

Nitro-oxy-tolunitril, Schmp. 141—142°: 0.1086 g Sbst.: 0.2144 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 746 mm).

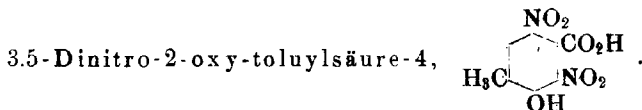
C₈H₆O₃N₂. Ber. C 53.89, H 3.40, N 15.76.

Gef. » 53.88, » 3.40, » 15.61.

Nitro-oxy-tolunitril, Schmp. 191—193°: 0.1018 g Sbst.: 0.2025 g CO₂, 0.0336 g H₂O. — 0.1027 g Sbst.: 14.75 ccm N (23.5°, 744 mm).

C₈H₅O₃N₂. Ber. C 53.89, H 3.40, N 15.76.

Gef. » 54.25, » 3.66, » 15.92.



Da die directe Ueberführung des Dinitroxytolunitrils in die zugehörige Carbonsäure bisher trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht gelungen ist, haben wir diese im Anschluss an die vorstehend beschriebenen Versuche durch Nitriren der 2-Oxy-toluylsäure-4 dargestellt.

4 g Oxytoluylsäure, aus 4-Cyankresol-2 durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen, wurden in 15 ccm eisgekühlter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) gelöst und nach zehn Minuten das Reactionsproduct durch Wasserzusatz ausgefällt. Es krystallisirte aus Alkohol in hellgelben Blättchen, die, sorgfältig getrocknet, bei 200° schmolzen und die Zusammensetzung der erwarteten Dinitroxytoluylsäure besaßen:

0.1000 g Sbst.: 0.1458 g CO₂, 0.0244 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 748 mm).

C₈H₆O₇N₂. Ber. C 39.65, H 2.50, N 11.60.

Gef. » 39.78, » 2.71, » 11.40.

735. A. Hantzsch: Berichtigung zu Hrn. Euler's Abhandlungen über Diazokörper.

(Eingegangen am 7. December 1903.)

Durch die im letzten Hefte dieser Berichte enthaltenen Veröffentlichungen des Hrn. Euler bin ich zu meinem Bedauern nochmals zu einer Richtigstellung genöthigt; denn in der ersten Notiz »über Diazooester«¹⁾ hat Hr. Euler gewisse Aeusserungen von mir missverständlich interpretirt, und in der zweiten Arbeit über »Anilinbasen und Nitritester in alkalischer Lösung«²⁾ auf Grund unrichtig angestellter

¹⁾ Diese Berichte 36, 3835 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 3837 [1903].

Versuche unrichtige Schlüsse gezogen, nach denen angeblich meine Angaben in Widerspruch mit den Thatsachen stehen sollen.

Der Sachverhalt ist in Kürze der folgende: Gewöhnlicher und *p*-Bromdiazobenzolmethylester sollen sich nach Bamberger zu Normaldiazotaten verseifen, was von Euler in der Form angeblich bestätigt wurde, dass »die Verseifungsproducte der Diazoester sich wie normale Diazolösungen verhalten«¹⁾. Nach meinen zuerst mit E. Wechsler angestellten Versuchen verseifen sich die Diazoester zu Iso- = Anti-Diazotaten; sie enthalten oder liefern aber, wie zur Aufklärung dieses Widerspruchs jüngst von mir ermittelt wurde²⁾, in Folge ihrer ausserordentlichen Zersetzlichkeit sehr häufig Zersetzungsproducte, welche in die alkalische Lösung übergehen und dann wie Normaldiazotate kuppeln; diese Zersetzungsproducte haben Bamberger und Euler für Verseifungsproducte gehalten. Wenn ich nun in derselben Arbeit, in der dieser Nachweis geführt wurde, »die Euler'schen Beobachtungen als an sich sicher richtig« bezeichnet habe, so konnte und sollte diese Aeusserung im Zusammenhang mit den oben angeführten Ergebnissen sich nur auf die nicht gereinigten bzw. von vornherein nicht reinen Ester beziehen, die überhaupt noch nie in analysirbarer Form erhalten wurden. Wenn aber Hr. Euler diese Aeusserung zu dem Schlusse benutzen will, dass ich »damit meine früheren, oben citirten Behauptungen als irrthümlich zurücknehme und damit Hrn. Bamberger's Beobachtungen als richtig anerkenne«, so muss ich mich hiergegen entschieden verwahren. Denn dass sich Diazoester durch Alkali zu Isodiazotaten verseifen, geht schon aus meinen oben kurz zusammengefassten Angaben und Versuchen und für Hrn. Euler wohl am überzeugendsten daraus hervor, dass mir seiner Zeit im Auftrage des Hrn. Bamberger durch seinen damaligen Privatassistenten Dr. Ernst Rüst Folgendes mitgetheilt wurde: »Wir haben den Verseifungsversuch (nach Bamberger's Vorschrift) mit Parabromdiazobenzolester fünf Mal mit Bamberger'schem, zwei Mal mit Ihrem Resultat³⁾ gemacht«, welche Divergenz damit erklärt wird, dass »uncontrollirbare Einflüsse eine Rolle zu spielen scheinen«. Da auch in der gleichen Mittheilung ausdrücklich anerkannt wird: »Wir (d. i. Bamberger und Rüst) können die Unrichtigkeit Ihrer Ergebnisse so wenig behaupten, wie Sie die Unrichtigkeit der unsrigen«,

¹⁾ Diese Verklausulirung ist mir völlig unverständlich; denn unter den betreffenden Bedingungen können in einer solchen direct kuppelnden Lösung nur Normaldiazotate enthalten sein.

²⁾ Diese Berichte 36, 3097 [1903].

³⁾ Wahrscheinlich als zufällig ganz reiner Ester vorgelegen hatte.

so ist schon danach wohl für Jeden die Behauptung Hrn. Euler's unverständlich, dass ich »meine früheren Beobachtungen als irrthümlich zurücknehme«; um so mehr, als ich inzwischen nachgewiesen habe, dass jene uncontrollirbaren Einflüsse im wesentlichen auf Unreinheit, bezw. auf Zersetzung der Diazoester zurückzuführen sind.

Ich habe ferner auf's exacteste nachgewiesen (Hr. Euler sagt »behauptet«), dass sich die Diazoester — von anderen Zersetzungsproducten abgesehen — bei gewöhnlicher Temperatur durch Hydrolyse langsam in Anilinbase und Alkylnitrit spalten, und dass diese Spaltstücke bei Anwesenheit alkalischer β -Naphthollösung direct kuppeln; hierdurch wurde auf deren langsame Wiedervereinigung zu Normaldiazotat geschlossen und damit erklärt, wie durch Spaltung von Diazoestern direct kuppelnde Alkali-Diazotatlösungen entstehen können. Dies soll nach Hrn. Euler unrichtig sein auf Grund seiner Versuche über »Anilinbasen und Nitritester in alkalischer Lösung«. Hr. Euler hat derartige Lösungen bezw. Suspensionen von Anilinbase, Nitritester und sehr verdünnter Natronlauge nach längerem Schütteln vier Mal mit dem dreifachen Volumen Aether extrahirt, wonach »keine der ausgeätherten Lösungen mit den früher angewandten β -Naphthollösungen kuppelte«; . . . woraus sich angeblich »ohne weiteres ergibt, dass die Annahme von Hantzsch, es seien Bamberger's und meine (d. i. Euler's) Resultate durch die Zersetzungsproducte Anilin und Alkylnitrit hervorgerufen worden, mit den Thatsachen in directem Widerspruch steht«. — Diese Behauptung ist, trotzdem sie als wichtigstes Ergebniss mit Sperrdruck hervorgehoben wird, unrichtig. Hr. Euler hat nämlich sicher nicht geprüft, ob Normaldiazotatlösungen unter solchen Bedingungen überhaupt intact bleiben. Denn thatsächlich wird durch das wiederholte Ausäthern das gebildete Normaldiazotat schliesslich vollkommen zerstört. Der Beweis ist sehr einfach zu erbringen: man braucht nur Normaldiazotatlösungen, und zwar auch solche von der von Euler gewählten Concentration, zu bereiten und in gleicher Weise genau nach Euler's Vorschrift wiederholt auszueäthern, um die anfangs stark kuppelnde Flüssigkeit ihrer Kuppelungsfähigkeit und damit ihres Gehaltes an Normal-Diazokörper völlig zu berauben. Die Erklärung hierfür ist nach Davidson und Hantzsch¹⁾ ebenso einfach: eine nicht stark alkalische, aber stark verdünnte »Normaldiazotatlösung« enthält ein Gleichgewicht von Syndiazotat und viel (durch Hydrolyse und intramolekulare Umlagerung erzeugtem) Diazoniumhydrat. Letzteres wird nun schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell, sehr rasch aber durch Aether zerstört; durch das wiederholte Ausschütteln mit Aether ist somit in Folge der

¹⁾ Diese Berichte 31, 1621 [1898].

Neubildung des durch Zerstörung entfernten Diazoniumhydrats schliesslich das gesammte »Normaldiazotat« entfernt worden. Somit entbehrt die obige Behauptung Euler's, dass meine Angaben mit den Thatsachen in Widerspruch ständen, jeder experimentellen Begründung. Meine Angaben stehen vielmehr mit den Thatsachen in vollkommener Uebereinstimmung; denn aus Nitritester und Anilin müssen unter den Reaktionsbedingungen nur sehr verdünnte und deshalb sehr zersetzliche Normaldiazotlösungen entstehen; man kann dieselben unter solchen Umständen am sichersten bei gleichzeitiger Anwesenheit von β -Naphtol durch den sofort gebildeten Azofarbstoff fixiren und nachweisen¹⁾. Ein solcher Nachweis ist aber auch völlig genügend, denn um ihn anzufechten, müsste Hr. Euler den wohl kaum möglichen Beweis erbringen, dass der Azofarbstoff unter obigen Bedingungen in anderer Weise als durch primäre Erzeugung von Normaldiazotat entstehe. So lange dies nicht geschieht, ist man zu der Annahme berechtigt, dass aus Alkylnitrit und Anilinbase in alkalischer Flüssigkeit primär Syndiazotate entstehen. Eine solche Reaction ist aber auch theoretisch vorauszusehen. Denn da nach Bamberger²⁾ aus Alkylnitrit, Anilinbase und Alkali beim Erhitzen das stabile Antidiazotat entsteht, aber andererseits nach Ostwald die labilen Formen als die nächstliegenden zunächst entstehen, so wird auch danach zuerst das labile Synsalz und erst secundär aus diesem das stabile Antisalz gebildet werden.

Nunmehr liegt auch die Divergenz zwischen den Resultaten von Bamberger und Euler einerseits und von Wechsler und mir andererseits klar: Wir haben, gerade um die Zersetzung der Diazotlösungen möglichst auszuschliessen, die Diazoester nicht, wie Bamberger³⁾, mit sehr verdünntem Alkali, sondern mit »gesättigter Kaliumhydratlösung«⁴⁾ geschüttelt, und diese Lösungen, weil es Bamberger so vorschrieb, mit Aether so lange extrahirt, bis im Aether keine direct kuppelnde Substanz mehr nachzuweisen war; damit waren also die durch Zersetzung entstandenen Normaldiazotate entfernt worden; die Alkalilösung zeigte nun »indirecte Kuppelung«, also Isodiazoreaction; sie enthielt die durch wirkliche Verseifung entstandenen Isodiazotate.

¹⁾ So konnte auch nur auf dieselbe Weise nachgewiesen werden, dass aus phenylhydrazinsulfonsaurem Salz durch Quecksilberoxyd das direct kuppelnde labile Syndiazosulfonat entsteht; durch das gleichzeitig anwesende Naphtol wurde es, trotz seiner raschen Isomerisation zum stabilen Antisulfonat z. Th. als Azofarbstoff fixirt (Hantzsch und Vock, diese Berichte 36, 2068 [1903]).

²⁾ Diese Berichte 33, 3511 [1900].

³⁾ Diese Berichte 28, 229 u. 234 [1895].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 325, 245.

Es ist aber auch garnicht einmal behauptet worden, dass die anscheinend direct kuppelnden Alkalilösungen aus rohen Diazoestern ausschliesslich auf die eben besprochene Weise zu Stande kommen. Denn die Diazoester liefern schon ohne jede Berührung mit Alkali direct kuppelnde Producte, die, was von Hrn. Euler ganz übergangen wird, schon danach keine »Verseifungsproducte« sein können. Diese Zersetzung beruht, wie sich leicht zeigen lässt, im wesentlichen auf der grossen Säure-Empfindlichkeit der Diazoester, in Folge deren sie schon durch die Kohlensäure der Luft sehr rasch in Diazoniumcarbonate übergehen, und damit natürlich durch Alkali wieder Normaldiazotate liefern.

Digerirt man nämlich ätherische Lösungen von Diazoestern, nachdem man sie durch Ausschütteln mit Wasser bezw. verdünntem Alkali bis zum Verschwinden der directen Kuppelung von den schon bei ihrer Bereitung oder Verarbeitung entstandenen Verunreinigungen befreit hat, mit kohlensäurehaltigem Wasser, so giebt die wässrige Schicht sofort mit β -Naphtol massenhaft Azofarbstoff, enthält also grosse Mengen von Diazoniumcarbonat. Da nun bei der Darstellung und Isolirung der Diazoester nach Bamberger die Luft-Kohlensäure nicht ausgeschlossen war, so wird aus ihnen in der Regel eine gewisse Menge Diazoniumcarbonat, und damit eine zweite Ursache zur anscheinend directen Kuppelung roher Diazoester gegeben sein. Diese Ursache entspricht durchaus der Bildung direct kuppelnder Zersetzungsproducte aus Antidiazotaten beim Aufbewahren, wobei sich die z. Th. als Alkalicarbonat fixirte Kohlensäure auch nachweisen lässt. — Unter gleichen Umständen entstehen aber auch ausser dem in Aether unlöslichen Diazoniumcarbonat noch ätherlösliche, direct kuppelnde Zersetzungsproducte; so gab selbst ein von Hrn. Bamberger herrührendes Präparat von *p*-Bromantidiazobenzoläther nach längerem Aufbewahren beim Auswaschen mit Aether an Letzteren eine rasch kuppelnde Substanz ab. Obgleich deren Natur (Antidiazohydrat? primäres Nitrosamin?) nicht ermittelt wurde, so ist damit doch bei der Analogie zwischen Antidiazotaten und Diazoestern eine dritte Möglichkeit zur Zersetzung der Diazoester in direct kuppelnde Producte gegeben.

Somit ist gegen Hrn. Euler's Behauptung: »Hr. Hantzsch hat gegen die Angabe Bamberger's, dass die Verseifungsproducte der Diazoester normale Diazotate seien, keinen Beweis beigebracht« hervorzuheben, dass dieser Beweis erstens darin liegt, dass die Diazoester, je reiner sie sind und je vorsichtiger sie verseift werden, um so mehr (manchmal ausschliesslich) Isodiazotate liefern; zweitens

darin, dass die aus Diazoestern gebildeten, direct kuppelnden Producte nicht durch Verseifung, ja z. Th. überhaupt ohne jede Berührung mit Alkali entstehen, und schon danach nur Zersetzungsproducte, und gar keine Verseifungsproducte sein können.

736. Hans und Astrid Euler:

Nachtrag zu unserer Arbeit über die Einwirkung von Amylnitrit auf β -Aminocrotonsäureester.

(Eingegangen am 8. December 1903.)

Hr. Prof. Knoevenagel hatte nach Abschluss unserer oben genannten Arbeit¹⁾ die Freundlichkeit uns mitzutheilen, dass er seit längerer Zeit mit der Bearbeitung des Themas beschäftigt ist, welches unserer Untersuchung zu Grunde liegt.

In einer 1900 erschienenen Dissertation (Heidelberg) theilt Hr. W. Strecker mit, dass er auf Veranlassung von Hrn. Knoevenagel als Reactionsproduct von Aethylnitrit und β -Aminocrotonsäureester den von uns beschriebenen Körper $C_6H_{12}N_4O_4$ (Schmp. 170°) gefunden und studirt hat. Ebenso wird dort ein Derivat dieser Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_{10}N_2O_4$, (Schmp. $89-90^\circ$) beschrieben welches offenbar mit unserem Körper $C_6H_8N_2O_4$ identisch ist. Die Resultate stimmen im wesentlichen mit den von uns erhaltenen überein; indessen ist besonders zu erwähnen, dass Hr. Strecker durch Anwendung von anderen Arbeitsverfahren die beiden genannten Körper in besserer Ausbeute erhalten hat.

Für die Darstellung des ersteren Körpers ist also ein Ueberschuss von Ammoniak, für die Darstellung des zweiten die Anwendung von Salpetersäure (der Bromwasserstoffsäure) vorzuziehen.

Ueber die Constitution der genannten Verbindungen hat Hr. Strecker bis jetzt nur Vermuthungen geäußert, deren Discussion hier unterbleiben soll. Sie werden durch unsere neueren Resultate (vergl. nächstes Heft dieser Berichte) nicht bestätigt.

Stockholms Högskola. 5. December 1903.

¹⁾ Diese Berichte 36, 4246 [1903].