

die Synsäure unter gleichen Bedingungen aus der nur momentan klaren grünen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig und anscheinend quantitativ Stickstoff: dieses Salz scheint sich also auch in diesem Punkte wie die echten Syndiazobenzolsalze zu verhalten: es zeigt die Sandmeyer'sche Reaction.

Bei dieser Arbeit hatte ich mich der vortrefflichen Unterstützung des Hrn. Dr. H. Wislicenus zu erfreuen; ich danke ihm für seinen Beistand aufs Beste.

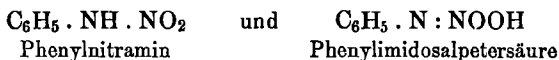
Würzburg, im Juni 1894.

### 327. A. Hantzsch: Zur Constitution der Diazobenzolsäure.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die von Bamberger mit Ueberwindung ausserordentlicher experimenteller Schwierigkeiten auf verschiedensten Wegen gewonnene »Diazobenzolsäure« steht hinsichtlich ihrer Bildung und hinsichtlich der Frage nach ihrer Constitution in so engem Zusammenhang mit der Stereochemie der Diazoverbindungen, dass ich mir wohl gestatten darf, die Natur dieser Verbindung von den von mir entwickelten Gesichtspunkten aus zu beleuchten. Ich habe diesen Gegenstand nur deshalb in einem gesonderten Artikel behandelt, weil er, in die Haupt-Abhandlung eingeschaltet, deren Uebersichtlichkeit beeinträchtigt haben würde.

Bamberger zieht von den zahlreichen möglichen Structurformeln für die Diazobenzolsäure  $C_6H_5N_2O_3H$  deren zwei in Betracht:

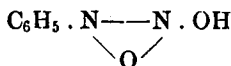


und entscheidet sich, hauptsächlich deshalb, weil die Diazobenzolsäure das directe Oxydationsproduct des »Isodiazobenzols« ist, für die erstere Auffassung, die in seinen späteren Abhandlungen immer bestimmtere Gestalt annimmt. Danach würde dieses Oxydationsproduct des Isodiazobenzols allerdings aus »Phenylnitrosamin«  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$  als »Phenylnitramin«  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$  höchst einfach entstehen; oder richtiger, seine Bildung würde höchst einfach formulirt werden können. Allein abgesehen davon, dass die Basis dieser Anschauung nach der inzwischen ermittelten Natur der Isodiazoverbindungen nicht mehr feststeht, lassen sich gegen die »Phenylnitraminformel« der Diazobenzolsäure, bezw. gegen die ihrem Kalisalz zugeschriebene Formel  $C_6H_5NK \cdot NO_2$  ganz dieselben principiellen Bedenken geltend machen, welche gegen die Phenylnitrosaminformel des Isodiazobenzols bezw. seines Kali-

salzes  $C_6H_5NK \cdot NO$  angeführt worden sind; Bedenken, welche sich im letzteren Falle als völlig begründet erwiesen haben. Dass die Alkylierung der Diazobenzolsäure, mit dem Kalisalze ausgeführt, vorwiegend den »Stickstoffäther«  $C_6H_5NCH_3 \cdot NO_2$ , mit dem Silbersalze dagegen vorwiegend den »Sauerstoffäther«  $C_6H_5N_2O \cdot OCH_3$  ergibt, lässt diese Analogien noch mehr hervortreten, und erscheint nach meinen Ausführungen geradezu als ein Hinweis darauf, dass die Diazobenzolsäure, genau wie das als Antidiazobenzolhydrat erkannte Isodiazobenzol, eine Hydroxylgruppe besitzt, welche bei der Alkylierung tautomer zu reagieren vermag. Auch hier macht die Existenz des Sauerstoffäthers die bisherige Auffassung verdächtig. Für diesen Aether wird, allerdings unter Vorbehalt, die Structurformel  $C_6H_5 \cdot N : NOOCH_3$  gegeben. Allein wie ist die Gruppe =  $NOOCH_3$  constituirt? Gegen beide Auflösungen als  $C_6H_5N : N < \begin{matrix} O \\ \diagup \\ OCH_3 \end{matrix}$  und  $C_6H_5NOOCH_3$  lassen sich gewisse Bedenken geltend machen. Endlich sollte doch auch, wenn Diazobenzolsäure Phenylnitramin wäre, ihr ja wirklich bekannter »Stickstoffäther«  $C_6H_5NCH_3 \cdot NO_2$  aus dem ebenfalls bekannten Stickstoffäther des Phenylnitrosamins, d. i. aus dem Nitrosomethylanilin  $C_6H_5NCH_3 \cdot NO$  noch glatter durch Oxydation entstehen, als Diazobenzolsäure aus Isodiazobenzol.

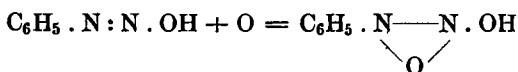
Die Diazobenzolsäure ist so gut wie sicher die erste »Diazoverbindung«, die auf den in der Benzolreihe noch nicht beobachteten, dem »Isooximtypus«  $C_6H_5 \cdot CH - NH$  nachgebildeten »Isodiazotypus«

$C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{matrix} NH$  zurückgeführt werden kann. Sie entspricht jedenfalls der Constitution

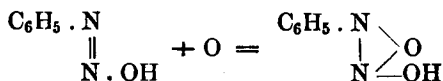


Man könnte sie als »Benzolazoxyhydrat« bezeichnen.

Danach ist sie structurchemisch oxydirtes Diazobenzolhydrat, unter Lösung der Doppelbindung der Gruppe  $N : N$ . entstanden:



Stereochemisch ist sie speciell das oxydirte Antidiazobenzolhydrat:



Sie zeigt dem entsprechend noch die Tautomerie des Antidiazokörpers unter denselben Bedingungen: Wie Antidiazobenzolhydrat bei

der Alkylierung des Kaliumsalzes in der Nebenform des Nitrosamins reagirt, so reagirt die Diazobenzolsäure hierbei, wie übrigens auch bei der Bildung des Chlorimids  $C_6H_5 \cdot NCl \cdot NO_2$ , in der Nebenform des Nitroamins und in diesem Sinne bleibt die von Bamberger angenommene Formel bestehen. Der »Sauerstoffäther« wird jedenfalls

im Sinne der normalen Formel  $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{N} \begin{array}{l} >O \\ -OCH_3 \end{array}$  sehr ähnlich sein dem Pechmann'schen Aether aus Nitroantidiazobenzolsilber  $C_6H_4NO_2 \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot OCH_3$ .

Diese Betrachtungen gelten selbstverständlich auch für die »Diazonaphtalinsäure« (Bamberger, diese Berichte 27, 680).

Dass der vielgewandte Entdecker der Diazobenzolsäure vom Standpunkte der Structurchemie aus sich für diejenige Structurformel entschied, welche die von ihm in scharfsinniger Weise entdeckten, sehr complicirten Umsetzungen der Diazobenzolsäure und deren Bildung (z. B. auch diejenige durch vermeintliche »Nitrirung des Anilins«) am einfachsten zu formuliren gestattete, ist um so mehr begreiflich, als danach auch Beziehungen zu bereits bekannten Körperklassen hervortraten. Allein die Chemie der Diazoverbindungen bietet eben mehr als ein Beispiel dafür, wie trügerisch die aus den »Alkylierungen« gezogenen Schlüsse auf die Constitution der ursprünglichen Verbindung sind, wie wenig man überhaupt mit gewissen structurchemischen Vorstellungen in das Wesen der chemischen Dynamik eindringen kann.

Es muss überhaupt allgemeinerer zum Bewusstsein kommen, dass man structurchemisch Umsetzungen überhaupt nicht erklären, sondern dass man nur den Anfangs- und Endzustand eines Systems mit Structurformeln formuliren kann. Und selbst diese Möglichkeit wird in dem Maasse geringer, als man sich von dem Gebiete, auf welchem die structurell einseitig ausgebildete Valenzlehre ihre unbestrittenen grossen Erfolge aufzuweisen hat, von dem der Kohlenstoffverbindungen entfernt und zu der Chemie anderer Elemente, namentlich zu der Chemie des Stickstoffs, übergeht.

Würzburg, im Juni 1894.