

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N$.

Procente: C 83.9, H 6.3, N 9.8.

Gef. » » 84.0, » 6.4, » 10.0.

Salzsaures Salz. Wie das Isomere gewonnen. Farblose Prismen.

Spaltung. Die gleichzeitig mit dem Isomeren mit derselben Gewichtsmenge und unter den gleichen Bedingungen ausgeführte Spaltung verlief genau so, wie oben geschildert. 5 g Hydrochlorat lieferten 1.6 g Anilidgemenge, während 2.2 g salzsaures Amidin zurückgewonnen wurde.

Im Filtrat vom letzteren wurde Anilin nachgewiesen, die besondere Prüfung auf Toluidin war auch hier überflüssig.

Die vorstehenden Versuche sind grösstentheils von Hrn. Dr. K. Jenisch im März 1893 ausgeführt worden, wofür ich ihm bestens danke. Bei den Spaltungen bin ich von Hrn. Dr. A. Loose auf's Wirksamste unterstützt worden.

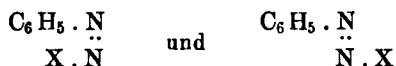
325. A. Hantzsch: Ueber Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der »Isodiazokörper«.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich in den folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Es bestehen zwei structuridentische Formen von Diazoverbindungen; dieselben entsprechen beide der bekannten allgemeinen Structurformel $C_6H_5.N:N.X$.

2. a) Diese beiden Diazoverbindungen sind stereoisomer im Sinne der Raumformeln:



als »Syndiazoverbindungen« und »Antidiazoverbindungen«.

b) Die gewöhnlichen, längst bekannten Diazoverbindungen sind »Syndiazoverbindungen« von der ersteren Configuration; die als structuridentisch nachgewiesenen isomeren Diazoverbindungen — im Wesentlichen mit den sogen. »Isodiazoverbindungen« identisch — entsprechen der zweiten Configuration; sie sind Antidiazoverbindungen.

3. Ueber die Natur dieser »Isodiazoverbindungen« gilt Folgendes: Es giebt nach meinen Untersuchungen gemäss den obigen Sätzen unzweifelhaft »Isodiazoderivate« von der Structurformel $C_6H_5.N:N.X$ bezw. $C_6H_5.N:N.OX$; dieselben haben

eben als experimentelle Basis für die obigen Entwicklungen gedient. Aber auch die freien Isodiazohydrate, $C_6H_5(N_2OH)$, welche von Bamberger bezw. Schraube und Schmidt entdeckt worden und für die den echten Diazohydraten, $C_6H_5 \cdot N:N.OH$, structurisomeren Nitrosamine, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$, gehalten, bezw. angeblich erwiesen worden sind, stellen höchst wahrscheinlich nicht diese structurisomeren Nitrosamine, sondern ebenfalls echte Diazohydrate, $C_6H_5 \cdot N:N.OH$, dar; sie sind die stereoisomeren Antidiazohydrate, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot\cdot}{N}.OH$. Durch die experimentell ausgezeichneten

Versuche der genannten Forscher ist nur die Tautomerie der Isodiazoverbindungen, aber durchaus nicht ihre Strukturverschiedenheit von den gewöhnlichen Diazoverbindungen nachgewiesen worden; d. i. es ist nur gezeigt worden, dass die sogen. Isodiazoverbindungen in Form ihrer Hydrate mit der Gruppe N_2OH ähnlich wie Oxime mit der Gruppe $CNOH$ im Sinne zweier Atomgruppierungen $N:N.OH$ und $NH.NO$ unter grossen Bedingungen zu reagieren scheinen. Die »Nitrosaminformel« der Isodiazokörper hat somit nur die Bedeutung einer »Nebenform«, die bei einigen, aber durchaus nicht etwa bei allen Reactionen der Isodiazokörper vorübergehend angenommen werden kann.

Diese Sätze sind naturgemäss auf inductivem Wege zu beweisen; die ihnen zu Grunde liegenden Thatsachen werden daher im Wesentlichen in umgekehrter Reihenfolge behandelt werden. Die Arbeit gliedert sich demnach in drei Theile:

I. Kritik und Widerlegung der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazokörper als Nitrosamine.

II. Beweise der Structuridentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen.

III. Stereoisomerie und Configuration von Diazo- und Isodiazoverbindungen.

IV. Allgemeine Stereochemie der Diazoverbindungen.

Als Einleitung und zugleich als Ueberleitung zu dem von mir eingeschlagenen Gedankengang, der auch für die Darlegung der folgenden Entwicklungen zweckmässig erscheint, sollen diese Sätze zunächst in Beziehung zu bekannten und von allen maassgebenden Chemikern anerkannten Thatsachen gebracht werden. Es geschieht dies durch Verfolgung einer bereits von Werner und mir gezogenen Parallele zwischen stereoisomeren Körpern mit sogen. Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, solchen mit sogen. Doppelbindung zwischen einem Kohlen- und einem Stickstoffatom und endlich solchen mit sogen. Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen. Dieser allgemeinen Betrachtung wird eine specielle Parallele zwischen den best-

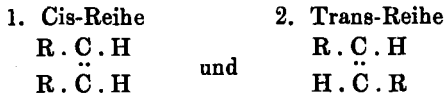
bekanntem stereoisomeren Körpern mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, den Oximen (z. B. $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot OH$) und den hier behandelten Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen, den Diazoverbindungen (z. B. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH$) folgen.

Geometrisch-isomere Kohlenstoffverbindungen, geometrisch-isomere Kohlenstickstoffverbindungen, und endlich geometrisch-isomere Stickstoffverbindungen — ihre zu beweisende Existenz vorausgesetzt — lassen sich auf Grund der nachgewiesenen Aequivalenz, d. i. der formellen Substituierbarkeit einer Methingruppe $(CH)^m$ durch den dreierwerthigen Stickstoff N^m in eine genetische Reihe bringen; jede Gruppe kann in zwei Configurationen existiren. Diese Stereoisomeren sind mit ihren Bezeichnungsweisen und wichtigsten Repräsentanten in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

I. Geometrisch-isomere Kohlenstoffverbindungen.

Allgemeinste Structurformel $R_1R_2C:CR_3R_4$.

Einfachste Structurformel $RHC:CHR$ mit den Configurationen der

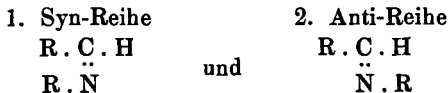


Einmalige Substitution von CR bez. CH durch N würde erzeugen:

II. Geometrisch-isomere Kohlenstickstoffverbindungen.

Allgemeinste Structurformel $R_1R_2C:NR_3$.

Einfachste Structurformel $RHC:NR$ mit den Configurationen der



Wichtigste Repräsentanten:

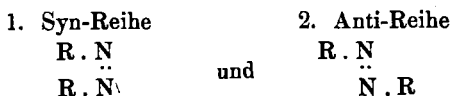
- a) geometrisch-isomere Oximderivate von der Structurformel $R_1R_2C:N \cdot OH$,
- b) geometrisch-isomere Hydrazone von der Structurformel $R_1R_2C:N \cdot NHC_6H_5$,
- c) geometrisch-isomere Imidoverbindungen (Anile) von der Structurformel $R_1R_2C:N \cdot C_6H_5$.

Nochmalige Substitution von CR bzw. CH durch N würde erzeugen:

III. Geometrisch-isomere Stickstoffverbindungen.

Allgemeinste Structurformel $R_1N:NR_2$.

Einfachste Structurformel $RN:NR$ mit den Configurationen der

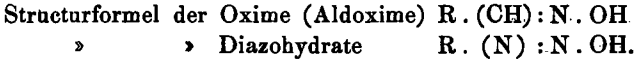


Wichtigste Repräsentanten:

- a) geometrisch-isomere Diazoverbindungen von der Formel $R.N:N.X$,
 b) » Azoverbindungen » » » $R.N:N.R$

Es besteht nun eine specielle und sehr weit gehende Analogie zwischen den Oximen und den Diazoverbindungen.

Dieselbe ist zunächst formeller Art, und wird am deutlichsten, wenn man die freien Oxime mit den freien, als Hydrate gedachten Diazoverbindungen vergleicht; die letzteren erscheinen alsdann geradezu als Oxime, in welchen die obige, typische Substitution von CH (bezw. CR) durch H vorgenommen ist.



Diese Parallele ist aber nicht nur formeller Art; sie ist zweitens historischer Art und geht aus einem kritischen Ueberblick über die Entwicklungsgeschichte beider scheinbar so heterogenen Körperklassen aufs Ueberraschendste hervor. Ich betrachte es daher als meine nächste Aufgabe, diese Parallele zu entwickeln, um so mehr, als dieselbe von den auf dem Gebiete der Diazoverbindungen neuerdings mit experimentell sehr bedeutendem Erfolge thätigen Forschern — durch unrichtige Deutung ihrer Beobachtungen — bisher gänzlich unbeachtet geblieben zu sein scheint.

In der Geschichte der Oxime haben drei Strukturformeln eine Rolle gespielt; denn die typische Oximgruppe $(C.N.O)H$ lässt drei Atomverbindungen als möglich erscheinen:

1. Echte Oximidverbindungen, mit Bindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff: $R_1 R_2 : C : N . OH$.
2. Sogen. Iso-Oxime, mit Bindung zwischen Wasserstoff und Stickstoff: $R_1 R_2 : C \text{ --- } NH$



3. Echte Nitrosoverbindungen, mit Bindung zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff: $R_1 R_2 . CH . NO$.

Formel 1 ist gegenwärtig unbestritten; Formel 3 nur vorübergehend discutirt worden. Immerhin ist daran zur erinnern, dass zur Zeit der Entdeckung der »Isonitrosoverbindungen« als Abkömmlinge der salpetrigen Säure, die echte »Nitrosoformel« vorübergehend angenommen und erst dann durch die »Isonitrosoformel« verdrängt wurde.

Formel 2 ist wohl allgemein in Erinnerung, ebenso wie die an dieselbe geknüpfte lebhaft Discussion. Mit ihrer Beseitigung verschwanden bekanntlich die gegen die Stereoisomerie asymmetrischer Oxime von verschiedener Seite geltend gemachten Bedenken. Trotzdem muss der Verlauf dieser Streitfrage, gerade um danach die oben.

angedeutete Parallele ziehen zu können, kurz nochmals angeführt werden:

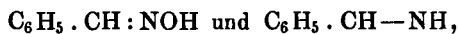
Die anfangs nicht beachtete »Isooximformel« 2 trat mit der Auffindung zweier verschiedener Benzaldoxime in den Vordergrund; das gewöhnliche Oxim sollte danach der Formel 1, $C_6H_5 \cdot CH : NOH$, das neue aber der Formel 2, $C_6H_5 \cdot CH \text{---} NH$, als »Isobenzaldoxim« ent-



sprechen, und zwar deshalb, weil es bei der Alkylierung einen unzweifelhaften »Stickstoffäther«, $C_6H_5 \cdot CH \text{---} NR$, erzeugte. Allein,

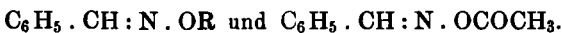


wie sich später zeigte, schloss man aus der Thatsache, dass bei der Alkylierung (Behandlung des Natriumsalzes mit Benzylchlorid) das eingeführte Alkyl wirklich am Stickstoff gebunden wird, sehr mit Unrecht, dass deshalb in dem ursprünglichen Salze das Metall, und in dem ursprünglichen Oxim der Wasserstoff ebenfalls an Stickstoff gebunden sein müsse. Es wurde alsbald, namentlich durch Goldschmidt's Untersuchungen, bekannt, dass dieselben Oxime (also auch das »Isobenzaldoxim«), welche als Alkalisalze Stickstoffäther liefern, in Form ihrer Silbersalze alkylirt, vorwiegend echte »Sauerstoffäther«, $C_6H_5CH : NOR$, liefern; es wurde schliesslich allgemein bekannt und anerkannt, dass fast alle »Isooxime« je nach den Bedingungen und nach der Natur des eingeführten Metalls, sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffäther, häufig sogar beide Aether gleichzeitig neben einander, erzeugen. Das Ergebniss war also folgendes: Es ist unzulässig und unmöglich, die Alkylierungsmethode zur Constitutionsbestimmung in dem Sinne zu verwerthen, dass man aus der Stellung des eingeführten Alkyls auf die Stelle des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffs schliessen dürfte: das Alkyl tritt bei ein und demselben Isoxim entweder an Sauerstoff oder an Stickstoff: man ist nur berechtigt, zu schliessen: das betr. Isoxim, z. B. »Isobenzaldoxim« verhält sich bei der Alkylierung im Sinne der beiden Formeln:



es ist bei den herrschenden Reactionsbedingungen eine tautomere Substanz.

Es wurde ferner nachgewiesen, dass sowohl die gewöhnlichen, als auch die »Iso«-Oxime zwei von einander verschiedene, also isomere Sauerstoffäther und zwei von einander verschiedene, also isomere Acetate liefern. Beide entsprechen derselben Structurformel



Daher kann deren Verschiedenheit, da hier das die Tautomerie verursachende, bewegliche (d. i. abdissoziirbare) Wasserstoff- oder Metall-

atom durch ein unbewegliches (d. i. nicht abdissoziierbares) kohlenstoffhaltiges Radical ersetzt ist, nur eine räumliche sein.

Endlich ist nachgewiesen worden, dass die »Tautomerie« der Isoxime, also deren Reactionsfähigkeit in zweierlei Sinne, dann verschwindet, wenn man bei den Reactionsbedingungen das umlagernd (d. i. dissociirend wirkende) Wasser principiell, und zwar nicht nur mechanisch, sondern vor allem chemisch ausschliesst; wenn man also mit wasserzerstörenden Substanzen, wie Essigäthydrid (Hantzsch) oder Phenylisocyanat (Goldschmidt) arbeitet. Alsdann reagiren auch die Isooxime nicht tautomer, sondern einheitlich: und zwar stets als Hydroxylderivate; sie erzeugen nämlich alsdann nur Verbindungen von der Structur $C_6H_5CH:NO.X$. Damit ist also nachgewiesen: auch die »Isooxime« besitzen im freien Zustande die Gruppe $>C:NOH$, sie sind den gewöhnlichen Oximen isomer. Die »Isoformel« mit der Gruppe $-C-NH$ erscheint nur bei gewissen, nicht unter abso-



lutem Wasserausschluss durchführbaren Reactionen und gerade bei der Alkylierung. Die Isoformel besitzt somit nur die untergeordnete Bedeutung einer tautomeren Nebenform; sie hat nur der Erkenntniss der Thatsache längere Zeit Schwierigkeiten bereitet, dass die Verbindungen von der Formel $C_6H_5CH:NOH$ wirklich in zwei Stereoisomeren auftreten.

Wir gehen nunmehr zu den Diazoverbindungen über und gelangen damit zur

I. Kritik und Widerlegung der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazoverbindungen als Nitrosamine.

Auch für die Diazoverbindungen wären, wenn man die Formeln an ihren den Oximen am nächsten vergleichbaren Hydraten, C_6H_5NNOH , entwickelt, drei den obigen Oxim-Structurformeln völlig vergleichbare Structurformeln möglich.

Auch die typische Diazogruppe, $(N.N.O)H$, lässt, je nach der Bindung des Wasserstoffs an eines der drei in Klammern geschlossenen Atome, drei Atomgruppierungen zu:

1. Echte Diazoverbindungen, $R.N:N.OH$, mit Bindung des Wasserstoffs am Sauerstoff, den echten Oximen, $R.CH:N.NO$, vergleichbar;
2. Verbindungen $R.N-NH$, mit Bindung des Wasserstoffs



am ersten Stickstoff, den »Isooximen«, $R.CH-NH$, ver-



gleichbar und daher eigentlich als »Isodiazoverbindungen« zu bezeichnen.

3. Verbindungen $R.NH.NO$, d. i. mit Bindung des Wasserstoffs am zweiten Stickstoff, den echten Nitrosoverbindungen $R.CH_2.NO$ vergleichbar; Nitrosamine, oder sogen. Isodiazverbindungen nach Pechmann, Bamberger und Schraube.

Aus der Geschichte der Diazverbindungen ergibt sich nun bezüglich dieser Formeln Folgendes:

Das allgemeine Verhalten der Diazkörper entspricht, genau wie das der Oximkörper, der ersten Formel; dementsprechend ihre, seit Widerlegung der Strecker'schen Formel $R.N.OH$ durch E. Fischer,

N

bis vor Kurzem allgemein gültige Auffassung als echte Diazverbindungen.

In neuerer Zeit ist jedoch die bereits von V. Meyer für möglich erachtete Nitrosaminformel 3 durch Versuche von Bamberger und Pechmann discutirt, von Schraube und Schmidt angeblich bewiesen und deshalb von den genannten Forschern für eine Reihe von Diazverbindungen wirklich angenommen worden. Für diese Formel sprachen — scheinbar — folgende Thatsachen:

Pechmann fand, dass Diazverbindungen in alkalischer Lösung in wirkliche Nitrosaminkörper, nämlich deren acylirte Derivate, übergehen; so z. B. Diazobenzolhydrat durch Benzoylchlorid in Benzoylphenylnitrosamin, $C_6H_5.N(COC_6H_5).NO$; Pechmann und Bamberger fanden, dass die aus Diazverbindungen in alkalischer Lösung mit Aldehyden oder Ketonen gebildeten Condensationsproducte, gemäss der Auffassung von Japp und Klingemann, sowie von Claisen, ganz vorwiegend, bezw. ausschliesslich als Hydrazone gemäss der Formel $C_6H_5.NH.N:C < \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ und nicht, oder nur ganz untergeordnet,

als Diazverbindungen gemäss der Formel $C_6H_5.N:N.CH < \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ reagiren. Diese beiden Reactionen lassen sich allerdings am einfachsten formuliren, wenn man sich auf die Nitrosaminformel $C_6H_5.NH.NO$ bezieht; danach würde bei der ersten Reaction das Wasserstoffatom der Imidgruppe, bei der zweiten Reaction das Sauerstoffatom der Nitroso-Gruppe substituirt worden sein. Diese »Isodiazkörper« sollen danach in der alkalischen Lösung als vorübergehend gebildete Umwandlungsproducte vorhanden sein, anfangs nur als hypothetische Verbindungen. Allein Bamberger entdeckte bekanntlich das freie »Isodiazonaphtalin«, $C_{10}H_7N_2OH$; Schraube und Schmidt isolirten das recht beständige freie »Paranitro-Isodiazobenzol«, $C_6H_4NO_2.N_2OH$; beide Forscher fassten diese Verbindungen als die reellen Nitrosamine, als Naphtylnitrosamin, $C_{10}H_7.NH.NO$ und als Nitrophenylnitrosamin, $C_6H_4NO_2.NH.NO$ auf; von beiden wurde auch die höchst beachtenswerthe Thatsache constatirt, dass diese angeblichen »Nitrosamine« im Gegensatz zu den

echten Diazoverbindungen, nicht mit Phenolen und Aminen zu Azobestoffen gekuppelt werden können, dass sie vielmehr keinerlei Farbenreaction geben.

Die Chemie der Diazoverbindungen war damit in dieselbe Phase getreten, wie die Chemie der Oximidverbindungen zu der Zeit, als nach Entdeckung des »Isobenzaldoxims« dessen Structurverschiedenheit vom gewöhnlichen Benzaldoxim von verschiedenen Seiten eifrig verfochten wurde. Dort sollte das Isoxim im Sinne einer jetzt für tautomer erkannten Structurformel constituirt sein, hier wird das Gleiche für die Isodiazokörper behauptet.

Allein Schraube und Schmidt glauben auch in ihrer durch ihre experimentelle Kühnheit geradezu bewundernswerthen Arbeit den positiven Beweis für die Auffassung dieser Isodiazokörper als Nitrosamine erbracht zu haben. Auf diesen Beweis wird nach einer kurzen Einschaltung eingegangen werden.

Vorher muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass diese experimentell unanfechtbare Arbeit für denjenigen, welcher nicht auf Structurformeln schwört, sondern einen etwas allgemeineren Standpunkt einnimmt, theoretisch zwei schwache Punkte enthält.

Das erste Bedenken richtet sich gegen die den Alkalisalzen der Isodiazoverbindungen ertheilte Formel. Das Isodiazobenzokali-um bzw. dessen Paranitroderivat soll das Alkalimetall am Stickstoff gebunden enthalten gemäss der Structur $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$ bzw. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NK \cdot NO$; nur das echte Diazobenzokali-um soll nach der Formel $C_6H_5 \cdot N : NOK$ ein echtes Sauerstoffsalz sein. Danach müsste also bei der Umwandlung von Diazobenzokali-um in Isodiazobenzokali-um das Kali-um, welches doch die grösste Affinität zu Sauerstoff, und nur eine minimale Affinität zum Stickstoff hat, trotzdem den Sauerstoff verlassen und sich an den Stickstoff begeben!¹⁾ Und dabei vergegenwärtige man sich, dass sich diese Umlagerung (wenigstens bisweilen, z. B. bei der Bildung des Paranitroisodiazobenzokali-ums) sogar bei gewöhnlicher Temperatur und in rein wässriger Lösung vollziehen soll — während doch gemäss Werner's Auffassung über den Zustand eines Salzes in wässriger Lösung die

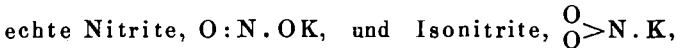
¹⁾ Diese Bedenken sind natürlich ganz allgemeiner Art und können nicht genug betont werden. Nach meiner Ueberzeugung, deren Berechtigung man durch die vorliegende Untersuchung erkennen wird, enthalten nicht nur alle Alkaliverbindungen von Estern säureähnlicher Natur (Acetessigester, Malonsäureester u. s. w.) das Alkalimetall »an Sauerstoff gebunden« (richtiger ausgedrückt: in der Bindungssphäre des Sauerstoffs), sondern auch die Alkaliverbindungen von Säureamiden, von Urethan, selbst von Nitroäthanen u. s. w. Die bisweilen gezwungene Formulirung dieser Thatsache durch Structurformeln bedeutet nur, dass rein structurchemische Vorstellungen unzulänglich und zur Lösung gewisser Probleme überhaupt unfähig sind.

Gruppen ($C_6H_5N_2O$) und K gemäss des Symbols $C_6H_5N_2O \cdot (H_2O)_n \cdot K$ durch eine Hülle von Wasser von einander getrennt sind.

Das zweite Bedenken richtet sich gegen eine in der Abhandlung von Schraube und Schmidt, sowie auch von Bamberger angenommene Thatsache, die, wenn sie richtig wäre, die grösste allgemeine Bedeutung besässe: nämlich gegen die angeblich nachgewiesene Existenz von structurisomeren Salzen überhaupt.

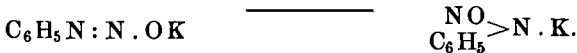
Sicher ist soviel nachgewiesen, dass zwei isomere Kaliumverbindungen von der Formel $(C_6H_5N_2O)(K)$ bestehen; das echte, farbstoffbildende Diazobenzolkalium und das nicht farbstoffbildende Isodiazobenzolkalium. Allein welche Konsequenzen zieht der angebliche Beweis nach sich, dass nur ersteres der Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OK$, letzteres aber der Formel $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$ entsprechen soll?

Alsdann dürften auch, da es sich um eine Isomerie innerhalb des »anorganischen« Theiles der Molekel, d. i. der Gruppe $NNOK$ handelt, den isomeren Diazobenzolkaliumsalzen $(C_6H_5N_2O)K$ vergleichbare isomere salpetrigsaure Salze $(ONO)K$ existiren, nämlich



vergleichbar dem

echten Diazobenzolkalium und Isodiazobenzolkalium,



Es wären dann ebenso Cyanate, Cyanide, Sulfito u. s. w., kurz alle Salze, welche bisher als tautomere Verbindungen erwiesen wurden, wirklich in gesonderten Structurisomeren denkbar. — Nun wäre dies, wenigstens gerade nach dem deductiven Schema der Structurtheorie allerdings nicht unmöglich; es wäre dies aber dennoch nach allen inductiv gesammelten Erfahrungen höchst unwahrscheinlich. Es hat sich im Gegentheil überall gezeigt, dass — in der Ausdrucksweise der Dissociationstheorie gesprochen — Isomerie nie aufgefunden ist und deshalb nicht zu bestehen scheint, wenn die Ursache der Isomerie in der Verschiedenheit der Bindungsweise einer als Ion abdissoziirbaren Gruppe (H oder Me) beruhen würde.

Eine Bestätigung dieser Ansicht von weittragender Bedeutung ist bekanntlich durch Werner auf anorganischem Gebiete erbracht worden: die von Jörgensen u. a. für structurisomer angesehenen Metallammoniakverbindungen sind von Werner als stereoisomer erwiesen worden. Eine zweite Bestätigung liegt vor in dem Nachweis, dass isomere Salze der Oxime, z. B. $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot ONa$, eben nicht, wie früher angenommen, structurisomer, sondern stereoisomer sind — eine dritte Bestätigung wird in dieser Arbeit erbracht werden durch den Nachweis, dass auch die angeblich structurisomeren Salze von Diazo-

und sogen. Isodiazverbindungen, z. B. die beiden Salze $C_6H_5.N_2OK$, in Wirklichkeit stereoisomer sind. Diese Thatsachen scheinen meines Erachtens einen Hinweis auf ein allgemeines Gesetz zu enthalten, welches lauten dürfte:

Salze einer tautomeren Substanz bestehen ebensowenig als diese Substanz selbst in zwei structurisomeren Formen. Eine allfällig aufgefundene Verschiedenheit derartiger Verbindungen ist auf Stereoisomerie zurückzuführen.

Von diesem, mir bereits vorher wahrscheinlichen Standpunkte aus unternahm ich diese Untersuchung und ging zunächst an die Kritik der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazverbindungen als Nitrosamine. Schraube und Schmidt behaupten also, dass es ihnen gelungen sei, »nicht nur die Existenz der Nitrosaminform für das Diazobenzol nachzuweisen, sondern auch das Phenylnitrosamin in Form seiner beständigen Alkalisalze abzuscheiden« (diese Berichte 27, 515). Die genannten Forscher weisen allerdings in dieser Abhandlung aufs Eleganteste nach, dass Paranitrodiazobenzolchlorid in alkalischer Lösung keine »Diazoreactionen« mehr zeigt, dass beim Neutralisiren der alkalischen Lösung eine ebenfalls nicht kuppelnde Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_4NO_2.N_2OH$ entsteht, dass ein ebenfalls isolirtes Alkalisalz $C_6H_4NO_2.N_2OK$ sich ebenso verhält; sie schreiben aber weiterhin (S. 516):

»Die aus der alkalischen Lösung sich ausscheidenden Krystalle sind nun, wie die Untersuchung gelehrt, nichts anderes als das Natriumsalz des Paranitrophenylnitrosamins, die aus der Lösung desselben bei Zusatz von Säure sich abscheidenden Krystalle aber das freie Nitrosamin. Der Beweis hierfür war unschwer zu erbringen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natronsalz musste entweder ein Aether des Nitrodiazobenzols $NO_2C_6H_4.N:N.OCH_3$, oder, falls die Diazoverbindung unter dem Einflusse des Alkalis eine Umlagerung in die Nitrosaminform erfahren hatte, das Nitrosamin einer secundären Base, des Nitromethylanilins $NO_2C_6H_4.NCH_3.NO$, erhalten werden. Der Versuch hat im letzteren Sinne entschieden.«

Ebenso liegt die Sache beim »Isodiazobenzolkalium«, welches Schraube und Schmidt mit bewundernswerthem Geschick durch Umlagerung des echten Diazobenzolkaliums bei 130° erhalten haben. Dasselbe bildet (S. 517), »mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung« zusammengebracht, das Nitrosamin des Monomethylanilins $C_6H_5.NCH_3.NO$, stellt somit das Kaliumsalz des Phenylnitrosamins $C_6H_5.NK.NO$ dar«.

Wie man sieht, bildet bei den Diazoverbindungen die schon bei den Oximidverbindungen verhängnissvoll gewordene, trügerische Ansicht das Fundament des angeblichen Beweises für die Auffassung der Isodiazkörper als Nitrosamine, dass die Natur des erhaltenen

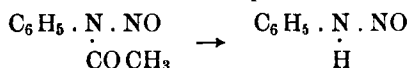
Alkylderivates für die Constitution der ursprünglichen Verbindung bestimmend sei: genau wie Beckmann anfangs deshalb,

weil er einen Stickstoffäther
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{NC}_7\text{H}_7 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$$
 aus dem Natrium-

salze des »Isobenzaldoxims« erhielt, auch das freie Oxim analog formulirte, glauben Schraube und Schmidt dadurch, dass aus Alkalisalzen der »Isodiazobenzole« Stickstoffäther, $\text{R} \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{NO}$, entstehen, auch für die freien Isodiazobenzole die Formel $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ bewiesen zu haben.

Allein bereits dieselben Forscher, welche diesen Beweis und damit die Nitrosaminformeln acceptirt haben, Bamberger und Pechmann, haben einige Beobachtungen gemacht, welche mit der Nitrosamin-Natur der Isodiazoverbindungen bei objektiver Betrachtung kaum vereinbar sind.

Wenn, wie nachgewiesen, aus Isodiazokörpern nicht nur alkylirte, sondern auch acylirte Nitrosamine entstehen, so sollten auch umgekehrt, wenn die Isodiazokörper Nitrosamine wären, durch Verseifung der acylirten Nitrosamine Isodiazokörper entstehen:



Diese Versuche sind gerade in dieser Absicht von Bamberger und zwar in alkalischer Lösung ausgeführt worden (diese Berichte 27, 915), »haben aber zu dem unerwarteten Resultat geführt, dass die Verseifungsproducte der acylirten Nitrosamine nicht Isodiaz-, sondern Diazokörper sind«. Dieses Resultat erscheint allerdings unter der Voraussetzung, dass die Isodiazokörper Nitrosamine wären, um so auffallender, als gerade durch Pechmann's, Bamberger's und Schraube's Untersuchung bewiesen ist, dass die Isodiazoverbindungen die in alkalischer Lösung begünstigten Isomeren darstellen.

Weiterhin macht Bamberger in derselben Abhandlung selbst bereits darauf aufmerksam, dass »sich aus Isodiazoverbindungen sowohl Nitrosamine als auch Diazoäther erhalten lassen sollten«.

Allein wenn dies ausführbar wäre, so bedeuteten diese Worte doch nichts anderes als das Zugeständniss, dass die Bildung secundärer Nitrosamine aus Isodiazoverbindungen nicht mehr als Beweis für die Natur der Isodiazoverbindungen als Nitrosamine, sondern nur noch als Nachweis für die tautomere Natur der Isodiazoverbindungen angesehen werden könnte.

Und auch dieser Nachweis ist inzwischen von Pechmann geliefert worden: dasselbe Nitroisodiazobenzol, welches nach Schraube als Kaliumsalz den »Stickstoffäther«, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{NO}$, erzeugt, bildet nach Pechmann als Silbersalz einen »Sauerstoffäther«, einen echten Nitrodiazobenzol-Methyläther, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$.

Wie man sieht, lässt die Analogie zwischen den Diazoverbindungen und den Oximen nunmehr in dieser Hinsicht nichts zu wünschen übrig: gewisse Diazoverbindungen (die der Isoreihe) reagiren tautomer, genau wie gewisse Oxime (die der Isoreihe). Wie das Isobenzaldoxim als Kaliumsalz einen Stickstoffäther, als Silbersalz aber einen Sauerstoffäther liefert, genau so verhält sich das freilich noch nicht im freien Zustande isolirte Isodiazobenzol und dessen wirklich isolirtes Paranitroderivat. Es ist daher, genau wie ich dies seinerseits im Gegensatz zu der üblichen aber irrigen Auffassung betr. der Oxime gethan habe, jetzt betr. der Isodiazokörper nur zu schliessen:

Die Nitrosaminformel der Isodiazokörper ist nicht bewiesen. Der angebliche Beweis ihrer Natur als Nitrosamine reducirt sich auf den Nachweis, dass Isodiazokörper nicht nur im Sinne der Hydroxylform als Diazoverbindungen, sondern unter gewissen Bedingungen, d. h. bei der Alkylierung, auch im Sinne einer Nitrosaminformel zu reagiren vermögen. Die sogen. »Nitrosaminformel« hat den Charakter einer tautomeren Nebenform; das Verhalten der Isodiazoverbindungen vermag sie nicht zu erklären.

Was von dieser Structurformel gilt, welche in obiger Zusammenstellung an dritter Stelle steht, würde natürlich auch für die an zweiter Stelle befindliche Formel gelten. Diese zweite Formel, R. N. NH



, ist aber überhaupt noch von keiner Seite berücksichtigt worden. Das Molekül der Diazoverbindungen scheint diese Atomgruppierung bei keiner einfacher verlaufenden Umsetzung herzustellen. Sollte indess einmal ein Diazoderivat auf diese Formel zu beziehen sein, so würde dieselbe ebenfalls nur als tautomere Nebenform anzusehen sein, ähnlich wie sich auch einmal gewisse Derivate der Oxime auf die Nitrosoformel, R. CH₂.NO, könnten zurückführen lassen.

II. Beweise für die Structuridentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen, d. i. für die Auffassung der letzteren als echte Diazoverbindungen gemäss der Formel R. N : N. X, werden im Principe auf analoge Weise zu führen sein, wie die Structuridentität von gewöhnlichen und Iso-Oximen bewiesen worden ist. Es musste nachgewiesen werden, erstens, dass zwei verschiedene Diazoverbindungen von der Structurformel C₆H₅.N:N.X, bzw. C₆H₅.N:N.OX bestehen, welche in Folge der Natur des an die Diazogruppe gebundenen Radicales X bzw. OX keine Verschiebung desselben im Sinne einer tautomeren Structurformel gestatten; zweitens, dass die eine dieser structuridentischen Verbindungen das Verhalten der Diazoverbindungen, und die andere das Verhalten der Isodiazoverbindungen aufweist.

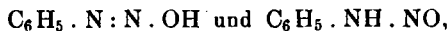
Die Structuridentität der Oxime wurde bekanntlich durch den Nachweis dargethan, dass jedes dieser isomeren Oxime einen bestimmten, von dem anderen verschiedenen Sauerstoffäther und ein ebensolches Acetat liefert; z. B. liefern die beiden verschiedenen Benzaldoxime zwei verschiedene Benzyläther $C_6H_5CH=NOC_7H_7$ und zwei verschiedene Acetate $C_6H_5CH=NOCOCH_3$, bei welchen eben die Tautomerie ausgeschlossen ist.¹⁾

Für die Diazoverbindungen wurde deshalb ebenfalls zunächst die Existenz zweier verschiedener echter Diazoäther z. B. zweier Diazo-benzolmethyläther $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OCH_3$ nachzuweisen gesucht.

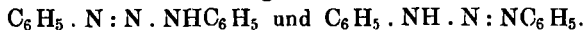
Diese Untersuchungen haben zwar bisher wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht das erwartete Resultat ergeben; wohl aber, als willkommener Ersatz, die Existenz isomerer Diazoamidoverbindungen, also z. B. zweier Diazoamidobenzole dargethan. Die einen Isomeren, und zwar sind es hier die neu aufgefundenen, gleichen den echten Diazosalzen hinsichtlich ihrer bis zur Explosibilität steigenden Zersetzlichkeit und hinsichtlich ihrer Fähigkeit, direct Farbstoffe zu bilden. Die anderen Isomeren, die längst bekannten Diazoamidoverbindungen, gleichen den »Isodiazoverbindungen« hinsichtlich ihrer viel grösseren Beständigkeit und hinsichtlich ihrer Unfähigkeit, direct Farbstoffe zu bilden. Ueber diese mit Hrn. Fred. M. Perkin begonnene Untersuchung wird demnächst berichtet werden; allein ihre Ergebnisse beweisen Folgendes:

Die isomeren Diazoamidoverbindungen können nicht auf den »Nitrosamintypus« der Isodiazokörper bezogen werden.

Denn, wären Diazobenzol und Isodiazobenzol isomer im Sinne der Structurformel

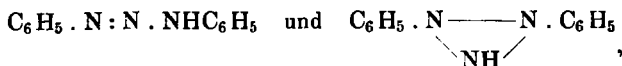


so müssten gewöhnliches Diazoamidobenzol und »Isodiazoamidobenzol« isomer sein im Sinne der analogen Structurformel



¹⁾ Deshalb dürfte auch die Aeusserung Bamberger's (Berichte 27, 916), »man wird für die acylirten Nitrosamine wohl neben der bisherigen Formel $R \cdot N \cdot NO$ auch diejenige eines Diazoacetates $R \cdot N:N \cdot OCOCH_3$ in Zukunft zu berücksichtigen haben« die Gefahr eines Missverständnisses und einer Verwechslung der Begriffe Tautomerie und Isomerie, sowie der Bedingungen ihres Eintretens, in sich tragen — wenigstens für dritte Personen. Denn Körper von den obigen Structurformeln entsprechen gesonderten Isomeren; bei dem Fehlen eines beweglichen H- oder Me-Atoms kann deshalb ein bestimmtes Nitrosaminderivat auch nur eine einzige bestimmte Structurformel besitzen und ein eindeutiges Verhalten zeigen. Allfällige scheinbare Ausnahmen von dieser Regel haben sich bisher stets auf das Vorhandensein von Stereoisomerie zurückführen lassen.

Diese Formeln sind aber nicht verschieden, sondern identisch. Immerhin gewähren dieselben dem Structurchemiker noch eine letzte Möglichkeit, die Structurisomerie der Diazoamidobenzole mit Hülfe des in ihnen noch enthaltenen beweglichen Wasserstoffatoms zu retten: man könnte diese Isomeren folgendermaassen formuliren:



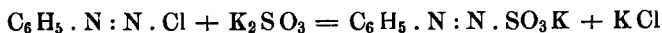
wodurch man freilich den Nitrosamintypus für die »Isoreihe« aufgäbe und, wie voraus bemerkt wurde, mit dem ganzen Verhalten der beiden Isomeren in Widerspruch gerieth.

Allein diese Lücke in der Beweisführung hat mit Hülfe einer anderen Substanz vollständig ausgefüllt werden können.

Ausgehend von dem Gedanken, von den so sehr labilen und zersetzlichen Diazokörpern die relativ beständigsten als Objecte der Untersuchung zu wählen, wandte ich mich zur Untersuchung des sogen. »diazobenzolsulfonsauren Kaliums«, welches zur Verwechslung mit dem Salze der diazotirten Sulfanilsäure besser als Diazobenzolkaliumsulfid, oder noch richtiger als Salz der Benzoldiazosulfonsäure bezeichnet wird. Dieses relativ beständige Salz von der Structurformel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ hat bekanntlich eine wichtige Rolle gespielt: es hat E. Fischer als Ausgangspunkt für seine Untersuchungen über die Hydrazine gedient.

Hierbei ist es mir in der That gelungen, nachzuweisen, dass das benzoldiazosulfonsaure Kalium in zwei isomeren Formen existirt; das eine Salz zeigt das Verhalten der echten Diazoverbindung, das andere das der Isodiazoverbindungen.

Das aus Diazosalzen und Kaliumsulfid gemäss der Gleichung



primär entstehende Salz ist das neue Isomere; es ist dunkler, orange-farbig und leichter löslich; es ist labil, sogar explosiv und geht unter gewissen Bedingungen in das zweite, secundäre Salz über; es zeigt aber, als wichtigste Reaction, das typische Verhalten der echten Diazokörper; es verbindet sich mit Phenolen in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen, genau wie das Diazosalz, aus welchem es erhalten wird und in welches es übrigens auch zurückverwandelt werden kann.

Das secundäre Salz ist identisch mit dem längst bekannten, bereits von Strecker beschriebenen; auf dasselbe beziehen sich auch die Angaben E. Fischer's, da er das aus heissem Wasser umkrystallisirte Salz untersuchte. Im Vergleich zu dem primären Salz ist es hellgelb gefärbt, schwerer löslich und stabiler. Es zeigt, als wichtigsten Unterschied vom primären Salz, die Reaction der Isodiazoverbindungen; es verbindet sich nicht mit Phenolen in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen.

Diese beiden Diazobenzolkaliumsulfite ($C_6H_5N_2$) SO_3K können nun unmöglich structurisomer sein in dem Sinne, wie dies für die Kaliumsalze des Diazobenzols angeblich der Fall sein soll. Danach wäre allerdings wohl das erste »Diazosalz« normal constituirt, das zweite »Isodiazosalz« müsste aber die Structurformel $C_6H_5 \cdot N(SO_2K) \cdot NO$ erhalten, also zugleich Sulfinsäure und Nitrosamin sein. Und selbst der conservativste Structurehemiker dürfte die leicht und glatt stattfindende Umwandlung des primären Salzes in das secundäre wohl nicht gemäss diesen Structurformeln deuten wollen: dass die Gruppe SO_3K sich von dem einen Stickstoff ablöste, an den anderen wanderte, ausserdem hierbei aber zugleich ein Sauerstoffatom abgäbe, und dadurch in den Sulfinsäurerest SO_2K überginge.

Hiermit fällt die Nitrosaminformel der Isodiazokörper. Aber auch die oben schon discutirte letzte Structurformel kommt nicht in Betracht. Gegen die diesem Diazotypus nachgebildete Formel eines Diazobenzolkaliumsulfits $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot SO_2K$ bestehen nicht nur die



gegen die Nitrosaminformel bereits geltend gemachten Gründe; aus ihr würde ausserdem noch als weiterer Widerspruch folgen, dass die Isodiazoverbindungen nach diesem Structurtypus, $C_6H_5 \cdot N \cdot NH$, also



nicht einmal nach dem der Nitrosamine gebaut wären.

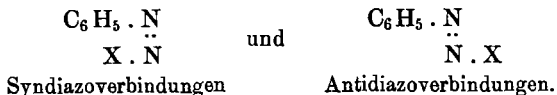
Derartige Versuche, die Structurisomerie dieser Diazoverbindungen retten zu wollen, scheitern also ebenso, als wie die zahlreichen Versuche, die isomeren Oxime und ihre Derivate als Structurisomere zu erweisen, stets verunglückt sind.

Ich halte damit für bewiesen: Die Salze der Benzoldiazosulfonsäure sind structuridentisch im Sinne der Formel $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K$; die isomeren Diazoamidoverbindungen sind so gut wie sicher structuridentisch im Sinne der Formel $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NHC_6H_5$. Danach bestehen also structuridentische Diazo- und Isodiazoverbindungen von der Formel $C_6H_5 \cdot N:N \cdot X$.

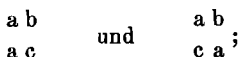
III. Stereoisomerie und Configurationsbestimmung von Diazo- und Isodiazoverbindungen.

Diazo- und Isodiazoverbindungen müssen demgemäss nach den von allen wissenschaftlichen Chemikern angenommenen Anschauungen stereoisomer sein. Sie repräsentiren damit überhaupt die ersten stereoisomeren Stickstoffverbindungen, bei denen der Stickstoff allein — und nicht wie bei Oximen, Hydrazonen und Anilen, der Stickstoff nur in Verbindung mit Kohlenstoff das die Stereoisomerie veranlassende

Element ist. Diazo- und Isodiazoverbindungen entsprechen den folgenden Configurationen und Bezeichnungen als

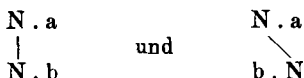


Macht man sich von den meines Erachtens nur noch wenig fruchtbaren Vorstellungen von der Existenz gesonderter Valenzeinheiten als gerichteter und ablenkbarer Anziehungskräfte möglichst unabhängig, so enthalten die obigen Configurationenbilder den Ausdruck der allgemeineren Thatsache, dass auch chemisch ein System von vier Gruppen, deren Mittelpunkte in einer Ebene gedacht sind, und von denen mindestens zwei Gruppen einander gleich sind, in zwei Gleichgewichtslagen (als stabile und »metastabile« Anordnung) existirt:

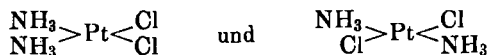


also mit Nachbarstellung und mit Gegenstellung der zwei gleichartigen Gruppen, d. i. in diesem Falle der zwei Stickstoffatome.

Dieser Auffassung entspricht folgende Schreibweise der stereoisomeren Diazoverbindungen etwas mehr als die obige: sie stellt in der Antireihe nicht nur die an Stickstoff gebundenen Gruppen, sondern auch die beiden Stickstoffatome selbst in Antistellung dar.



Sie bringt auch zugleich eine Aehnlichkeit hinsichtlich der räumlichen Anordnung der Gruppen zwischen diesen, schon »halb anorganischen« Stereoisomeren und gewissen, ganz anorganischen stereoisomeren Verbindungen zum Ausdruck; auch in den von Werner als stereoisomer erwiesenen Platinverbindungen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ befinden sich die gleichartigen Gruppen (Cl und H_3N) bekanntlich im Sinne der Formeln

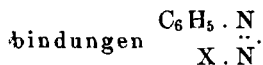


entweder in »Synstellung« oder in »Antistellung«.

Die Configurationsbestimmung der stereoisomeren Diazoverbindungen

führt auf Grund der unmittelbar folgenden Entwicklungen zu dem Ergebniss:

Echte Diazoverbindungen besitzen die Nachbarstellung der an die Stickstoffatome gebundenen Gruppen; sie sind Syndiazover-



Die bisher als Isodiazoverbindungen bezeichneten Isomeren besitzen die Gegenstellung der an die Stickstoffatome gebundenen Gruppen; sie sind Antidiazoverbindungen, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}} \\ \ddot{\text{N}} \cdot \text{X} \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}} \\ \text{N} \cdot \text{X} \end{matrix}$, und werden von nun ab stets mit dem letzteren Namen bezeichnet werden.

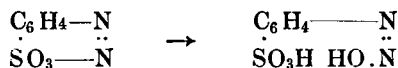
1. Bestimmung der Configuration durch Farbstoff-Bildung (Kuppelungsfähigkeit).

Gewöhnliche, echte Diazoverbindungen existiren bei geeigneter Beschaffenheit des Moleküls als »innere Anhydride«; so die aus Sulfanilsäure hervorgegangene Diazobenzolsulfonsäure, gewisse Diazophenole u. s. w., also als



Anhydrid der Diazobenzolsulfonsäure. Anhydrid des Nitrodiazophenols.

Diese Verbindungen müssen, da sie mit den Diazostickstoffatomen und den an sie gebundenen Radicalen einen Ring bilden, also gemäss den obigen Formeln die betreffenden Gruppen in Nachbarstellung besitzen, diese Stellung auch bei der Aufspaltung dieses Ringes zunächst beibehalten:

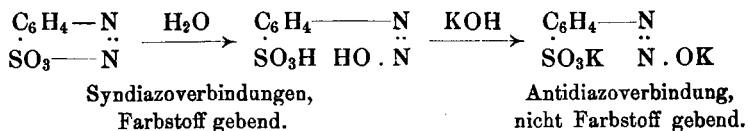


Alle diese Substanzen verbinden sich nun ebenso wie alle gewöhnlichen, d. i. »offenen« Diazoverbindungen mit Phenolen zu Azofarbstoffen, während bekanntlich die »Isodiazoverbindungen« nicht kuppeln.

Da also in den ringförmigen Diazoverbindungen die Anordnung $\begin{matrix} \text{—N} \\ \text{—N} \end{matrix}$ vorhanden ist, so müssen auch die analog reagirenden einfachen Diazosalze, z. B. Diazobenzolchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl}$, analog configurirt sein als $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}} \\ \text{Cl} \cdot \ddot{\text{N}} \end{matrix}$ u. s. w.

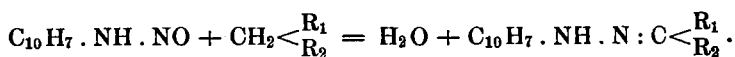
Wenn daher, nach der zuerst von Bamberger gemachten, ebenso schönen, als überraschend einfachen Beobachtung, die Farbstoffbildung in einer anfangs farbstoffgebenden alkalischen Diazolösung (z. B. der diazotirten Sulfanilsäure) allmählich verschwindet, so erklärt sich dies nicht durch Uebergang von Diazobenzol in Nitrosamin, sondern dadurch, dass durch den Einfluss des Alkalis aus den Syndiazoverbindungen die alkalistabile Antidiazoverbindung, wohl als Kaliumsalz,

durch Drehung hergestellt wird. Diese Erscheinungen lassen sich an der diazotirten Sulfanilsäure folgendermassen darstellen:



Damit ist zugleich nachgewiesen, dass eine der technisch wichtigsten Operationen auf stereochemischer Grundlage beruht. Syndiazverbindungen kuppeln, Antidiazverbindungen kuppeln nicht.

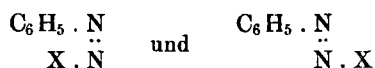
Wenn daher nach Bamberger (diese Berichte 27, 681) »Isodiazonaphtalin nicht mit Aceton, Acetessigäther kuppelt«, so wäre dies allerdings, wenn das Isodiazonaphtalin wirklich Naphtylnitrosamin wäre, eine »ganz unerwartete Erscheinung«; denn dasselbe müsste structurchemisch folgendermassen reagieren:



Das Nichteintreten dieser Reaction bedeutet erstens, dass das structurell einfachste Schema durchaus nicht immer dem wirklichen Reactionsverlauf entspricht; zweitens weist es darauf hin, dass jede Art von Kuppelungserscheinungen für die Syndiazkörper charakteristisch ist und den Antidiazkörpern abgeht; drittens, dass diese ebenso wichtigen als bisher noch dunklen Vorgänge nicht structurchemisch, sondern stereochemisch aufzuklären sind.

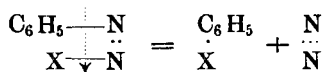
2. Bestimmung der Configuration durch intramolecularen Zerfall.

a) Nach dem von mir stets betonten und an den Oximen erprobten Principe der intramolecularen Reaction räumlich benachbarter Gruppen können von den stereoisomeren Diazokörpern

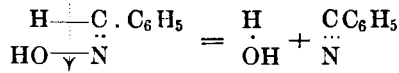


nur diejenigen der Synreihe im Sinne des Schemas $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{X} + \text{N}_2$ intramolecular zerfallen. Diesen Bedingungen entsprechen aber bekanntlich die echten Diazoverbindungen mit ihrer allgemein bekannten und überaus wichtigen Reaction. Man gelangt hierdurch zu dem mit dem obigen übereinstimmenden Resultat, dass die gewöhnlichen Diazoverbindungen der Synreihe zugehören.

Dieser stereochemisch einfache Zersetzungs Vorgang



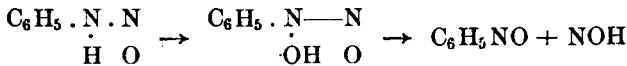
erinnert zugleich überaus an den Zerfall der nitrilbildenden Aldoxime in Nitril und Wasser:



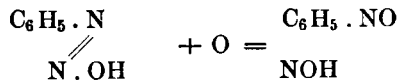
b) Während die Configuration der Syndiazoverbindungen durch diese Deutung einer allgemein bekannten Reaction in stereochemischem Sinne bestimmt ist, wonach eben die in »Syn«-Stellung vorhandenen Stickstoffatome beim Zerfall des Diazomoleküls auch zusammen bleiben, werden umgekehrt alle für die Antidiazoverbindungen typischen Zersetzungen durch die Tendenz des Moleküls bestimmt, in zwei Moleküle mit je einem Stickstoffatom auseinander zu fallen.



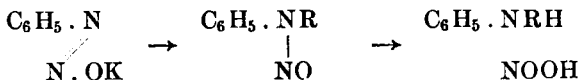
In diesem Sinne erklärt sich die Beobachtung Bamberger's, dass Nitrosobenzol direct nicht aus echten Diazoverbindungen, sondern aus seinen sogen. »Isodiazoverbindungen« entsteht. Die mit dem Falle der Nitrosaminformel für das Isodiazobenzol hinfällig gewordene Formulirung¹⁾:



bedeutet vielmehr stereochemisch eine einfache Spaltung des Antidiazobenzolhydrats (bezw. Kaliumsalzes) im Sinne der obigen Tendenz zum intramolecularen Zerfall:



Weiterhin, wenn nach Schraube, Bamberger und Pechmann nur aus »Isodiazoverbindungen« echte Nitrosaminderivate gebildet, letztere aber bekanntlich in Amine und salpetrige Säure gespalten werden können, so bedeutet dies, dass auch hier die Antidiazoverbindung unter Vermittlung eines Nitrosamins schliesslich in zwei Theile mit je einem Stickstoffatom auseinander fällt:



4. Endlich wird sich eine merkwürdige Beobachtung höchst wahrscheinlich bei näherem Studium zu einer sehr einfachen Methode der Configurationsbestimmung ausbilden lassen, die, etwas paradox,

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 914.

aber kurz bezeichnet werden könnte als eine Bestimmung der Configuration durch Bestimmung der Explosibilität, bezw. Zersetzlichkeit.

Die gewöhnlichen, also die Syndiazoverbindungen, besitzen, soweit dies bis jetzt untersucht ist, einen grösseren Energieinhalt als die Antidiazoverbindungen; erstere sind zersetzlicher, explodiren also auch leichter.

Sehr auffallend zeigt sich dies in der verschiedenen Beständigkeit der stereoisomeren Salze der Benzoldiazosulfonsäure. Das primäre, farbstoffgebende Syndiazosalz zersetzt sich nach kurzer Zeit stets vollständig und explodirt bisweilen von selbst, regelmässig aber beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure. Das secundäre, nicht farbstoffgebende Antisalz ist nicht nur an sich völlig beständig, sondern wird auch beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure nur unter mässiger Erwärmung und Bräunung gelöst.

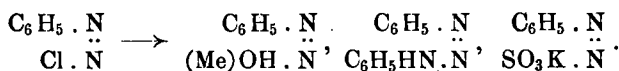
Ein ganz analoges Verhalten zeigt sich bei den oben erwähnten Diazoamidverbindungen. Die neuen, farbstoffgebenden Isomeren der Synreihe sind sämmtlich mehr oder minder explosiv; sie detoniren bisweilen schon im Sonnenlichte und beim Reiben; die längst bekannten Vertreter der Antireihe besitzen umgekehrt eine für Diazoverbindungen geradezu auffallende Beständigkeit.

Wie daraus ersichtlich, wird man durch die kaum zu bezweifelnde Verallgemeinerung dieser Beobachtungen zu dem Resultate gelangen: Liegen zwei stereoisomere Verbindungen vor, so besitzt die labilere die Configuration der Synreihe, die andere der Antireihe; in vielen Fällen dürfte also die Bestimmung der Configuration einfach durch die Bestimmung der Explosibilität erbracht werden können.

IV. Allgemeine Stereochemie der Diazoverbindungen.

1. Uebersicht über die stereoisomeren Diazoverbindungen.

Syndiazoverbindungen sind nach den bisherigen Entwicklungen alle Salze der Diazoverbindungen mit Mineralsäuren, das aus saurer Lösung primär gebildete »Diazobenzolhydrat«, welches in Form von Metallsalzen (bezw. als K und Ag-Salz) fixirt worden ist; die aus derselben Lösung primär entstehenden Diazoamidverbindungen und Salze der Benzoldiazosulfonsäure. Bei allen diesen Umwandlungen, d. i. Substitutionen des an die Diazogruppe beweglichen negativen Substituenten durch OH, bezw. OK, OAg etc., durch $\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$, und durch SO_3K erhält sich also — wenigstens zunächst —, die Configuration des Moleküls:



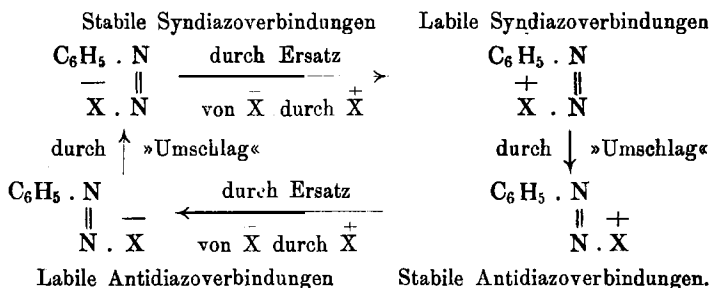
Antidiazoverbindungen sind: das bisherige »Isodiazobenzolhydrat«, welches gleich seinem Isomeren nur in Form von Salzen bekannt ist, die auch im freien Zustande existirenden, für »*p*-Nitrophenylnitrosamin« und »Nitrosonaphtylamin« gehaltenen Hydrate des Paranitrodiazobenzols und Diazo- β -naphtalins, der aus Nitrodiazobenzolsilber von Pechmann gewonnene Methyläther und wahrscheinlich alle analog gewonnenen Sauerstoffäther der »Isoreihe«, endlich die gewöhnlichen Diazoamidverbindungen und die stabilen Salze der Benzoldiazosulfonsäure. Dagegen sind Antidiazosalze der Mineralsäuren noch nicht bekannt, und dürften nach meinen bisherigen Untersuchungen auch höchstens ein sehr vergängliches Dasein besitzen.

2. Relative Stabilität der stereoisomeren Diazoverbindungen.

Diazoverbindungen von verschiedener Configuration besitzen, genau wie Oximidverbindungen von verschiedener Configuration, verschiedene Stabilität. Dieselbe ist abhängig erstens von der Natur des mit der Diazogruppe verbindbaren Radicales X. Schon die obige Zusammensetzung zeigt, dass die Antidiazoreihe im Allgemeinen die Säurestabilen, als Säuresalze beständigen, die Syndiazoreihe die Alkalistabilen, als Metallsalze beständigen Formen umfasst.

3. Bedingungen der Configurationsänderung.

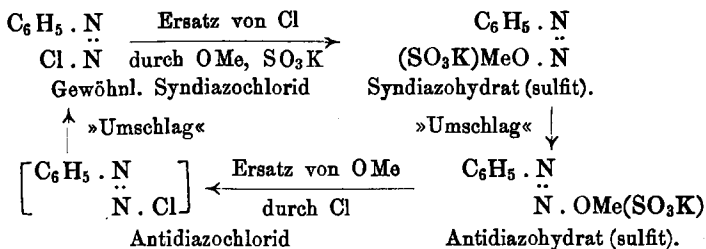
Dem entsprechend erfolgt der »Umschlag« in die entgegengesetzte Configuration im Allgemeinen gemäss dem folgenden Schema, wonach ganz ähnlich wie bei den Oximen¹⁾, eine bestimmte Aenderung der Constitution regelmässig die Tendenz zu einer bestimmten Aenderung der Configuration erzeugt:



Diesem Umwandlungsschema entsprechen die folgenden, theils durch Bamberger und Schraube, theils durch meine Unter-

¹⁾ Vergl. Hantzsch, Grundriss der Stereochemie, S. 123.

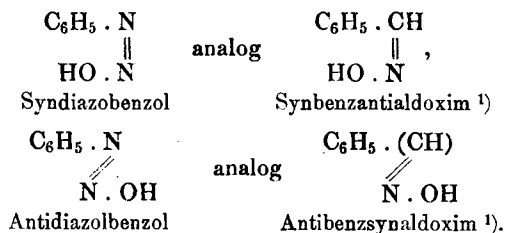
suchungen ermittelten Thatsachen, wobei nur noch eine Lücke durch das Fehlen von Säuresalzen der Antireihe vorhanden ist.



Zweitens wird die Stabilität der beiden Configurationen natürlich auch beeinflusst durch den mit der Diazogruppe verbundenen aromatischen Rest. Hier ist es von besonderem Interesse, dass die Nitrogruppe, welche ja auch »structurchemische« Reactionen beschleunigt, stereochemisch den gleichen Effect hat: denn die Beobachtung Schraube's, dass *p*-Nitrodiazobenzol sich in alkalischer Lösung augenblicklich isomerisirt, bedeutet eben, dass die an sich bereits alkali-labile Synconfiguration durch den Eintritt der Nitrogruppe spontan in die alkali-stabile Anticonfiguration umschlägt. Im Uebrigen wird auf diese Verhältnisse erst später ausführlich eingegangen werden.

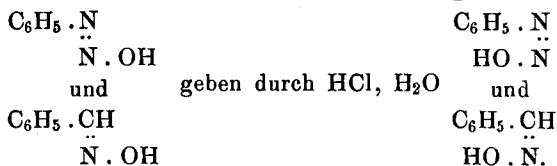
4. Sogen. spontane Uebergänge stereoisomerer Diazoverbindungen

erinnern hinsichtlich der Bedingungen ihres Eintretens durchaus an die bei allen stereoisomeren Verbindungen beobachteten Erscheinungen, speciell natürlich wieder besonders an diejenigen der Oxime, und am allermeisten an das Verhalten der Oxime, welche formell als Diazoverbindungen $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ angesehen werden können, in welchen (N) durch (CH), d. i. nicht durch (CR) vertreten ist: es sind dies die Aldoxime $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$. Danach ist



¹⁾ Um Verwechslungen betr. der Nomenclatur vorzubeugen, werde daran erinnert, dass die übliche kürzere Bezeichnungsweise der Aldoxime aus der obigen durch Weglassung des Präfixes hervorgeht, dass damit aber für den vorliegenden Fall die Analogie der Benennung zwischen Oximen und Diazoverbindungen verloren ginge.

Syndiazobenzol und Synbenzaldoxim sind in wässrig-saurer Lösung (gegen freie Wasserstoffionen) stabil; die betr. Antiverbindungen sind labil; letztere beiden streben also danach, ihre Configuration beim Uebergang von alkalischer in saure Lösung zu verändern:



Bemerkenswerth ist bei diesen Umwandlungen aber zweierlei:

Erstens, dass verdünnte Säuren stets rascher »umdrehen«, als verdünnte Alkalien: in alkalischer Lösung bestehen unter gewöhnlichen Bedingungen meist stereoisomere Oxime und Diazoverbindungen neben einander; so geht z. B. Syndiazobenzol erst über 100° in die Antiverbindung über. In saurer Lösung bestehen umgekehrt die beiden Oxime wie es scheint nur vorübergehend (der Uebergang vollzieht sich bekanntlich bisweilen schon durch die Säuredämpfe der Laboratoriumsluft), und die beiden Diazoverbindungen bestehen anscheinend überhaupt nicht: die Säure dreht hier die Antiform spontan in die Synform um.

Dasselbe zeigt sich bei der Diazobenzolsulfonsäure; sie wird durch Alkali aus der Synconfiguration langsam in die Antiform verwandelt, durch Säuren aber sehr rasch wieder in die Synform zurückgedreht.

Diese Erscheinungen hängen jedenfalls mit den bekannten wichtigen Resultaten der Dissociationstheorie zusammen: die in saurer Lösung wirksamen Wasserstoffionen wirken nicht nur bei katalytisch erfolgender Aenderung der Constitution (Esterspaltungen, Inversionen) sondern auch bei katalytisch erfolgender Aenderung der Configuration am energischsten.

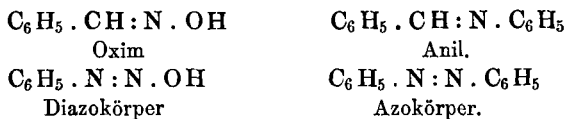
Zweitens ist bemerkenswerth, dass diese Umdrehungen bei den Diazoverbindungen stets noch leichter verlaufen, als bei den entsprechenden Oximen; es entspricht dies dem Umstande, dass die Diazoverbindungen als echte raumisomere »Stickstoffverbindungen« gegenüber den isomeren Kohlenstickstoffverbindungen (Oximen) des isomerie-erhaltenden Kohlenstoffs nahezu entbehren, also gewissermaassen »anorganischer« sind, als jene.

Endlich zeigen sich die Analogien zwischen den Diazoverbindungen und den Aldoximen auch in ihren Beziehungen zu den tautomeren Nebenformen beider Körperklassen. Nur die Oxime mit Anti-

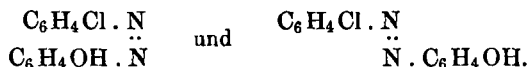
stellung zwischen C_6H_5 und OH $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \\ \ddot{\text{N}} \cdot \text{OH} \end{array}$ geben bekanntlich Stickstoffäther vom Isooximtypus, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \\ \text{NR} \end{array} > \text{O}$; nur die Antidiazover-

verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$ geben unter denselben Bedingungen, (bei der Alkylierung der Alkalisalze) Stickstoffäther vom Isodiazo (Nitrosamin)-typus, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{NR}$ Die ähnlich configurirten Atomgruppen $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}$ und $\overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$ streben einem unter gewissen Bedingungen begünstigteren Bindungswechsel zu.

Zum Schlusse sei nur noch auf die nach der Auffindung stereoisomerer Diazoverbindungen wiederum wahrscheinlich gewordene Möglichkeit hingewiesen, auch stereoisomere Azokörper zu gewinnen. Azokörper verhalten sich zu Diazokörpern wie Anile zu Oximen:



Freilich lässt diese Zusammenstellung zugleich die Schwierigkeiten erkennen, Stereochemie bei Azoverbindungen nachzuweisen: Oxime und Diazokörper enthalten ein leicht bewegliches, substituierbares Radical, durch dessen Aenderungen eben die Stabilität und dadurch wieder die Configurationen verändert werden können. Einen solchen Angriffspunkt besitzt das Molekül eines Anils und eines Azokörpers in viel geringerem Grade; daher ist der Nachweis stereoisomerer Anile erst vor Kurzem ¹⁾, derjenige stereoisomerer Azokörper überhaupt noch nicht sicher erbracht. Uebrigens machen es die Beobachtungen von J. T. Hewitt (diese Berichte 26, 2975) sehr wahrscheinlich, dass die von ihm aufgefundenen zwei Modificationen des *o*-Chlorbenzol-azophenols in der That stereoisomer sind im Sinne der Configuration



Die Stereochemie der Diazo- und Azoverbindungen wird nach den verschiedensten Richtungen hin experimentell weiter entwickelt werden. Durch diese Erklärung wird indess keineswegs die nur zu sehr üblich gewordene »Revervirung des Gebietes« beansprucht: dasselbe steht vielmehr zur Bearbeitung jedem Forscher frei.

¹⁾ W. v. Miller, diese Berichte 27, 1296.