

464. A. Hantzsch: Normale Diazoverbindungen als »Pseudo-diazoniumverbindungen«.

(Eing. am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Untersuchungen über die Ammoniumbasen mit doppelten oder ringförmigen Bindungen und ihre Umlagerungen zu Pseudoammoniumverbindungen sind veranlasst worden durch meine Untersuchungen über Diazoniumsalze und Diazoniumhydrate und ihren Uebergang (Umlagerung) in normale Diazoverbindungen; denn es sollte gezeigt werden, dass diese sogen. abnormen Reactionen der Diazoniumsalze, die meist für etwas den Diazokörpern speciell Eigenthümliches gehalten wurden, thatsächlich bei Ammoniumsalzen von analogem Bau auch in analoger Weise auftreten. Ich glaube dies durch die vorangehende Arbeit gezeigt zu haben. Das Resultat derselben lässt sich so aussprechen: Ammoniumhydrate sind nur dann stabil, wenn jede intramolekulare Reaction ausgeschlossen ist, was nur bei den echten quaternären Hydraten realisirt ist. In jedem anderen Falle sind sie labil; entweder sie anhydrisiren sich (wenn sie Ammoniumwasserstoffatome enthalten), oder sie isomerisiren sich (wenn sie mehrfache, bezw. ringförmige Bindungen enthalten). Insbesondere giebt es, wie mit Rücksicht auf die Diazoniumverbindungen betont werde, keine einzige Verbindung vom Ammoniumtypus, die, wenn sie überhaupt umwandelbar ist, unter den erwähnten Bedingungen, namentlich durch Hydroxylionen, nicht auch in eine Verbindung vom Ammoniaktypus umgewandelt würde. So kann man geradezu die Hydroxylionen als die den Ammoniumtypus zerstörenden Reagentien bezeichnen; so kann man speciell ausser den Alkalien auch Cyankalium (und vielleicht Kaliumsulfid) als die Reagentien auf solche Ammoniumsalze bezeichnen, die sich zu Pseudoammoniumverbindungen umwandeln können, da sie stets die mögliche Umlagerung auch thatsächlich bewirken. Nun gehören auch die Diazoniumsalze zu derselben Gruppe von Ammoniumsalzen, die mehrfache Bindungen am Ammoniumstickstoff enthalten; auch diese Salze unterliegen unter dem Einflusse von Hydroxylionen ganz analogen Umwandlungen, die den nicht veränderlichen Ammoniumbasen fehlen, die aber gerade für die in Pseudoderivate umwandelbaren Ammoniumbasen charakteristisch sind. Diese aus den Diazoniumsalzen unter »abnormer Reaction« gebildeten Stoffe sind die sogen. normalen Diazoverbindungen, die man wegen dieser Beziehungen auch »Pseudo-diazoniumverbindungen« nennen könnte, wenn sie nicht sterisch als Syndiazokörper besser und schärfer charakterisirt wären. Wollte man also für die normalen Diazotate die Diazoniumformel

$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{N} \cdot \text{OMe} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array}$$
 annehmen, so würde das Diazoniumhydrat das einzige Ammoniumhydrat sein, welches durch Hydroxylionen (Alkalien) nicht

nur nicht zerstört, sondern geradezu conservirt werden würde (wie es auch das einzige Ammoniumhydrat wäre, das nicht nur als starke Base, sondern auch als Säure fungiren würde).

Die normalen Diazoverbindungen entsprechen in allen wesentlichen Punkten den Pseudoammoniumverbindungen.

Erstens hinsichtlich ihrer empirischen Zusammensetzung. Man kennt kein einziges echtes Ammoniumoxyd und kein Ammoniumalkoholat. Wohl aber kennt man Pseudoammoniumoxyde und Pseudoammoniumalkoholate (ätherartige Verbindungen vom Carbinoltypus); man kennt ferner Pseudoammoniumcyanide und natürlich auch die Pseudoammoniumbasen selbst. Genau so kennt man normale Diazooxyde, Diazoäther (Alkoholate), normale Diazocyanide und Salze der normalen Diazohydrate.

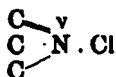
Zweitens hinsichtlich ihrer Eigenschaften, die in beiden Reihen von denen der Ammoniumverbindungen völlig verschieden sind. Ammoniumoxyde und Ammoniumalkoholate sollten, wenn sie existirten, Analoga des Kaliumoxyds und Kaliumalkoholats sein, wie auch alle echten Ammoniumhydrate und Ammoniumcyanide Analoga des Kaliumhydrats und Kaliumcyanids sind. Pseudoammoniumverbindungen und normale Diazoverbindungen sind aber beide indifferent, in Wasser kaum, leicht aber in organischen Flüssigkeiten löslich; die Oxyde beider Reihen verhalten sich nicht wie Ammoniumoxyde, die Alkoholate nicht wie Ammoniumalkoholate, die Cyanide nicht wie Ammoniumcyanide.

Drittens sind beide Reihen analog hinsichtlich ihrer Bildung. Pseudoammoniumhydrate entstehen durch Alkalien aus umwandelbaren Ammoniumsalzen, Pseudodiazoniumhydrate in Form ihrer Salze (der normalen Diazotate) aus Diazoniumsalzen. Manche umwandelbare Ammoniumhydrate (z. B. Methylchinoliniumhydrat) anhydrisiren sich selbst in wässriger Lösung langsam zu dem ätherartigen Methylchinolinoxyd; auch manche Diazoniumhydrate anhydrisiren sich (nach Versuchen des Hrn. Engler) genau so in wässriger Lösung langsam zu normalen Diazooxyden. Die umwandelbaren Ammoniumhydrate erzeugen mit Alkohol sehr rasch Pseudoammoniumalkoholate, die Diazoniumhydrate genau so Diazoäther; umwandelbare Ammoniumsalze geben mit Cyankalium Pseudoammoniumcyanide, Diazoniumsalze normale Diazocyanide.

Die meisten Verbindungen vom Pseudoammoniumtypus, mit Ausnahme der beständigeren Cyauide, werden durch Säuren anscheinend momentan wieder in die echten Ammoniumsalze zurückverwandelt; so werden auch die meisten normalen Diazoverbindungen mit Ausnahme mancher, beständigerer, normaler Diazocyanide anscheinend momentan in Diazoniumsalze zurückverwandelt — trotzdem die Pseudoreihe eine andere Constitution hat, als die Ammoniumsalze.

Analoge Zusammensetzung, Eigenschaften und Bildungsweisen beider Reihen zwingen dazu, für die normalen Diazokörper als Pseudodiazoniumkörper analoge Constitution und analoge Bildungsweisen anzunehmen, wie für die Pseudoammoniumverbindungen. Beide sind nicht echte Ammonium- bzw. Diazonium-Körper, sondern aus ihnen nach Art derselben Umlagerung entstanden:

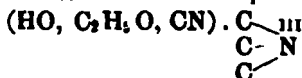
Umwandelbares Ammoniumsalz



Diazoniumsalz

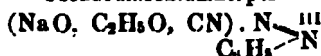


Pseudoammoniumkörper



(Carbinolderivate)

Pseudodiazoniumkörper



(normale = Syn-Diazokörper).

Die Diazoniumsalze werden also genau wie die umwandelbaren Ammoniumsalze, meist unter dem Einfluss von Hydroxylionen, in Pseudokörper vom Ammoniaktypus übergeführt, wobei natürlich ein secundärer Unterschied darin besteht, dass die Pseudoammoniumkörper indifferent, an sich stabile Carbinolderivate sind, während die Pseudodiazoniumkörper schwach saure Oxime sind, die als Syndiazokörper einerseits leicht intramolekular unter Abgabe ihres Stickstoffs zerfallen, andererseits leicht isomerisirt werden zu den Iso- = Anti-Diazokörpern, mit denen sie aber als structuridentische, stereoisomere Verbindungen ebenfalls die wesentlichsten Eigenschaften theilen.

Die Umwandlungen der Diazoniumsalze in »Pseudodiazoniumsalze« können allerdings nicht in der Form direct quantitativ verfolgt und nachgewiesen werden, wie dies in der vorangehenden Arbeit für einige Ammoniumverbindungen geschehen konnte, z. B. durch die Umwandlung von ionisirtem Methylphenylacridiniumhydrat in Methylphenylacridol und von ionisirtem Cyanid in nicht dissociirtes Pseudocyanid. Allein wenn man bedenkt, dass diese Isomerisation auch hier nur bei einigen wenigen Körpern elektrisch und chemisch verfolgbar ist, dass aber selbst die meisten Umwandlungen von Ammonium- und Pseudoammonium-Verbindungen (z. B. schon bei den nicht phenylirten Acridiniumsalzen) so schnell vor sich gehen, dass sie sich der directen Beobachtung bei gewöhnlicher Temperatur entziehen, so ist es begreiflich, dass sich Diazoniumsalze mit unmessbar grosser Geschwindigkeit in Pseudodiazokörper umwandeln.

Wie der eine Theil meiner Diazoarbeiten in dem Nachweise von der Umwandlung von Diazoniumsalzen in die constitutiv verschiedenen Syndiazoverbindungen bestand, so lag der andere, gewissermaassen vorbereitende, in dem Nachweis, dass Diazoniumsalze, und zwar gerade auch in wässriger Lösung, sich im stabilen Zustand wie echte quater-

näre Ammoniumsalze verhalten. Ich möchte deshalb in Erwiderung auf eine kürzlich erschienene Publication Bamberger's¹⁾, wonach diese Arbeiten weiter nichts sind, als Bestätigungen bereits bekannter oder vorauszusehender Thatsachen, wenigstens kurz nachweisen, dass die vor meinen Arbeiten bekannten Thatsachen über die Diazoniumsalze (einschliesslich der an sich gewiss wichtigen Bamberger'schen Entdeckung von der Neutralität des Diazoniumchlorids) noch keineswegs zu dem Schlusse genügten, dass das Diazonium im statischen Zustand und gerade auch in wässriger Lösung ein quaternäres Ammonium-Ion sei. Dies zeigt sich schon daran, dass vorher die Blomstrand'schen Formeln nicht zu allgemeiner Anerkennung gelangten. So hat H. Goldschmidt, dessen wiederholt von mir gewürdigte Arbeiten mir nicht, wie Bamberger meint, »momentan entfallen« waren, diesen Schluss einfach deshalb nicht gezogen, weil er nicht nothwendig gezogen werden musste; so hat Bamberger selbst sogar nach seiner Wiedereinführung der Blomstrand'schen Formeln das Diazonium für ein »unechtes« und »abnormes« Ammonium erklärt und in gewisser Hinsicht mit Zink oder Blei verglichen; so habe ich selbst in wässriger Diazoniumchloridlösung »salzsaures Syndiazo-

benzolhydrat«, $C_6H_5 \cdot \overset{H}{\underset{HO \cdot N}{N}} < Cl$, annehmen können, um damit die be-

kannte Phenolbildung zu erklären. Man konnte eben bis dahin sehr wohl annehmen, dass der im festen Zustand aus einem Benzolrest und zwei Stickstoffatomen zusammengesetzte Complex ($C_6H_5N_2$) gerade wegen seiner merkwürdigen Zusammensetzung und Zersetzungen auch von allen übrigen Ammoniumradicalen sich abweichend verhalten würde. Es bedurfte eingehender Untersuchungen über das elektrische Verhalten der Diazoniumsalze, des Nachweises der Existenz von wasserlöslichen, alkalisch reagirenden Diazoniumcarbonaten²⁾, von farblosen, wasserlöslichen, neutral reagirenden Diazonium-Silber-Cyaniden u. A. m., um im Detail darzuthun, dass sich Diazoniumsalze statisch in allen wesentlichen Punkten genau wie Kalium- und Ammonium-Salze (speciell Phenyltrimethylammoniumsalze) verhalten, dass also das Diazonium ein echtes, zusammengesetztes Alkalimetall ist. Es bedurfte einer weiteren Untersuchung über die Diazoniumtrihaloide, um darzuthun, dass das sog. Diazobenzolperbromid nicht die bis dahin allgemein angenommene Formel $C_6H_5 \cdot NBr \cdot NBr_2$ besitzt, sondern als Diazonium-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2043.

²⁾ Die Existenz und Eigenschaften dieser Diazoniumcarbonate sind trotz der Neutralität der Diazonium-Chloride und -Nitrate durchaus nicht, wie Bamberger meint, selbstverständlich. Bildet doch auch das Baryum ein neutrales Chlorid und trotzdem ein unlösliches Carbonat.

tribromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \cdot \text{Br}_3$, den Ammonium- und Kalium-(Cäsium)-Trihaloïden entspricht¹⁾. Es bedurfte endlich eines directen Beweises, dass in Diazoniumsalz-Lösungen auch wirklich das Ion $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)$ als solches und nicht etwa in hydratischer Form, z. B. als $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{H} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array} \right)$ vorhanden ist; dieser Nachweis ist dadurch geliefert worden, dass nach W. Semple die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums so gross ist, dass sie nur dem niedrig molekularen Ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ und nur einem sogenannten quaternären Ammonium-Ion von der Constitution C_6H_5

$\text{N} \equiv \text{N}^+$ zukommen kann. Erst damit sind alle anderen Formeln wirklich ausgeschlossen, z. B. die Auffassung wässriger Diazoniumchloridlösungen als »salzsaures Diazobenzolhydrat« $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array}$

(analog salzsaurem Benzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array}$); erst aus alledem ergibt sich meines Erachtens mit zwingender Nothwendigkeit die Blomstrand'sche Formel, gegen deren Einführung, wie mit Rücksicht auf die Darstellung des Sachverhaltes in Lachman's »spirit of organic chemistry«, S. 220, bemerkt sei, vor diesen Arbeiten von mir selbst mit Recht das Bedenken erhoben werden konnte, dass durch sie die »typische Diazospaltung« nicht direct erklärt werden kann. Auch dieses letzte Hinderniss glaube ich durch den Nachweis beseitigt zu haben, dass diese Diazospaltung nicht den Diazoniumsalzen, sondern den intermediär erzeugten Pseudokörpern, den normalen oder Syn-Diazoverbindungen, zukommt.

Da Hr. Bamberger in seiner Kritik zu dem Resultate, dass ich »keine einzige Thatsache hinzugefügt habe, welche in der Frage nach der Formel der Diazosalze als neues Moment gelten könnte« — dadurch gelangt, dass er untergeordnete Thatsachen kritisirt, die wesentlichsten, hiermit zusammengestellten, grundlegenden neuen Thatsachen aber übergeht, so glaubte ich zu dieser Klarlegung des Sachverhaltes genöthigt zu sein.

¹⁾ Bis dahin wurde bekanntlich dem Diazoniumperbromid ausnahmslos die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NBr} \cdot \text{NBr}_2$ zugelegt, welche keine Analogie mit den Alkali-trihaloïden, z. B. CsBr_3 , erkennen lässt. Es ist deshalb auch unzulässig, wie dies von Bamberger l. c. S. 2044 geschehen ist, die erst von mir festgestellte Formel des Diazoniumtribromids zu dem Versuche des Nachweises zu benutzen, dass schon vor meinen Arbeiten die Analogie des Formeltypus der Diazoniumsalze mit dem der Kaliumsalze bekannt gewesen sei.