

Es ist bekannt, daß  $\alpha$ -Naphthol-Farbstoffe, aus  $\alpha$ -Naphthol durch Kupplung in 4-Stellung erhalten, wesentlich schlechtere Echtheits-Eigenschaften zeigen als solche, bei denen die Kupplung in 2-Stellung erfolgt ist. Aus der färberischen Prüfung wäre also gerade der entgegengesetzte Schluß bezüglich der Konstitution zu ziehen wie aus dem Ergebnis der Verseifung.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Frankfurt a. M.-Höchst sind wir für Überlassung von Präparaten, wie auch für die Ausführung der Färbungen zu Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., Juni 1929.

### 310. Angelo Angeli: Über die Konstitution und die Reaktionen der Diazohydrate.

[Aus d. Laborat. di Chimica Organica d. R. Università in Florenz.]

(Eingegangen am 27. Mai 1929.)

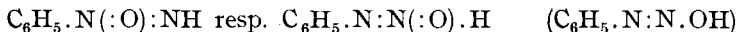
In einem der letzten Hefte der Berichte<sup>1)</sup> kritisiert Prof. Hantzsch aufs neue die experimentellen Untersuchungen und Anschauungen, die ich über die Struktur der Diazohydrate veröffentlicht habe, und macht Bemerkungen, die ich, soweit sie mich betreffen, nicht mit Stillschweigen übergehen kann. Nachdem ich den experimentellen Beweis geliefert habe, daß die Salze des Nitroso-phenyl-hydroxylamins und der Diazobenzolsäure sich durch die Stellung eines Sauerstoffatoms voneinander unterscheiden:



und daß analog die asymmetrischen Azoxyverbindungen in den beiden Formen:



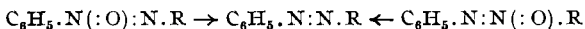
vorliegen, ergibt sich logischer Weise daraus die Auffassung, daß auch die beiden Diazohydrate die Struktur<sup>2)</sup>:



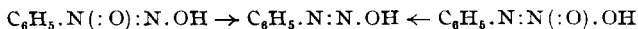
aufweisen könnten, wonach die beiden Verbindungen als Isomere und nicht als Stereoisomere im Sinne von Hantzsch aufzufassen wären. Ich weise ausdrücklich darauf hin, daß ich mich immer auf die Diazohydrate und nicht etwa auf ihre Salze beziehe, was Hantzsch oft verwechselt. Dies ist auch dadurch gerechtfertigt, daß nach den interessanten

<sup>1)</sup> B. 62, 1235 [1929].

<sup>2)</sup> Ebenso wie die beiden Azoxyverbindungen durch gemäßigte Reduktion, wie zu erwarten war, ein und dasselbe Azoderivat:



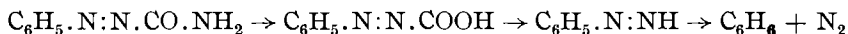
liefern, so führen auch die Salze des Nitroso-phenyl-hydroxylamins und der Diazobenzolsäure durch Reduktion beide zum Isodiazotat, wie auch Hantzsch im Gegensatz zu dem, was er früher behauptet hatte (Die Diazoverbindungen, S. 43) feststellte, nachdem er meine Versuche wiederholt und bestätigt hatte:



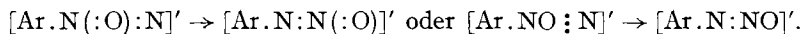
Die beiden Reaktionen verlaufen also in identischer Weise.

Untersuchungen von H. Goldschmidt die Salze an den Kuppelungsreaktionen nicht beteiligt sind, wohl aber die Diazohydrate, die sich durch Hydrolyse gebildet haben. Analog reagieren bei der Kuppelung der Phenole und Amine nicht die entsprechenden Salze, sondern nur der Teil der Substanz, der infolge der Hydrolyse in Freiheit gesetzt worden ist. Nach Hantzsch würde für ein Salz  $C_6H_5N_2.ONa$  nur eine einzige Formel möglich sein:  $C_6H_5.N:N.ONa$ ; aber nachdem Cambi hervorgehoben hat, daß bei den Diazoniumhydraten das zentrale Stickstoffatom in Ammoniumform vorhanden ist, und das äußere als Nitroso-Stickstoff vorliegt, bei den normalen Diazohydraten dagegen das mittelständige Stickstoffatom analog dem der Nitroverbindungen fungiert und das endständige wie Ammoniak-Stickstoff, beweist er, daß für diese Salze auch noch eine andere als die von Hantzsch verteilte Formel möglich ist.

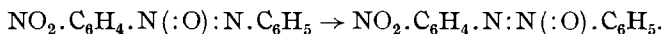
Nach meiner Ansicht wäre also in der Formel der normalen Diazohydrate ein System von Zwillings-Doppelbindungen vorhanden:  $O:N(C_6H_5):NH$ ; wie nun in den schönen Untersuchungen von Staudinger hervorgehoben worden ist, sind gerade die Verbindungen, die diese Gruppierung enthalten, durch ihre große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, was in voller Übereinstimmung mit der leicht erfolgenden Kuppelungsreaktion steht. Nach Hantzsch würden die Substanzen dieser Formel keine Diazohydrate mehr sein, aber der Unterschied liegt in diesem Fall nur im Namen. Wie ich schon betont habe, steht meine Anschauung auch in guter Übereinstimmung mit der Eigenschaft der normalen Diazohydrate, mit der größten Leichtigkeit unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Kohlenwasserstoffen das Sauerstoffatom zu verlieren. Ich habe bereits auf die Analogie dieser Reaktion mit der Zersetzung des Benzolazocarbonsäure-amids von O. Widman:



hingewiesen. Die Isodiazohydrate tun dies nicht. Hierdurch wird auch bewiesen, daß — im Unterschied von der Isoform — bei den normalen Diazohydraten das Sauerstoffatom ähnlich dessen einer Nitrogruppe, das heißt an ein 5-wertiges Stickstoffatom, gebunden ist. Nach Cambi kann außerdem die Umwandlung der normalen Diazohydrate in Isodiazohydrate in Form der Alkalisalze durch folgendes Schema ausgedrückt werden:



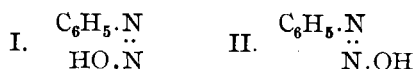
Hantzsch jedoch bemerkt hierzu, daß eine solche Wanderung eines Sauerstoffatoms von einem Stickstoffatom zum anderen ganz unwahrscheinlich ist. Ich halte es daher für angezeigt, Hantzsch daran zu erinnern, daß ich vor mehreren Jahren gezeigt habe, wie sich eine solche Wanderung bei den *p*-Nitro-azoxybenzolen leicht vollzieht:



Bezüglich anderer Überlegungen erinnere ich an meine früheren Arbeiten und beschränke mich hier darauf, diejenigen anzuführen, die Hantzsch zum Gegenstand seiner Kritik gemacht hat.

Während er behauptet, daß die normalen Diazohydrate schwächere Säuren sind als die Isodiazohydrate, vertrat ich die Ansicht, daß, abgesehen von der Tatsache, die auch Hantzsch gelten läßt, daß nämlich die ersteren

einen größeren Energie-Gehalt besitzen, nach ihren sterischen Formeln I und II gerade das Gegenteil zu erwarten wäre, da ja auch von den beiden



Zimtsäuren III und IV die erstere infolge der größeren Nähe des Phenyls zum Carboxyl eine stärkere Säure ist als die zweite. Dieselbe Beziehung besteht zwischen den beiden Benzaldehyd-oximen V und VI bei der größeren



Nähe der Hydroxylgruppe zum Phenyl. Nachdem Hantzsch verschiedene Betrachtungen angestellt hat, wobei er unter anderem auch, ich weiß nicht mit welchem Recht, die Dissoziationskonstante des Phenols mit der der untersalpetrigen Säure vergleicht, kommt er zu folgendem Schluß: „Deshalb wird auch im *anti*-Diazohydrat die Gruppe NOH durch den ihr benachbarten dreiwertigen Stickstoff stärker acidifiziert, als im *syn*-Diazohydrat durch die ihr benachbarte Gruppe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.“ Er fügt dann noch hinzu, daß der Aciditätsgrad des normalen Diazohydrats bisher noch nicht bestimmt werden konnte. Ich muß gestehen, daß es mir bis jetzt nicht gelungen ist, den Sinn dieser von Hantzsch gemachten Schlußfolgerung zu verstehen, um so weniger, weil entgegen dem, was er sagt, in beiden Diazohydraten, und nicht etwa im *syn*-Derivat allein, die NOH-Gruppe an ein Stickstoffatom gebunden ist, wie die Formel deutlich zeigt.

Alles dies steht im Widerspruch zu dem, was Hantzsch an anderer Stelle behauptet hat, nämlich daß normale Diazohydrate und ihre Isomeren sich dynamisch in derselben Art unterscheiden, wie stereoisomere Verbindungen, und so der Maleinsäure und Fumarsäure und besonders den Oximen gleichen. Außerdem würden, wie ich oben bemerkt habe, die normalen Diazohydrate nach Hantzsch einen größeren Energie-Gehalt besitzen, und dem wäre auch ihre größere Reaktionsfähigkeit zu verdanken. Aber auch diese Behauptung steht im Widerspruch zu den kürzlich von W. Swietoslawski ausgeführten Messungen, der zu folgenden Resultaten gekommen ist: 1. die Isomerisation des Diazoniums zu Isodiazohydrat ist eine endotherme Reaktion und nicht, wie Hantzsch behauptet, exotherm. 2. Die Isomerisation des normalen Diazohydrats zu Isodiazohydrat ist von einer Wärme-Bindung begleitet.

Nach Hantzsch können die von Swietoslawski ausgeführten Bestimmungen nicht richtig sein und einige von den gefundenen kleinen Differenzen innerhalb der Fehlergrenze liegen. Natürlich überlasse ich Hantzsch die Verantwortung für diese Kritik, die meiner Meinung nach nur eins vermuten läßt, nämlich, daß er wahrscheinlich die Arbeit von Swietoslawski<sup>3)</sup> nicht genau durchgesehen hat.

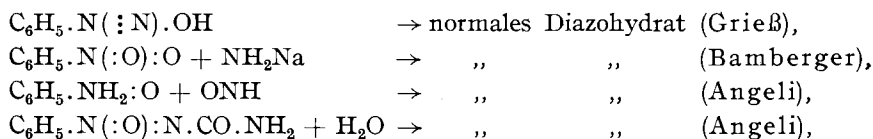
Merkwürdig ist auch die Fußnote auf Seite 1241. Um zu beweisen, wie leicht sich die wäßrigen Lösungen der Diazoverbindungen verändern, führt er folgenden Versuch an: Beim Versetzen einer wäßrigen *anti*-Diazotat-

<sup>3)</sup> Bull. Acad. Polon. Sciences **1924**, 369; vergl. auch von demselben Verfasser in P. Walden und C. Drucker, Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. VII [1928].

Lösung mit einer ungenügenden Menge HCl wird ein Teil in *syn*-Diazohydrat verwandelt, da nach dem Zusatz von viel NaOH sofort Kuppelung mit  $\beta$ -Naphthol stattfindet, und zwar in einer Ausbeute von ca. 10%. Meiner Meinung nach beweist dies Experiment nicht, wie Hantzsch behauptet, die leichte Veränderlichkeit der wäßrigen Lösungen der Diazoverbindungen, sondern bestätigt nur eine Tatsache, die leicht vorauszusehen war und darum allgemein bekannt ist. Es genügt, eine kleine Menge Bicarbonat hinzusetzen, um genau dieselbe Erscheinung zu beobachten. Ich wiederhole, daß dieses Resultat vorauszusehen war und darum nichts beweist.

Als Stütze seiner Formel der normalen Diazohydrate führt Hantzsch ihre Bildung aus Nitroso-benzol und Hydroxylamin an:  $C_6H_5 \cdot NO + H_2N \cdot OH \rightarrow C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH$ . Hierzu möchte ich bemerken, daß das Beispiel nicht gut gewählt ist, wie ich auch an anderer Stelle schon gezeigt habe<sup>4)</sup>. Ich habe den Versuch wiederholt und gefunden, daß die Reaktion nicht glatt verläuft. Der Farbstoff, den man in Gegenwart von  $\beta$ -Naphthol erhält, wird nur in 50% Ausbeute gewonnen; gleichzeitig findet Entwicklung von Stickstoff und  $N_2O$  statt, und es bilden sich unter anderem Azoxybenzol, Phenylazid und auch Diphenylamin zusammen mit anderen Produkten, die ich noch nicht identifiziert habe. Ich zeigte bereits<sup>5)</sup>, daß man bei der Reaktion zwischen Nitroso-Derivaten und Hydroxylaminen folgenden Reaktionsverlauf annehmen muß:  $R \cdot NO + R' \cdot NH \cdot OH \rightleftharpoons R \cdot NH \cdot OH + R' \cdot NO$ .

Übrigens reagiert Phenyl-hydroxylamin bei den Kondensationsreaktionen mit Nitroso-Derivaten, Aldehyden usw. immer in Form des Oxyds  $C_6H_5 \cdot NH_2 : O$ . So könnte Nitroso-benzol, wenn es sich zu Phenyl-hydroxylamin reduziert, gleichzeitig einen Teil des Hydroxylamins zu NOH oxydieren; Nitroso-benzol und Phenyl-hydroxylamin könnten Azoxybenzol liefern; ein Teil des NOH sich in  $N_2O$  umwandeln:  $2HNO = N_2O + H_2O$ , und ein anderer Teil bei der Reaktion mit Hydroxylamin Stickstoff<sup>6)</sup> entwickeln:  $HNO + H_2N \cdot OH = N_2 + 2H_2O$ . Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß ein gewisser Teil des NOH nach einer anderen Reaktion, die ich vor vielen Jahren<sup>7)</sup> beschrieben habe, mit Phenyl-hydroxylamin reagieren kann, wobei normales Diazohydrat entsteht:  $C_6H_5 \cdot NH_2 : O + ONH = C_6H_5 \cdot N(:O) : NH + H_2O$ . Das von Hantzsch vorgeschlagene Schema ist deshalb sehr wenig beweisend. Wenn wir indessen die Reaktionen betrachten, die zu normalen Diazo-Derivaten führen:



so bemerken wir, daß die erste Verbindung dieser Reihe stets die Gruppierung  $C_6H_5 \cdot N < O$  enthält, und diese mehr als zufällige Tatsache scheint mir ein weiterer Grund für die Annahme zu sein, daß auch in den normalen Diazohydraten, die sich bei der Reaktion gebildet haben, das Sauerstoffatom an das dem Ring benachbarte Stickstoffatom in der schon mehrfach an-

<sup>4)</sup> Atti R. Accad. Lincei [6] 5, I 733 [1927].

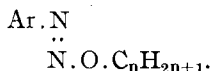
<sup>5)</sup> Ahrens-Sammlung 19, 26 [1913].

<sup>6)</sup> Ahrens-Sammlung 13, 44 [1908].

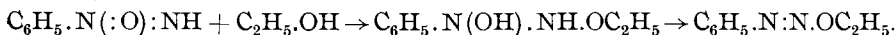
<sup>7)</sup> B. 37, 2390 [1904].

gegebenen Weise:  $C_6H_5.N(:O):NH$  gebunden ist. Wenn aber die aromatische Verbindung keinen Sauerstoff besitzt, wie bei der von Bamberger untersuchten Reaktion, die sich auch in alkalischer Lösung vollzieht, so gelangt man unmittelbar zum isomeren Isodiazohydrat:  $C_6H_5.NH_2 + ON.OR + C_2H_5.ONa \rightarrow C_6H_5.N:N.ONa$ .

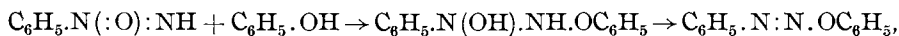
Was die Fähigkeit der Diazoäther, leicht zu kuppeln, anbelangt, so habe ich hervorgehoben, daß dieser Prozeß sich gut, sogar besser verstehen läßt, ohne daß man in gekünstelter Weise seine Zuflucht zu stereoisomeren Formen nimmt. Hierzu bemerkt Hantzsch, daß das Kuppelungsvermögen zur Konfigurations-Bestimmung der Diazoäther nicht herangezogen werden kann, weil diese Reaktion nur dann entscheidet, wenn beide Isomere bekannt sind, von denen eines schneller als das andere kuppelt. Die Diazoäther sind indessen nur in einer Form bekannt. Dies steht jedoch in direktem Widerspruch zu dem, was Hantzsch früher behauptet hat. In seinem Buch sagt er S. 57 klar und deutlich: Die Diazoäther sind sicher Antikörper:



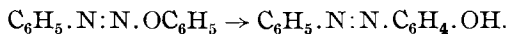
Ich habe diesen Substanzen indessen die nicht sterische Form zugeschrieben:  $\text{Ar.N:N.O.C}_n\text{H}_{2n+1}$  und habe ihre Bildung aus den normalen Diazohydraten durch einfache Einwirkung von Alkohol erklärt, in der Annahme, daß in der ersten Phase der Reaktion Anlagerung des Alkohols an die Zwillings-Doppelbindung stattfindet:



Derselbe Reaktionsverlauf wird mit den Phenolen und Aminen stattfinden:



welch letztere Verbindung sich nach den schönen Untersuchungen von Dimroth mit großer Leichtigkeit in ihr Isomeres umlagert:



Dimroth hat ebenfalls gezeigt, daß, wie zu erwarten war, diese Umwandlung beim Pentamethylphenol nicht mehr möglich ist. Die Ester der salpetrigen Säure  $O:N.OCH_3$  zeigen in ihrem Verhalten eine bemerkenswerte Analogie mit den entsprechenden Diazohydrat-äthern  $C_6H_5.N:N.OCH_3$ . Vielleicht wird sich deshalb auch der Kuppelungsprozeß bei den Diazoäthern, sowie bei den Diazocyaniden etc. auf einen einfachen Austausch von Radikalen zurückführen lassen, der ganz analog dem wäre, der sich bei den Alkylnitriten vollzieht:  $R.O.NO + R'.OH \rightleftharpoons R.OH + R'.O.NO$ . Hieraus geht ganz klar hervor, warum die Diazoäther bei der Verseifung Isodiazotate und nicht normale Derivate liefern:  $C_6H_5.N:N.OCH_3 + Na.OH = C_6H_5.N:N.ONa + CH_3.OH$ .

Wie man sieht, stehen die von mir kurz dargelegten Versuche und Betrachtungen im Widerspruch zu der Behauptung von Hantzsch, daß mit Hilfe der von mir vorgeschlagenen Azoxyformel der Kuppelungsvorgang überhaupt nicht direkt formulierbar und verständlich sein soll.

Florenz, Universität, Mai 1929.