

fiziert⁴⁰⁾ (Schmp. bei sehr raschem Erhitzen: 230°). Die farblosen Balken, in Natronlauge anscheinend etwas schwerer löslich, schmolzen bei 218–220° und wurden nicht weiter untersucht.

Benzoylen-morphanthridin (VIII) (bearbeitet von Edmund Stix).

Man versetzt 1 Tl. Benzoylen-morphanthridon (IV) in 400 Tln. siedendem, wasser-freiem Alkohol mit 2-proz. Natrium-amalgam im Überschuß. Die ursprünglich gelbe Flüssigkeit wird, indem das Benzoylen-morphanthridon allmählich ganz in Lösung geht, über grün und braun hellrot. Nach 4-stdg. Sieden versetzt man mit Wasser, filtriert und krystallisiert den ausgewaschenen Rückstand wiederholt aus Alkohol, wobei die Anthrahydrochinon-Stufe in die Anthrachinon-Stufe übergeht. Gelbe, langgestreckte Blättchen (Ausbeute 50% d. Th.), Schmp. 218°.

3.857 mg Sbst.: 12.045 mg CO₂, 1.550 mg H₂O.

C₂₁H₁₃ON. Ber. C 85.39, H 4.44. Gef. 85.17, H 4.50.

Die Verbindung löst sich ohne Fluorescenz in organischen Mitteln, leicht in Benzol, schwer selbst in siedendem Alkohol (1:200), dunkelgelb in konz. Salzsäure, rot in konz. Schwefelsäure. In amorphem Zustande gibt sie, mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge oder mit Zinkstaub und Ammoniak erhitzt, eine rote, luft-empfindliche Küpe, desgleichen bei 1/2-stdg. Kochen mit alkohol. Kali, ist also noch ein Anthrachinon-Derivat.

Die Mikro-elementaranalysen wurden in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. Max Boetius ausgeführt.

94. A. Hantzsch und E. Strasser: Über die Konstitution der normalen Diazotate.

(Eingegangen am 3. Januar 1931.)

Während A. Angeli noch in seiner vorletzten, in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit¹⁾ bestimmt erklärt hatte, daß auch er die allgemein anerkannte Formel der normalen Diazotate Ar.N:N.OMe für richtig halte und nur für die normalen Diazohydrate die Formel Ar.NO:NH bewiesen haben wollte, sollen nach Widerlegung dieser Auffassung²⁾ zufolge seiner zweiten, ebenfalls hier erschienenen Veröffentlichung³⁾ sogar die normalen Diazotate nicht mehr gemäß der obigen Formel struktur-identisch und stereo-isomer mit den Iso-diazotaten sein, sondern der Formel Ar.NO:NMe entsprechen und damit die seiner neuen (bereits als unhaltbar erwiesenen) Hydratformel analog konstituierten Stickstoffsalze sein.

Zunächst ist, was Angeli überhaupt nicht berücksichtigt hat, die Existenz derartiger Stickstoffsalze unvereinbar mit den allgemein anerkannten Affinitäts-Verhältnissen, daß die Alkalimetalle eine viel größere Tendenz haben, sich an den negativen Sauerstoff zu binden, als an den Stickstoff, und daß deshalb Alkalisalze, die ungesättigten, d. i. doppelt gebundenen Sauerstoff, also die Gruppe —CO.NK— enthalten, niemals nachgewiesen

⁴⁰⁾ Scholl, Stephani, Stix, 2. Mittel.

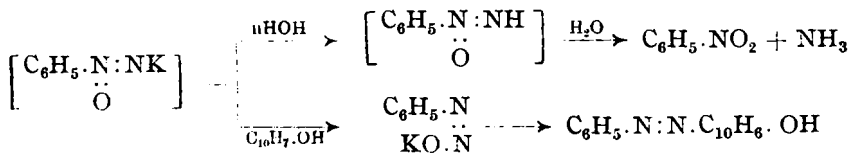
¹⁾ B. 62, 1924 [1929].

²⁾ A. Hantzsch, B. 63, 1270 [1930].

³⁾ B. 63, 1979 [1930].

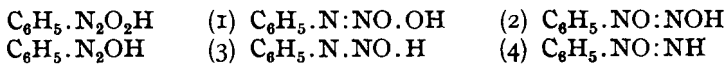
worden sind, weil sie sich spontan in die Sauerstoffsalze mit der Gruppe $-C(OK):N-$ umwandeln. Schon deshalb ist Angelis neue Formel der normalen Diazotate $C_6H_5.NO:NK$ von vornherein noch viel unwahrscheinlicher, als seine Formel $C_6H_5.NO:NH$ der normalen Diazohydrate. Daß seine Begründungen dieser Salzformel unhaltbar sind, wird nunmehr Punkt für Punkt nachgewiesen werden.

1. Die Formel $Ar.NO:NK$ sei nach Angeli deshalb anzunehmen, weil normale Diazotate bei der Verseifung von Azoxy-carbonamid nach folgender, gekürzt wiedergegebener Formulierung entstehen sollen: $C_6H_5.NO:N.CO.NH_2 \xrightarrow{KOH} C_6H_5.NO:NK$, und weil diese Flüssigkeit bei Anwesenheit von β -Naphthol den Azofarbstoff erzeugt. Allein bei Abwesenheit von β -Naphthol entsteht bei der Verseifung der Azoxy-carbonsäure-ester ⁴⁾kein normales Diazotat, obgleich es sich unter den Reaktionsbedingungen nicht merklich zersetzen könnte, sondern dafür Nitro-benzol und Ammoniak. Aus diesem merkwürdigen Verhalten, das von Angeli nicht erklärt wird, kann also kein Beweis für die obige Salzformel abgeleitet werden; im Gegenteil geht aus der folgenden Erklärung dieser Reaktion hervor, daß das Salz $C_6H_5.NO:NK$ höchstens als Zwischenprodukt anzunehmen ist und sich, entsprechend der Bildung von zwei verschiedenen Zersetzungsprodukten, in zweierlei Richtung spontan zersetzt:



Diese eigentümlichen Tatsachen sind nur folgendermaßen zu erklären: Das „Stickstoffsalz“ $C_6H_5.NO:NK$ ist nicht existenzfähig; es isomerisiert sich spontan (wohl über ein Zwischenprodukt) zu dem „Sauerstoffsalz“ $C_6H_5.N:N.OK$, das bekanntlich sofort kuppelt, wird aber bei Abwesenheit von überschüssigem Alkali zuerst zu dem ebenfalls nicht existenzfähigen Imino-nitro-benzol, $C_6H_5.NO:NH$, hydrolysiert, das durch Wasser spontan in Nitro-benzol und Ammoniak zerfällt. Schon hieraus folgt also die Unhaltbarkeit von Angelis Auffassung. Denn abgesehen davon, daß seine Formeln danach die zweier gar nicht existenzfähiger Verbindungen sind, werden normale Diazotate und Diazohydrate niemals in Nitro-benzol und Ammoniak gespalten.

Angelis Auffassung ist aber auch, wie er selbst angibt, von ihm abgeleitet worden aus den beiden Isomeren $C_6H_5.N_2O_2H$, dem Phenyl-nitramin und dem Phenyl-isonitramin, denen er die Formeln (1) und (2) beilegt, aus denen er die Formeln (3) und (4) für die Verbindungen $C_6H_5.N_2OH$ ableitet:



Allein die Formel (1) entspricht nur den Alkalisalzen $C_6H_5.N:NO_2.Me$, nicht aber dem freien Phenyl-nitramin, das seinem Namen entsprechend

⁴⁾ Pieroni u. Giannini, Gazz. chim. Ital. 54, 162 [1924].

die Formel $C_6H_5.NH.NO_2$ besitzt, was von E. Bamberger⁵⁾ und mir⁶⁾ bewiesen worden ist. Wohl aber ist die Tautomerie der beiden isomeren Verbindungen $C_6H_5.N_2O_2H$ durch die Isolierung von je zwei isomeren Alkylderivaten nachgewiesen worden: für das Phenyl-nitramin durch die beiden Verbindungen $C_6H_5.NR.NO_2$ und $C_6H_5.N:NO.OR$ ⁷⁾ und für das Phenyl-isonitramin $NO_2.C_6H_4.CH_2.N_2O_2H$ durch die beiden Ester $NO_2.C_6H_4.CH_2.NO.NOR$ und $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(OR).NO$ ⁸⁾, wonach das Isonitramin also auch als Phenyl-hydroxylamin reagiert. Wenn aber nach Angeli die Phenyl-isonitramin-Salze der Formel $C_6H_5.NO:NOMe$ entsprechen, so müssen hiernach die ein Sauerstoffatom weniger enthaltenden normalen Diazotate der Formel $C_6H_5.N:N.OMe$ entsprechen, können also nicht nach seiner neuen Formel $C_6H_5.NO:NK$ Stickstoffsalze sein.

2) Daß sowohl die Salze des Phenyl-nitramins, $C_6H_5.N:NO_2Me$, als auch die des Phenyl-isonitramins bei vorsichtiger Reduktion Iso-diazotate liefern, soll nach Angeli eine weitere Stütze seiner Normal-diazotat-Formel $C_6H_5.NO:NMe$ sein, da sich nach seiner Ansicht hierbei normales Diazotat bilden müßte, wenn es der Formel $C_6H_5.N:N.OMe$ entspräche, gemäß der Gleichung:



Allein nach E. Ott⁹⁾ bilden sich die instabilen Stereoisomeren nur bei großer Reaktionsgeschwindigkeit, dagegen bei langsam verlaufenden Reaktionen meist die stabilen Isomeren, also z. B. aus Tolan $C_6H_5.C:C.C_6H_5$ durch Reduktion nicht *cis*-Stilben, sondern das *trans*-Isomere. Daß bei der langsam verlaufenden Reduktion der beiden Isomeren $C_6H_5.N_2O_2Me$ nicht die instabilen, sondern die stabilen Diazotate entstehen, ist also nicht als Beweis für die Formel $C_6H_5.NO:NK$ der normalen Diazotate zu verwerten.

3) Völlig unvereinbar mit Angelis Formel ist es vor allem, daß durch Oxydation von normalem Diazotat mit Hydroperoxyd oder Natriumhypobromit nach E. Bamberger¹⁰⁾ die Salze der Diazobenzolsäure, d. i. des *aci*-Phenyl-nitramins $C_6H_5.N:NO_2Me$, neben denen des isomeren Isonitramins entstehen; denn ein Salz von der Formel $C_6H_5.NO:NK$ kann durch Oxydation nicht in das Salz $C_6H_5.N:NO_2K$ übergehen, wobei das eine Stickstoffatom in einer oxydierend wirkenden Lösung sein Sauerstoffatom verlieren müßte. Hierdurch wird die Unrichtigkeit der Formel $C_6H_5.NO:NK$ und die Richtigkeit der üblichen Formel $C_6H_5.N:N.OK$ besonders deutlich erwiesen¹¹⁾.

4) Nach Angeli sollen nur die normalen Diazotate, nicht aber die Iso-diazotate oxydierend wirken, was auch nur mit seiner Formel zu erklären sei. Allein auch dies ist nicht richtig; denn Angeli hat auch hier eine wichtige

⁵⁾ B. 26, 482 [1893], 27, 359, 374 [1894]. ⁶⁾ B. 35, 265 [1902].

⁷⁾ E. Bamberger, B. 27, 359 [1894]. ⁸⁾ A. Hantzsch, B. 31, 177 [1898].

⁹⁾ B. 60, 624 [1927], 61, 2119 [1928]. ¹⁰⁾ B. 42, 3568 [1909], 45, 2055 [1912].

¹¹⁾ Auch die Oxydation von *p*-Cl. $C_6H_4N:N.OK$ (*syn*-) zu *p*-Cl-Nitroso-phenylhydroxylamin¹²⁾ ist keine Stütze für Angelis Formel $C_6H_5.NO:NR$, da durch Oxydation von Oximen $R.CH:N.OH$ die beiden Isomeren $R.CH:NO.OH$ und $R.C(OH):N.OH$ entstehen, was Angeli selbst früher¹³⁾ hervorgehoben hatte.

¹²⁾ Atti R. Accad. Lincei [6] 7, 705 [1928].

¹³⁾ Atti R. Accad. Lincei 14, II 68 [1905].

Arbeit von H. Schmidt¹⁴⁾ übersehen, wonach auch Isodiazotate ebenso, und nur weil sie stabiler sind, schwächer wirken. Der Unterschied zwischen beiden Isomeren ist also auch hier nur graduell¹⁵⁾, ähnlich wie ihr Kuppelungsvermögen. Und wenn Angeli ferner zu seinen Gunsten anführt, daß normale Diazotate Hydrochinon zu Chinon oxydieren, so oxydieren nach Orton¹⁶⁾ auch Nitro-diazohydrate, $O_2N.C_6H_4.N:N.OH$, und Tribrom-diazohydrate, $C_6H_2Br_3.N:N.OH$, die beide sicher Iso- = Anti-Verbindungen sind, Hydrochinon zu Chinon¹⁷⁾. Die größere Reaktionsfähigkeit der normalen Diazohydrate und Diazotate ist also nicht nach Angeli durch die nach seinen Formeln angeblich bei den normalen Verbindungen vorhandene „Zwillings-Doppelbindung“ $NO:NH(K)$ zu erklären, sondern, wie allgemein angenommen, stereochemisch dadurch, daß alle *cis*- und *syn*-Verbindungen energiereicher und daher chemisch aktiver sind, als die isomeren *trans*- und *anti*-Formen.

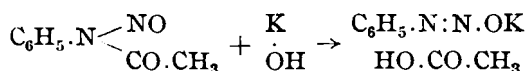
5. Nicht beweiskräftig für Angelis Auffassung ist auch die Existenz von vier „Äthern“:

1. $Ar_1.N:N.OR_2$ 2. $Ar_1.N(O):N.Ar_2$ 3. $Ar_1.N:N(O).Ar_2$ 4. $Ar_1.N.Ar_2.N(O)$, die von ihm als Stütze für die Existenz der vier entsprechend formulierten Wasserstoff-Verbindungen angeführt werden:

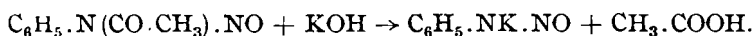
5. $Ar.N:N.OH$ 6. $Ar.N(O):NH$ 7. $Ar.N:N(O).H$ 8. $Ar.NH.NO$;

denn erstens sind die Verbindungen 2 und 3 gar keine echten Äther, sondern die von Angeli entdeckten sturkturisomeren Azoxybenzole, und zweitens sind die Verbindungen 5—8 wegen ihrer beweglichen Wasserstoffatome bekanntlich Tautomere, also gar nicht alle vier als stabile Isomere existenzfähig. So würde z. B. nach Angelis obiger vermeintlicher Beweisführung die Existenz des Azobenzols, $C_6H_5.N:N.C_6H_5$, beweisend sein für die Existenz des Phenyl-diimids, $C_6H_5.N:NH$.

6. Daß die Verseifung von Nitroso-acetanilid durch Kali nach Bamberger¹⁸⁾ normale Diazotate liefert nach der Gleichung:



ist auch mit Angelis Formel unvereinbar. Denn selbst wenn man diese Reaktion so formulieren wollte:



würde nur das „Phenyl-nitrosaminsalz“, das der Isodiazotat-Reihe zugehört, nicht aber das normale Diazotat von Angelis Formel $C_6H_5.NO:NK$ entstehen können.

7. Gar nicht formulierbar mit Angelis Formeln ist auch, was von ihm übergangen wird, die intramolekulare Anhydrierung von *o*-Diazo-phenolen und -thio-phenolen, da die so entstehenden Verbindungen nach ihrem ge-

¹⁴⁾ A. 421, 167 [1920] und Bart, A. 429, 103 [1922]; vergl. hierzu Bigiavi, B. 62, 2102 [1929].

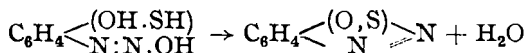
¹⁵⁾ A. 429, 104 [1922]. ¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 93, 1010 [1908].

¹⁷⁾ Außerdem wirken sogar Diazoniumsalze als solche oxydierend, was kürzlich¹⁸⁾ nachgewiesen worden ist.

¹⁸⁾ A. Hantzsch, B. 63, 1787 [1930].

¹⁹⁾ B. 27, 915 [1894].

samten chemischen Verhalten nicht Chinon-diazide sein können, sondern Fünfringe enthalten und sich danach nur bilden können nach der Gleichung:



Aus Derivaten der normalen Diazohydrate von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{O}) : \text{NH}(\text{Me})$ können diese Verbindungen überhaupt nicht entstehen.

8. Endlich ist noch hervorzuheben, daß die wichtigsten Eigenschaften aller normalen Diazoverbindungen durch die Formel $\text{Ar} \cdot \text{NO} : \text{NK}$ überhaupt nicht ausgedrückt werden können: erstens ihr spontaner Zerfall unter Abspaltung des Diazo-Stickstoffs, der wie der der normalen Diazosulfonate und Diazocyanide nur durch die Raumformel $\text{Ar} \cdot \text{N}$ erklärt werden kann,



also der Zerfall der normalen Diazotate und Diazohydrate in Stickstoff und Phenolat bzw. Phenole. Zweitens ihre spontane, schon bei gewöhnlicher Temperatur in festem Zustande verlaufende Isomerisation zu Isodiazotaten, wie sie an den normalen Diazotaten aus Sulfanilsäuren nachgewiesen worden ist²⁰⁾. Denn bei dieser Umlagerung müßte sich nach Angelis Formulierung $\text{Ar} \cdot \text{NO} : \text{NMe} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ entweder der Sauerstoff vom Stickstoff lösen und zwischen das Metall vor das zweite Stickstoffatom einschieben, oder es müßte das Metall vom Stickstoff zum Sauerstoff wandern und in dem so gebildeten „Diazonium-Alkalisalz“ $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{OMe}) : \text{N}$ die ganze Gruppe OMe wieder an das ursprüngliche Stickstoffatom zurückwandern. Derartige radikale Atomverschiebungen sind bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich bei Strukturisomeren niemals beobachtet worden, sondern nur bei Stereoisomeren, d. i. durch Isomerisation der instabilen *cis*- und *syn*-Verbindungen in die stabilen *trans*- und *anti*-Verbindungen, möglich.

Zum Schluß noch einige

Berichtigungen zu A. Angelis Kritik der Nitramid-Formel von A. Hantzsch.

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift²¹⁾ erklärt, daß die zwei einfachsten anorganischen Isomeren von der empirischen Formel $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$, die untersalpetrige Säure und das Nitramid, nicht, wie ich vor 34 Jahren angenommen hatte²²⁾, stereoisomere *syn*- und *anti*-Diazohydrate sein können, sondern daß das Nitramid gemäß der Formel $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NO}_2$ ein Strukturisomeres der untersalpetrigen Säure $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ sein muß, vor allem deshalb, weil Sauerstoffatome unter diesen Bedingungen nicht wandern können²³⁾. Obgleich ich nun schon vor 28 Jahren erklärt habe, daß sich „über die Konstitution des Nitramids nichts Bestimmtes aussagen läßt und daß es wahrscheinlich, seinem Namen entsprechend, eine Pseudosäure ist“, also nicht die Formel $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ besitzt²⁴⁾, hat es Angeli dennoch jetzt für nötig gehalten, sehr ausführlich nachzuweisen, daß diese längst ausdrücklich aufgegebenen Formel zu unhaltbaren Konsequenzen führt²⁵⁾ und hat dies auch auf die Formel I der von mir fast gleichzeitig entdeckten

²⁰⁾ A. Hantzsch, B. **29**, 753 [1896].

²¹⁾ B. **63**, 1272 [1930].

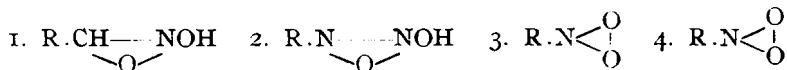
²²⁾ A. **292**, 350 [1896].

²³⁾ B. **63**, 1272 [1930].

²⁴⁾ B. **35**, 258 [1902].

²⁵⁾ Gazz. chim. Ital. **60**, 665 [1930].

Isonitroverbindungen ausgedehnt, die ich aber ebenfalls nicht, wie er sagt, für bewiesen gehalten, sondern nur der Formel $R.CH:NO_2H(Me)$ vorgezogen hatte²⁶⁾.



Allein schon nach zwei Jahren²⁷⁾ habe ich neben den Formeln 1 und 2 mit dreiwertigen Stickstoff die entsprechenden Formeln mit fünfwertigem Stickstoff als gleichwertig diskutiert, nach einem Jahre nur noch die letzteren angenommen²⁸⁾, die der *aci*-Nitroverbindungen ausdrücklich zu der Formel $R.CH:N \begin{array}{l} \leftarrow O \\ \diagdown \\ OH \end{array} (Me)$ aufgelöst²⁹⁾, etwa gleichzeitig auch die obige Formel 3 der Nitroverbindungen durch die Formel $R.N \begin{array}{l} \leftarrow O \\ \diagdown \\ O \end{array}$ ersetzt³⁰⁾, und in meinen neueren physiko-chemischen Untersuchungen über die Salpetersäure und ihre Derivate für die freie Säure und ihre Ester die der Nitroverbindung analoge Formel $(C_nH_{2n+1}, H)O.N \begin{array}{l} \leftarrow O \\ \diagdown \\ O \end{array}$ nachgewiesen — also nach alledem auch die obige Formel 4 als unhaltbar aufgegeben. Ich bin also nicht, wie Angeli sagt, durch die Arbeiten anderer Autoren (und die seinigen), sondern vor allem durch meine eigenen Arbeiten von der Unrichtigkeit der obigen Formeln 1 bis 4 überzeugt worden, die ich vor 34 Jahren hauptsächlich wegen der seitdem von v. Auwers³¹⁾ als unrichtig erwiesenen refraktometrischen Messungen von J. Brühl angenommen hatte. Angeli ausführliche Widerlegung dieser Formeln ist also gegenstandslos und nur dadurch zu erklären, daß er, was freilich kaum begreiflich ist, meine zahlreichen, oben zitierten Arbeiten nicht beachtet hat. Dennoch hält er sich für berechtigt, meine Veröffentlichungen über die Konstitution der beiden Isomeren $N_2O_2H_2$ folgendermaßen zu kritisieren: „wie ersichtlich, sind sämtliche Ableitungen von Hantzsch, die er mit einer Fülle von anspruchsvollen Behauptungen und unumstößlichen Widerlegungen verteidigt hat, vollständig zusammengesunken.“ Auf Grund des Ergebnisses der vorliegenden Arbeit muß ich deshalb hinzufügen: Während ich die vor 34 Jahren für wahrscheinlich gehaltene Nitramid-Formel $HO.N:N.OH$ seit langem selbst als unhaltbar aufgegeben habe (die Angeli danach überflüssigerweise als „völlig unrichtig“ bezeichnet), hat er die von ihm bis vor kurzem ausdrücklich als richtig anerkannte Formel der normalen Diazotate $Ar.N:N.OMe$ ³²⁾ plötzlich und ohne Angabe eines Grundes, aber wohl veranlaßt durch meine Entgegnung³³⁾, in die Formel $Ar.NO:NMe$ umgewandelt und durch zahlreiche, nach seiner Ansicht sichere Behauptungen und Widerlegungen meiner bisher allgemein anerkannten Diazotat-Formel verteidigt. Da alles dies in dieser Arbeit als völlig unhaltbar erwiesen worden ist, hätte er wohl nicht nur nach meiner Ansicht keinen Anlaß zu seiner obigen abfälligen Kritik gehabt.

²⁶⁾ B. 29, 2251 [1896].

²⁷⁾ B. 31, 177, 2860, 2872 [1898].

²⁸⁾ B. 32, 576, 610, 623 [1899].

²⁹⁾ B. 32, 3137 [1899].

³⁰⁾ B. 32, 591, 630 [1899].

³¹⁾ B. 61, 1039 [1928].

³²⁾ B. 62, 1924 [1929].

³³⁾ B. 63, 1270 [1930].