

druck herabsetzend ein, wenn es in die Vene eingespritzt wird; eine Dosis von 0.0025 g, bei der Katze in die vena jugularis injiziert, ruft eine sofortige, bald vorübergehende Senkung des Blutdrucks hervor ohne deutliche Beeinflussung des Pulses und der Atmung.

Auf die glatte Muskulatur wirkt das Präparat kontrahierend ein, eine Konzentration von 1 : 50000 ruft beim isolierten Meerschweinchen-Uterus eine starke Erhöhung des Tonus hervor; das Präparat wirkt hier etwa $\frac{1}{4}$ so stark wie Hydrastinin.

Das zum Vergleich bereitete Furmethylamin, $C_4H_9O.CH_2.NH_2$, ist schwächer wirksam als das Furäthylamin.

Das Tetrahydro-furäthylamin hat im Gegensatz zu dem nicht hydrierten Produkt keinerlei Wirkung auf den Blutdruck, wenigstens nicht in Dosen von 0.005 g. Am isolierten Uterus bewirkt eine Konzentration von 1 : 100000 deutliche Kontraktionen, das Präparat ist hier etwa halb so wirksam wie Hydrastinin.

268. Eug. Bamberger: Nachträgliche Bemerkungen über Nitroso-phenyl-hydroxylamin, Nitroso-acetanilide und »Diazoanhydride«.

(Eingegangen am 23. September 1920.)

1894¹⁾ erhielt ich aus »Diazobenzolperbromid« und Ätzlauge neben Phenyl-nitramin winzige Mengen einer Säure (bzw. Pseudosäure), in der ich — wie sich später²⁾ zeigte, mit Recht — das noch unbekannte Nitroso-phenyl-hydroxylamin vermutete, da sie durch Säuren in Nitroso-benzol und NOH (?) zerlegt werden konnte³⁾.

Ich habe die Reaktion damals, zur Zeit der Alleinherrschaft der Kekulé'schen Diaziformeln, unrichtig gedeutet, indem ich sie als Substitutionsvorgang, nicht als Oxydation des Phenyl-diazotats auffaßte; die zutreffende Auslegung wurde erst später (1909) veröffentlicht⁴⁾. Wer daher vor diesem Jahr in der Literatur nach Oxydationsprodukten des Diazobenzols Umschau hielt, wird jener Untersuchung vom Jahre 1894 kaum begegnet sein. Das gilt z. B. für Angeli⁵⁾, der 1905 vorausagte, daß sich »bei Oxydation des Diazobenzolhydrats

¹⁾ B. 27, 1274, 1554 [1894].

²⁾ B. 42, 3568 [1909].

³⁾ B. 27, 1274, 915 [1894]. In welcher Form NOH sich ablöst, ist nicht festgestellt. S. folg. Seite.

⁴⁾ B. 42, 3568 [1909].

⁵⁾ R. A. L. [5] 14, II 658 und »Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs«. Herzsche Sammlung, 13, 17.

neben Phenyl-nitramin auch Nitroso-phenyl-hydroxylamin bildet« und daher die Bemerkung (von 1909), er »hätte meine Beobachtung und Vermutung (von 1894) übersehen«, mit Recht beanstandet¹⁾.

In jener Mitteilung²⁾ vom Jahre 1894 drückte ich die Zersetzung des Nitroso-phenyl-hydroxylamins durch Mineralsäuren, bei der u. a. auch Nitroso-benzol entsteht, durch die hypothetische Gleichung.



aus; sie weist auf beiden Seiten Formeln damals unbekannter Verbindungen auf, die des nitrosierten Phenyl-hydroxylamins und der »Stickstoffsäure« NOH von Angeli. Auch heute, nachdem beide Stoffe längst entdeckt sind, ist es nicht an der Zeit, die Gleichung ihres hypothetischen Gewandes zu entkleiden. Weder ist festgestellt, in welcher Form sich das Radikal NO ablöst, noch ist die Wirkung der Mineralsäuren nach allen Richtungen genügend durchforscht³⁾. Außer Nitroso-benzol wurden erhebliche Mengen Phenyl-diazonium-salz aufgefunden⁴⁾, das seine Entstehung sicherlich der diazotierenden Wirkung der bei dem Zersetzungs Vorgang erzeugten salpetrigen Säure [bezw. Nitrosyl NOH (?⁵⁾] verdankt; in diesem Sinn wirkt sie bekanntlich sowohl auf Nitroso-benzol als auf Nitroso-phenyl-hydroxylamin ein⁵⁾.

Nach einigen, vor mehr als 20 Jahren ausgeführten Versuchen von Frl. Köpcke tritt bei der Zerlegung einer ätherischen Lösung von Nitroso-phenyl-hydroxylamin mit Chlorwasserstoffgas ebenfalls Nitroso benzol und Phenyl-diazoniumsalz, ferner *o,p*-Dichlorphenyl-diazoniumsalz und äußerst wenig eines Arylhydroxylamins auf. Das Nitroso-benzol unterliegt unter diesen Umständen teilweise

¹⁾ »Konstitution der Azoxyverbindungen«, Herzsche Sammlung Bd. 19, 21 [1913]. Unzutreffend ist dagegen Angelis Zusatz: »Bamberger behauptet 1909 und wiederholt dies 1912 (B. 45, 2055 [1912]), daß er die von mir (Angeli) gemachte Annahme (obige Prognose) schon 1894 aufgestellt habe«. Solchen Prioritätsanspruch habe ich nirgendwo erhoben, geschweige wiederholt. Ich bestätigte lediglich die Richtigkeit von Angelis Voraussage durch den Versuch (B. 42, 3568 [1909]).

Ich komme auf diese belanglose Angelegenheit nur zurück, um dem von mir hochgeschätzten Fachgenossen zu zeigen, daß mir die Absicht irgend einer Verkleinerung seiner Verdienste durchaus fern lag.

²⁾ B. 27, 1274, 1278; s. auch 915 [1894].

³⁾ Ich habe zunächst keine Veranlassung, die vermutungsweise von mir ausgesprochene Deutung der Reaktion (B. 42, 1682 [1909]; B. 43, 3326 [1910]) zu ändern.

⁴⁾ B. 42, 1682 [1909]; 48, 576 [1915].

⁵⁾ B. 51, 634 [1918] und dortige Zitate; B. 31, 575 [1898]

der Wirkung des Chlorwasserstoffs¹⁾ und geht in *o,p*-Dichlor-anilin über, das seinerseits der Diazotierung anheimfällt. Ob auch Azoxybenzol und *p,p'*-Dichlor-azoxybenzol entstehen, wurde nicht festgestellt).

In analoger Weise erhielt Frl. Köpcke aus *p*-Bromphenylhydroxylamin und Salzsäuregas *p*-Brom-nitroso-benzol, *p*-Bromphenyldiazoniumsalz, *p*-Brom-*o*-chlor-phenyldiazoniumsalz und wahrscheinlich Dibrom-azoxybenzol, welches letzteres jedoch nicht sicher identifiziert wurde. Die Auffindung (sehr geringer Mengen) von *p*-Brom-*o*-chlor-anilin (in Form des Diazoniumsalzes) deutet auf intermediäre Bildung von *p*-Bromphenylhydroxylamin; dieses setzt sich nach Versuchen von Bamberger und Stiegelmann²⁾ mit Salzsäure um zu *p* Brom *o*-chlor-anilin, *p,p'*-Dibrom-azoxybenzol usw.

Die Versuche von Frl. Köpcke sind weder qualitativ noch quantitativ so genau durchgearbeitet, daß der Reaktionsverlauf mit Sicherheit beschrieben werden kann

*Nitroso-phenyl-hydroxylamin und Chlorwasserstoff von Paula Köpcke*³⁾.

Durch die mit Eis gekühlte Lösung von 5 g Nitrosamin in 100 ccm natriumtrocknem Äther wird unter Schütteln ein Strom von getrocknetem Salzsäuregas geleitet. Die Flüssigkeit färbt sich erst grün, später braun, und es scheiden sich weiße Krystalle aus. Man gießt sie nach einstündigem Durchleiten ab und spült mit Äther nach (5.3 g). Sie lösen sich leicht und vollständig schon in wenig Eiswasser und enthalten die Diazoniumsalze des Anilins und des *p,o*-Dichloranilins. Man löst sie in Wasser und gießt sie in eine ätzalkalische Lösung von β -Naphthol. Aus dem Gemisch der reichlich ausfallenden, roten Farbstoffe wurde durch häufig wiederholte Krystallisation aus siedendem Alkohol, dann aus Benzol schließlich reines, konstant schmelzendes *Phenylazo- β -naphthol* erhalten und mit einem Sammlungspräparat identifiziert.

Aus den Mutterlaugen lassen sich neben weiteren Mengen dieses Farbstoffs durch fraktionierte, systematisch durchgeführte Krystallisation aus kochendem Benzol, Amylalkohol und zum Schluß aus Äthylalkohol chlorhaltige, rote, glasglänzende Nadeln vom konstanten Schmp. 189—190° isolieren. Sie erweisen sich in Bezug auf Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identisch mit einem Kontrollpräparat von *p,o*-Dichlorphenylazo- β -naphthol. Ihre Menge ist so gering, daß sie nur dank ihrer Schwerlöslichkeit in siedendem Alkohol in reinem Zustand dargestellt werden konnten.

¹⁾ B. 32, 212, 213 [1899].

²⁾ Stiegelmann, Diss., Zürich 1896 (gedruckt in Straßburg).

³⁾ Diss., Zürich 1899 (gedruckt in Dresden).

Das ätherische Filtrat der Diazoniumsalze hinterläßt, nachdem es durch Schütteln mit Eiswasser von den Resten dieser Salze befreit und getrocknet ist, 1.8 g eines krystallinisch erstarrenden Rückstands; er wird durch abgestufte Dampfdestillation gereinigt. Aus der ersten, gegen 60° schmelzenden Fraktion läßt sich durch Umlösen aus Eisessig reines *Nitroso-benzol* (Schmp. 68°) isolieren. Die folgenden Anteile enthalten möglicherweise etwas Azoxybenzol und der geringe, harzige Destillationsrückstand dieses und *p,p'*-Dichlor-azoxybenzol (?).

Um allfällig als Zwischenprodukt auftretendes Phenylhydroxylamin nachzuweisen, wurde der Versuch wiederholt, der Chlorwasserstoffstrom aber schon nach 25 Minuten abgestellt. Die ausgeschiedenen, weißen Krystalle werden mit Äther abgespült und ihre eiskalte wäßrige Lösung in einem mit Äther beschickten Scheidetrichter nach Zusatz von Natriumbicarbonat bei 0° rasch durchgeschüttelt. Das getrocknete Extrakt hinterläßt wenige, gelbliche Körnchen, in denen mittels Eisenchlorid (Nitrosobenzol-Geruch) und Fehlings Reagens (Cuprohydroxyd) die Anwesenheit eines Arylhydroxylamins deutlich feststellbar ist.

Das Nitrosamin des p-Bromphenylhydroxylamins¹⁾ und Chlorwasserstoff von Paula Köpcke²⁾.

Ausführung des Versuchs wie beim vorigen. Aus 5.1 g Nitrosamin (Schmp. 87°) werden 4.9 g β -Naphthol-Farbstoff und aus diesem nach mühevolem Umkrystallisieren aus Amylalkohol, Äthylalkohol und Xylol derbe, glasglänzende, schwere, rote Prismen vom konstanten Schmp. 207° erhalten, die mit *p-Brom-o-chlorphenylazo- β -naphthol* identisch sind.

Ber. Br 22.1, Cl 9.7.

Gef. » 21.8, » 10.0.

Aus den Mutterlaugen ist ein neben Spuren von Chlor viel Brom enthaltender Farbstoff isolierbar, dessen Schmelzpunkt trotz oft wiederholter Krystallisation aus Äthylalkohol, Amylalkohol und Aceton die Höhe von 160—170° nicht überstieg, während *p-Bromphenylazo- β -naphthol* bei 172° schmilzt. Dieses wurde erst bei einem zweiten Versuch durch Krystallisation aus Xylol, Alkohol und Benzol rein erhalten und mit einem Kontrollpräparat identifiziert. Der Rückstand der ätherischen Lösung (1.7 g) ließ sich auch hier durch fraktionierte Dampfdestillation

¹⁾ B. 28, 1222 [1895]: Da es unter Zersetzung (Aufschäumen) schmilzt, kann der Schmelzpunkt bei langsamem Erwärmen auch niedriger, z. B. 81°, liegen. Man krystallisiere es aus niedrig siedendem Gasolin um, sonst zersetzt es sich.

²⁾ Diss., S. 41—44.

reinigen. Da der Schmelzpunkt des an dieser Stelle vorgefundenen *p*-Brom-nitroso-benzols nicht über 83° hinaufzubringen war, während reines Bromnitroso-benzol bei 92—92.5°¹⁾ schmilzt, wurde es mittels Phenyl-hydrazin in Phenylazohydroxy-*p*-bromanilid Ph.N₂.N(OH).C₆H₄.Br²⁾ (Schmp. 128.5°) übergeführt und als solches identifiziert. Die aus dem Destillationsrückstand durch einmaliges Kochen mit Alkohol und Tierkoble erhaltenen gelblichen Krystalle vom Schmp. 126° ließen sich wegen Substanzmangel nicht weiter reinigen. Wahrscheinlich lag *p.p'*-Dibrom-azoxybenzol vor, das bei 168.5—169° schmilzt.

Die Tautomerie des Nitroso-phenyl-hydroxylamins wurde von mir 1896 zuerst³⁾ vermutungsweise, gleich darauf von Angeli⁴⁾ auf Grund seiner eleganten Synthese des Nitrosamins (aus Nitro-benzol und Hydroxylamin) bestimmt ausgesprochen. Nach meiner wiederholt⁵⁾ geäußerten, mit derjenigen Angeli's übereinstimmenden Ansicht entspricht das Nitrosamin selbst der Formel Ph.N(NO).OH, während sich Salze und Ester wahrscheinlich von der Grundform Ph.N:N.OH (weniger wahrscheinlich Ph.N—N.OH) ableiten. Für



die Nitrosamin-Formel sprechen meines Erachtens — außer der Art der Selbstzersetzung⁶⁾ — auch die von Bamberger und Hauser⁷⁾ nachgewiesenen Beziehungen zum Nitroso-phenyl-hydrazin, dessen ursprüngliche Formel Ph.N(NO).NH₂ abzuändern kein Grund vorliegt⁸⁾.

1) B. 28, 1222 [1895].

2) Diss. v. Paula Köpcke, S. 30 und A. Stiegelmann, Zürich 1896 (S. 90); A. 420, 163 u. 169 [1920]; Nomenklatur: B. 30, 2283 Note 1 [1897].

3) Züricher Vierteljahrsschrift d. Naturforsch. Ges. 1896, 176.

4) B. 29, 1884 [1896].

5) B. 42, 1680 Note 1, 3569, 3572 [1909]; 45, 2054, 2055 Note 1 [1912]; 48, 537 Note 8 [1915]; s. a. 29, 2413 (s. a. Note 2) [1896]; 31, 576, 577, 578 [1898]. Die Reduktion des Äthers Ph.N:N—OCH₃ zu Diazobenzolme-



thyläther Ph.N:N.OCH₃ (B. 31, 586, 588 [1898]) läßt sich auch hübsch zeigen, wenn man ihn mit Salmiaklösung und sehr wenig Zinkstaub versetzt (oder schwach erwärmt) oder — noch besser — mit Metaphosphorsäurelösung und Zinkstaub, ohne zu erwärmen, schüttelt: der ganz eigenartige, penetrante Geruch des Diazoäthers tritt dann rein und sehr stark hervor. Bei einem Zuviel an Zinkstaub verschwindet der Geruch wieder, und statt seiner riecht man Anilin, das auch mit Chlorkalk nachweisbar ist.

6) B. 31, 574 [1898]. 7) A. 375, 316 [1910]. 8) l. c. S. 330 u. ff.

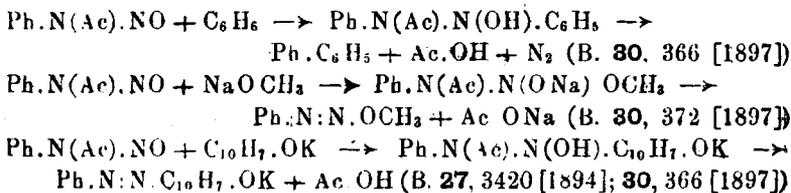
Bemerkungen über Nitroso-acetanilide¹⁾.

(Die Möglichkeit einer ähnlichen Tautomerie wie beim Nitroso-phenyl-hydroxylamin habe ich (1894) auch beim Nitroso-acetanilid in Erwägung gezogen:



das »unter den verschiedenartigsten Bedingungen durchaus das Verhalten eines Diazokörpers²⁾ zeigt« Die damalige Einschränkung³⁾, »die Formel $\text{Ph.N:N.O(CO.CH}_3)$ sei für den starren Zustand durch die physikalischen Eigenschaften ausgeschlossen«, fällt dahin, seitdem die Diazoformeln Kekulé's durch die von Blomstrand abgelöst sind, die ich⁴⁾ als »Phenylazonium«, später Hantzsch (besser) als »Diazonium«-Formeln bezeichnete⁵⁾. Das Symbol $\text{Ph.N:N.O(CO CH}_3)$ stellt daher nicht mehr ein essigsäures Salz des Diazobenzols, sondern ein Acetyl-Phenylazohydroxyd dar.

Der Chemismus der nitrosierten Säureanilide läßt sich indes auch mit der üblichen Nitrosaminformel in befriedigender Weise beschreiben — zumal unter der (schon 1894⁶⁾ von mir gemachten und seitdem nicht aufgegebenen) Annahme intermediärer Additionsprodukte. Als Beispiele seien einige der früher beschriebenen Reaktionen angeführt:



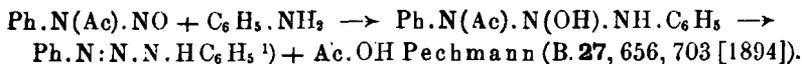
¹⁾ Vergl. B. 27, 916, 1949, 2594, 3420 [1894]; 30, 366 [1897].

²⁾ B. 30, 366, 368 usw. [1897] ³⁾ B. 27, 916 [1894].

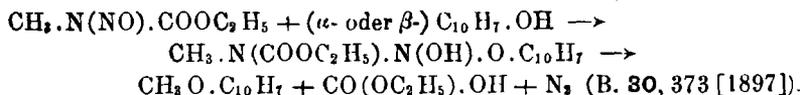
⁴⁾ B. 28, 445 [1895]; 29, 446 [1896].

⁵⁾ Da es, wie ich aus Erfahrung weiß, manchen jüngeren Fachgenossen nicht bekannt ist, daß die von Blomstrand vor einem halben Jahrhundert aufgestellten Diazoniumformeln Jahrzehnte lang verschüttet waren, bis ich sie vor einigen 20 Jahren wieder ans Tageslicht zog und abermals begründete, und daß sie daraufhin auch von Hantzsch aufgenommen und durch wertvolle Versuche bestätigt wurden, erlaube ich mir, auf folgende Stellen meiner Arbeiten hinzuweisen: B. 27, 3417 [1894]; 28, 242 und besonders 444 u. ff.; 836 [1895]; 29, 446 [1896] und »Zur Geschichte der Diazoniumsalze« 32, 2043, 3633 [1899]. Ich lieferte übrigens auch einen experimentellen Beitrag zu ihrer Begründung durch den Nachweis, daß wäßrige Lösungen von Phenyl-diazoniumnitrat nicht sauer, wie Grieb irrthümlich angab, sondern neutral reagieren (B. 27, 3417 [1894]).

⁶⁾ B. 27, 2594 [1894]; 30, 366 Note 2 [1897].



Die Additionshypothese²⁾ ist selbstredend auf aliphatische Nitrosamine (mit »negativen« Substituenten) übertragbar, z. B. auf Nitroso-methyl-urethan:



Bei dem »diazartigen Verhalten« der nitrosierten Säure-anilide drängte sich die Frage auf, ob sie sich nicht bei behutsamer Verseifung mit Alkalien in jene gelben, explosiven und ungewöhnlich reaktiven »Diazooanhydride« umwandeln lassen, die bei der Zerlegung von Diazoniumsalzen mit Natronlauge oder von normalen (*syn*-)Diazotaten mit Essigsäure als Produkte freiwilliger Anhydrierung zunächst erzeugter Diazohydrate, Ar.N₂.OH, entstehen³⁾.

Nitroso-acetanilid ist allerdings längst mit Alkalien verseift; die Produkte der Verseifung wurden *n*-Diazotate festgestellt⁴⁾. Allein die Verseifung erfolgte bei gewöhnliche Temperatur und mit einem Überschuß sehr konzentrierter, wäßriger Ätzalkalien, also unter Bedingungen, unter denen primär (im status nascens) entstandene Diazooanhydride kaum existieren, sondern in *n*-Diazotate übergehen⁵⁾.

Der Versuch wurde daher unter veränderten Bedingungen wiederholt und zwar gelegentlich eines Besuchs im Laboratorium von Stockholms Högskola im Dezember 1905 unter freundlicher Assistenz des (damaligen cand. chem.) Jarl Lublin⁶⁾

¹⁾ Arylamine vereinigen sich im allgemeinen mit Diazoverbindungen in mineral-saurer Lösung zu Azofarbstoffen, in essigsaurer Lösung zu Arylazo-aniliden (Diazooaminokörpern), B. 27, 587 [1894]; s. a. 24, 2491 (Note) [1891].

²⁾ Ich habe sie bereits 1901 (B. 33, 2045—2047 [1900]; s. a. 32, 1547 [1899]) zur Beschreibung von »Diazokupplungen« bei *C*-Nitronsäuren (*aci*-Nitroparaffinen) benutzt und wende sie entsprechend bei Acetessigester, Aceton usw. (Formazykörpern), Phenolen, Arylaminen, Pyrrolen, Indazolen usw. an. Warum ich sie nicht auch B. 43, 2354 [1910] anwandte, weiß ich nicht mehr. ³⁾ B. 29, 446 [1896]. ⁴⁾ B. 27, 915 [1894].

⁵⁾ Diese Umwandlung vollzieht sich (mit verdünnten Laugen) ziemlich langsam, wenn die Oxyde einmal abgeschieden sind (B. 29, 463 [1896]), aber wohl nur deshalb, weil sie nicht gelöst sind. Benzol reagiert explosions-artig (l. c. S. 465, 470).

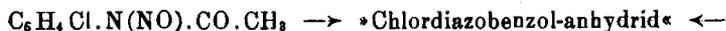
⁶⁾ Begreiflicherweise konnte er nur einmal in' ziemlich flüchtiger Weise und unter Verzicht auf die Reinigung des Reaktionsprodukts ausgeführt werden. Daher die Unsicherheit des Ergebnisses. Zu gründlicher Wiederholung und Ausarbeitung bin ich später leider nicht mehr gekommen, hoffe aber, daß dies von anderer Seite geschehen wird.

0.67 g (1 Mol.) *p*-Chlor-nitroso-acetanilid (Schmp. 83—84°)¹⁾ wurden in 25 ccm »Bisulfit-Aceton« (Kahlbaum) von — 14° gelöst und innerhalb 2—3 Min. tropfenweise mit 6.6 ccm (ber. für 1 Mol. 6.67) halbnormalem Natron von 0° versetzt. (Läßt man 15—20 Min. stehen, so ist die spätere Fällung nicht explosiv, riecht beim Betupfen mit Alkohol nicht nach Diazoäther, ist also zersetzt.) Man gießt in etwa 80 ccm Eiswasser, sammelt den aus arsensulfid-ähnlichen, gelben Nadeln bestehenden Niederschlag unverzüglich auf einem scharf gekühlten Saugtrichter und wäscht ihn rasch mit Eiswasser nach, bis dies neutral reagiert (Phenol-phthalein). Das auf Ton getrocknete Präparat verpufft schon bei leiser Berührung mit dem Platinspatel ziemlich heftig und entwickelt, mit Alkohol befeuchtet, den betäubend durchdringenden Geruch des Diazobenzol-äthyläthers, $C_6H_5.N_2.O.C_2H_5$ ²⁾, so unverkennbar, daß an der Identität kaum zu zweifeln ist. Daß beide Erscheinungen nicht sehr stark auftreten, liegt wohl daran, daß das Rohprodukt noch mit unverändertem Nitrosamin gemengt ist³⁾.

Andere als die von mir dargestellten Diazoanhydride scheinen der Untersuchung geringere Schwierigkeiten darzubieten. Ich führe z. B. folgenden, von H. von Euler und mir Anfang 1906 in Stockholm ausgeführten Versuch an:

2 g *p*-Anisidin wurden durch etwas mehr als 2 Mol. Salzsäure teilweise in Lösung gebracht und mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert, wobei eine klare Lösung entstand (10 ccm). Sie enthielt geringe Mengen salpetriger Säure. Als bei 0° aus einer Bürette langsam 20-proz. Natronlauge eintropfte, fiel, noch bevor die auf Diazoniumhydroxyd berechnete Menge zugesetzt war, ein beim Reiben auf Ton explodierender, gelber Niederschlag aus.

Auf Grund obigen orientierenden Versuchs halte ich es zwar nicht für bewiesen, aber für wahrscheinlich, daß aus *p*-Chlor-nitroso-acetanilid und der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd zunächst das nämliche *p*-Chlor-diazobenzolanhydrid entsteht, das früher durch Anhydrierung von *p*-Chlor-diazobenzolhydroxyd erhalten wurde:



¹⁾ B. 42, 3589 [1909] und Diss. von Frl. Köpcke, Zürich S. 59 (gedruckt in Dresden).

²⁾ B. 28, 225 [1895].

³⁾ Vielleicht entsteht auch beim Neutralisieren von Diazosulfanilsäure mit 1 Äquivalent NaOH ein »Diazoanhydrid«, s. B. 29, 567 Schluß der Seite [1896].

und daß die *n*-(*syn*-)Diazotate als sekundäre, aus diesen Anhydriden durch weitere Einwirkung der Ätzlauge erzeugte Verseifungsprodukte der Nitrosoacetanilide anzusehen sind.

Damit wird die nicht endgültig beantwortete Frage nach der chemischen Natur der »Diazooanhydride« von neuem aufgerollt. Was ich seinerzeit mit Sicherheit festgestellt habe, ist Folgendes¹⁾:

»Die Diazometallsalze verwandeln sich (bei der Einwirkung von Säuren) unter bestimmten Bedingungen in intensiv gelbe Produkte von enorm explosivem Charakter, welche nach ihrem gesamten Verhalten und nach den Resultaten der Analyse nicht die Diazohydroxyde, sondern deren Anhydride sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzen sie die Formel $Ar.N_2-O-N_2.Ar$. . . Ich wage für diese Formel nicht mit voller Bestimmtheit einzutreten, weil un'er allen, bisher zu meiner Kenntnis gelangten Diazoniumoxyden nur ein einziges, das des *p*-Chlor-dia-obenzols — und auch dieses nur nach wochenlangen, gefährvollen Versuchen — zur Analyse gebracht werden konnte, und weil die schließlich ohne Unfall durchgeführten Halogenbestimmungen Werte ergaben, welche sich von den theoretischen in einzeln n Fällen bis auf 1% entfernen.« Auch andere Stellen²⁾ zeigen, daß ich die Formel eines monohexacyclischen Anhydrids $C_6H_4:N_2$ nicht für ausgeschlossen hielt.

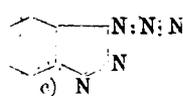
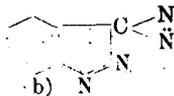
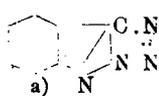
Die früher³⁾ gegen die Wahrscheinlichkeit der Formel $C_6H_4:N_2$ angeführten Gründe waren nie ausschlaggebend und fallen bei gewissen Annahmen (s. unten) teilweise sogar ganz dahin. Heute halte ich dies Symbol der ernstesten Erwägung wert und zwar aus folgenden Gründen:

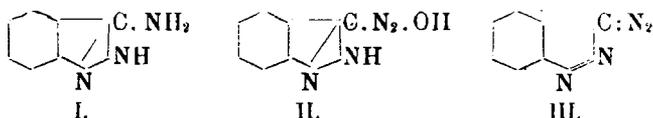
1. Bei einer Reihe von Diazohydroxyden tritt die Atomgruppe ($N_2.OH$) mit einer *o*- oder auch *p*-ständigen Seitenkette in Reaktion (Diazosulfide, Azimide, Indazole, Chinondiazide usw.). Es gibt aber auch einen (von mir selbst beobachteten) Fall⁴⁾, in dem neben jener Atomgruppe ($N_2.OH$) das Kern-Wasserstoffatom eines Ringsystems beteiligt ist: das aus Amino-indazol (I.) und salpetriger Säure entstehende Diazohydroxyd (II.) geht durch »innere Kondensation« in das gelbe »Indazoltriazolen« (III.) über⁵⁾.

¹⁾ B. 29, 450 usw. [1896]. ²⁾ l. c. 465 hinter den Analysen und 466 Note 1.

³⁾ B. 29, 466 Note [1896]. ⁴⁾ B. 32, 1773 [1899]; A. 305, 303 [1899].

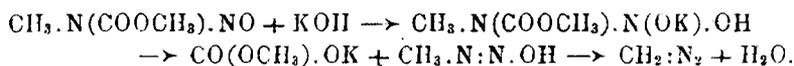
⁵⁾ Hantzsch hat (B. 35, 888, 893 [1902]) die von mir aufgestellte Formel a) durch die gewiß zweckmäßiger Formel b) ersetzt. Ich bevorzuge, nachdem inzwischen die neuen Formeln aliphatischer Diazokörper von Angeli aufgestellt sind, das (diesen nachgebildete) Symbol c).



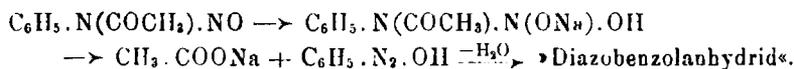


2. Wer die Isomerie der normalen (*syn*-) und Iso- (*anti*) Diazotate vom raumchemischen Standpunkt¹⁾ aus erklärt, wird die sonst nicht leicht verständliche Tatsache begreiflich finden, daß nur *syn*-Diazohydroxyde zur Bildung von »Diazooanhydriden« befähigt sind.

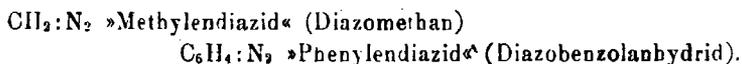
3. Nitroso-methyl-urethan wird durch Ätzlauge in Diazomethan verwandelt²⁾:



Nitroso-acetanilid wird durch Lauge wahrscheinlich (s. oben.) zu «Diazobenzolanhydrid» verseift³⁾:

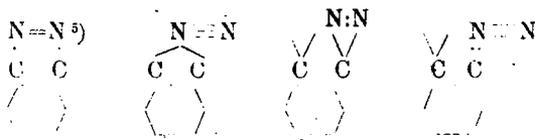


Gelegentlich der Stockholmer Versuche (1905, p. 2314) kam mir der Gedanke, daß beide Vorgänge analog sind und daher Diazomethan und »Diazobenzolanhydrid« demselben Verbindungstypus angehören:



Grieß hat sämtliche Diazosalze auf die Grundform des »Diazobenzols $\text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}_2$ « zurückgeführt und bereits (chloriertes) »Diazobenzol« unter Händen gehabt⁴⁾. Ich halte es durchaus nicht für unwahrscheinlich, daß der Begründer der Diazochemie mit seiner Auffassung Recht hat und jene Grundform im »Diazobenzolanhydrid« tatsächlich verkörpert ist.

$\text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}_2$ läßt sich in verschiedener Weise auflösen; z. B.:



¹⁾ Vergl. meine Bemerkung B. 45, 2055 [1912].

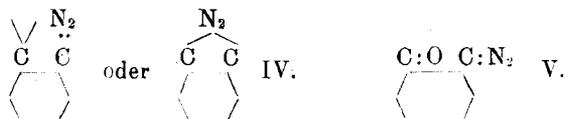
²⁾ Vergl. S. 2314 oben. ³⁾ S. S. 2314 Mitte und B. 27, 915 [1894].

⁴⁾ worauf ich schon früher hinwies. B. 29, 453 [1896]; 32, 1773, 1774 [1899].

⁵⁾ Von Grieß aufgestellt.

Die Formeln¹⁾ mit zweiwertigem Kohlenstoffatom würden ein wesentliches der früher²⁾ gegen das Phenylendiazid-Symbol geäußerten Bedenken zerstreuen: daß aus den »Diazoanhydriden« bei der Überführung in Azofarbstoffe usw. keine Stellungsisomeren aufgefunden wurden.

Sollten Beziehungen, wie sie in den Symbolen der »Phenylendiazide« und der Chinondiazide zum Ausdruck kommen, tatsächlich



bestehen, so werden sie sich vielleicht durch Oxydation von IV. zu V. nachweisen lassen.

Im Anschluß an meine Mitteilung über Nitroso-acetanilid³⁾ seien noch einige den gleichen Gegenstand betreffende

Versuche von Frl. Paula Köpcke

angeführt, welche sie genauer in ihrer Dissertation beschrieben hat⁴⁾.

Nitroso-diphenyl-harnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Aus (in Eisessig teils gelöstem, teils fein verteiltem) Diphenylharnstoff und »salpetriger Säure« analog dem Nitroso-acetanilid leicht erhältlich. Die durch Zusatz von Eiswasser hervorgerufene, hell grünlich-gelbe Fällung besteht aus (mikroskopisch erkennbaren) feinen, spitzen Nadeln, denen einzelne Prismen von offenbar unverändertem Harnstoff beigemischt sind. Daher ergab das auf Ton gestrichene und 20 Stdn., zuletzt im Vakuum getrocknete Präparat nicht ganz scharf stimmende Zahlen:

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 64.7, H 4.56, N 17.4.

Gef. » 65.79, » 4.96, » 16.8.

Krystallisation des in den üblichen Mitteln leicht löslichen Nitrosamins⁵⁾ bewirkt keine Reinigung, da sogar beim Umlösen aus Gasolin

¹⁾ Über die Formeln mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom vgl. den »Nachtrag« am Schluß. — $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{C}$ fällt für *p*-substituierte Diazoanhydride fort. Falls das Molegewicht das doppelte ist, wären Formeln wie



²⁾ B. 29, 466 Note 1 [1896]. ³⁾ B. 30, 366 [1897].

⁴⁾ Zürich 1899 (gedruckt in Dresden), S. 47 — Schluß.

⁵⁾ Inzwischen von Hantzsch rein dargestellt.

Zersetzung unter Entwicklung nitroser Gase eintritt, und der bei 96° liegende Schmelzpunkt des Rohproduktes an Schärfe abnimmt. Durch Auflösen in Eisessig und Zusatz von Wasser wird die Rückbildung von Diphenyl-harnstoff begünstigt.

Nitroso-diphenyl-harnstoff und Benzol blieben, vor Feuchtigkeit geschützt, drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung. Der Rückstand des stechend riechenden Kolbeninhalts ergab bei der Dampfdestillation und nachfolgender Krystallisation aus verdünntem Alkohol reines *Diphenyl*. (Schmp. 70°¹⁾).

Nitroso-diphenyl-harnstoff und β -Naphthol, in äquivalenten Mengen bei Zimmertemperatur einige Tage sich selbst überlassen, lieferten (neben zuvor abfiltriertem Diphenyl-harnstoff) *Phenyl- α - β -naphthol*. (Schmelzpunkt gleich dem eines Vergleichpräparats 131—132°).

Bei Ersatz des β - durch α -Naphthol entsteht auch hier sofort eine tiefrote Farbe, die aber bald in Schwarz übergeht. Sonderbarerweise war kein Farbstoff isolierbar — auch nicht, als man die Versuchsbedingungen änderte.

N-Nitroso-*p*-brom-acetanilid, $C_6H_4Br.N(NO).CO.CH_3$.

Schmilzt²⁾ unter Verpuffung bei 87°. Hellgelbliche, lange Nadeln (aus Gasolin). Analyse des Rohproduktes:

$C_9H_7BrN_2O_2$. Ber. N 11.45. Gef. N 11.75.

Das aus Gasolin krystallisierte Präparat schmolz bei 94° und zeigte zu niedrigen Stickstoffgehalt.

Nitroso-brom-acetanilid und Benzol, in Chloroformlösung bei Zimmertemperatur einige Tage auf einander einwirkend, setzen sich um unter Bildung von *p*-Brom-diphenyl, das — durch Dampfdestillation und nachfolgendes Umlösen aus Alkohol gereinigt — in weißen, perlmutterglänzenden, nach Diphenyl riechenden Blättern vom Schmp. 89—90° erhalten wurde³⁾.

$C_{12}H_9Br$. Ber. Br 34.7. Gef. Br 34.6.

Nitroso-brom-acetanilid und β -Naphthol (in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur reagierend) führten zu *Bromphenylazo β -naphthol* vom Schmp. 172—173° (ebenso schmolz ein Sammlungspräparat).

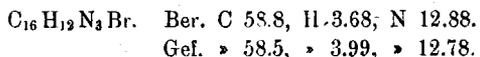
¹⁾ Alle Schmelzpunktangaben sind unkorrigiert.

²⁾ Wie bei den übrigen Vertretern derselben Körperklasse vom Tempo des Erhitzens abhängig; s. B. 42, 3590 [1909]. Hantzsch und Wechsler geben 88° an (A. 325, 242 [1902]).

³⁾ Bamberger, B. 29, 470 [1996].

Gegen α -Naphthol verhielt sich das Nitrosamin ganz ähnlich wie Nitroso-diphenyl-harnstoff (s. oben).

Nitroso-brom-acetanilid und α -Naphthylamin, in Chloroformlösung zusammengebracht, scheiden allmählich reichliche Mengen von *p*-Bromphenylazo- α -naphthylamin aus, das aus Alkohol in goldbraunen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 199.5° kristallisierte und sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe löst.



Identisch mit einem aus der Diazoniumlösung des *p*-Brom-anilins und α -Naphthylamin vergleichshalber dargestellten Farbstoff.

Nitroso-*p*-chlor-acetanilid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.N(NO).CO.CH}_3$ ¹⁾.

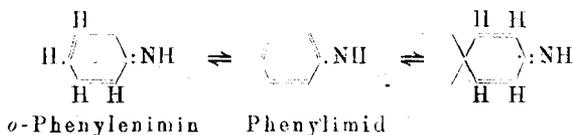


Nitroso-chlor-acetanilid und Benzol, unter gleichen Bedingungen reagierend wie die analoge Bromverbindung, erzeugen das (mit einem Sammlungspräparat identische) *p*-Chlor-diphenyl vom Schmp. 75–76° ²⁾.

Nitroso-chlor-acetanilid und β -Naphthol. Die nach zwei Tagen von wenig *p*-Chlor-acetanilid abfiltrierte Chloroformlösung ergibt das (mit einem Kontrollpräparat identifizierte) *p*-Chlorphenylazo- β -naphthol, rote Nadeln vom Schmp. 160–161°.

Nachtrag betr. die Formel des Phenylendiazids $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$.

Nach Empfang der Korrekturbogen erhielt ich zufällig einen mit dieser Mitteilung in keinem Zusammenhang stehenden Brief von Prof. P. Jacobson, aus dem ich ersehe, daß Stieglitz (Am. 29, 49 [1903]) für Zwecke ganz anderer Art Formeln empfahl, die ebenfalls ein zweiwertiges Kohlenstoffatom als Bestandteil eines Benzolkerns aufweisen:



Zürich, Analyt.-chem. Labor. des Eidgenöss. Polytechnikums.

¹⁾ Vergl. B. 42, 3589 [1909].

²⁾ Bamberger, B. 29, 466 [1896].