

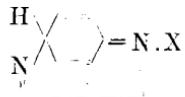
56. A. Hantzsch: Antwort an Hrn. J. C. Cain zu dessen Theorie der Diazonium- und Ammoniumsalze.

(Eingegangen am 2. Januar 1909.)

In einer soeben erschienenen Veröffentlichung¹⁾ glaubt Hr. Cain seine neuen Strukturformeln der Diazonium- und Ammoniumsalze gegenüber meiner Kritik aufrecht halten zu können. Mit welchem Erfolge, soll' kurz dargetan werden.

Cains Diazoniumformel ist, wie er selbst zugibt, die eines Dihydrobenzol-Derivates. Meinen Einwurf, daß sich die Diazoniumsalze wie echte Benzolderivate verhalten, will Hr. Cain durch den Hinweis darauf entkräften, daß angeblich ähnliche Dihydrobenzol-Derivate in den Chinonen und chinoiden Stoffen existieren, und glaubt, ich müsse mit seiner Diazoniumformel auch die entsprechenden chinoiden Formeln derartiger Stoffe verwerfen. Diese Behauptung zeugt von einer höchst eigenümlichen Auffassung. Nicht darum handelt es sich, daß derartige chinoide Dihydrobenzolderivate existieren, deren Formeln ich so wenig, wie irgend ein anderer Chemiker in Frage stelle, sondern darum, daß chinoide Stoffe gemäß der üblichen, auch von Cain akzeptierten Formel einen chemisch sehr empfindlichen C₆-Ring mit Doppelbindungen enthalten, und gerade deshalb in schärfstem Gegensatz zu den Diazoniumsalzen stehen, die als echte Benzolderivate einen ganz unempfindlichen C₆-Ring ohne Doppelbindungen enthalten. Man vergleiche die Veränderlichkeit des C₆-Ringes im Chinon durch Halogene, Salzsäure, gelinde Oxydationsmittel mit der vollkommenen Stabilität des Benzolrestes der Diazoniumsalze gegen dieselben Agenzien. Chinoide Stoffe und Diazoniumsalze sind also gerade als Benzolderivate völlig verschieden; nach Cain sollten sie, weil sie angeblich denselben C₆-Ring enthalten, einander sehr ähnlich sein.

Hr. Cain glaubt zweitens, mit seiner Dihydrobenzol-Formel



die Reduktion der Diazoniumsalze zu Phenylhydrazin dadurch erklären zu können, daß er sie in Parallel zu der Kondensation der Diazomethane mit ungesättigten Dicarbonsäureestern zu Pyrazol-Derivaten bringt; da bei dieser Kondensation die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung und nicht die Doppelstickstoff-Bindung des Diazomethans, R.CH^NN, gelöst werde, finde dasselbe auch bei der Reduktion statt und führe so zu

¹⁾ Diese Berichte **41**, 4189 [1908].

Hydrazinen. Hiermit habe er diesen Einwand gegen seine Theorie »erfolgreich widerlegt«. Tatsächlich sind Kondensation und Reduktion völlig verschiedene Vorgänge. Es ist begreiflich, daß bei der Kondensation nicht die Doppelstickstoffbindung gelöst wird, aber auch bekannt, daß bei allen Reduktionen dieselbe Doppelstickstoffbindung (die nach Hrn. Cains irriger Ansicht »nur durch sehr energische Reduktionsmittel gelöst werden kann«) tatsächlich schon durch gelindeste Reduktionsmittel sehr leicht (z. B. beim Übergang von Azobenzol in Hydrazobenzol) gelöst wird. Danach bleibt also bestehen: Aus Cains Diazoniumchlorid könnte nur ein Diamin irgend eines C_6 -Ringes entstehen, keineswegs aber Phenylhydrazin, da das Stickstoffatom der Gruppierung $\begin{matrix} H \\ | \\ N > C < C \\ | \\ C \end{matrix}$ durch gelindeste Reduktionsmittel nicht vom Kohlenstoff getrennt werden könnte.

Hr. Cain erklärt es drittens als »wichtigsten Punkt meiner Veröffentlichung«, daß ich mich durch die bedingungsweise Umformung von Blomstrands Formel zu dem Symbol $\underline{C_6H_5.N_2.X}$ bereits im

Prinzip zu dem Standpunkte von Cain bekannt habe. Die hieran anschließende abfällige Kritik Cains über den »veraltenen Ausdruck der Residual-Affinität« im Gegensatz zu seinen angeblich »modernen Ideen von der Veränderlichkeit der Valenz«, wonach alles durch »wohl definierte Bindungen«, d. i. Strukturformeln, ausgedrückt werden könne, machen jede theoretische Auseinandersetzung über derartige Formeln mit Hrn. Cain deshalb unmöglich, weil derselbe hiernach zu den von W. Ostwald¹⁾ soeben treffend charakterisierten »Strukturchemikern« gehört, »die noch nicht bemerkt haben, daß die unbeschränkte Anwendung der Prinzipien der Strukturchemie in der anorganischen (und so auch in der Stickstoff-)Chemie keinerlei Förderung bewirkt hat«.

So möchte ich mich nur zu dem wesentlichen Punkte, d. i. zur Beständigkeit der Phenylazoniumsalze und zur Nichtbeständigkeit der Alkyldazoniumsalze äußern. Wie meine und H. Eulers Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze ergeben haben, wird deren Beständigkeit schon durch Substitutionen im Benzolring sehr stark verändert und bisweilen sehr stark verringert, so daß sich z. B. Pseudocumoldiazoniumchlorid rund 40-mal so rasch in Wasser zersetzt, als das *p*-Toluoldiazoniumsalz²⁾. Es ist danach gar nicht so merkwürdig, daß die bei Ersatz des ganzen Benzolrestes durch Alkyle gebildeten Alkyldazoniumsalze spontan zerfallen; ist doch auch bekanntlich Azomethan nicht bekannt, Azobenzol aber ganz beständig. Somit

¹⁾ Ztschr. für phys. Chem. **65**, 255. ²⁾ Diese Berichte **33**, 2533 [1900].

ist auch eine Erweiterung von Blomstrands Strukturformel durch Betätigung von Residual-Affinität nicht einmal nötig, sondern höchstens diskutabel, ihre Beseitigung durch eine ganz andere Strukturformel aber ausgeschlossen. Ich muß mich daher entschieden dagegen verwahren, daß ich mit meiner unter aller Reserve als möglich hingestellten Nebenvalenzformel, welcher die unveränderte Blomstrandsche Strukturformel zugrunde liegt, *„einen erheblichen Schritt vorwärts in der Richtung zur Annahme von Cains Theorie bzw. zur Annahme einer neuen Strukturformel getan habe.“*¹⁾

Die Versuche von Cain, und natürlich auch die von H. Euler²⁾, Blomstrands Symbol durch eine andere Strukturformel zu ersetzen, lassen sich also so charakterisieren: Durch scheinbare Erklärung einer untergeordneten (auch ohnedem verständlichen) Tatsache, d. i. der Nichtexistenz der Alkyldiazoniumsalze, werden so zahlreiche neue Komplikationen und Widersprüche geschaffen, die nach Blomstrands Formel überhaupt nicht vorhanden sind, daß alle anderen Strukturformeln nicht einen Fortschritt, sondern einen Rückschritt bedeuten, also keine Berechtigung besitzen.

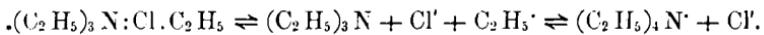
Für Hrn. Cains Auffassung der isomeren Diazokörper als Strukturisomere gilt dasselbe. Über die von mir nachgewiesene grundlegende Tatsache, daß *syn*- und *anti*-Diazoverbindungen sich chemisch nur graduell (wie Stereoisomere), aber nicht prinzipiell (wie Strukturisomere) unterscheiden, und über die weitere Tatsache, daß Cains neue Strukturformel der *syn*-Diazokörper mit deren Verhalten ebensowenig übereinstimmt, wie seine neue Diazoniumformel mit dem Verhalten der Diazoniumsalze, geht er mit Still-

1) Übrigens hat die Nichtexistenz der Alkyldiazoniunusalze und des Azo-methans wohl jeden Forcher beschäftigt. Wenn daher z. B. schon Nietzki in der ersten Auflage seiner »Chemie der organ. Farbstoffe« vor 20 Jahren die Unzulänglichkeit der üblichen Azobenzolformel diskutiert (S. 10), so wird man wohl glauben, daß ein Chemiker, der jahrelang über Diazoverbindungen gearbeitet hat, nicht erst durch J. C. Cain und H. Euler auf die obige Frage aufmerksam gemacht worden ist, wie es nach deren Äußerungen der Fall sein soll. Man muß sich überhaupt bei den Diazoverbindungen besonders oft mit der Tatsache abfinden, daß sich gewisse Erscheinungen noch nicht durch Formeln darstellen bzw. erklären lassen. So ist es z. B. unerklärlich, daß sich Bromdiazoniumchloride sehr leicht in Chlordiazoniumbromide umlagern, während sich die analogen Joddiazoniumchloride überhaupt nicht isomerisieren lassen (diese Berichte 36, 2069 [1903]). Man muß sich in solchen Fällen mit der nicht näher definierbaren Annahme unbekannter sterischer Einflüsse behelfen, die auch bei den Spaltungen der Diazoniumsalze und der Nichtexistenz der Alkyldiazoniumsalze eine wesentliche Rolle spielen könnten.

2) Diese Berichte 41, 3979 [1908].

schweigen hinweg; er begnügt sich statt dessen mit dem Hinweise darauf, daß die bisherigen optischen Untersuchungen der isomeren Diazokörper Unstimmigkeiten mit meiner Theorie aufweisen. Diesem Hinweise sei — bis zur Vollendung meiner optischen Arbeiten über die Diazokörper — durch Cains eigene Erklärung begegnet, daß einige dieser von Dobbie und Tinkler optisch untersuchten Diazokörper »nicht die Isomeren in reinem Zustande darstellten.«

Zum Schluß noch einige neue Konsequenzen von Hrn. Cains Ammoniumtheorie. Nach dessen Formulierung des Ammoniumchlorids und seines Tetraäthylderivats $H_3N:Cl.H$ und $(C_2H_5)_3N:Cl.C_2H_5$ soll die Schwierigkeit (um nicht zu sagen Unmöglichkeit), mit diesen Formeln die Bildung der Ionen $(C_2H_5)_4N^+$ und Cl^- zu erklären, durch Annahme folgender Vorgänge beseitigt werden:



Es soll sich also, und zwar momentan, Äthyl als Ion ablösen und ebenso momentan an den Stickstoff treten; es soll umgekehrt, was noch unglaublicher ist, bei der Rückbildung des undissoziierten Salzes aus den Ionen, eines der in allen Tetraalkylammoniumsalzen sehr fest am Stickstoff haftenden Alkoholradikale momentan, z. B. beim bloßen Eindunsten oder Aussalzen, vom Stickstoff zum Chlor wandern! Ferner müßte Tetraäthylammoniumhydrat die Formel $(C_2H_5)_3N:O_HC₂H₅$ erhalten, und die Übergänge zwischen der undissoziierten Base und ihren Ionen müßten sich folgendermaßen vollziehen: $(C_2H_5)_3N:O_HC₂H₅ \rightleftharpoons (C_2H_5)_3N + C_2H_5 \cdot + OH^- \rightleftharpoons (C_2H_5)_4N^+ + OH^-$; es müßte also dissoziierter Alkohol (?) abgespalten und umgekehrt auch wieder angelagert werden, obgleich bekanntlich Alkohol und Trialkylamin sich überhaupt nicht zu Tetraalkylammoniumhydraten vereinigen können. Ebenso müßten die Sauerstoffsalze analoge Formeln, z. B. das Nitrat die Formel $(CH_3)_3N:O<sub>NO₂₂C₂H₅$ besitzen, und vor der Ionisierung die Ionen des Salpetersäureesters abspalten, der bekanntlich gar keine Ionen bildet. Weiter, wenn die Addition von Alkylhaloiden an Amine nach dem Schema $R_3N + ClR \rightarrow R_3N:Cl.R$ erfolgte, so sollten zahlreiche strukturisomere Alkylammoniumsalze existieren; es müßte z. B. schon das Additionsprodukt von Methylamin + Chlorwasserstoff (1) und von Ammoniak + Methylchlorid (2) isomer sein.



Wenn schließlich Hr. Cain in der immer allgemeiner werdenden Annahme dreiwertigen Chlors und vierwertigen Sauerstoffs einen »befriedigenden Beweis für die Anerkennung seiner Theorie« erblickt, so

sei darauf hingewiesen, daß H. Euler¹⁾ »schwerwiegende Bedenken« gegen dieselbe hegt, daß sie nach Wedekind²⁾ »unhaltbar« ist, und daß sie in Werners soeben erschienener zweiten Auflage seiner »neuen Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie« nicht einmaß erwähnt worden ist.

57. Otto Gerngross:
Versuche zu einer Synthese des Histidins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Januar 1909.)

Das Histidin wurde im Jahre 1896 von Kossel³⁾ als Produkt der Hydrolyse des Protamins aus Störsperma entdeckt. Seither ist es in den verschiedensten Proteinen der Tier- und Pflanzenwelt gefunden worden. Aber erst im Jahre 1904 bahnte Pauly⁴⁾ die Aufklärung seiner Konstitution an, indem er darauf hinwies, daß es ein β -Imidazylalanin sein müsse, was von Windaus und von Knoop⁵⁾ bewiesen wurde.

Ich habe nun eine Synthese des Histidins versucht, wobei mich folgende Erwägungen leiteten.

Es ist bekannt, daß die α -Methylgruppe in Ringsystemen vom Typus des Pyridins sich durch Reaktionsfähigkeit auszeichnet; von Miller und Spady⁶⁾, sowie fast gleichzeitig A. Einhorn⁷⁾ haben auf Grund dieser Tatsache im Jahre 1885 eine Kondensation von Chinaldin und Chloral zum *Py*-1-Chinolyl- α -oxy-trichlorpropan durchgeführt. Einhorn⁷⁾ gelang es auch, diesen Körper zur Chinolylmilchsäure zu verseifen.

Nun hat schon Bamberger⁸⁾ auf die Ähnlichkeit des Imidazolringes und der oben genannten Ringsysteme aufmerksam gemacht; ja er hat sich sogar mit Hinweis auf die Arbeiten von Millers und Einhorns bemüht⁸⁾, eine Kondensation von Chloral mit α -*m*-Dimethyl-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3979 [1908].

²⁾ Chem.-Ztg. **1909**, Nr. 5, S. 41 u. Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 52 [1909].

³⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chem. **22**, 183.

⁴⁾ Hermann Pauly, ibid. **42**, 508.

⁵⁾ Knoop und Windaus, Hofmeisters Beitr. **7**, 144; Windaus und Knoop, ibid. **8**, 406. Knoop, ibid. **10**, 111.

⁶⁾ v. Miller und Spady, diese Berichte **18**, 3402.

⁷⁾ Einhorn, diese Berichte **18**, 3465, **19**, 904.

⁸⁾ Bamberger (Stud. über Imidazole), Ann. d. Chem. **273**, 267; ibid. **273**, 371 [1893].