

sulfat in Sulfit übergeht, indem es Schwefel an den Sulfoxylatcomplex abgibt, und das entstehende Thiosulfit in Schwefelnatrium und Schwefeldioxyd zerfällt. Natriumbydrosulfit wirkt also auf Natriumthiosulfat gerade so wie Natriumamalgam¹⁾ oder Natriumarsenit²⁾. Thiosulfat oder Hydrosulfit geben eines ohne das andere unter den genannten Bedingungen kein Sulfid³⁾.

Lässt man Hydrosulfit und Thiosulfat in alkalischer Lösung mehrere Stunden lang stehen, so findet man auch ohne Erwärmen Schwefelnatrium. Diese Beobachtung erklärt das Auftreten von Schwefelnatrium in ursprünglich reinen alkalischen Hydrosulfitlösungen, die nicht mehr ganz frisch sind. Denn bekanntlich bildet sich in ihnen Thiosulfat⁴⁾, und dieses macht sich dann in der genannten Weise geltend.

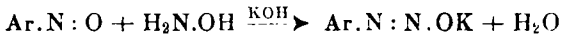
Das Ergebniss dieser Arbeit ist kurz Folgendes: Natriumhydrosulfit nimmt aus Natriumpolysulfid bei Gegenwart von Natronlauge Schwefel in den Sulfoxycomplex auf. Dabei zerfällt das Molekül in Sulfit und Sulfid, wahrscheinlich nach vorausgegangener Bildung von Thiosulfit. Aehnlich wie Polysulfid, nur langsamer, wirkt Thiosulfat auf Hydrosulfit.

Den Herren H. Bertram und R. Claus danke ich für ihre vortreffliche Unterstützung bei den Versuchen.

356. A. Hantzsch: Syndiazote als primäre Producte der Reaction zwischen Nitrosobenzolen und Hydroxylamin.

(Eingegangen am 19. Mai 1905.)

Nach Bamberger⁵⁾ sollen die durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrosobenzole nach dem Umwandlungsschema:



entstehenden Diazoverbindungen Isodiazotate (Antidiazotate) sein. Dieses Resultat ist wegen seiner Wichtigkeit fast in alle Lehrbücher (so auch in meinen »Grundriss der Stereochemie«) übergegangen; es

¹⁾ Spring, a. a. O.

²⁾ Gutmann, diese Berichte 38, 1728 [1905].

³⁾ Cadmiumhydroxyd schwärzt sich beim Erwärmen oder längeren Stehen mit Hydrosulfit und Natronlauge. Vermuthlich entsteht metallisches Cadmium oder das Cadmiumoxydul von Morse und Jones (Amer. chem. Journ. 12, 488 [1890]).

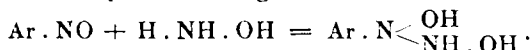
⁴⁾ $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Berntsen, Ann. d. Chem. 208, 161 [1881].

⁵⁾ Zur Constitution der Isodiazohydrate; diese Berichte 28, 1218 [1895].

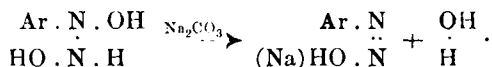
hat bekanntlich sogar den Entdecker dieser Reaction in der eben citirten Arbeit veranlasst, seine Nitrosaminformel der Isodiazotate zu Gunsten meiner echten Diazoformel aufzugeben.

Allein die von mir inzwischen mehrfach gemachten Beobachtungen, wonach normale = Syn-Diazotate unter allen Bedingungen, unter denen sie bestehen, auch primär entstehen ¹⁾, veranlassten mich, die obige Reaction durch Hrn. K. J. Thompson nochmals untersuchen zu lassen. Das Resultat war das erwartete: denn die Reaction von Hydroxylamin auf Nitrosobenzole liefert primär Syndiazotate. Gegenüber Bamberger's Behauptung, dass »normale Diazohydrate bei dieser Reaction auch nicht spurenweise entstehen«, sondern nur Isodiazotate, gilt also umgekehrt: normale Diazohydrate entstehen hierbei primär und fast ausschliesslich, Isodiazohydrate aber nur spurenweise als secundäre Producte der Isomerisation aus Normaldiazohydraten.

Die Reaction zwischen Nitrosobenzolen und Hydroxylamin verläuft jedenfalls wie folgt: Zuerst wird das Hydroxylamin analog wie es mit gewissen Aldehyden additiv reagirt, z. B. mit Chloral das Chloralhydroxylamin $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ bildet, auch mit Nitrosobenzol ein Additionsproduct erzeugen:



Dieses geht, wieder analog wie z. B. Chloralhydroxylamin in Chloraloxim, durch Wasserabspaltung in alkalischer Lösung über in das Oxim des Nitrosobenzols, d. i. das Diazohydrat oder das Diazotat. Da hierbei aber H und OH im Molekül $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ zusammen austreten, so werden sie sich vorher in Nachbarstellung begeben und dadurch auch in dem gebildeten Diazotat die Gruppen Ar und NaO oder HO in Nachbarstellung zurücklassen:



Die entstandene Diazoverbindung ist hiernach das Syndiazotat oder Syndiazohydrat.

Eine vorurtheilsfreie Auslegung von Bamberger's eigenen Versuchsergebnissen deutet übrigens bereits entschieden auf die primäre Bildung von Normaldiazotaten hin; denn die in seiner oben erwähnten Publication zuerst beschriebenen Versuche (l. c. S 1219) ergaben ihm bei gleichzeitiger Anwesenheit von α -Naphtol und bei Ersatz des auf Nitrosobenzol zersetzend wirkenden Alkalis ²⁾ durch Soda den Azofarbstoff in einer Ausbeute von fast 70 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2067, 4364 [1903].

²⁾ Vergl. Bamberger, diese Berichte 33, 1939 [1900].

Bestätigt wurde dies durch folgende Versuche des Hrn. K. J. Thompson:

1. 1 g Nitrosobenzol, in Alkohol gelöst, mit Ueberschuss von α -Naphthol versetzt; hierzu concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, alsdann allmählich concentrirte Sodalösung und schliesslich viel Wasser hinzugefügt. Sofortige Kuppelung; erhalten 1.3 g = 56 pCt. α -Naphtholfarbstoff.

2. Derselbe Versuch, jedoch bei Anwesenheit von β -Naphthol, ergab 1.2 g = 53 pCt. β -Naphtholfarbstoff.

3. Etwas abgeänderter Versuch: 3 g Nitrosobenzol mit überschüssigem β -Naphthol in 75 g Alkohol mit 1 Mol.-Gew. neutraler wässriger Hydroxylaminlösung + 1 Mol.-Gew. Aetzkali allmählich versetzt; Ausscheidung von 3.3 g = 48 pCt. Farbstoff. Im Filtrat kein Isodiazotat nachweisbar.

Obleich sich nun nach Bamberger's eigener Angabe gerade unter denselben Bedingungen »die Oximirung des Nitrosobenzols mit solcher Präcision vollzieht, dass das Experiment nicht länger als eine Minute beansprucht«, so wird doch nach seiner Ansicht die naheliegende Folgerung, »das Oximirungsproduct des Nitrosobenzols könnte ja auch normales Diazobenzol sein«, durch Wiederholung der Synthese unter solchen Bedingungen anscheinend ausgeschlossen, »welche eine sichere Gewähr leisten, dass Isodiazobenzol das primäre Einwirkungsproduct ist, und welche zugleich zeigen, dass die Entstehung von normalem Diazobenzol bei dieser Reaction überhaupt nicht beobachtet werden kann«.

Diese Bedingungen (s. S. 1219—1220) bestehen im wesentlichen darin, dass eine alkoholische Lösung von Nitrosobenzol mit Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung digerirt und hierauf wiederholt ausgeäthert wurde; alsdann trat mit β -Naphthol direct keine Kuppelung ein: es war also kein Normaldiazotat (mehr) vorhanden; wohl aber bildete sich (eine sehr geringe Menge) Farbstoff nach Ansäuern in der wieder alkalisirten Flüssigkeit.

Diese Resultate konnten zwar völlig bestätigt werden; auffallend war jedoch die in Vergleich zu den obigen Versuchen geradezu minimale Ausbeute an Farbstoff, über die auch Bamberger wohl aus diesem Grunde keine Angaben macht und die natürlich auch nur eine sehr geringe Menge von Isodiazotat anzeigt. Die soeben angeführten, von Bamberger gewählten Bedingungen sind aber derartig, dass das gebildete Normaldiazotat unter allen Umständen vor der Anwesenheit des β -Naphthols fast vollkommen zerstört werden musste. Denn Syndiazotate werden, wie ich bei meiner Controverse mit Bamberger und Euler über die Diazoester genügend hervorgehoben

habe, in verdünnter, nicht stark alkalischer Lösung rasch, noch rascher bei Anwesenheit von Alkohol und beim Ausschütteln mit Aether zerstört — sodass, da all diese Bedingungen in Bamberger's angeblich entscheidendem Versuch enthalten sind, das Normaldiazotat verschwunden sein musste, ehe es durch Kuppelung mit dem nachträglich zugesetzten β -Naphtol hätte nachgewiesen werden können. Nur die kleine Menge, die sich hierbei zu Isodiazotat isomerisirt, entgeht der Zerstörung; ihr entspricht die geringe Menge des unter solchen Bedingungen gebildeten Azofarbstoffes. Beispielsweise wurden bei genauer Wiederholung des oben kurz skizzirten Bamberger'schen Versuches aus 3 g Nitrosobenzol nur etwa 0.1 g Azofarbstoff erhalten. Nun sinkt allerdings, wie zahlreiche und verschiedenartig abgeänderte Versuche nicht nur mit gewöhnlichem Nitrosobenzol, sondern auch mit *p*-Bromnitrosobenzol und *p*-Nitrosotoluol selbst weit unter 0° ergaben, die Ausbeute an Azofarbstoff, ja überhaupt die Bildung von Diazotat um so mehr, je grösser der Ueberschuss des Alkalis in der Reactionsflüssigkeit ist — und zwar nicht nur, wenn man das Naphtol erst nach dem Verschwinden der Nitrosobenzole hinzufügt, sondern auch dann, wenn es von vornherein anwesend ist. Allein dies erklärt sich einfach dadurch, dass Nitrosobenzole nach Bamberger bekanntlich sowohl durch Kali rasch zersetzt als auch in alkalischer Lösung durch Hydroxylamin rasch reducirt werden. Diese Reactionen verlaufen schneller als die Bildung von Diazotat und nehmen daher mit zunehmender Alkalimenge immer mehr überhand. Da ausserdem hierbei überhaupt kein Diazotat gebildet wird, so haben diese Thatsachen natürlich mit der Frage, ob Syn- oder Anti-Diazotat primär gebildet wird, überhaupt nichts zu thun; man könnte höchstens sagen, dass gerade, wenn nach Bamberger primär das Anti-Diazotat entstände, dieses in Alkalilösung ganz stabile Salz um so eher hätte unzersetzt bleiben und durch die indirecte Farbstoffbildung erkannt werden müssen.

Aehnliches gilt von der weiteren Thatsache, dass nach verschiedenen Versuchen auch bei Abwesenheit überschüssigen freien Alkalis in einer Lösung ($C_6H_5 \cdot NO + H_2N \cdot OH, HCl + NaOH$) durch nachträglichen Zusatz von β -Naphtol der Azofarbstoff nicht oder nur in Spuren auftritt. Die hierbei auch bei tiefer Temperatur stets beobachtete Stickstoffentwicklung dieser wässrig-alkoholischen Lösungen zeigt bereits an, dass auch hier primär die Normal- = Syn-Diazoverbindung gebildet, aber sehr rasch zersetzt wird. Auch hier deutet gerade das (fast) völlige Ausbleiben der Kuppelung darauf hin, dass nicht die stabilere Antiverbindung primär erzeugt wird, da diese sich unter den Versuchsbedingungen nicht zersetzen würde. Auch aus Bromnitrosobenzol (1 g) entstanden in völlig neutraler Lösung (also aus

$\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{NO} + \text{H}_2\text{N}\cdot\text{OH}$, $\text{HCl} + \text{NaOH}$) selbst bei -10° durch nachträglichen Zusatz von β -Naphthol nur Spuren, bei Anwesenheit des Naphthols aber grosse Mengen ($0.55 \text{ g} = 31 \text{ pCt.}$) des Azokörpers, die sich bei Anwesenheit überschüssiger Soda noch vermehrten (auf $0.85 \text{ g} = 48 \text{ pCt.}$), bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis aber auf Null reducirten. In letzterem Falle entstand dafür (aus $5 \text{ g BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}$ in $125 \text{ g Alkohol} + 4 \text{ g H}_2\text{N}\cdot\text{OH}$, $\text{HCl} + 10 \text{ g KOH}$ in $50 \text{ ccm H}_2\text{O}$) zwischen -5° und 0° als bekanntes Zersetzungsproduct des Nitrosokörpers durch Alkalien *p*-Dibromazoxybenzol (0.6 g) vom Schmp. $170-171^\circ$.

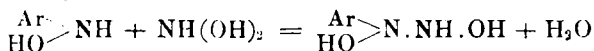
Die Versuche des Hrn. K. J. Thompson zeigen also unzweideutig: Nitrosobenzole werden durch Hydroxylamin in neutraler wässrig-alkoholischer Lösung und ebenso bei Anwesenheit von überschüssiger Soda in Syndiazohydrate oder Syndiazotate übergeführt; mit zunehmender Menge freien Alkalis tritt diese Reaction zurück, weil Nitrosobenzole bezw. ihre durch Hydroxylamin entstandenen Reactionsproducte durch Alkalien sehr rasch in anderem Sinne verändert werden. Die Syndiazohydrate bezw. Syndiazotate lassen sich allerdings nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von kuppelnden Phenolen indirect nachweisen, wodurch sie im Augenblick ihrer Bildung in Azofarbstoffe umgewandelt und als solche fixirt werden. Bei Abwesenheit der Phenole zersetzen sich die normalen Diazolösungen sehr rasch; theils durch den zur Lösung der Nitrosobenzole nothwendig anwesenden Alkohol, theils wegen der Abwesenheit überschüssigen Alkalis, durch das sie nicht geschützt werden können, weil die Nitrosobenzole hierdurch zerstört werden würden. Unter günstigen Bedingungen werden Syndiazote sehr glatt (bis über 80 pCt. der Theorie), Antidiazotate aber entweder garnicht oder nur in so minimalen Mengen und unter solchen Umständen gebildet, dass sie nur als secundäre Isomerisationsproducte der Syndiazotate aufgefasst werden können. Bamberger's Angabe, dass aus Nitrosobenzolen und Hydroxylamin ausschliesslich Antidiazotate entstehen sollen, ist einmal dadurch veranlasst worden, dass er diese secundäre Bildung für die primäre angesehen hat, vor allem aber dadurch, dass er die angebliche »Thatsache von der Bildung der Isodiazotate aus Nitrosobenzolen, die nach seiner Auffassung vorauszusehen war«, durch solche Versuchsbedingungen glaubte nachweisen zu können, unter denen sich Syndiazotate in Folge ihrer Zerstörung überhaupt nicht nachweisen lassen.

Die in alle Lehrbücher übergegangene Auffassung, dass speciell die Isodiazobenzolhydrate die Oxime der Nitrosobenzole seien und deshalb aus letzteren entstehen, ist also wie folgt zu berichtigen:

Gemäss dem von mir gelieferten Nachweis von der Structuridentität von normalen und Anti-Diazotaten Ar.N:N.O.Me sind sowohl Syndiazohydrate als auch Antidiazohydrate Oxime und zwar stereoisomere Oxime der Nitrosobenzole. Sie entstehen demgemäss auch beide aus Nitrosobenzolen und Hydroxylamin; hierbei treten jedoch primär (entsprechend der eingangs gegebenen Formulirung) die Synkörper als nächstliegende, labilere Formen und erst secundär die stabileren Antikörper auf.

Ferner, da Bamberger durch die nach seiner (irrigen) Ansicht angeblich primäre Bildung von Isodiazotaten veranlasst worden ist, seine ursprüngliche Nitrosaminformel der Isodiazotate zu Gunsten der von mir von jeher vertretenen Diazotformel aufzugeben, so ist gerade nach diesem anscheinend vielfach getheilten Standpunkte durch den Nachweis, dass Normal-Diazokörper die primären Reactionsproducte sind, natürlich dieselbe Diazohydrat-Formel auch für die Normal-Diazotate erwiesen; ein Nachweis, der zwar nach meiner Ansicht überflüssig ist, aber doch von Bamberger selbst anerkannt werden und ihn von der Unhaltbarkeit seiner letzten, übrigens experimentell nicht begründeten, Normaldiazotat-Formeln ¹⁾ (z. B. $\text{Ar.N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N.Me}$) überzeugen dürfte ²⁾.

Die inzwischen von Angeli aufgefundene interessante Reaction, wonach aus Arylhydroxylaminen und dem als Dioxyammoniak NH(OH)_2 reagirenden Spaltstück NOH der Säure $(\text{N}_2\text{O}_3\text{H})_2$ ³⁾

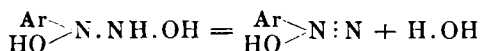


¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 96.

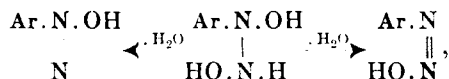
²⁾ In eigenthümlichem Gegensatz zu dem wohl ziemlich bekannten Verlaufe der Discussion über die Diazofrage sowie zu der Thatsache, dass alle Einwände gegen die Structuridentität und Stereoisomerie nicht nur der isomeren Diazotate, sondern auch der isomeren Diazocyanide und Diazosulfonate von mir experimentell widerlegt worden sind, steht der Satz des Hrn. Paul Friedländer, mit dem er das Kapitel der Azofarbstoffe im Jahrbuch der Chemie von 1903 auf S. 438 einleitet, wonach die »theoretischen Consequenzen der Arbeiten Bamberger's mehr und mehr gegenüber den Speculationen von A. Hantzsch Zustimmung finden«. Da Hr. Friedländer sich gegenüber meinem Ersuchen um Auskunft anfangs auf die von Bamberger versuchsweise, aber mit Unrecht wieder eingeführte Diazoniumformel der Normaldiazotate (diese Berichte 36, 4054 [1903] und 37, 1076, 1084, 2289 [1904]) berufen hat, und meine alsdann dreimal wiederholte Bitte, obigen Satz auch nur durch eine einzige Thatsache zu begründen, nicht einmal einer Antwort gewürdigt hat, so genügt es, diese Behandlung oder vielmehr Ignorirung einer wissenschaftlichen Frage durch Hrn. Friedländer ohne ein Wort der Kritik zu allgemeinerer Kenntniss zu bringen.

³⁾ Diese Berichte 37, 2390 [1904] und R. Accad. dei Lincei 1905, S. 30.

zuerst ein Additionsproduct gebildet wird, das dann nach seiner Formulirung



in Diazoniumhydrat übergeht, stimmt mit meinem Resultat, dass aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin eine »normale« Diazolösung entsteht, vollständig überein. Denn in beiden Fällen ist primär dasselbe Product Ar.N(OH).NH(OH) anzunehmen, das ich bereits früher ¹⁾ als Uebergangsglied zwischen Diazoniumhydrat und Syndiazohydrat bezeichnet habe; und ob man als dessen Anhydrid nach Angeli das Diazoniumhydrat oder, wie es oben geschehen, das Syndiazohydrat formulirt,



ist insofern gleichgültig, als, wie ich gezeigt habe, eine »normale« Diazolösung aus einem Gleichgewicht dieser Verbindungen besteht, und es eben nur darauf ankommt, dass in beiden Fällen eine normale und nicht eine Iso-Diazolösung entsteht.

Uebrigens hat auch Angeli gleich mir diesen Nachweis nur indirect, d. i. nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von β -Naphтол durch sofortige Ueberführung der Normal-Diazolösung in den Azofarbstoff erbringen können; er hält aber, sogar unter Berufung auf diese »von Bamberger selbst ²⁾ erfolgreich angewandte Methode«, ebenfalls mit Recht diesen Nachweis für völlig genügend.

357. St. Langguth: Ueber die Reduction aromatischer Aminosäuren zu den entsprechenden Alkoholen.

(Eingegangen am 17. Mai 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Im letzten Heft dieser Berichte veröffentlichte Hr. Carl Mettler ³⁾ eine Methode zur Reduction aromatischer Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen mit Hülfe des elektrischen Stromes.

Die interessante Mittheilung veranlasst mich zur Beschreibung eines Verfahrens zur Reduction von Carbonsäuren ⁴⁾, das mir speciell zur Herstellung von *m*-Aminobenzylalkohol geeignet erscheint.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1612 [1898]; s. auch »Hantzsch, die Diazoverbindungen«, 1902, S. 48.

²⁾ Diese Berichte 37, 629 [1904].

³⁾ Diese Berichte 38, 1745 [1905].

⁴⁾ Ausführlichere Mittheilungen werden in meiner Dissertation folgen.