar primär in Anilinbase und Salpetrigsäureester; aus beiden Spaltkörpern können secundär wieder direct kuppelnde Diazolösungen (Diazoniumnitrit oder Normaldiazotat) entstehen<sup>2)</sup>. Es ist deshalb klar, dass nach Bamberger's, von Euler beibehaltenem Verfahren, also durch Schütteln des rohen, nicht gereinigten Diazoesterrückstandes mit Alkali und Entfernen des alkaliunlöslichen Antheils, gerade der noch unver-

<sup>1)</sup> Dass unter diesen Umständen Alkylnitrite durch Alkalien nur schwierig verseift werden, wurde durch einen besonderen Versuch bestätigt: Aethylnitrit (und auch Aethylnitrat) wird mit absolutem Kaliumäthylat viel langsamer verseift als Aethylacetat; dies erscheint zwar auffallend angesichts der von v. Baeyer (diese Berichte 34, 755 [1901]) nachgewiesenen, äusserst raschen Bildung der Alkylnitrite aus der »freien Säure«; doch wird wohl die mit Alkoholen so rasch reagirende Substanz vermuthlich nicht die freie salpetrige Säure, sondern deren Anhydrid sein, dessen Existenz sich bekanntlich in einigermaassen concentrirten Lösungen schon durch deren bläuliche Farbe zu erkennen giebt.

<sup>2)</sup> Den Antidiazoestern ganz ähnlich zersetzen sich übrigens auch die Antidiazotate. Ein Präparat von *p*-Bromantidiazobenzolkalium war nach längerem Aufbewahren nicht nur z. Th. verharzt, sondern gab auch eine direct kuppelnde Lösung, die sehr starke Nitritreaction zeigte; jedesfalls dadurch, dass das durch die Luft-Kohlensäure primär gebildete Antidiazohydrat secundär in primäres Nitrosamin übergegangen und dann z. Th. in Anilinbase und salpetrige Säure gespalten worden war.

änderte Diazoester entfernt und nur dessen Zersetzungsproducte ausgezogen bezw. zu direct kuppelnder Normaldiazotatlösung vereinigt wurden. Diese Zersetzungsproducte sind von ihnen aber irrtümlich als Verseifungsproducte angesehen worden. Somit ist auch die von Euler aus diesen Versuchen gezogene Schlussfolgerung: »Die Verseifungsproducte der Diazoester verhalten sich unter den betr. Bedingungen wie normale Diazotate« völlig unzutreffend und dahin zu corrigiren: Die Spaltungsproducte der Diazoester geben unter den betr. Bedingungen normale Diazotate.

Ferner wird nun auch eine schon an sich höchst auffallende Angabe Bamberger's<sup>1)</sup> erklärt bezw. berichtigt: dass sich nämlich die Diazoester durch Wasser ebenso verseifen sollen wie durch Alkalien, was bekanntlich der Theorie der Verseifung widerspricht. Thatsächlich handelt es sich auch hierbei gar nicht um eine Verseifung, sondern um eine Zersetzung und um eine einfache Entfernung eben dieser (direct kuppelnden) Zersetzungsproducte durch Wasser.

Die normale Verseifung des *p*-Bromdiazobenzolesters zu Antidiazotat wird unter den oben gegebenen und auch von Bamberger und Euler anscheinend eingehaltenen Bedingungen zwar von dem oben beschriebenen Zersetzungs Vorgang überwuchert, tritt aber umso mehr hervor, je tiefer die Reactionstemperatur liegt, was übrigens schon aus den Angaben von E. Wechsler und mir hervorgeht, wonach die Verseifung zu Antisalz erheblich unter 0° vorgenommen wurde. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur liess sich diese Verseifung zu Antidiazotat wenigstens als untergeordneter Vorgang neben der viel rascher verlaufenden Zersetzung nachweisen. Wurde nämlich eine solche Aetherlösung des Diazoesters stundenlang mit *n*-Natronlauge auf der Schüttelmaschine digerirt, so war in der alkalischen Schicht, ausser den wieder zu Normaldiazotat zusammengetretenen Spaltstücken (Bromanilin und salpetrige Säure), auch noch Antidiazotat nachzuweisen. Denn nachdem durch Zusatz von überschüssigem  $\beta$ -Naphthol in alkalischer Lösung das secundär gebildete Synsalz als unlöslicher Azofarbstoff entfernt worden war, gab das an sich nicht mehr kuppelnde, klare Filtrat, angesäuert und wieder alkalisch gemacht, eine zweite Kuppelung, die also die Anwesenheit des Antisalzes anzeigte. Eine zur Controlle aus Syn- und Anti-Salz gemischte Lösung verhielt sich genau ebenso. Somit eignet sich  $\beta$ -Naphthol auch zur genügend scharfen Trennung von *syn*- und *anti*-Diazotaten<sup>2)</sup>. Zum

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 234 [1895].

<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Naphthol eignet sich hierzu nicht, weniger weil es anscheinend rascher kuppelt, sondern weil die betreffenden Azofarbstoffe bekanntlich alkalilöslich sind, was mit Bezug auf die Angaben Euler's über die Verwendbarkeit der beiden Naphthole berichtend hinzugefügt sei.

Schlusse sei betont, dass wohl in Folge der Empfindlichkeit der Diazoester die obigen Reactionen durch geringe, schwer zu ergründende Aenderungen der äusseren Bedingungen bisweilen nicht unerheblich beeinflusst werden. Jedenfalls im Zusammenhang damit steht auch die eigenthümliche, mir privatim übermittelte Beobachtung Bamberger's, dass derselbe bei einer Serie von Parallel- und Controll-Versuchen einige Male auch aus seinen Diazoestern nicht die direct kuppelnden Normaldiazotatlösungen, sondern »Isodiazotatlösungen« erhielt. Es musste also wohl durch kaum kontrollirbare Einflüsse (Abwesenheit von Katalysatoren?) die Spaltung der Diazoester vollständig vermieden und deshalb nur die Verseifung eingetreten sein.

Begreiflich ist es ferner nach Obigem, dass Bamberger bei nicht eingehender Untersuchung des hiermit klargelegten Verhaltens der Diazoester wenigstens bei seinen ersten Versuchen zu der irrigen Annahme ihrer Verseifbarkeit zu Normaldiazotat verleitet werden konnte. Nicht in gleichem Grade gilt dies jedoch von der zur Aufklärung des Widerspruchs ausgeführten Controllarbeit von Euler. Denn obwohl ich Letzteren privatim auf das eventuelle Vorhandensein secundärer Zersetzungsproducte aufmerksam gemacht habe, so ist doch diese Möglichkeit von Euler nicht geprüft, ja nicht einmal berücksichtigt worden, da die Arbeit »Ueber die Verseifungsproducte der Diazoester« betitelt ist, und in ihrem ganzen Verlauf angeblich deren Verseifungsproducte, thatsächlich aber nur deren Zersetzungsproducte, behandelt.

So sind die Euler'schen Beobachtungen an sich zwar sicher richtig, aber ebenso sicher unrichtig interpretirt, da Hr. Euler eine von ihm als Basis angenommene Voraussetzung auf ihre Richtigkeit nicht geprüft hat, und da diese Voraussetzung (dass es sich unter den obwaltenden Bedingungen um eine Verseifung handele) thatsächlich nicht besteht.

Schliesslich meint Hr. Euler, dass »in der Hauptfrage der Diazochemie: Raum- oder Structur-Isomerie, eine Entscheidung durch das Experiment schwer zu erbringen ist«. Da dieser Nachweis wenigstens nach meiner Ansicht zu Gunsten der Stereoisomerie experimentell bereits erbracht und von vielen Seiten anerkannt worden ist, so darf billiger Weise verlangt werden, dass die gegentheilige Behauptung, die diesen Nachweis unbeachtet lässt oder für mangelhaft hält, nicht nur aufgestellt, sondern auch begründet werde.

Hrn. Dr. M. Lehmann, welcher mich bei den für diese Arbeit nöthigen Versuchen erfolgreich unterstützt hat, statue ich hierfür meinen besten Dank ab.