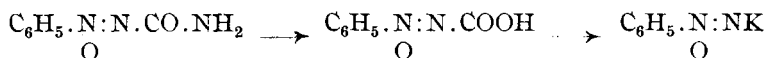


### 117. A. Hantzsch: Über die Konstitution der normalen Diazohydrate.

(Eingegangen am 1. Februar 1927.)

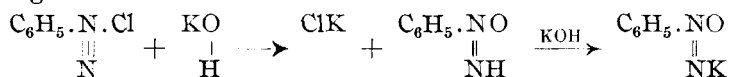
In einer der letzten seiner wichtigen Arbeiten auf dem Gebiete der Stickstoffverbindungen hat A. Angeli<sup>1)</sup> auf Grund der Beobachtung, daß das von ihm entdeckte Amid der Benzol-azoxycarbonsäure glatt zum normalen Diazotat verseift wird, diese Reaktion folgendermaßen formuliert:



und hält es auf Grund der letzten Formel für wahrscheinlich, daß die normalen Diazotate nicht Stereoisomere, sondern Strukturisomere der Isodiazotate sind.

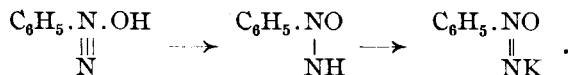
Hiermit sei nur kurz angeführt, weshalb nach meiner Überzeugung daran festzuhalten ist, daß gemäß der für die normalen Diazocyanide und Diazosulfonate begründeten, auch von A. Angeli angenommenen Auffassung auch die normalen instabilen Diazotate die den *anti*-Diazotaten stereoisomeren *syn*-Verbindungen sind.

Die obige Formel der normalen Diazotate ist ähnlich der alten unrichtigen Nitrosamin-Formel  $\text{Ar}:\text{N}:\text{Me}:\text{NO}$  der Isodiazotate lediglich deshalb aufgestellt worden, weil sich mit ihrer Hilfe einige Reaktionen am einfachsten veranschaulichen und dadurch anscheinend einfach „erklären“ lassen. Allein für andere Reaktionen leistet diese neue Formel viel weniger, als die alte, und zwar gerade für die meisten charakteristischen Reaktionen, durch die sich die normalen Diazotate von den Isodiazotaten unterscheiden. Vor allem für deren viel leichtere Kupplungsfähigkeit: denn wenn die normalen Diazotate nach der Formel  $\text{Ar}:\text{NO}:\text{NK}$  gar keine Diazoverbindungen wären, so wäre es nicht verständlich, daß sie leichter als die Isodiazotate  $\text{Ar}:\text{N}:\text{N}:\text{OK}$  in Azofarbstoffe übergehen. Auch sollten danach die normalen Diazotate nicht ebenso reagieren, wie die normalen Diazocyanide und Diazosulfonate, die sicher den Strukturformeln  $\text{Ar}:\text{N}:\text{N}:\text{CN} \rightarrow$  und  $\text{Ar}:\text{N}:\text{N}:\text{SO}_3\text{K}$  entsprechen. Denn während letztere bereits echte Azoverbindungen sind und deshalb leicht in echte Azobenzol-Derivate wie  $\text{Ar}:\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}, \text{NR}_2)$  übergehen, könnten die normalen Diazotate, wenn sie Iminosalze wären, erst sekundär Azoverbindungen bilden. Ebenso müßte dann auch die einfachste Bildung der normalen Diazotate, nämlich die aus Diazoniumsalzen durch Alkalien, gemäß der neuen Formel komplizierter und anders verlaufen, als die der normalen Diazocyanide und Diazosulfonate, z. B. etwa nach der sehr unwahrscheinlichen Gleichung:



Oder es müßte hierbei die folgende Umlagerung des primär gebildeten Diazoniumhydrats angenommen werden:

<sup>1)</sup> B. 59, 1400 [1926].



Allein wenn auch danach das normale Diazohydrat als eine tautomere Nebenform des Diazoniumhydrats existieren könnte, wie gewisse primäre Nitrosamine  $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$  tatsächlich bisweilen aus gewissen Isodiazohydraten  $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH} \rightarrow$  entstehen, so sprechen doch alle Tatsachen dagegen, daß auch die Alkalisalze derartige „Stickstoffsalze“ sind. Denn alle analogen Wasserstoffverbindungen, die ungesättigte (doppelt gebundene) Sauerstoffatome enthalten, bilden entsprechend der größten Affinität der positivsten Metalle zum negativen Sauerstoff stets Sauerstoffsalze. Hierfür nur folgende Beispiele: In der Diazoreihe entsprechen die Alkali-Isodiazotate nicht der Formel  $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{Me}) \cdot \text{NO}$ , sondern der Formel  $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$ ; die Salze aus Keto-Enolen nicht der Formel  $-\text{CO}-\text{CH}(\text{Me})-\text{CO}-$ , sondern der Formel  $-\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OMe})-$ , die Alkalicyanate nicht der Formel  $\text{CO} : \text{NMe}$ , sondern der Formel  $\text{MeO} \cdot \text{CN}$ , was ebenso für die von den zahlreichen Verbindungen mit der Gruppe  $-\text{CO} \cdot \text{NH}-$  abgeleiteten Alkalisalze gilt; endlich auch die Salze aus Nitroverbindungen mit der Gruppe  $> \text{CH} \cdot \text{NO}_2$  nicht der Formel  $> \text{C}(\text{Me}) \cdot \text{NO}_2$ , sondern der Formel  $> \text{C} \cdot \text{NO}_2 \text{Me}^2)$ .

Aus all' diesen experimentell begründeten Tatsachen darf daher wohl mit Recht geschlossen werden, daß auch in den normalen Diazotaten die Alkalimetalle ebenso wie in den isomeren Diazotaten nicht an Stickstoff, sondern an Sauerstoff gebunden sind, und daß sie danach nicht strukturisomere Stickstoffsalze der Isodiazotate, sondern stereoisomere Sauerstoffsalze der letzteren sind.

Doch gibt die bemerkenswerte Entdeckung von A. Angeli wohl die Anregung, zu prüfen, ob sich von dessen Imidoformel, da sie, wie oben erwähnt, eine tautomere Nebenform des Diazoniumhydrats ist, nicht vielleicht Mercurisalze ableiten, da bekanntlich dieses Metall eine viel größere Tendenz zur Bildung von Stickstoffsalzen als von Sauerstoffsalzen besitzt; was ich schon vor Jahren dadurch gezeigt habe, daß aus den Alkalicyanuraten  $[\text{C}(\text{ONa}) : \text{N}]_3$  primär die instabilen Sauerstoff-Quecksilbersalze  $[\text{C}(\text{Ohg}) : \text{N}]_3$  entstehen, die sich in die stabileren Stickstoffsalze  $[\text{CO} \cdot \text{Nhg}]_3$  umlagern.

<sup>2)</sup> Daß dennoch bisweilen immer noch derartige Alkalisalze als Stickstoffsalze und sogar als Kohlenstoffsalze, z. B. die Nitroform-Salze  $[\text{C}(\text{NO}_2)_3] \text{K}$  als  $\text{K} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$  formuliert werden, ist nur ein bedauerliches Zeichen dafür, daß einige Fachgenossen, die meist nur auf Spezialgebieten der organischen Chemie präparativ tätig sind, die Fortschritte auf dem Gebiete der allgemeinen Chemie, wie z. B. meine Arbeiten über Pseudosäuren, selbst dann nicht berücksichtigen, wenn deren Resultate ihre eigenen Arbeitsgebiete betreffen. Daß diese Bemerkung sich nicht auf die vielseitigen Arbeiten von A. Angeli bezieht, sei nur zur Vermeidung jedes Mißverständnisses noch hinzugefügt.