

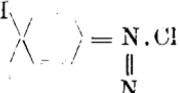
**187. J. C. Cain: Über die Konstitution der Diazonium- und Ammoniumsalze. (Eine Antwort an Hrn. Hantzsch).**

(Eingegangen am 2. März 1909).

In seiner letzten Veröffentlichung<sup>1)</sup> gelegentlich der Diskussion über meine Theorie der Diazonium- und Ammoniumsalze<sup>2)</sup> erhebt Hr. Hantzsch gegen meine chinoiden Formeln der Diazoniumsalze einige Einwände, wobei er u. a. betont, daß im Verhalten »chinoiden Stoffe . . . im schärfsten Gegensatz zu den Diazoniumsalzen stehen«. Wie sich aber aus dem folgenden Vergleich des Benzoldiazoniumchlorids mit dem *p*-Benzochinon-chlorimid ergibt, zeigen diese beiden Klassen von Verbindungen gerade eine sehr weitgehende Ähnlichkeit mit einander.

Benzoldiazoniumchlorid,      *p*-Benzochinon-chlorimid,

II



Löslich in Wasser.

Löslich in heißem Wasser.

Beide werden beim Erhitzen mit Wasser zersetzt, wobei die Spaltung des Moleküls an dem doppelt an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffatom stattfindet.

Unter der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure geben sie:

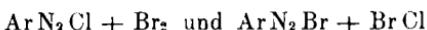
Chlor-benzol.

Chlor-phenol.

Explodiert beim Erhitzen.

Explodiert oberhalb 85°.

Ferner finden die Additionsprodukte von Chinonen und Brom ihr Gegenstück bei den Diazoniumsalzen, z. B. im Diazobenzolperbromid, und gerade Hr. Hantzsch selbst hat eine bemerkenswerte Reihe von Additionsverbindungen mit verschiedenen Halogenen beschrieben, obgleich er für diese Verbindungen keine anderen Konstitutionsformeln aufzustellen vermochte als beispielsweise die folgende:  $\text{ArN}_2\text{Br}\cdot\text{Br}_2$ . Meine neuen chinoiden Formeln bieten nun aber eine Möglichkeit, die Konstitution dieser Additionsprodukte zu erklären, wobei es wahrscheinlich wird, daß sie im besonderen wegen des Vorhandenseins eines ungesättigten Ringes ähnlich konstituiert sind wie das Chinondibromid. Die Tatsache, daß Hr. Hantzsch bei diesen Verbindungen keine Isomerie aufzufinden vermochte, wie sie etwa in den Formeln



zum Ausdruck kommen würde, findet eine ungezwungene Erklärung

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 394 [1909]; vergl. auch diese Berichte **41**, 3532 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 4189 [1908].

in der allgemein bekannten, leichten Beweglichkeit der Halogenatome im Diazobenzolring, die in jedem einzelnen Fall das Entstehen der stabilsten Gruppierung zur Folge hat.

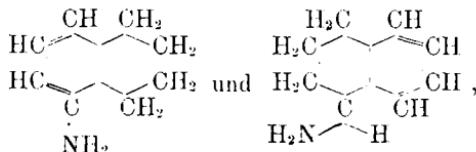
In Bezug auf die Reduktion der Diazoniumsalze ist meines Erachtens die Frage, ob die Bindung CH.N oder N:N die instabilere ist, bereits durch das in meiner letzten Mitteilung (l. c.) angeführte Beispiel entschieden. Hr. Hantzsch aber hat das zu lösende Problem ganz falsch aufgefaßt, denn die zu erledigende Frage ist zweifellos nur die, ob die Bindung gelöst wird oder nicht; ich behaupte, daß die doppelte Bindung zwischen zwei Stickstoffatomen nur durch sehr energetische Reduktionsmittel gesprengt werden kann, während Hr. Hantzsch ein Eingehen auf diese Tatsache vermeidet und mir dafür lediglich die zwar interessante, aber doch bereits recht allgemein bekannte Behauptung erteilt, daß die betr. Bindung tatsächlich schon durch geringste Reduktionsmittel sehr leicht (z. B. beim Übergang von Azo-benzol in Hydrazobenzol) gelöst wird».

Die zur Diskussion stehende Frage lautete nun aber, wie nochmals betont sei, garnicht dahin, ob die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen verändert wird, sondern ob diese Bindung gänzlich gelöst wird. Demnach läßt sich die Schlußfolgerung von Hantzsch, daß, falls meine Formel zutreffend wäre, ein Diamin entstehen müßte, auch nicht länger aufrecht erhalten.

Die von Hrn. Hantzsch früher angenommene Modifikation  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{X}$  der Blomstrandschen Formel wird jetzt, nachdem ich darauf hingewiesen habe, daß dieses Symbol bereits dasselbe andeutet, was meine Formulierung zum definitiven Ausdruck bringt, nämlich eine zweite Bindung zwischen den Stickstoffatomen und dem Benzolring, als »höchstens diskutabel« bezeichnet und soll nunmehr seinerzeit nur »unter aller Reserve« aufgestellt worden sein. Bei dieser Gelegenheit wird mir dann auch der Vorwurf gemacht, daß ich ein »Strukturchemiker« sei. Wenn damit gemeint sein sollte, daß ich aus meiner Strukturformel für die Diazoniumsalze festhalte, so möchte ich allerdings gegen diesen Ausdruck keinen Widerspruch erheben. Im übrigen glaube ich aber, daß es schwer fallen dürfte, einen ausgesprochenen »Strukturchemiker« als Hrn. Hantzsch selbst namenthaft zu machen, denn kaum jemand hat wohl auf dem Gebiete der organischen Chemie so zahllose Strukturformeln aufgestellt wie gerade er.

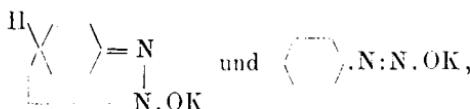
Gegen die von mir versuchte Erklärung der Tatsache, daß aliphatische Diazoniumsalze nicht existieren, und zwar aus dem Grunde nicht existieren, weil bei ihnen eine chinoide Konfiguration nicht möglich wäre, hat Hr. Hantzsch nichts Positives vorbringen können.

Seine Beweisführung, die sich auf die Unbeständigkeit der durch höhere Alkyle substituierten Diazoniumsalze gründet, ist u. a. auch aus dem Grunde nicht stichhaltig, weil sie sich auf die *ar.*- und *ac.*-Naphthylamine,



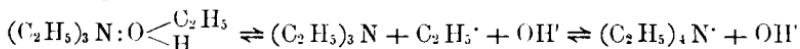
nicht übertragen läßt. Ersteres Amin liefert ein Diazoniumsalz, letzteres dagegen nicht. Für diesen Unterschied im Verhalten vermag die Blomstrandsche Formulierung keine Erklärung zu geben, wogegen meine Theorie den maßgebenden Grund ohne weiteres und vollkommen einleuchtend in dem Umstand erkennen läßt, daß nur in ersterem Fall die Bildung eines chinoiden Systems möglich ist.

Bezüglich der sogenannten *syn*- und *anti*-Diazotate, die ich wie folgt formuliere:



steht die Tatsache, daß sie »sich chemisch nur graduell (wie Stereoisomere), aber nicht prinzipiell (wie Strukturisomere) unterscheiden«, meiner Meinung nach durchaus im Einklang mit den obigen Strukturformeln, speziell im Hinblick auf zahlreiche Beispiele der chemischen Literatur (einige von diesen hat Hr. Hantzsch selbst aufgefunden), daß chinoide Verbindungen graduell in benzoide übergehen und umgekehrt, im besonderen auch im Hinblick auf den vor kurzem von Hartley<sup>1)</sup> erbrachten Beweis, daß Chinon selbst in dieser Hinsicht einen Doppelcharakter aufweist.

Zum Schluß noch einige Worte über Hantzsch' Kritik meiner Ammoniumtheorie. Einige seiner Einwendungen, die vollkommen einleuchtend sind, habe ich bereits in der Originalmitteilung ausführlich diskutiert; so habe ich dort an einer Stelle die Tatsache, daß Isomeren, wie sie in den Formeln  $(\text{CH}_3)_2\text{N}:\text{Cl} \cdot \text{H}$  und  $\text{NH}_3:\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$  zum Ausdruck kommen, in Wirklichkeit nicht realisierbar sind, darauf zurückgeführt, daß die betreffenden Gruppen sich von selbst in die stabilste Position umlagern. Hr. Hantzsch sagt dann weiter, daß die Gleichung:



<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **95**, 52 [1909].

unmöglich erscheint, da Alkohol und Trialkylamin sich nicht mit einander vereinigen. Diese Schlußfolgerung ist jedoch vollkommen falsch, weil, trotzdem in dieser Gleichung die Ionen  $C_2H_5^-$  und  $OH^-$  vorkommen, der Alkohol unter gewöhnlichen Bedingungen nicht dissoziiert ist und sich aus diesem Grunde nicht mit tertiären Aminen verbindet. Wenn es gelingen würde, den Alkohol zur Dissoziation zu bringen, wie dies indirekt in der obigen Gleichung geschieht, so würde ohne Zweifel auch die gewünschte Vereinigung vor sich gehen.

Die Einwürfe anderer Chemiker gegen meine Ammoniumtheorie in dieser Erwiderung auf die Kritik von Hantzsch zu besprechen, liegt für mich kein Anlaß vor. Der Hinweis von Hantzsch, daß meine Theorie in dem Buche von Werner: »Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie« keine Erwähnung gefunden haben, ändert hieran nichts, denn Hr. Werner ist nicht der einzige Chemiker, der andere Anschauungen dann unbeachtet läßt, wenn sie seinen eigenen widersprechen; vergl. z. B. bei Pickering<sup>1)</sup> den Nachweis, daß Hantzsch in seinem »Grundriß der Stereochemie« sich bei früherer Gelegenheit einer ähnlichen Unterlassung schuldig gemacht hat. So möge hier der Hinweis genügen, daß in anderen Büchern, deren Autoren keine von ihnen selbst herrührende spezielle Auffassung vorbringen (z. B. Meyer-Jacobson, Organische Chemie; Friend, The Theory of Valency usw.), meine Theorie der Ammoniumverbindungen in angemessener Weise berücksichtigt worden ist.

London, den 28. Februar 1909.

### **188. M. Rakusin: Über den Paraffingehalt der Erdöle als Kriterium zur Beurteilung des relativen geologischen Alters derselben.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. März 1909.)

Die von mir aufgestellte Lehre von den optischen Eigenschaften der natürlichen Rohöle hat sich als äußerst fruchtbar erwiesen. Die hieraus folgenden chemisch-geologischen Konsequenzen haben in sehr vielen Fällen ihre Begründung in den Beobachtungen der Geologen gefunden, und so arbeite ich seit 1906<sup>2)</sup> parallel mit den Geologen des

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **63**, 1075 [1893].

<sup>2)</sup> M. Rakusin: Die Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte, Braunschweig 1906, S. 194 u. ff.