

Urethanderivat  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ , Lösungs-Gleichgewichte  $\text{R.N:N.OH} \rightleftharpoons \text{R.NH.NO}$  optisch nachgewiesen worden sind.

Freie *anti*-Diazohydrate und *anti*-Diazotate sind untereinander, aber auch mit den hiernach als *anti*-Körper bestätigten Diazoestern optisch fast oder völlig identisch.

Schließlich kann man aus der Spektroskopie der Azo- sowie der der Carbonyl- und Nitrosokörper (sowie teilweise auch aus der der Nitro- körper) folgende Regeln für Chromophore und Auxochrome ableiten:

Chromophore sind solche ungesättigte negative Komplexe, die entweder schon an sich (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) oder doch in Verbindung mit gesättigten Alkylen selektiv absorbieren; z. B.  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3$ ;  $\text{NO}$  in  $\text{NO-Alpb}$ ;  $\text{CO}$  in  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ;  $\text{N}_2$  in  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Diese Selektivabsorption der Chromophore wird zwar durch direkte Verbindung untereinander und mit anderen Chromophoren gesteigert, keineswegs aber stets durch ihre direkte Verbindung mit den als auxochrom geltenden Hydroxyl- und Aminogruppen ( $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{ONa}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}_2$ ). Denn diese auxochrome Wirkung bei direkter Bindung tritt nur beim Benzol und analogen ungesättigten Kohlenstoffverbindung ein; durch direkte Verbindung zwischen Auxochromen und den übrigen Chromophoren wird die Absorption umgekehrt sehr stark geschwächt. Benzol verhält sich also gegenüber Auxochromen gerade entgegengesetzt als die übrigen Chromophore. Die sogenannten Auxochrome fungieren also ihrem Namen entsprechend nur in Benzolderivaten; in Verbindung mit den eigentlichen chromophoren Gruppen wirken sie umgekehrt, verdienen also ihren Namen, streng genommen, gar nicht.

### 393. A. Hantzsch: Über die Existenz der primären Arylnitrosamine neben den strukturisomeren *anti*-Diazohydraten.

(Eingegangen am 2. Oktober 1912.)

Nach einer von Hrn. E. Bamberger kürzlich ausgesprochenen Ansicht<sup>1)</sup> soll auf Grund der von Orton nachgewiesenen Nichtexistenz des Tribromphenyl-nitrosamins »eine den *anti*-Diazohydraten ( $\text{Ar.N:N.OH}$ ) isomere Körperklasse zurzeit nicht mit Sicherheit bekannt sein« (l. c. S. 2059); die primären Arylnitrosamine seien daher aus den Lehrbüchern zu streichen.

Daß Hr. Bamberger hiernach die zahlreichen, von W. Pohl und mir<sup>2)</sup> erbrachten indirekten Nachweise von der Existenz dieser

<sup>1)</sup> B. 45, 2058 [1912].

<sup>2)</sup> B. 35, 2964—2980 [1902].

den *anti*-Diazohydraten isomeren Pseudosäuren nicht für beweiskräftig gehalten hat, ist, wie eine zwischen uns stattgefundene Besprechung ergeben hat, teilweise auf gewisse mißverständene Fassungen in genannter Arbeit zurückzuführen. Tatsächlich werden aber unsere Resultate durch die Streichung des Tribromderivates aus der Reihe der primären Aryl-nitrosamine nicht berührt. Hierdurch rechtfertigt es sich auch, daß ich mich nicht, wie ich es nach Hrn. Bambergers Ansicht hätte tun sollen, nach Erscheinen von Ortons Arbeit über die Frage der Existenz von primären Nitrosaminen nochmals geäußert habe, zumal da Orton selbst diese Existenz nicht bestritten hat.

Zufolge meiner durch Bambergers Ausspruch veranlaßten Nachprüfung von W. Pohls Resultaten und ihrer Ergänzung durch einige neue Versuche ist an der Existenz der primären Aryl-nitrosamine als Pseudosäuren der strukturisomeren *anti*-Diazohydrate nicht zu zweifeln.

Der bisher festgestellte Tatbestand ist in Kürze folgender:

Aus den farblosen, wäßrigen *anti*-Diazotatlösungen werden durch Essigsäure die farblosen, krystallinischen *anti*-Diazohydrate gefällt, die sich in festem Zustande sowie in ätherischer Lösung als Hydrate durch Hydroxyl-Reaktionen gegenüber Ammoniak, Phosphorchloriden, Acetylchlorid und Phenylisocyanat erweisen, sowie durch Alkalien wieder in *anti*-Diazotate und durch Säuren in Diazoniumsalze verwandelt werden. Dagegen bleiben in den Benzol- und Chloroformlösungen der meisten *anti*-Diazohydrate alle Reaktionen auf Hydroxylgruppen aus. Meine Annahme, daß in diesen Medien die *anti*-Diazohydrate zu den indifferenten Aryl-nitrosaminen isomerisiert worden sind, ist dadurch gestützt worden, daß aus denselben Diazotatlösungen durch Kohlendioxyd langsam gelbe, amorphe, viel zersetzlichere Substanzen gefällt werden, die alle physikalischen und chemischen Charakteristika von Pseudosäuren zeigen und wegen ihrer Rückverwandlung in *anti*-Diazotate trotz mangelnder Analysenreinheit nur die Pseudosäuren der *anti*-Diazohydrate  $\text{Ar.N:N.OH}$ , also die entsprechenden Nitrosamine  $\text{Ar.NH.NO}$  sein können. Sie entstehen danach analog aus den *anti*-Diazosalzen, wie aus den *aci*-Nitrosalzen unter gleichen Bedingungen häufig nicht *aci*-, sondern echte Nitrokörper erhalten werden: wegen der Langsamkeit der Kohlensäure-Reaktion isomerisieren sich die echten Säuren zu Pseudosäuren. Schon die Gesamtheit dieser Tatsachen läßt sich nur in diesem Sinne, also auf Isomerisation, und nicht, wie es Hr. Bamberger für möglich gehalten hat, eventuell auch auf mehr oder minder weitgehende Zersetzung der *anti*-Diazohydrate zurückführen. Da aber Hr. Bamberger den quantitativen Beweis unseres Satzes, daß die primären

Nitrosamine durch Alkalien glatt in *anti*-Diazotate zurückverwandelt werden, vermißt hat, so ist dieser folgendermaßen nachgeliefert worden; und zwar am Nitrosamin des *p*-Amino-benzophenons,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$ : die frisch bereitete, gelbe Kohlensäurefällung des zugehörigen farblosen *anti*-Diazotats löst sich im Kältegemisch in Natron vollständig wieder auf und gibt neben allen anderen Diazotat-Reaktionen, insbesondere mit  $\beta$ -Naphthol den bekannten Azofarbstoff glatt und so gut wie quantitativ, da er sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigt und da andere Produkte neben ihm nicht aufgefunden werden können. Außerdem wird die gelbe Kohlensäure-Fällung — im Unterschied zu dem farblosen *anti*-Diazohydrat,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OH$  — in ätherischer Lösung durch Ammoniakgas nicht als Ammoniumsalz gefällt; es ist also damit indirekt als das reine, dem Diazohydrat isomere Nitrosamin bestätigt worden.

Nach alledem sind die gelben, von den farblosen Diazohydraten verschiedenen Substanzen glatte Umwandlungsprodukte und keine Zersetzungsprodukte der letzteren. Wenn sie daher keine Isomeren wären, so könnten sie höchstens Antidiazooanhydride  $Ar \cdot N : N \cdot O \cdot N : N \cdot Ar$  sein. Aber auch diese letzte Möglichkeit ist durch bereits bekannte Tatsachen (l. c. S. 2977 und B. 33, 2147 [1900]) ausgeschlossen, wonach *p*-Nitrobenzol-*anti*-diazohydrat,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OH$ , schon durch Lösen in Chloroform oder Benzol in die gelbe, indifferentere Substanz (d. i. in das Nitrosamin  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$ ) verwandelt wird. Ebenso deutlich wird die Existenz der beiden Isomeren folgendermaßen in der *p*-Nitroreihe dargetan, in der die Beziehungen zwischen den beiden Isomeren wegen ihres besonders leichten wechselseitigen Überganges ein wenig anders als in den übrigen Fällen liegen: Das fast farblose Diazohydrat und das intensiv gelbe Nitrosamin (die aus Nitrodiazotat durch Kohlendioxyd gefällte Substanz) geben beide in ihren farblosen Ätherlösungen dieselben, und zwar die Diazohydrat-Reaktionen; beide werden daraus durch Salzsäure oder Acetylchlorid als Diazoniumsalze, durch Ammoniak als Ammoniumsalze gefällt und durch Schütteln mit verdünnter Säure als Diazoniumsalz, mit verdünntem Alkali als Diazotat, und zwar fast quantitativ extrahiert. Andererseits sind auch die Chloroformlösungen beider Fällungen unter einander identisch, zeigen aber wesentlich andere Reaktionen als die Ätherlösungen. Sie sind intensiv gelb und viel indifferent. Zwar werden sie durch Ammoniakgas beide (also im Gegensatz zu W. Pohls Angabe, l. c. S. 2977, auch die Nitrosamin-Lösung) als Ammoniumsalze gefällt; sie geben aber beide mit Chlorwasserstoffgas und Acetylchlorid keine Fällung von festem Diazoniumchlorid und vor allem durch Ausschütteln mit wäßrigem Alkali höchstens Spuren von Diazotat, da die

wäßrig-alkalische Schicht mit  $\beta$ -Naphthol so gut wie gar nicht kuppelt, während nach dem Schütteln mit Alkali in der Chloroform-Lösung nunmehr wirkliche Zersetzungsprodukte schon durch ihre dunklere Farbe angezeigt werden. Diese Tatsachen lassen sich wieder nur durch Annahme der Existenz des Nitrosamins erklären. Während das Diazohydrat in den Ätherlösungen vorliegt, ist das isomere Nitrosamin in den Chloroformlösungen vorhanden, und wird daraus durch wäßrige Alkalien nicht als Diazotat extrahiert, sondern zersetzt. Wohl aber wird es auch der Chloroformlösung weitgehend durch wäßrige Säuren als Diazoniumsalz entzogen, da diese alsdann stark kuppeln.

In der Nitroreihe kam also das echte Nitrodiazohydrat (die Säurefällung) und das gelbe Nitro-Nitrosamin (die Kohlensäurefällung) wechselseitig isomerisiert werden; und zwar das feste Nitrodiazohydrat durch Chloroform zu Nitrosamin-Lösung und das feste Nitrosamin durch Äther zu Diazohydrat-Lösung. Gerade dadurch wird aber wieder dargetan, daß die gelbe Kohlensäurefällung ein Isomeres des Diazohydrats ist, in das sich dieses auch durch Übergang in Chloroform-Lösung verwandelt; denn daß das Diazohydrat durch Chloroform schon im Kältegemisch zersetzt werden könnte, ist danach ausgeschlossen. Übrigens folgt auch aus der Indifferenz der Chloroform-Lösung gegen wäßriges Natron, daß sie ausschließlich das Nitrosamin, und nicht etwa ein Gleichgewicht Nitrosamin  $\rightleftharpoons$  Diazohydrat enthält, da in letzterem Falle, ähnlich wie aus den bekannten Lösungsgleichgewichten von echten und Pseudo-Säuren, durch Alkali die Gesamtmenge beider hätte ausgeschüttelt werden sollen. Dementsprechend wird auch die Chloroform-Lösung durch Zusatz von Äther wieder reaktionsfähig gegen Alkali: sie enthält nun ein Gleichgewicht der Isomeren und erzeugt deshalb mit wäßrigem Alkali wieder kuppelndes Diazotat<sup>1)</sup>.

Bemerkenswert ist nur, daß das Nitrosamin durch Chloroform vor seiner Umwandlung in Diazotat so stark geschützt wird, daß es in dieser Lösung durch Natron kaum angegriffen wird, obgleich die frisch gefällte Substanz in der Fällungsflüssigkeit von Natron glatt zu Diazotat gelöst wird.

<sup>1)</sup> Die Annahme von W. Pohl und mir (l. c. S. 2977), daß die ätherischen Lösungen beim Aufbewahren ihre Kupplungsfähigkeit durch Isomerisation zu Nitrosamin verlieren, ist nach obigen Beobachtungen wohl nicht richtig, da ja durch Äther die umgekehrte Umwandlung stattfindet. Wahrscheinlich geht das Kupplungsvermögen durch langsame spontane Zersetzung des Diazohydrats verloren.

Daß die primären Nitrosamine neben den isomeren Diazohydraten als gesonderte Individuen bestehen, ist schließlich auch in der vorangehenden Arbeit gezeigt worden, wonach die Verbindung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OH}$  in ätherischer Lösung als Diazohydrat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$ , selektiv, aber in Chloroform-Lösung als Nitrosamin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ , nur allgemein absorbiert.

Die primären Nitrosamine existieren also als die den *anti*-Diazohydraten zugehörigen Pseudosäuren und sind von den Lehrbüchern mit Recht fortzuführen. Sie bilden auch tatsächlich das erste Beispiel, in welchem Strukturisomerie innerhalb eines rein anorganischen Komplexes (der Gruppe  $\text{N}_2\text{OH}$ ) nachgewiesen worden ist.

Übrigens darf ich im Einverständnis mit Hrn. Bamberger erklären, daß er auf Grund der vorliegenden Arbeit an der Existenz der primären Aryl-nitrosamine jetzt nicht mehr zweifelt; ich füge auch auf seinen Wunsch hinzu, daß er von Hrn. Heller auf ein von Heller und Sourlis<sup>1)</sup> vor zwei Jahren beschriebenes komplizierteres Aryl-nitrosamin aufmerksam gemacht worden ist.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. J. Lifschitz, statue ich für die Ausführung der obigen Versuche meinen besten Dank ab.

### 394. Otto Mumm und Clemens Bergell: Über die freie Aceton-oxalsäure und ihre Abkömmlinge.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1912.)

Ogleich sich der Ester der Acetonoxalsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , nach Claisen und Stylos<sup>2)</sup> durch Kondensation von Aceton und Oxalester mittels Natriumäthylat leicht in vorzüglicher Ausbeute erhalten läßt, kennt man die Säure selbst noch nicht. Versuche Claisens<sup>3)</sup>, den Ester durch Einwirkung von Alkali zu verseifen, lieferten anfänglich einen Stoff von der Bruttoformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , der durch Zusammenlagerung eines Moleküls Ester mit einem Molekül Säure entstanden zu denken ist, dessen Konstitution aber noch nicht ganz feststeht. Später ist Claisen und Theobald<sup>4)</sup> durch Abänderung der Bedingungen zwar die Verseifung zur Säure gelungen, sie

<sup>1)</sup> B. 43, 2581 [1910].

<sup>2)</sup> B. 20, 2188 [1887].

<sup>3)</sup> B. 22, 3271 [1889].

<sup>4)</sup> Claisen, B. 22, 3271 [1889]; vergl. auch Claisen und Roosen, A. 278, 279 [1893].