

Da das im salpetersauren Natron des Chilisalpeters enthaltene Natron ganz als Aetznatron gewonnen wird und dies in der Regel die Kosten des angewandten Chilisalpeters sammt der Schlemmkreide deckt, so liegt bei der gleichzeitigen Gewinnung der Salpetersäure der Vortheil dieser Methode auf der Hand, wenn derselbe nicht durch die schnelle Abnutzung kostspieliger Gefässe wieder aufgehoben würde, wie mir eine achtmonatliche, fortgesetzte Arbeit, die freilich durch das Erneuern der Schaafe öfters unterbrochen wurde, gezeigt hat. Leider hin ich später, da meine Thätigkeit anderweitig in Anspruch genommen wurde, verhindert gewesen, mit anderen, vielleicht besser geeigneten Gefässen zu operiren.

Charlottenburg, den 12. Januar 1875.

14. C. W. Blomstrand: Zur Frage über die Constitution der Diazverbindungen.

(Eingegangen am 11. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte VII, 1110) hat Erlenmeyer seine Ansichten über die genannten Verbindungen dargelegt. Am Ende des Aufsatzes wird bemerkt, dass er, später durch Fittig darauf aufmerksam gemacht, hauptsächlich dieselbe Auffassung schon früher von Strecker (diese Ber. IV, 786) ausgesprochen gefunden hat, und dass also die Priorität ohne Frage diesem gehöre. Er findet aber darin nur um so mehr Ursache, seine Betrachtungsweise einer eingehenden Prüfung zu empfehlen.

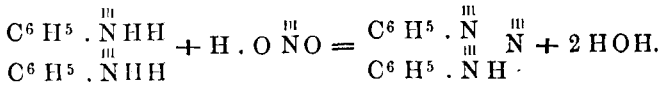
Es ist dies die äussere Veranlassung, dass ich auch meinestheils über denselben Gegenstand einige Bemerkungen beifüge.

Es handelt sich eigentlich um die Begründung der Ansicht, dass in den Diazokörpern das eine Stickstoffatom fünfwerthig wirkt.

Als mir die gesammte Abhandlung von Strecker zuerst zur Kenntniss kam, freute es mich sehr, von diesem hervorragenden Chemiker dieselbe Ansicht vertreten zu finden, die ich lange vorher gehegt und drei Jahre früher, obgleich allerdings nicht in einem leicht zugänglichen Journal ausgesprochen hatte. Als ich nämlich in meiner „Chemie der Jetztzeit“ über die verschiedenen Wirkungsarten des in so vielerlei Hinsicht merkwürdigen Stickstoffs zu sprechen hatte, führte ich unter anderen Beweisen der damals viel mehr als jetzt widerprochenen Fünfwerthigkeit desselben auch die Zusammensetzung der organischen Diazokörper an, weil mir bei Annahme des ausschliesslich dreiwertigen Elementes keine genügende Erklärung dieser interessanten Körper möglich erschien.

Ich erlaube mir aus der besagten Arbeit einige kurze Auszüge zu machen.

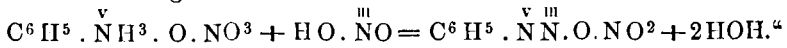
Nach den einleitenden Bemerkungen heisst es also (l. c S. 272):
 „Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin, welches in Alkohol gelöst war, erhielt Griess bei der somit gemässigten Reaction das Diazoamidobenzol:



Es wäre ein ganz glatt vor sich gehender doppelter Austausch. Der entstandene Körper ist ein wahres Substitutionsprodukt des Anilins.“

„Beim Anwenden von Anilin in Salpetersäure gelöst, entstand dagegen das salpetersaure Diazobenzol.

Die Verhältnisse sind hier wesentlich verändert. Der fünfatomige Stickstoff ist in's Spiel getreten. Ein einziges Molekül des Salzes kann die nöthigen drei Wasserstoffatome liefern:



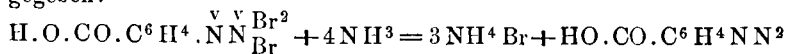
„Es sind bei diesem doppelten Austausch alle drei Wasserstoffatome des fünfatomigen Stickstoffs durch Stickstoff ersetzt. Eine interessantere Art von Ammonium lässt sich kaum denken.“

„Kekulé's Formel $\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \overset{\text{III}}{\text{N}} \cdot \overset{\text{III}}{\text{N}} \cdot \overset{\text{III}}{\text{N}} \text{O}^3$ wäre ganz dieselbe, wenn nicht die Werthigkeitszeichen die wesentlich verschiedene Auffassung zu erkennen gäben.“

„Allerdings scheint meine Auffassung die einfachste zu sein. Ausser der Substitution der drei Wasserstoffatome ist in keiner Beziehung irgend eine Veränderung eingetreten. Die Unbeständigkeit des Körpers zeigt uns nur, dass der Stickstoff in dieser Weise kein recht passender Vertreter des Wasserstoffs ist.“

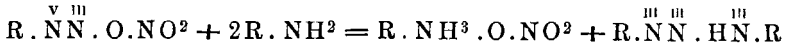
Es wird ferner als ein besonderer Vorzug dieser Formel angeführt, dass diejenige mit nur dreiwertigem Stickstoff viel schwieriger die Eigenschaft, direct mit Säureresten salzartige Verbindungen zu geben, erklärt. Es wäre nämlich dann die Bindung nach der Reaction eine ganz andere als vor derselben. Die molekulare Verbindung (Typus $\text{NH}^3 + \text{H}^2$) wäre in eine atomistische übergeführt worden, eine Art Säureamid, in welches nicht das gewöhnliche Säureradical, z. B. nicht Nitryl NO^2 , sondern Oxinitryl NO^3 , als Vertreter von Wasserstoff in NH^3 eingeht.

Für die Entstehung des Diazobenzoësäureamid $\left(\begin{array}{c} \text{C}^7 \text{H}^4 \text{N}^2 \text{O}^2 \\ \text{H} \end{array} \right) \text{N}$ nach Griess) aus dem Perbromide mit Ammoniak wird die Formel gegeben:



und demgemäss der Name Triazobenzoësäure in Vorschlag gebracht u. s. w.

Es zeigt sich hierdurch, dass meine Auffassung der Diazokörper ganz mit derjenigen von Erlenmeyer übereinstimmt. Nur fand ich keinen besonderen Anlass, bei den Diazoamidverbindungen von der Ansicht Kekulé's abzuweichen, weil dadurch unbedingt am einfachsten (vgl. obige Formel) die directe Entstehung aus Anilin erklärt wird. Bei der Bildung aus dem Diazonitrate mit Anilin nach der Formel ($R = C^6 H^5$):



liess sich eine Ursache des veränderten Atomwerthes darin finden, dass beim Eintritt des Anilinrestes statt des Säurerestes keine Veranlassung mehr wäre zur Fünfatomigkeit. Die Ammoniumverbindung, könnte es heissen, geht in den entsprechenden und hier nur in dieser Weise möglichen Ammoniakkörper über.

Ich kann doch freilich von meinem Standpunkte aus nichts dagegen haben, auch im fraglichen Falle mit Strecker und Erlenmeyer, einen fünfatomigen Stickstoff anzunehmen. Dass sich dabei die letztere Bildungsreaction noch ungezwungener erklärt, braucht kaum erwähnt zu werden.

Die directe Entstehungsweise wird freilich viel complicirter, indem zuerst die ziemlich hypothetischen Körper $R \cdot NH^3 \cdot O \cdot NO$ und $R \cdot NN \cdot O \cdot NO$ entstehen müssen und nachher der letztere mit unzersetztem RNH^2 unter Rückbildung des Anilinnitrites, welches also zunächst ein Drittheil der ganzen Anilinmenge ausmachen sollte, das fragliche Produkt geben. Dass aber der Verlauf so einfach ist, wie die zuerst mitgetheilte Formel anzeigen sollte, ist jedenfalls zweifelhaft. Die gleichzeitige Entstehung von wahren Zersetzungsprodukten würde vielleicht der experimentelle Prüfung hinderlich sein.

Beiläufig bemerkt, scheint mir doch, was S. 1112 über die Sulfon- und Carbonsäuren angeführt wird, oder dass ihre „Diazoverbindungen natürlich auch, wie die Amidosäuren selbst, Ammoniumsalsze sind“, nur in sehr beschränktem Maasse berechtigt. Dass die Amidocarbonsäuren nicht so constituirt sind, zeigt uns ja eben ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Die Amidosulfonsäuren verhalten sich allerdings anders, aber was hindert, dass die vorher offene Kette erst beim Eintritte von N statt H³ geschlossen wird? Höchstens könnte bei dem so auffallend indifferenten Taurin auch unter normalen Verhältnissen eine derartige Constitution mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen sein. (Vgl. Erlenmeyer's Lehrb. S. 327.)

Durch die vom Entdecker selbst ausgeführten Untersuchungen — gewiss an und für sich eine Zierde der chemischen Literatur — sind uns die Diazoverbindungen thatsächlich besser bekannt, als mehrere schon lange studirte Körperreihen. Die empirische Zusammensetzung und die einfache Vertretung des Wasserstoffs durch Stick-

stoff stellte er auch vollkommen fest. Die geistreichen theoretischen Auseinandersetzungen Kekulé's (Lehrb.) brachten die rationelle Auffassung derselben wesentlich vorwärts, indem darin noch rückständiges Phenol erkannt wurde und demnach die ganze Stickstoffmenge extraradical geschrieben wurde (z. B. $C^6 H^5 \cdot N^2 \cdot Br$ statt $C^6 H^4 N^2, H Br$).

Fragt man endlich, wie sich die Stickstoffatome unter sich binden, so beruht die Antwort im ersten Falle auf der allerdings noch verschiedenen, rein principiellen Auffassung von den allgemeinen Eigenschaften der Elementaratome. Sieht man in den Atomwerthen — der ohne Frage wichtigsten Errungenschaft der neueren Chemie — nichts als einen veränderten Ausdruck für die alten Typen, so ist die Frage leicht entschieden. Der zweiwerthige Distickstoff N^2 (das alte, früher ausschliesslich angenommene Doppelatom $\overset{||}{N}$) kann nur einer einzigen Art sein, oder ohne Ausnahme: $\overset{||}{N} \equiv \overset{||}{N}$. Erkennt man dagegen den Verbindungswerthen noch ältere Ahnen zu und sieht man darin nur präcisere Ausdrücke für die von Alters her bekannte Thatsache, dass die Elemente ganz bestimmte und öfters neben einander verschiedene Verbindungsreihen geben, so ist die in Rede stehende Frage viel schwieriger endgültig zu entscheiden. Der Distickstoff ist nämlich dann entweder das wahre, dem zweiatomigen Sauerstoff entsprechende Doppelatom $\overset{||}{N} \equiv \overset{||}{N}$ (oder was ziemlich einerlei gilt $\overset{v}{N} \equiv \overset{v}{N}$), worin die chemische Thätigkeit beiden Atomen gehört, augenscheinlich der doppelte Stickstoff in den sehr beständigen sog. Azokörpern — oder auch $\overset{v}{N} \equiv \overset{||}{N}$, worin, ganz wie in den eigentlichen Ammoniumkörpern, beide Angriffspunkte dem einen Atome gehören, während das andere nur ganz ausnahmsweise, wie z. B. in den Perbromiden der hier fraglichen Körper, bei kräftigen Impulsen auch fünfatomig wirkt. Während dort leichten Kaufes absolute Gewissheit sogleich gefordert wird, kann hier anfangs nur von Vermuthungen die Rede sein, die sich erst spät durch allmählig erworbene neue Thatsachen zur höchstens relativ vollkommenen Gewissheit führten.

Beim Versuche, die Unumgänglichkeit der letztgenannten Auffassungsweise bezüglich der Verbindungswerthe und überhaupt den nie unterbrochenen, innigen Zusammenhang zwischen der älteren und sog. neueren Chemie nachzuweisen, fand ich in den Diazokörpern sogar einen besonderen Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs.

Ein Ammoniumsalz wie $\overset{v}{R} \overset{||}{N} \overset{||}{N} \cdot O \cdot NO^2$ gab in keiner Weise, wie das ursprüngliche $R NH^3 \cdot O \cdot NO^2$, eine molekulare (d. h. in diesem Falle typische) Deutung zu. Von Erlenmeyer wurde sehr früh die einseitig typische Anschauungsweise verlassen und den Elementaratomen die freiere Thätigkeit zuerkannt, die mir von Anfang an ein-

fache Thatsache war. Es ist also ganz natürlich, dass wir uns in der Beurtheilung der Diazoverbindungen so leicht einigen.

Strecker wurde seinerseits durch das Studium der aus den Diazokörpern erhaltenen eigenthümlichen Sulfonsäuren auf die nämliche Ansicht geführt, während dort, wie auch Römer selbst (Z. f. Ch. 1871, S. 483) vorschlägt, hier wie bei den anfänglichen Diazokörpern die andere Deutung allenfalls möglich ist. Bei der Erklärung seiner schönen Beobachtungen über die Stickstoffsulfonsäuren Fremy's, worin nicht mehr ein organisches Radical gleichzeitig dem Stickstoff anhängt, fand sich Claus unbedingt genöthigt, die Lehre von der, neben der Dreierwerthigkeit, unerlässlich anzunehmenden Fünferwerthigkeit des Stickstoffs zu umfassen. Die Beweise für die Richtigkeit einer solchen Anschauungsweise überhaupt scheinen sich mit jedem Tage zu mehren.

In Betreff der auch in fraglicher Hinsicht wichtigen Sulfonsäuren des Stickstoffs mag beiläufig bemerkt werden, dass im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung im Gange ist, welche die nähere Erforschung wenigstens einer derselben zum Gegenstand hat.

Lund, 6. Januar 1875.

15. J. Uppenkamp: Beitrag zur Kenntniss der Derivate des secundären Hexylalkohols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXIV; vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

Wanklyn und Erlenmeyer¹⁾ haben durch Behandlung des Mannits mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gew. das Jodid des secundären Hexylalkohols dargestellt. Sie beschreiben eine Reihe von Derivaten desselben; am genauesten haben sie den Alkohol und dessen Oxydationsproduct, das Methylbutylketon, ferner das Mercaptan, den Essigäther und das Hexylen untersucht.

Ich habe nun das Hexylsenföl und das sich davon ableitende primäre Monamin dargestellt. Zum Vergleich mit dem Senföl habe ich auch den isomeren Hexylsulfocyan säureäther untersucht.

Als Ausgangspunkt für meine Arbeit diente das Hexyljodid, welches ich mit geringen Modificationen nach der Methode von Erlenmeyer und Wanklyn dargestellt habe. Ich werde diese Operation, sowie die ganze Untersuchung etwas ausführlicher in den Annalen darlegen. Das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Jodid wurde direct für die Untersuchung verwendet.

Hexyl-Sulfocyan säureäther.

30 Gr. Hexyljodid wurden zu einer starken alkoholischen Lösung

¹⁾ Erlenmeyer und Wanklyn, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, S. 180.