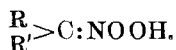


# 10. Eug. Bamberger: Ueber Ester von Nitronsäuren und über Arylazoalldoxime.

(Eingegangen am 17. December 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

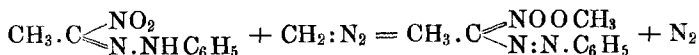
Unter »Nitronsäuren« verstehe ich die bisher als Isonitroverbindungen bezeichneten Substanzen von der Formel



Sie enthalten das in formaler Beziehung dem Carboxyl analoge, zweiwertige Radical  $NOOH$ , welches — mag man es mit Michael und Nef in  $\ddot{N} \leq \begin{smallmatrix} O \\ OH \end{smallmatrix}$  oder mit Hantzsch in  $\ddot{N} < \begin{smallmatrix} \dot{O} \\ OH \end{smallmatrix}$  auflösen — als »Nitrosoxyl« bezeichnet werden kann. Der Grund, aus welchem ich mir erlaube, die bisherige Nomenclatur durch eine neue zu ersetzen, ist der, dass die ältere Bezeichnungsweise in ihrer Anwendung auf die nachstehend erörterten Ester (und auch wohl auf zukünftige Derivate der »Isonitrokörper«) äusserst schleppend und nicht ganz leicht verständlich sein würde.

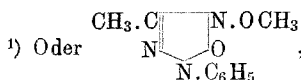
Die Entdeckung der Nitronsäureester verdanke ich einer auf dem Gebiet der lange bekannten, V. Meyer'schen »Arylazonitroparaffine« gehaltenen Nachlese, welche noch eine verhältnissmässig reiche Ernte eingebracht hat. Wie aus den beiden anschliessenden Mittheilungen zu ersehen ist, sind die betreffenden Untersuchungen in Gemeinschaft mit den HHrn. Jacob Grob und Johannes Frei ausgeführt worden; die allgemeinen Ergebnisse sind folgende:

Ueberlässt man das bekannte Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitroäthan, das Nitroacetaldehydphenylhydrazon (Phenylazonitroäthan), der Einwirkung ätherischer Diazomethanlösung, so wird es im Sinne der Gleichung



esterificirt. Dass das Methylirungsproduct in der That ein Sauerstoffäther, also »Phenylazo-Aethylidennitronsäuremethylester« ist <sup>1)</sup>, ergibt sich aus der Gesammtheit folgender Thatsachen:

a) Die tief rubinroth gefärbten Krystalle sind wie alle Nitronsäurederivate äusserst unbeständig (selbstveränderlich).

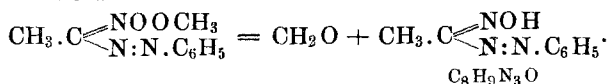


besprechenden, überaus leicht vor sich gehenden Zerfall in Formaldehyd und Phenylazobenzalldoxim,  $CH_3.C \leq \begin{smallmatrix} NOH \\ N:N.C_6H_5 \end{smallmatrix}$ , schlecht übereinstimmt. Vgl.

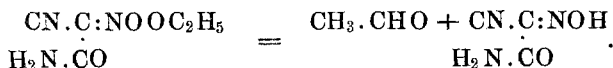
b) Mit verdünnter Salzsäure schwach erwärmt, zersetzen sie sich unter Bildung von Diazoniumchlorid.

c) In ihrer mit  $\alpha$ -Naphthylamin versetzten Eisessiglösung ruft ein Tropfen Salzsäure bei gelindem Erhitzen intensive, beim Erkalten an Stärke zunehmende Violettfärbung hervor — eine an Azoamide (Diazoamidokörper) erinnernde und als Kriterium der anwesenden Phenylazogruppe zu betrachtende Reaction.

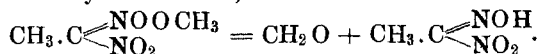
d) Behandelt man die rubinrothen Krystalle kurze Zeit mit kochendem Wasser, so zerfallen sie zu mehr als 90 pCt. in Formaldehyd und eine orangegelbe Säure  $C_8H_9N_3O$ , welche sich bei eingehender Untersuchung als ein »gemischter« Azokörper, nämlich als Phenylazoderivat des Acetaldoxims enthüllt hat:



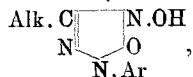
Dieser (auch bei längerem Aufbewahren der trocknen Krystalle im verschlossenen Gefäß constatirbare) Zerfall entspricht der von Seidel<sup>1)</sup> beobachteten und von Nef<sup>2)</sup> richtig gedeuteten Zersetzung des Fulminursäureäthylesters in Cyanisonitrosoacetamid und Acetaldehyd:



Er entspricht ferner der von demselben Autor — zwar nicht streng bewiesenen, aber doch wahrscheinlich gemachten — Zerlegung des hypothetischen (von Nef als Methylierungsproduct des Dinitroäthansilbers angenommenen) Nitroäthylidennitronsäuremethylesters in Formaldehyd und Aethylnitrolsäure<sup>3)</sup>:



übrigens diese Berichte 33, 2048 [1900]. Dieser Formel entspräche für V. Meyer's »Arylazonitroparaffine« (Nitroaldehydazone) das Ringsymbol



das meines Wissens überhaupt nicht in Erwägung gezogen ist. Dasselbe schliesst sich aber meinen früheren Beobachtungen über die V. Meyer'schen Körper (diese Berichte 31, 2627 [1898]; 34, 575 [1901]) viel weniger gut an, als die übliche Formel  $Alk.C \begin{smallmatrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow N.NHAr \end{smallmatrix}$ . Ein ringförmiges Hydroxylamin-derivat sollte auch stärker elektrolytisch dissociirt sein, als es die in Frage stehenden Körper thatsächlich sind (vgl. diese Berichte 31, 2627 [1898]).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 431 und 2756 [1892].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 287 und 331. Unsere Beobachtungen sprechen sehr zu Gunsten der Nef'schen Auffassungsweise.

<sup>3)</sup> ibid. 286.

Dass die im obigen Process d) neben Formaldehyd entstehende Säure  $C_8H_9N_3O$  als »Phenylazoacetaldoxim«,  $CH_3.C \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{N:N.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  anzusprechen ist, geht aus Folgendem hervor:

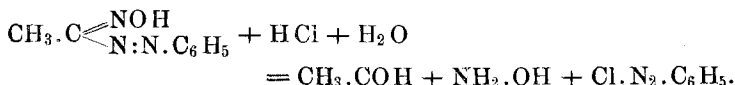
1. Sie löst sich in Alkalien auf und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt; sie vereinigt sich ferner additionell mit einer Molekel Phenylcyanat und liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein Monobenzoylderivat.

2. Bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltet sie Diazoniumchlorid ab.

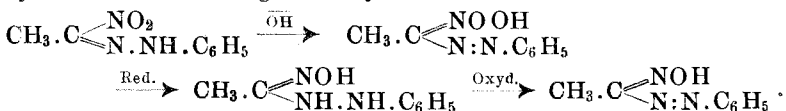
3. Daneben auch — und zwar in reichlichster Menge — Hydroxylamin.

4. Ferner zugleich Essigsäure, welche sehr wahrscheinlich durch nachträgliche Oxydation primär erzeugten Acetaldehyds entsteht. (Als Oxydationsmittel kommt sowohl Hydroxylamin wie Diazobenzolchlorid in Betracht.)

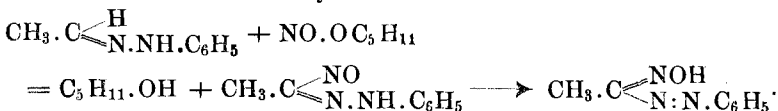
Die durch Mineralsäuren bewirkte Hydrolyse (2, 3, 4) entspricht der Gleichung:



5. Die nämliche Säure,  $C_8H_9N_3O$ , lässt sich durch Reduction alkalischer Lösungen des V. Meyer'schen Nitroacetaldehydphenylhydrazons und nachfolgende Oxydation darstellen:



6. Sie ist ferner — wie von Hrn. Dr. Wilhelm Pemsel und mir <sup>1)</sup> festgestellt wurde — auf dem Wege einer eindeutigen Synthese zugänglich, nämlich durch Behandlung von Acetaldehydrazon mit Nitritestern und Natriumäthylat:



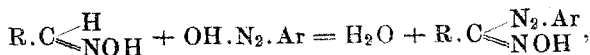
Nach alledem kann über die Constitution des aus Nitroacetaldehydrazon und Diazomethan entstehenden Methylesters (I) ebenso wenig ein Zweifel bestehen, wie über [die Natur seines Zerfallproducts (II)]:



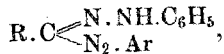
<sup>1)</sup> Ueber diese Reaction der Aldehydrazone wird später ausführlich berichtet werden.

### Arylazoalldoxime, $R.C \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{N:N.Ar} \end{smallmatrix}$ .

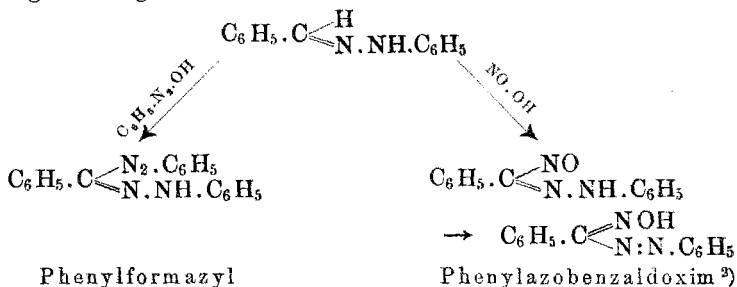
Diese Verbindungen gehören — ebenso wie die Phenylazonitronsäureester — einer bisher unbekannten Körperklasse an. Die früheren Versuche zu ihrer Darstellung sind deshalb erfolglos geblieben, weil man einen falschen Weg eingeschlagen hatte; die beispielsweise von Mai versuchte Combination von Oximen mit Diazokörpern, in welcher eine Synthese der Arylazoalldoxime beabsichtigt war:



vollzog sich in ganz anderem als dem erwarteten Sinne <sup>1)</sup>. Die Erwägung, dass die Arylazoalldoxime Analoga der Formazyilverbindungen sind



hätte schon längst den richtigen, jetzt von Pernsel und mir betretenen Weg weisen sollen. Unsere ziemlich allgemeiner Anwendung fähige Methode ist in gewissem Sinne die Umkehrung der von Mai benutzten: statt wie dieser Diazokörper auf Oxime wirken zu lassen, bringen wir salpetrige Säure (in Form von Amylnitrit + Aethylat) mit Hydrazonen in Reaction. Dies Verfahren bedeutet im Grunde genommen nichts Anderes als eine neue Anwendung des v. Pechmann-Bamberger'schen Principis der Formazylsynthese und muss begreiflicher Weise zu Substanzen führen, welche den Formazyilverbindungen analog sind:

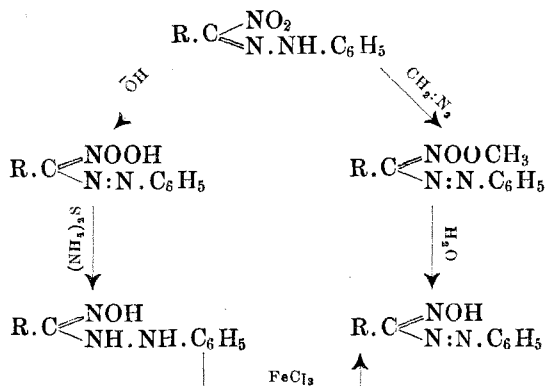


Ausser dieser Synthese giebt es, wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, noch zwei andere Methoden zur Darstellung der Arylazoalldoxime, welchen ebenfalls ein weites Anwendungsgebiet zukommt. Beide haben zum Ausgangspunkt V. Meyer's Nitroaldehydrazone (»Arylazonitroparaffine«); entweder reducirt man dieselben in alka-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1685 [1892] und ferner Bamberger, diese Berichte 32, 1548 [1899].

<sup>2)</sup> Ueber die Beziehungen dieser beiden Formeln später Näheres.

lischer Lösung (mit Schwefelammonium) und oxydirt die zunächst erzeugten Arylhydrazoalldoxime; oder man verwandelt die Nitroaldehydhydrazone mittels Diazomethan in die Nitronsäuremethylester und zerlegt die Letzteren mit kochendem Wasser in Formaldehyd und Arylazoalldoxime:



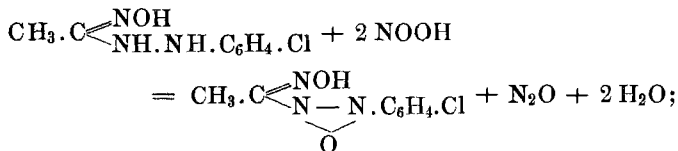
Der erste Weg (der der Reduction) ist der weitaus bequemere.

Die Arylazoalldoxime sind gelb gefärbte, schön krystallisirende Körper, leicht in Alkalien löslich und durch Säuren wieder fällbar. Durch Schwefelammonium oder Zink und Salmiak werden sie zu den farblosen und basischen Arylhydrazoalldoximen,



reducirt<sup>1)</sup>, aus welchen sie durch die schwächsten Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Aetzlaug und Luft . . .) regenerirt werden können.

Salpetrige Säure verwandelt einzelne Arylhydrazoalldoxime unter Entwicklung von Stickoxydul in »gemischte« Azoxykörper<sup>1)</sup>, z. B.:



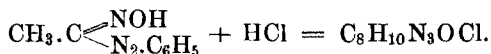
andere werden durch salpetrige Säure zu den Azoalldoximen oxydirt<sup>2)</sup>.

Wir haben ausser der schon erwähnten, durch verdünnte Mineralsäuren zu Stande kommenden Hydrolyse bisher nur das Verhalten der

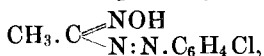
<sup>1)</sup> S. die folgenden Mittheilungen von Bamberger und Grob bezw. Frei.

<sup>2)</sup> S. die im gleichen Heft befindliche Mittheilung von Bamberger und Frei.

Arylazoaldoxime gegen concentrirte Salzsäure studirt. Phenylazoacetaldoxim reagirt mit derselben nach Maassgabe der Gleichung:



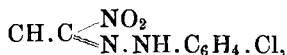
Das Chlorwasserstoff-Additionsproduct  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{OCl}$ , welches aus dem gelben, sauren Oxim entsteht, ist eine farblose Base. Es besitzt den ausgesprochenen Charakter einer Hydrazoverbindung, denn es lässt sich durch Ferrichlorid, sogar schon durch kochendes Wasser, zu einem gelben, nicht mehr basischen, sondern sauren Körper  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{OCl}$  oxydiren, offenbar einem Arylazoderivat, denn dasselbe ist durch Schwefelsäure hydrolytisch in Essigsäure<sup>1)</sup>, Hydroxylamin und ein Diazoniumsalz zerlegbar. Da sich das Letztere als *p*-Chlorphenyldiazobenzolsulfat erwiesen hat, kann die Azoverbindung  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{OCl}$  nichts Anderes als *p*-Chlorphenylazoacetaldoxim,



und die Hydrazoverbindung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{OCl}$  demnach nur *p*-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim,



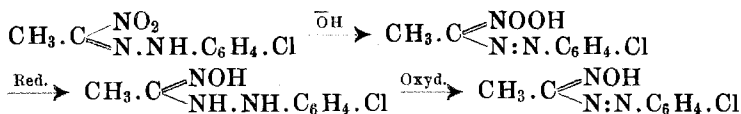
sein. Dieser Auffassungsweise entspricht die frappante Aehnlichkeit beider Körper mit dem Phenylazo- bzw. Phenylhydrazo-Acetaldoxim. Den sicheren Constitutionsbeweis aber haben wir auch in diesem Fall durch die Synthese erbracht: wir combinirten Nitroäthan mit *p*-Chlordiazobenzolacetat zum Nitroacetaldehyd-*p*-Chlorphenylhydrazon,



esterificirten dasselbe mittels Diazomethan zum *p*-Chlorphenylazo-äthylidennitronsäuremethylester (I), und zerlegten Letzteren durch kochendes Wasser in Formaldehyd und *p*-Chlorphenylazoacetaldoxim (II).

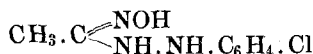


Das auf diesem Weg erhaltene, von uns ausserdem auch direct aus dem Nitroacetaldehyd-*p*-Chlorphenylhydrazon auf dem Wege der Reduction und nachfolgenden Oxydation hergestellte Präparat:



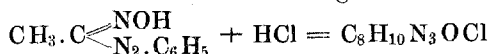
<sup>1)</sup> Offenbar durch nachträgliche Oxydation von Acetaldehyd entstanden, s. oben. Diese Hydrolyse ist ausführlich in der folgenden Mittheilung von Bamberger und Grob erörtert.

erwies sich identisch mit jenem Azokörper  $C_8H_8N_3OCl$  und ebenso sein Reduktionsproduct

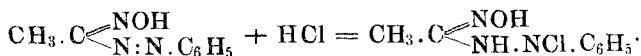


identisch mit jenem Hydrazokörper  $C_8H_{10}N_3OCl$ , welche beide — wie oben dargelegt ist — aus dem Phenylazoacetaldoxim zuerst erhalten worden sind.

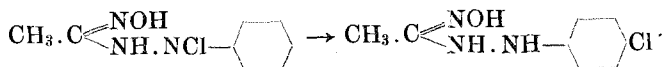
Damit ist ein Einblick gewonnen in die bei der Wechselwirkung zwischen Phenylazoacetaldoxim und concentrirter Salzsäure stattfindenden, oben in die summarische Gleichung:



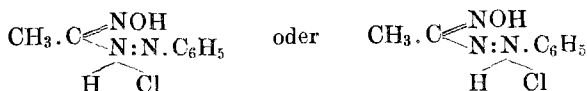
eingekleideten Vorgänge: zunächst Addition zum *N*-Chlorhydrazokörper



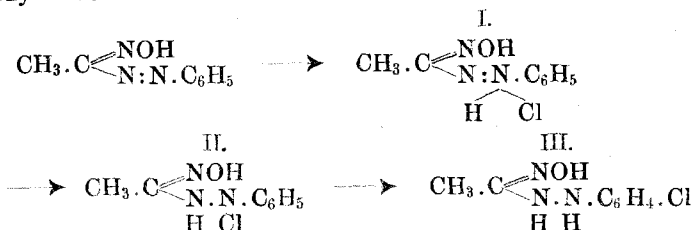
und darauf Umlagerung dieses Chlorstickstoffabkömmlings zum Parachlorphenylhydrazoacetaldoxim:



Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Phenylazoacetaldoxim tritt, bevor es zur Abscheidung des farblosen Parachlorphenylhydrazoacetaldoximsalzes kommt, eine bald wieder verschwindende, dunkelrothe Zwischenfarbe auf. Der Träger derselben ist wahrscheinlich das salzsäure Salz des Phenylazoacetaldoxims:



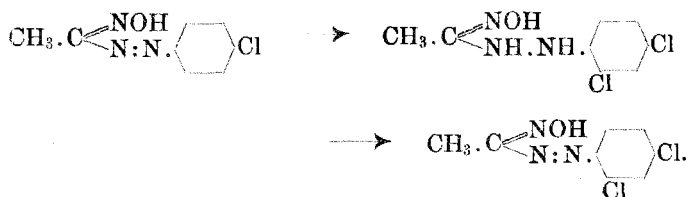
und erst aus diesem entsteht unserer Ansicht nach unter gleichzeitigem Verschwinden der Farbe durch Umlagerung das *N*-chlorirte Phenylhydrazoacetaldoxim,  $CH_3.C \begin{smallmatrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH.NCl.C_6H_5 \end{smallmatrix}$  und der isomere Hydrazokörper. Demnach vollzöge sich die Wirkung der Salzsäure auf Phenylazoacetaldoxim in drei Phasen:



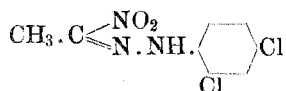
von welchem freilich weder die erste noch die zweite, trotz verschiedener Anläufe, hat isolirt werden können.

Das rothe Chlorhydrat des Phenylazoacetaldoxims wäre das Seitenstück zu den ebenfalls roth gefärbten Salzen, welche gewisse Azokörper mit Salzsäure zu bilden vermögen <sup>1)</sup>.

Das alkalilösliche Parachlorphenylazoacetaldoxim verhält sich gegenüber concentrirter Salzsäure wie seine nichtchlorirte Stammsubstanz: es verwandelt sich in *o,p*-Dichlorphenylhydrazoacetaldoxim, welches wiederum nicht mehr sauer, sondern basisch ist und durch Oxydationsmittel äusserst leicht zu dem nicht in Säuren, wohl aber in Alkalien löslichen, gelb gefärbten *o,p*-Dichlorphenylazoacetaldoxim dehydriert wird:

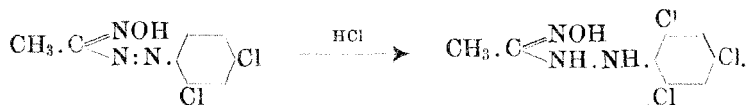


Die Grundlage dieser Formulierung bildet abermals die Synthese: der nämliche Dichlorphenylazokörper wird erhalten durch Combination des *o,p*-Dichlorphenyldiazoniumacetats mit Nitroäthan zum Nitroacetaldehyd-*o,p*-Dichlorphenylhydrazon,



und nachträgliche, auf zwei verschiedenen Wegen erreichbare Reduction desselben (vergl. das Schema auf S. 58).

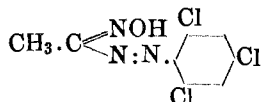
Auch dieses Arylazoaldoxim ist noch befähigt, unter der Einwirkung concentrirter Salzsäure gleichzeitig im Benzolkern chlorirt und in der Azogruppe hydriert zu werden, wobei wiederum Umschlag des Säurecharakters in Basencharakter stattfindet:



<sup>1)</sup> Hewitt und Pope, diese Berichte 30, 1624 [1897]; s. a. Werigo, Ann. d. Chem. 165, 207; Schmitt, Journ. für prakt. Chem. [2] 19, 314 [1889]; Eantzsch und Freese, diese Berichte 28, 3243 [1895].

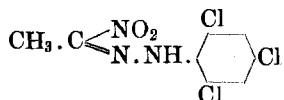


Das farblose, basische *o,o,p*-Trichlorphenylhydrazoacetaldoxim oxydirt sich in Berührung mit Eisenchlorid zu einer gelben Säure, dem *o,o,p*-Trichlorphenylazoacetaldoxim,



dessen Formel wiederum aus der Synthese und zwar der folgenden hervorgeht:

Man combinirt *o,o,p*-Trichlorphenyldiazoniumacetat mit Nitroäthan zum Nitroacetaldehyd-Trichlorphenylhydrazon,

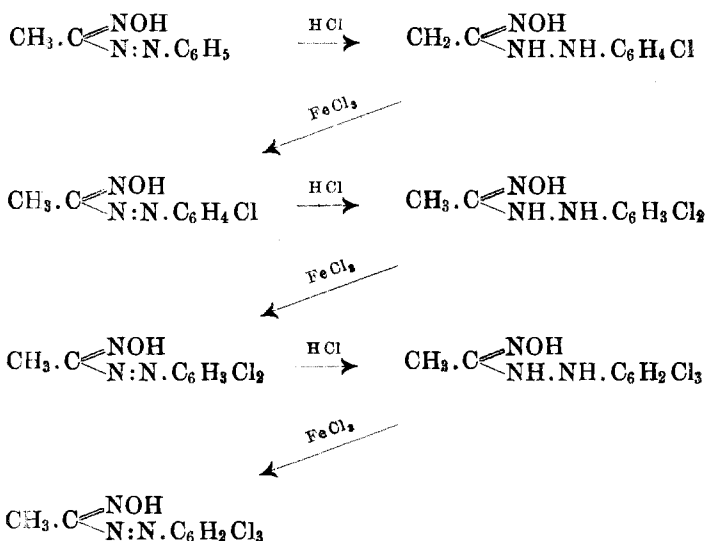


und gelangt je nach Wunsch über die eine oder die andere der aus dem früheren Schema (S. 58) zu ersiehenden Zwischenstufen zu dem mit dem eben erwähnten Körper identischen *o,o,p*-Trichlorphenylazoacetaldoxim.

Die zugleich hydrirende und kernchlorirende Wirkung der Salzsäure auf das Phenyl — auf das Monochlorphenyl — und auf das Dichlorphenylazoacetaldoxim ist keine principiell neue Beobachtung, denn auch Phenylazobenzoyl,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N:N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , wird durch Salzsäure zugleich hydriert und chlorirt, indem es in Benzoyl-*o*-chlorphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , übergeht<sup>1)</sup>. Ein weiteres Ana-

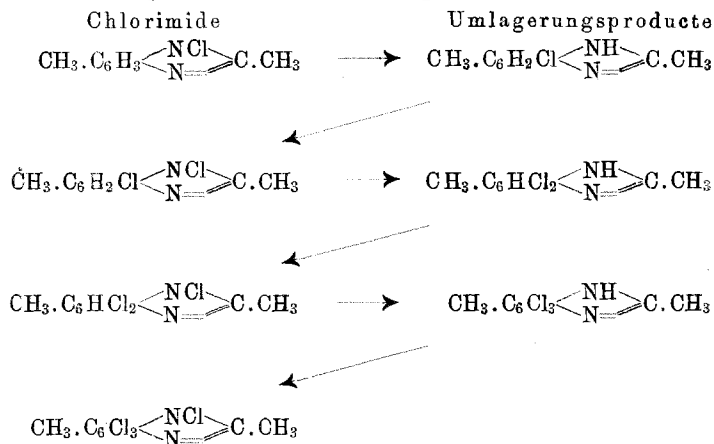
logon zu unseren Beobachtungen bildet die bekannte Reaction zwischen Chlorwasserstoff einerseits und dem Chinon sowie seinen chlorirten Abkömmlingen andererseits; wie man vom Chinon stufenweise über die chlorirten Hydrochinone schliesslich bis zum Chloranil aufsteigt, so führt ein analoger Etappenweg vom Phenylazoacetaldoxim über die Hydrazoverbindungen zum Trichlorphenylazoacetaldoxim, wobei zu bemerken ist, dass der Widerstand, welcher sich der Einführung der Chloratome entgegenstellt, um so stärker ist, je mehr der Letzteren sich bereits im Benzolkern befinden:

<sup>1)</sup> Hantzsch und Singer, diese Berichte **30**, 319 [1897]. Bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Azobenzol bildet sich nach Jacobson (Chem. Centr.-Bl. 1898 (II), 36) Tetrachlor-*p*-amidodiphenylamin. Bei dieser Reaction dürfte als intermediäres Product ebenfalls ein gechlorter Hydrazokörper anzunehmen sein.



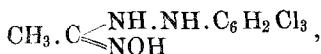
Alle linksseitig angeführten Substanzen sind gelb gefärbte Säuren, alle rechtsseitig stehenden farblose Basen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ein weiteres Analogon zu dieser Reaction ist die Einwirkung von Chlorkalk auf Benzimidazole, welche vor vielen Jahren von mir in Gemeinschaft mit Lorenzen studirt wurde (Ann. d. Chem. 273, 275 [1893]); es entstehen am Stickstoffatom des Imidazolkerns gechlorte Substitutionsproducte, deren Chloratom überraschend leicht in den Benzolkern wandert. Beispielsweise wurde folgende Reactionsreihe durchgeführt:

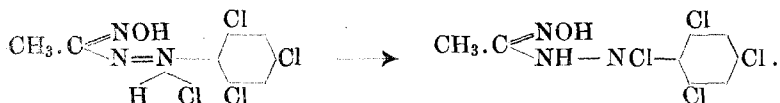


Auch die der neuesten Zeit angehörenden Arbeiten von Chattaway und Orton über *N*-halogenirte Säureanilide und deren Umlagerung sind hier anzuführen.

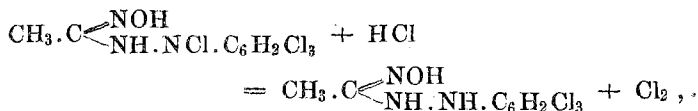
Das Trichlorphenylazoacetaldoxim ist die höchste Sprosse dieser Leiter, mit ihm ist die Grenze der »Kernchlorirung« erreicht. Es ist zwar ebenfalls — obwohl auffallend schwer — der Einwirkung der Salzsäure zugänglich, aber in ganz anderer Weise als die niedrigerchlorirten Analoga: längere Zeit in ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff in Berührung, wird es unter Stickstoffentwicklung in ein Gemisch von Trichlorphenylhydrazoacetaldoxim,



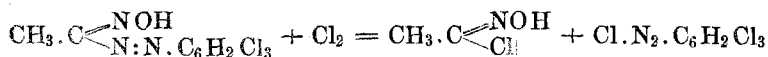
symmetrischem Trichlorbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ , und Acethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ , verwandelt. Auch hier wirkt die Salzsäure wie ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff, und auch hier lagert sich dieselbe, wie man auf Grund vorübergehender Farbenercheinungen vermuthen darf, zunächst wohl additiv an das Arylazoaldoxim an unter Bildung eines Arylazoaldoximchlorhydrats und eines *N*-chlorirten Hydrazoaldoxims,



Da aber im vorliegenden Fall der Kernwanderung des extranuclearen Chloratoms die in der Para- und den beiden Ortho-Stellungen befindlichen Halogenatome im Wege stehen, so unterliegt das an der Umlagerung verhinderte Chlornstickstoffderivat der weiteren Einwirkung der Salzsäure und wird zum Trichlorphenylhydrazoacetaldoxim reducirt:



(eine für Chlornstickstoffderivate bekanntlich nicht ungewöhnliche Reaction), während die gleichzeitig entstehende Chlormolekel andere Molekeln des Trichlorphenylazoacetaldoxims in Acethydroxamsäurechlorid und Trichlorphenyldiazoniumchlorid:

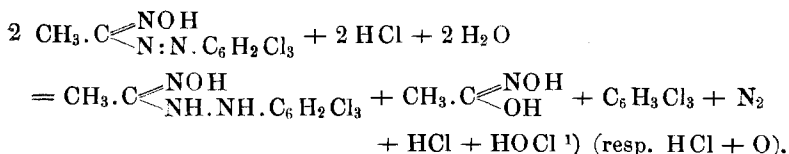


aufspaltet.

Jeder von diesen Körpern fällt weiterer Veränderung zum Opfer; das Acethydroxamsäurechlorid geht in Acethydroxamsäure über, das dreifach gechlornte Diazoniumsalz zerfällt (wozu es bekanntlich in ausge-

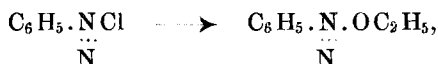
sprochenem Maass befähigt ist) in Stickstoff und symmetrisches Trichlorbenzol.

Der Gesamtvorgang, welcher sich bei der Einwirkung von Salzsäuregas (und dann von Wasser) auf das Trichlorphenylazoacetaldoxim abspielt, entspricht also im Wesentlichen der summarischen Gleichung:

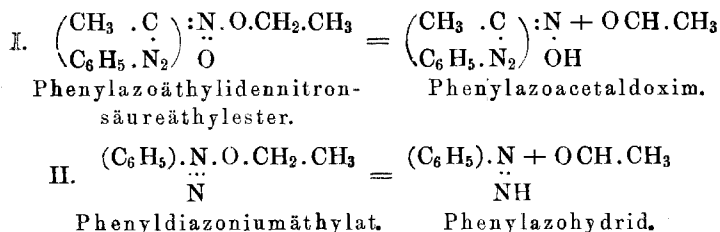


*Zur Einwirkung von Alkoholen auf Diazoniumsalze.*

Als ich mit Hrn. Grob die Spaltbarkeit der Arylazoalkyldennitronsäureester in Arylazoaldoxime und Aldehyde auffand, kam mir die bekannte Griess'sche Reaction zwischen Diazoniumsalzen und Alkoholen, welche zur Bildung von Kohlenwasserstoffen und Aldehyden führt, in Erinnerung. In der That lassen sich diese beiden, anscheinend so verschiedenartigen Vorgänge unter demselben Gesichtspunkt zusammenfassen, wenn man die gewiss zulässige Annahme macht, dass die Griess'sche Reaction mit der Bildung von Diazoniumalkoholaten beginnt:



und dass diese Diazoniumabkömmlinge alsdann in analoger Weise zerfallen wie die Nitronsäureester:

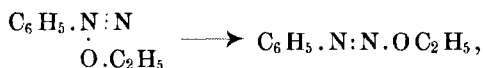


Die Unbeständigkeit der beiden auf der linken Seite der Gleichungen I und II stehenden Substanzen beruht nach dieser Auffassungsweise auf derselben Ursache, nämlich auf der Fünferthigkeit des

<sup>1)</sup> Die unterchlorige Säure bezw. der Sauerstoff wird jedenfalls für Oxydationszwecke verbraucht.

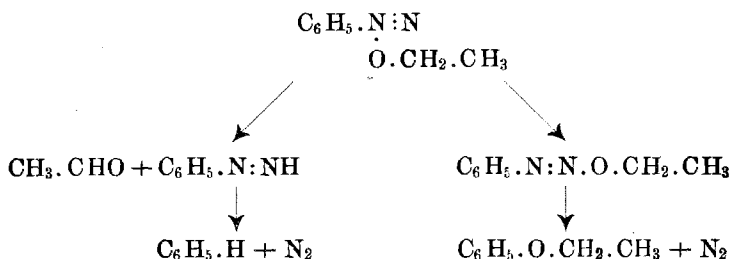
Stickstoffatoms; beide Substanzen verwandeln sich durch intramolekulare Hydrirung in die beständigeren Verbindungen mit dreiwertigem Stickstoffatom; während aber das Phenylazoacetaldoxim als solches erhalten bleibt, zersetzt sich das Phenylazohydrid in Stickgas und Benzol.

Dass Diazoniumsalze durch Alkohol auch in anderer Weise — unter Bildung von Phenoläthern — zersetzt werden, mag darauf beruhen, dass die als primäre Einwirkungsproducte angenommenen Diazoniumalkoholate nicht nur in Arylazohydrid und Aldehyd zerfallen können, sondern auch der Umlagerung zu Diazoäthern fähig sind:



und dass sich die Letzteren unter Einbusse einer Molekel Stickstoff in Phenoläther umwandeln.

Welche von den beiden möglichen Reactionen:



eintritt, bzw. in welchem Betrag sich jede von beiden vollzieht, wird von dem Geschwindigkeitsverhältniss der beiden concurrirenden Vorgänge abhängen.

Eine andere Erklärung für die Einwirkung von Alkoholen auf Diazoniumsalze ist kürzlich<sup>1)</sup> von Hrn. Hantzsch gegeben worden.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2522 [1900].