

56. A. Hantzsch und J. Lifschitz:

Über J. C. Cain's »Interpretation optischer Untersuchungen über Diazoverbindungen«.

(Eingegangen am 1. Februar 1913.)

In einer soeben erschienenen Notiz¹⁾ glaubt Hr. J. C. Cain »auf einen keineswegs belanglosen Fehler in der Interpretation« unserer optischen Versuche über Diazokörper²⁾ hinweisen zu müssen, der unsere (übrigens nur beiläufige) Kritik der Cainschen Diazoniumtheorie hinfällig machen soll. Diesen Fehler findet Hr. Cain darin, daß wir die Spektren von α -Naphthalin-diazoniumchlorid und *p*-Chinon-diazid nicht verglichen hätten, deren »sehr große Ähnlichkeit« Hr. Cain entdeckt haben will.

Tatsächlich liegt aber, wie wir zeigen werden, der Fehler nicht auf unserer Seite, sondern auf der des Hrn. Cain; und wir könnten daher höchstens mit dessen eigenen, dem einen von uns (L.) geltenden Worten seine angebliche Entdeckung »vielleicht ohne weiteres damit entschuldigen, daß es sich (bei Cain) um einen Autor handelt, der wohl zum ersten Male über die Interpretation optischer Untersuchungen geschrieben hat«, wenn nicht Hr. Cain aus seiner irrümlichen Anschauung einen »unwiderleglichen Beweis« seiner Theorie abgeleitet und damit allen Lesern, die ebenfalls optischen Untersuchungen ferner stehen, ein falsches Bild von deren Wert entworfen haben würde.

Nun zum Tatsächlichen. Will man Chinon-diazide und Diazoniumsalze vergleichen, so müssen hierfür die beiden nächst verwandten Stoffe gewählt werden, also in unserem Falle *p*-Chinon-diazid, $O:C_6H_4:N_2$ (das sogen. freie Diazophenol) und das durch Addition von HCl aus ihm hervorgehende *p*-Oxy-diazoniumchlorid, $HO.C_6H_4.N_2Cl$. Nun haben wir schon längst letzteres Salz (wegen seiner starken Hydrolyse in verdünnter Salzsäure) optisch untersucht und seine Kurve nur deshalb nicht veröffentlicht, weil sie von denen der übrigen Benzoldiazoniumsalze nicht wesentlich verschieden ist und weil es uns unnötig erschien, die längst widerlegte³⁾ Cainsche Diazonium-Formel durch den ausdrücklichen Hinweis auf die große optische Verschiedenheit dieser beiden Stoffe nochmals zu widerlegen. Was aber Hr. Cain in unserer Veröffentlichung hätte bemerken müssen, ist die ähnliche optische Verschiedenheit der daselbst angeführten Kurve des *p*-Methoxy-diazoniumsalzes, $CH_3O.C_6H_4.N_2X$, von der des *p*-Chinon-diazids.

1) B. 46, 101 [1913]. 2) B. 45, 3011 [1912]. 3) B. 42, 394 [1909].

Ferner ist Hrn. Cain auch ein direkter Vergleich eines Diazoniumsalzes mit dem zugehörigen Chinon-diazid entgangen. Denn in der von ihm so geringschätzig beurteilten Dissertation findet sich die Kurve des Diazoniumsalzes aus *p*-Amino-diphenylamin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2\text{X}$, sowie (auf S. 56) die Angabe, daß das Spektrum des zugehörigen, durch Entziehung von HCl gebildeten Chinon-phenylimid-diazids, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}_2$ dem des Chinon-diazids, $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}_2$ sehr ähnlich ist — woraus natürlich folgt, daß sie dem des zugehörigen Diazoniumsalzes nicht ähnlich ist.

Nach alledem kann also von der nach Hrn. Cain angeblich vorhandenen großen optischen Analogie zwischen Chinondiaziden und Diazoniumsalzen keine Rede sein.

Aber auch die aus der angeblich »sehr großen Ähnlichkeit« (l. c. S. 101) der Spektren von α -Naphthylamin-diazoniumchlorid und *p*-Chinon-diazid gezogenen Schlüsse beruhen, wie danach zu erwarten, auf mehrfachen Irrtümern. Zunächst ist es schon unzulässig, Naphthalin- und Benzol-Derivate in dieser direkten Weise zu vergleichen, wie es deutlich genug die großen Differenzen der Spektren von Benzochinon und Naphthochinon¹⁾ einerseits und von Benzol-diazonium- und Naphthalin-diazoniumsalzen andererseits in unserer Arbeit zeigen. Würde Hr. Cain in der allein richtigen Weise Benzol-diazoniumchlorid oder das ihm optisch analoge *p*-Oxy-diazoniumchlorid, spektroskopisch mit Chinon-diazid verglichen haben, so würde er erstaunt gewesen sein, wie ungeheuer stark diese Stoffe optisch differieren.

Aber selbst wenn Hrn. Cains unzulässiger Vergleich entschuldigt, wenn auch nicht gebilligt würde, so könnte er doch nicht die Behauptung rechtfertigen, die angezogenen Spektren als »sehr ähnlich« zu bezeichnen. Selbst Hrn. Cain hätte es auffallen sollen, daß das Benzolderivat Chinon-diazid im sichtbaren Spektralgebiet um eine Zehnerpotenz intensiver absorbiert als das Naphthalin-diazoniumsalz. Eine derartige Intensitätsdifferenz ist zwischen Benzol-diazoniumsalzen und Naphthalin-diazonium- oder überhaupt mehrkernigen Diazoniumsalzen nirgends zu konstatieren; sie ist veranlaßt durch das Auftreten eines neuen Chromophors, nämlich der Gruppe $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} = \text{O}$, deren op-

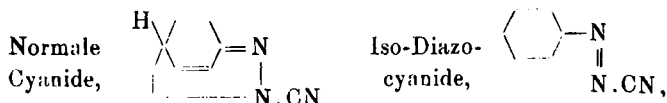
tischer Effekt sich dem der Gruppe $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} < \parallel \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ superponiert.

Indes nicht nur in der Intensität, sondern auch im Charakter sind die beiden Spektren verschieden. Während das Naphthalin-diazonium-

¹⁾ Baly und Stewart, Soc. 89, 502 [1906].

salz, wie alle anderen Diazoniumsalze, ein breites, verwaschenes Absorptionsband von verhältnismäßig geringer Persistenz aufweist, ist das des Chinon-diazids steiler, schmaler und, was freilich in der Kurve wenig zum Ausdruck kommen kann, viel schärfer begrenzt. Das Diazoniumband ähnelt ungemein dem des α -Naphthylamins¹⁾, dasjenige des Chinondiazids den Bändern von Farbstoffen der Chinon- und Chinonimin-Reihe. Es liegen somit Spektren ganz verschiedenen Charakters vor.

Schließlich nur noch ein Beispiel, wie wenig kritisch Hr. Cain überhaupt vorgeht. Während er, allerdings mit Unrecht, unsere optischen Resultate zugunsten seiner Theorie zu verwerten sucht, hat er ein sehr offenkundiges Ergebnis unbeachtet gelassen, das unzweideutig gegen seine Theorie spricht: die isomeren Diazocyanide und Diazosulfonate sind einander optisch äußerst ähnlich und können danach nicht strukturisomer, sondern nur stereoisomer sein. Nach Cain sollen sich aber z. B. die normalen und die Iso-Diazocyanide im Sinne folgender Formeln unterscheiden:



die normalen Cyanide sollten danach als Chinondiazid-ähnliche Verbindungen von den Iso-Diazocyaniden auch optisch sehr stark verschieden sein — ebenfalls ein Widerspruch mit den Tatsachen.

Die Cainsche Formulierung der Diazokörper findet also in ihrem optischen Verhalten ebensowenig eine Stütze, wie in ihrem chemischen. Damit erledigen sich auch die Vorhaltungen, die uns Hr. Cain wegen unserer Versuche zur Darstellung aliphatischer Diazoniumsalze macht, in demselben Sinne, wie sich seine »Theorie« der Diazoverbindungen schon längst erledigt hat.

¹⁾ Ley und Gräfe, Zeitschr. f. wissensch. Photograph. 8, 296.