

260. A. Hantzsch: Berichtigungen über Diazokörper.

(Eingegangen am 31. Mai).

Nachdem durch die vorhergehende Arbeit eine der meist umstrittenen Fragen auf dem Gebiete der Diazokörper entschieden worden ist (wonach alle Salze $\text{Ar}.\text{N}_2\text{ONa}$ Iso-Antidiazotate, die zugehörigen freien Wasserstoffverbindungen dagegen wenigstens theilweise Pseudosäuren, d. i. primäre Nitrosamine, $\text{Ar}.\text{NH}.\text{NO}$, sind), halte ich den Zeitpunkt für gekommen, verschiedene, zum Theil nicht unerhebliche Irrthümer zu berichtigten, welche sich in mehrere treffliche und weit verbreitete Lehrbücher, wie die von Bernthsen und Anschütz, zum Theil auch in die neueste Auflage des Handbuchs von Beilstein eingeschlichen haben. Zunächst sei zu dem Passus in Bernthsen's organischer Chemie (7. Aufl. S. 378):

»Seit Auffindung der Isodiazoverbindungen und in Folge neuerer eingehender Untersuchungen, besonders von Bamberger und von Hantzsch, ist für die Säuresalze der Diazoverbindungen die ältere Blomstrand'sche Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}$ wieder in den Vordergrund gerückt.«

X

folgende Bemerkung gestattet: Eine Experimentaluntersuchung Bamberger's über die Säuresalze der Diazoverbindungen liegt überhaupt nicht vor. Der einzige, an sich gewiss bemerkenswerthe, experimentelle Beitrag Bamberger's zu dieser Frage besteht in dem Nachweise, dass die Salze $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{X}$ neutral reagiren. Allein diese Thatsache gestattet für sich allein gar keinen Schluss auf die Formel dieser Salze; die Neutralität könnte ebenso gut durch völlige Abwesenheit von Ionisation, und diese wieder sogar recht gut durch die alte Azoformel mit dreiwerthigem Stickstoff $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{X}$ erklärt werden. Der Nachweis von der quaternären Natur des Diazoniums und damit der Blomstrand'schen Formel ist nur in den zahlreichen unten citirten Arbeiten von mir und meinen Schülern¹⁾ enthalten.

Sodann ist auch die Formel der Isodiazotate, $\text{Ar}.\text{N}:\text{N}.\text{OK}$, wiederholt Bamberger zugeschrieben worden (z. B. Bernthsen, Lehrbuch, 6. Aufl., S. 378, Chemikerzeitung 1899, No. 10, S. 23 u. a. O.). Dem gegenüber ist nötig hervorzuheben, dass diese Formel zuerst von mir aufgestellt und ausführlich begründet worden ist²⁾, während

¹⁾ Hantzsch, Diazoniumverbindungen und normale Diazoverbindungen, diese Berichte 28, 1734; Hantzsch, über die Diazoperhaloide, diese Berichte 28, 2754; Hantzsch, über das Diazonium, diese Berichte 29, 1067; Hantzsch und Danziger, über Diazoniumcyanid-Doppelsalze, diese Berichte 30, 340; Hantzsch, Diazoniumhydrat, diese Berichte 31, 340; Davidson und Hantzsch, physico-chemische Untersuchungen über Diazoniumsalze und Diazoniumhydrat, diese Berichte 31, 1612.

²⁾ Diese Berichte 27, 1702.

gerade umgekehrt von Bamberger zuerst die Nitrosaminformel Arr. NK. NO aufgestellt und erst nach seiner interessanten Synthese der sogenannten Isodiazobenzolhydrate aus Nitrosobenzolen und Hydroxylamin zu Gunsten meiner Formel aufgegeben worden ist — ein Grund, der überdies durch den Nachweis, dass gerade diese freien Isodiazohydrate tatsächlich primäre Nitrosamine sind, hinfällig geworden ist und der deshalb aus den Lehrbüchern ebenfalls als solcher wieder auszuscheiden hat. Ferner muss ich zu meinem aufrichtigen Bedauern auf zwei thatsächliche Irrthümer Bamberger's deshalb nochmals zurückkommen, weil dieselben sogar als angebliche Beweise dieses Autors gegen die Nitrosaminformel der Isodiazotate bezw. gegen meine Auffassung von der Structuridentität der isomeren Diazotate in die Literatur eingedrungen sind, während auffallender Weise meine experimentellen Nachweise dieser Unrichtigkeiten unbeachtet geblieben sind, trotzdem sie fast unmittelbar darauf publicirt wurden. Dies betrifft das Verhalten der Diazotate gegen Benzoylchlorid und Natriumamalgam.

In der organischen Chemie von Anschütz wird in Bd. II, S. 94, als Grund gegen die Isodiazotatformel $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NK. NO}$ nur die einzige (unrichtige) Thatsache angeführt, dass

»bei der Acidylierung mit Säurechloriden oder Anhydriden gerade die normalen Salze nitrosirte Säureanilide liefern, während die Isosalze durch diese Agentien nur schwer angegriffen werden.«

Ebenso wird nach Beilstein, Bd. IV, S. 1510, als Gegenbeweis gegen dieselbe Formel einzig dieselbe Thatsache unter Citation von Bamberger's hierauf bezüglicher Arbeit¹⁾ erwähnt.

Ich habe aber fast unmittelbar hierauf, und zwar ebenfalls in den Berichten²⁾ durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass diese Thatsachen unrichtig sind, dass also im Gegentheil unter gleichen Bedingungen sowohl normales Diazotat als auch Isodiazotat durch Benzoylchlorid dieselbe Menge von Nitrosobenzanilid liefern. — Diese von mir bewiesene Thatsache steht trotz der hierauf erschienenen Mittheilungen Bamberger's im Journ. für prakt. Chem. 55, 496 (die auch jetzt nicht berüft werden sollen) nach wie vor fest.

Der einzige, sicher festgestellte Unterschied der beiden Diazotate bei dieser Reaction besteht nur darin, dass der nicht in Nitrosobenzanilid verwandelte, in der alkalischen Mutterlauge verbleibende Anteil in beiden Fällen normales Diazotat, nicht Isodiazotat ist, sodass hier neben der Benzoylierung eine Rückbildung von Isodiazotat in normales Diazotat stattfindet. Nur in der Erklärung dieser Rückbildung besteht ein Unterschied zwischen Bamberger's und meiner

¹⁾ Diese Berichte 30, 214.

²⁾ Diese Berichte 30, 621.

Auffassung. Nach Bamberger ist diese Rückbildung eine directe; das Isodiazotat soll sich durch Berührung mit Benzoylchlorid in nicht näher angegebener, also nicht erklärter Weise zu normalem Diazotat isomerisiren; nach meiner Ansicht ist die Rückbildung indirect; d. i. primär erzeugen beide Diazotate als solche mit Benzoylchlorid Nitrosobenzanilid, und ist das in der stark alkalischen Flüssigkeit verbleibende normale Diazotat durch Verseifung des Nitrosobenzanilids secundär entstanden, wie denn thatsächlich Nitrosobenzanilid durch Kali in normales Diazotat übergeführt wird.

Zur Stütze dieser¹ Auffassung führe ich noch folgende, inzwischen von Hrn. Dr. Schmiedel wiederholt durchgeführte, quantitative Versuchsergebnisse an, wonach beide Diazotate bei 0° und in gleicher Concentration mit gleicher Menge Benzoylchlorid behandelt sowohl annähernd die gleiche Menge (50—60 pCt.) gereinigtes Nitrosobenzanilid vom richtigen Schmelzpunkt, als auch fast genau dieselbe Menge rückständiges normales Diazotat lieferten, da die Filtrate vom Nitrosokörper durch β -Naphtol gleich viel (36—37 pCt.) Benzolazonaphtol ergaben. Dies zeigt, dass eben auch das normale Diazotat nicht glatt in Nitrosobenzanilid verwandelt wird, sondern dass etwa gleich viel zurückbleibt, wie in der aus Isodiazotat erhaltenen Lösung.

Welche von beiden Ansichten richtig ist, kann aber ganz dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist die bereits in die Literatur übergegangene Angabe, dass Isodiazotat nur in Spuren, normales Diazotat glatt zu Nitrosobenzanilid benzoyliert werde, nach meinen, auffallender Weise unbeachtet gebliebenen Versuchen unrichtig. Die aus dieser irrigen Angaben gezogenen Schlüsse betreffs der Formel der Diazotate haben also keine Beweiskraft und sind gleich dieser Angabe selbst zu eliminiren.

Fast genau so liegen die Verhältnisse bezüglich des Verhaltens der isomeren Diazotate gegen Natriumamalgam. Im Lehrbuch von Anschütz (Bd. II, S. 96) wird nur vom Isodiazobenzolkalium seine glatte Reducirbarkeit zu Phenylhydrazin als charakteristisch angegeben; beim normalen Diazobenzolkalium wird diese Reaction garnicht, dafür aber eben die Benzoylchlorid-Reaction als typisch angeführt — wodurch auf das verschiedene Verhalten der beiden Isomeren in beiden Punkten zu schliessen wäre. Und wieder steht ganz ähnlich in Beilstein's Handbuch (Bd. IV, S. 1513) sogar direct:

Da aber Phenylhydrazin eine alkalische Lösung von normalem Diazobenzolsalz selbst bei + 7° (zum grössten Theile) stürmisch zersetzt, auf eine solche Lösung von Isodiazobenzolsalz aber nicht einwirkt, so wird natürlich aus Isodiazobenzolsalz (mit Natriumamalgam) viel mehr Phenylhydrazin erhalten, wie aus normalem Diazobenzolsalz (Bamberger, Journ. prakt. Chem. [2] 55, 487).«

Wieder bin ich durch derartige Darstellungen zu der Erklärung genöthigt, dass diese in die Literatur übergegangenen Angaben unrichtig

sind und dass ich dies schon längst einwandfrei bewiesen habe. Ich habe fast unmittelbar nach der Angabe Bamberger's von der vermeintlichen Nichtreduzirbarkeit der normalen Diazotate zu Hydrazinen¹⁾ dargethan, dass sich normale Diazotate ebenso leicht zu Hydrazinen reduziren lassen, wie Isodiazotate²⁾; ich habe ferner gegenüber der oben citirten Erwiderung im Journ. prakt. Chem.³⁾ in meiner Arbeit über das Diazoniumhydrat⁴⁾ positiv nachgewiesen, dass die obigen abnormalen Erscheinungen (Verschmierung, Gasentwickelung u. s. w.) nur in verdünnt alkalischer Lösung eintreten, dass sie bei genügendem Alkaliüberschuss verschwinden und dass sie garnicht den normalen Diazotaten als solchen, sondern nur dem aus ihnen durch Hydrolyse erzeugten freien Hydrate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$ zukommen. Es ist also absolut sicher, dass normale Diazotate (bei Ausschluss der Hydrolyse) sich genau so bei der Reduction verhalten, wie Isodiazotate. Die obigen Literaturangaben müssen also in diesem Sinne berichtigt werden.

Eine dritte, beiden isomeren Diazotaten zukommende Reaction ist bekanntlich ihre von Bamberger entdeckte Oxydation zu Diazobenzolsäure. Da bisher noch nicht festgestellt war, wie sich normale und Iso-Diazotate hierbei in quantitativer Hinsicht, namentlich bei möglichstem Ausschluss von Hydrolyse, also in concentrirt alkalischer Lösung verhalten, habe ich durch meinen Privatassistenten, Hrn. Dr. Schümann, einige Versuche, und zwar mit den *p*-Brom-Diazotaten, ausführen lassen. Das Ergebniss war wieder das nach meiner Theorie zu erwartende: Beide Salze $BrC_6H_4N_2ONa$ lieferten unter gleichen Bedingungen fast genau die gleiche Menge von *p*-Bromdiazobenzolsäure. Auch hier verhielt sich also das normale Diazotat genau wie das Isodiazotat.

Das Verhalten der isomeren Diazotate kann also auf Grund dieser völlig sicher von mir festgestellten Thatsachen nur so charakterisiert werden:

Normale und Isodiazotate werden durch Natriumamalgam gleichartig in Hydrazine, durch Benzoylchlorid gleichartig in Nitrosobenzanilide, durch Oxydation gleichartig in Diazobenzolsäuren übergeführt. Die zwischen beiden Isomeren noch verbleibenden Unterschiede sind hauptsächlich auf die ebenfalls von mir nachgewiesene, vielfach nicht genügend hervorgehobene Thatsache zurückzuführen, dass sich normale Diazotate merklich, Isodiazotate aber nicht merklich hydrolysiren. Hierdurch erklären sich verschiedene scheinbare Abweichungen sogen. »normaler Diazolösungen«, und zwar nicht nur bei der Reduction, sondern auch gegenüber der älteren und diagnostisch wichtigsten.

¹⁾ Diese Berichte 30, 214.

²⁾ Diese Berichte 30, 339.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 55, 487.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1631.

Reaction: der Farbstoffbildung. Wenn nach den beweisenden Versuchen H. Goldschmidt's auch die leichte und directe Kuppelung garnicht den normalen Diazotaten als solchen, sondern ihrer hydrolytisch erzeugten Componente (dem Hydrate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$) zukommt, und wenn demgemäß, wie längst bekannt, überschüssiges Alkali auch die Kuppelung in der normalen Reihe proportional dem Rückgange der Hydrolyse zurückdrängt, so wird der folgende Satz immer wahrscheinlicher:

Die isomeren Diazotate verhalten sich als solche (d. i. in nicht hydrolysirem Zustande) nur so weit von einander verschieden, wie labile und stabile Salze, die sich von sehr ähnlichen, aber verschieden starken Säuren ableiten, also ähnlich wie die Salze von Antialdoximen und von Synaldoximen. Wenn man aus alledem einen Schluss ziehen will, so kann er nach meiner Meinung nur der sein: das wesentlich gleichartige Verhalten der isomeren Diazotate weist nicht auf verschiedene Formeln gemäß Bamberger's Auffassung (z. B. $C_6H_5 \cdot N(OK) : N$ und $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OK$), sondern auf die gleiche Structurformel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OK$ (also auf verschiedene Configurationsformeln), gemäß meiner Ansicht, hin. Aber selbst wenn man dieser letzteren Schlussfolgerung nicht beitreten und damit die Stereochemie der Diazokörper auch ferner ablehnen will, so sind doch wenigstens die oben hervorgehobenen, factischen Irrthümer über das angeblich verschiedene Verhalten der isomeren Diazotate aus der Literatur zu eliminiren. Ich glaube aber nach dieser Darlegung des Sachverhaltes auch erwarten zu dürfen, dass die Ansichten über die Natur der Isodiazotate, welche von mir zuerst begründet und experimentell verteidigt worden sind, künftig nicht mehr einem ursprünglichen Gegner dieser Auffassung zugeschrieben werden, und noch dazu auf Grund von Beobachtungen, deren Unhaltbarkeit ebenfalls von mir experimentell nachgewiesen worden ist. Ich hoffe somit, dass auch diese ebenfalls in die Fachliteratur bereits eingedrungene — mir zwar unerklärliche, aber doch sicher unbeabsichtigte — Verschiebung betreffs der Urheberschaft dieser Thatsachen Seitens der geschätzten Autoren berichtigt werden wird.