

476. Eugen Bamberger: Ueber Stereomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper.

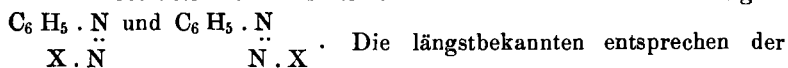
(Bemerkungen zu der gleichbetitelten Abhandlung von A. Hantzsch.)

[XI. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die Ergebnisse dieser umfangreichen Studie von A. Hantzsch¹⁾ finden sich als »Sätze« an der Spitze seiner Abhandlung. Der Inhalt derselben ist etwa folgender:

»Es bestehen 2 structuridentische Formen der Diazoverbindungen:



Die längstbekanntesten entsprechen der Syn-, die als structuridentisch nachgewiesenen, im Wesentlichen mit den »Isodiazoverbindungen« identisch, entsprechen der Anticonfiguration. Nach Hantzsch giebt es unzweifelhaft²⁾ »Isodiazoderivate« von der Structurformel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NX}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OX}$; dieselben haben als experimentelle Beweise für obige Entwicklungen gedient. Aber auch die freien Isodiazohydrate $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{N}_2 \text{OH})$ — von Bamberger bzw. Schraube und Schmidt entdeckt und für Nitrosamine, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, gehalten resp. angeblich erwiesen — stellen höchstwahrscheinlich nicht die structurisomeren Nitrosamine, sondern ebenfalls echte Diazohydrate, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ dar; sie sind die stereomeren Antidiazohydrate.«

Ich habe die Hantzsch'schen Abhandlungen wiederholt aufs Sorgfältigste geprüft und stelle meine Ergebnisse — seinem Beispiel folgend — ebenfalls an die Spitze meiner heutigen Kritik. Sie lauten:

Der Verf. hat nicht den mindesten Beweis für die Existenz von Isodiazokörpern der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{X}$ oder gar $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OX}$ erbracht. Auf dem Gebiet der Diazoverbindungen ist bisher keine einzige Thatsache bekannt, welche nöthigt, die Erklärungsprincipien der Structurchemie zu verlassen und diejenigen der Stereochemie zu Hilfe zu nehmen. Die sterischen Formeln der Diazo- und Isodiazoverbindungen haben den structurchemischen gegenüber erhebliche Nachtheile.

Die Hantzsch'sche Abhandlung beginnt mit einer geschickt geschriebenen und den Nichtorientirten ohne Zweifel in hohem Grade bestechenden Parallele zwischen Oximen, $\text{R}(\text{CH}) : \text{NOH}$, und Diazohydraten, $\text{R}(\text{N}) : \text{NOH}$, Körperklassen, welche nach Hantzsch

¹⁾ Diese Berichte 27, 1702—1729.

²⁾ Der gesperrte Druck, welcher in dieser Mittheilung bei Anführung Hantzsch'scher Bemerkungen benutzt wird, ist stets (mit einer Ausnahme) der Originalabhandlung des Verfassers entnommen.

»scheinbar«, nach meiner Ansicht aber in Wirklichkeit vollständig »heterogen« sind. Der Parallelismus in der Entwicklungsgeschichte derselben wäre in der That »überraschend«, wenn nämlich das, was der Verfasser bewiesen zu haben behauptet — die Structuridentität der Diazo- und Isodiazokörper — in Wahrheit auch bewiesen wäre. Ich werde sogleich zeigen, dass das nicht der Fall ist. Daher beschränkt sich der ganze »Parallelismus« zwischen Oximen und Diazokörpern (zur Zeit wenigstens) darauf, dass von beiden Körperklassen je zwei wechselseitig in einander überführbare Isomere bekannt sind, von welchen das eine tautomer zu reagiren vermag. Im Uebrigen läuft die Gegenüberstellung dieser zwei, ihrem wesentlichen Chemismus nach, wie mir scheint, geradezu unvergleichbaren Körperklassen auf einen Formelschematismus hinaus, welcher das Wesen der Sache nicht berührt.

Damit komme ich auf den wichtigsten Gegenstand meiner Kritik, den Abschnitt II der Hantzsch'schen Abhandlung, betitelt:

»Beweise für die Structuridentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen.«

Dieselben, sagt der Verfasser, waren im »Princip auf analoge Weise zu führen, wie die Structuridentität von gewöhnlichen und Isooximen bewiesen wurde.« Es war zu zeigen »erstens, dass zwei verschiedene Diazokörper von der Strukturformel $C_6H_5 \cdot N : NX$ bzw. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OX$ bestehen, welche in Folge der Natur des X resp. OX keine Verschiebung desselben im Sinne einer tautomeren Strukturformel gestatten; zweitens, dass die eine das Verhalten der Diazo-, die andere das Verhalten der Isodiazokörper aufweist.«

»Die Structuridentität der Oxime wurde bekanntlich durch den Nachweis dargethan, dass jedes einen bestimmten, von dem andern verschiedenen Sauerstoffäther und ein ebensolches Acetat liefert (z. B. $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot O C_7H_7$ und $C_6H_5 \cdot CH : NO \cdot COCH_3$).«

Daher versucht Hantzsch zunächst, auch die Existenz zweier »verschiedener, echter Diazoäther«, z. B. zweier Methyläther, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OCH_3$, nachzuweisen. Die Beweiskraft einer derartigen Thatsache würde ich ohne Weiteres anerkennen.

Allein, fährt er fort, »diese Untersuchungen haben bisher wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht das erwartete Resultat gegeben.« Auch ich bin mit Versuchen über die Esterificirung von Diazo- und Isodiazokörpern (schon seit längerer Zeit) beschäftigt und theile die Ergebnisse derselben demnächst mit. Man wird aus denselben ersehen, dass sich bisher nicht die geringsten Andeutungen für das Vorhandensein zweier Diazoäther von der Formel $Alph^1) \cdot N : N \cdot OCH_3$

¹⁾ Ich erlaube mir, für aromatische Kohlenwasserstoffradicale (Phenyl, Toly etc.) die allgemeine Bezeichnung »Alphyl« vorzuschlagen.

finden liessen. Vielmehr wurde sowohl aus Diazobenzolsilber wie aus Isodiazobenzolsilber mittels Jodmethyl nur ein und derselbe Ester erhalten, welcher sich durch sein Verhalten unzweifelhaft als normaler Diazokörper ($C_6H_5 \cdot N:N \cdot OCH_3$) charakterisirt.

Analoge Resultate ergaben sich beim Studium der Einwirkung von Jodmethyl auf *p*-Nitrodiazobenzolsilber und auf Iso-*p*-nitrodiazobenzolsilber; auch hier resultirte in beiden Fällen derselbe normale Ester, $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ N:N \cdot OCH_3 \end{matrix}$, (welchen Hantzsch in Folge eines unbegreiflichen experimentellen Fehlers für einen Isodiazoäther erklärt¹).

Wie man sieht, ist hier von einem »Parallelismus« zwischen Oximen und Diazokörpern nicht die Rede. Während jedes der isomeren Oxime seinen eigenen Ester liefert, entspricht den Diazo- und Isodiazosalzen nur ein einziges, und zwar normales Methylderivat. Es ist selbstredend wohl möglich, dass in Zukunft einmal zwei verschiedene Diazosauerstoffäther entdeckt werden; nach meinen bisherigen Versuchen scheint mir aber die Aussicht dazu eine recht geringe.

Aber als »willkommener Ersatz« für die vergeblich gesuchten »zwei verschiedenen echten Diazoäther« — fährt Hantzsch fort — wurde »die Existenz isomerer Diazoamidverbindungen, z. B. zweier Diazoamidobenzole dargethan.« Neben dem lange bekannten »Anti« — entdeckt Hantzsch das »stereomere Syndiazoamidobenzol.« Ueber den diesbezüglichen Abschnitt, dessen experimenteller Inhalt in einer besonderen Abhandlung²) von Hantzsch ausführlich dargelegt wird, kann hier hinweggegangen werden, da ich in der folgenden Mittheilung den Nachweis führe, dass die Entdeckung der »stereomeren« Diazoamidverbindungen in Wirklichkeit nicht gemacht wurde.

Allein dem Verfasser steht noch ein weiteres Beweismaterial für die Existenz structuridentischer und daher raumisomerer Diazoverbindungen zur Verfügung: das von ihm aufgefundene Isomere des E. Fischer'schen »diazobenzolsulfonsauren Kaliums«. Er behauptet, »bewiesen zu haben, dass beide Salze structuridentisch sind im Sinne der Formel $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K$.« Das neue Salz

¹) Vergl. meine später erscheinende Mittheilung »Ueber Esterificirung von Diazo- und Isodiazosalzen«, worin der Beweis geführt ist, dass der v. Pechmann'sche Ester nicht, wie Hantzsch behauptet, ein Isodiazo-körper (alkalisch nicht kuppelnd), sondern ein normaler Diazokörper (alkalisch kuppelnd) ist. Hätte Hantzsch Recht, so würde der Stereochemie der Diazokörper damit eine ziemlich sichere Stütze gegeben sein. Ich nenne seinen Irrthum »unbegreiflich«, weil die Ausführung des entscheidenden Versuchs (Kupplung in alkalischer Lösung) so enorm einfach ist.

²) Diese Berichte 27, 1857—1866.

(ich werde es im Folgenden der Kürze halber » n « nennen) zeige das typische Verhalten der echten Diazokörper, es kuppel mit alkalischen Phenollösungen; das ältere dagegen (es heiße » a «) — weitaus stabiler — zeige den Charakter der Isodiazokörper, und zwar als wichtigsten Unterschied von n die Unfähigkeit zur Kupplung.

Um solche Behauptungen aufstellen zu können, war zu beweisen:

1. a und n sind gleich zusammengesetzt;
2. a und n sind structuridentisch und daher raumisomer;
3. n und a verhalten sich zu einander, wie Diazo- und Isodiazoverbindungen.

Damit wäre dann wahrscheinlich gemacht, dass auch die letzteren als Raumisomere der bekannten Diazokörper zu betrachten sind.

Das Beweismaterial befindet sich in einer besonderen Abhandlung »Ueber stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfonsäure«.

Prüfen wir dieselbe auf obige 3 Punkte:

1. a und n sind gleich zusammengesetzt.

Nachdem die Unbeständigkeit des neuentdeckten Salzes n , seine schnelle Selbstzersetzung¹⁾ geschildert ist, heisst es weiter:

»Das Salz hält sich überhaupt nur so lange unzersetzt, als es sein Molekül Krystallwasser noch nicht völlig verloren hat Diese Eigenschaften machen das Salz zur Analyse wenig geeignet, unter folgenden Bedingungen kann man jedoch die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K + H_2O$, also die Isomerie dieses neuen Salzes mit dem Strecker'schen analytisch bestätigen (!):

Das . . . frisch bereitete Salz verliert nach wenigen Minuten das mechanisch anhaftende Wasser, was man besonders daran erkennen kann, dass es einen helleren Glanz annimmt. Diese Partien werden abgehoben und unzerkleinert sehr rasch — wegen der nunmehr rapid beginnenden Verwitterung — gewogen. Zur Krystallwasserbestimmung wird die nicht zerriebene Substanz über P_2O_5 stehen gelassen und so lange beobachtet, bis das Salz eben eine schwache, aber deutlich erkennbare Verfärbung von Gelb in Bräunlich (!) zeigt. Dieser Umschlag tritt innerhalb weniger Minuten ein. Eine genau so behandelte Probe zeigte den für die Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K + H_2O$ berechneten Wasser- und Kaliumgehalt: H_2O 7.44, K 16.11. Gef. H_2O 7.42—7.95, K 16.3—16.22.«

Der zweifelhafte Werth dieser Analyse ist für jeden Experimentator so ersichtlich, dass ich mich mit keinem Wort der Kritik dabei auf-

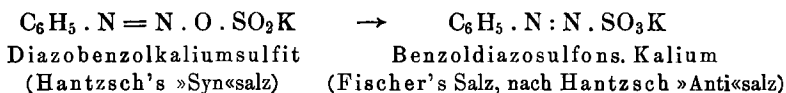
¹⁾ Das neue Salz, welches ich inzwischen nach Hantzsch's Angaben zu meiner Belehrung darstellte, zeigt die Veränderlichkeit, durchaus nicht in dem Maasse, wie man nach den Worten des Entdeckers vermuthen sollte.

zubalten brauche. Hätte Hantzsch sich bis zum Moment des Abwägens der Substanz oder bei der Beobachtung, wie sich das Salz von Gelb in Bräunlich verfärbt etwas länger aufgehalten, so würde er vielleicht andere Zahlen gefunden haben.

Aber ich glaube gern — obzwar der Beweis nicht streng geführt ist — dass Salz *a* und *n* isomer sind; immerhin wäre nun zu zeigen:

2. *a* und *n* sind structuridentisch.

Ich habe mich ehrlich und wiederholt — aber stets vergebens — bemüht, in den Abhandlungen von Hantzsch auch nur die leiseste Andeutung eines Beweises für diese Behauptung aufzufinden. Die wenigen Thatsachen, welche zur Charakteristik beider Salze angeführt werden, sind mit den für jeden Unbefangenen, wie mir scheint, nahe liegenden Strukturformeln



durchaus vereinbar. Dem Verfasser scheint der Gedanke an dieselben so wenig gekommen zu sein, dass er sie überhaupt nicht erörtert, geschweige durch Versuche widerlegt. Zu untersuchen, ob sie zweckmässig sind, ist übrigens nicht meine, sondern Hantzsch's Aufgabe. Ich hatte nur darauf hinzuweisen¹⁾ dass sie ernstlich zu erwägen sind.

Von einem Beweis für die Structuridentität der Salze *a* und *n* ist also bisher keine Rede. Wie ist es aber mit der letzten Behauptung von Hantzsch:

3. dass »*n* das typische Verhalten der echten Diazokörper, *a* das der Isodiazokörper zeigt«?

denn nur, wenn auch der Beweis hierfür erbracht ist, hätten die vermeintlichen (in Wahrheit nicht vorhandenen) Structuridentitätsbeweise zugleich Gültigkeit für die Diazo- und Isodiazoverbindungen.

Dass *n* ein echtes Diazosalz ist, daran zweifle ich durchaus nicht; das würde ja auch vollkommen zur Formel eines Sulfits (s. oben) stimmen. Warum aber zeigt das andere Salz das Verhalten der Isodiazokörper?

¹⁾ Hantzsch bekämpft nur 2 andere Strukturformeln, welche ihm aber ohnedies wohl Niemand ernsthaft entgegengestellt haben würde. Bevor er nicht die im obigen Text vorgeschlagenen Formeln widerlegt hat, ist seine Behauptung »es existiren 2 stereomere benzoldiazosulfosaure Salze« ohne alle Berechtigung. Die Kühnheit seiner Behauptung ist um so erstaunlicher, als er selbst die Beweisführung Anderer so scharf kritisirt. Eine genaue Untersuchung des »Syn«salzes, welche seiner Abhandlung nothwendiger Weise hätte zu Grunde liegen müssen, ist von Hantzsch bisher leider nicht ausgeführt worden.

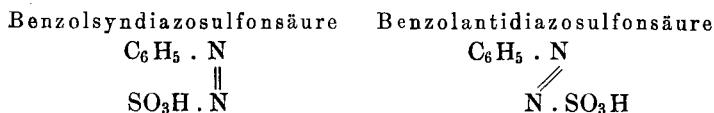
körper«? Weil es, sagt der Verfasser, sich » nicht mit Phenolen in alkalischer Lösung verbindet«. Das ist der einzige Beweis für die Zugehörigkeit des E. Fischer'schen Salzes zur Isodiazoreihe! Hantzsch muss doch sicherlich wissen (wie Jeder, der die Arbeiten über Isodiazokörper auch nur flüchtig durchlesen hat), dass ihr bisher allein als charakteristisch erkanntes Verhalten darin besteht, dass sie an sich nicht mit alkalischen Phenollösungen kuppeln, diese Eigenschaft aber sofort erlangen, wenn sie angesäuert und dadurch isomerisirt werden.

Diese »Isodiazoreaction« zeigt nun, wie ich mich überzeugte, das bekannte Salz *n* ($C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$) nicht¹⁾. Sollte Hantzsch das übersehen haben? Er thut dieser Sache mit keinem Worte Erwähnung!

Mit annähernd gleichem Recht wie die Stereoisomerie der eben besprochenen Salze könnte man auch die Raumisomerie von Diazo-amido- und Amidoazobenzol herleiten, wenn von diesen beiden Verbindungen eine entsprechend geringe Kenntniss ihres Verhaltens vorläge. Auch Diazoamidobenzol zeigt gewisse Diazoreactionen (Entwicklung von Stickstoff und Phenolbildung beim Erwärmen mit Säuren, Kupplung mit essigsurem α -Naphtylamin), welche dem isomeren Amidoazokörper fehlen. Letzterer könnte nach Hantzsch'scher Deduction ein »Isodiazokörper« sein.

In dieser Arbeit »Ueber stereomere Salze der Benzoldiazosulfonsäure« fehlt also nicht weniger als Alles; es fehlt der Beweis (dass die Salze isomer sind) dass sie structuridentisch sind und dass sie im gleichen Verhältniss stehen wie normale und Isodiazoverbindungen.

Trotzdem hält sich Hantzsch berechtigt, zu behaupten, er habe »dargethan, dass die Benzoldiazosulfonsäure in Form ihrer Salze in 2 stereomeren Configurationen auftritt, als



und »wie grundlegend die Bedeutung dieser Thatsache für die Stereochemie der Diazokörper sei«. Ja, er fügt sogar hinzu (wieder mit

¹⁾ Jedenfalls nicht unter den Bedingungen, unter welchen Isodiazosalze umgelagert werden; bei diesen genügt der Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure, um sofort das Isomerisationsproduct — den normalen Diazokörper — durch Farbreaction nachweisen zu können. Ich habe mich nicht mit der Frage beschäftigt, ob Salz *a* überhaupt durch Säuren in Salz *n* umgelagert werden kann. Das ist selbstredend Aufgabe von Hantzsch. Seine Behauptung, dass das benzoldiazosulfosaure Kalium E. Fischer's die »Reaction der Isodiazokörper zeigt«, kann ich mir nur dadurch erklären, dass er nie einen solchen in Händen gehabt hat.

gesperrtem Druck) »Hiermit (!) fällt die Nitrosaminformel der Isodiazokörper«.

Damit ist der zweite Abschnitt, betitelt: »Beweise für die Structuridentität der Diazo- und Isodiazoverbindungen« vollständig von mir durchgesprochen. Denselben schliesst Hantzsch mit den gesperrt gedruckten Worten:

»Ich halte für bewiesen: Die Salze der Benzoldiazosulfonsäure sind structuridentisch im Sinne der Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$; die isomeren Diazoamidverbindungen sind so gut wie sicher structuridentisch im Sinne der Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NHC_6H_5$. Danach (!) bestehen also structuridentische Diazo- und Isodiazoverbindungen von der Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$ «.

Dieser Satz ist von Anfang bis zu Ende unhaltbar. Hantzsch hat weder etwas sicher, noch etwas »so gut wie sicher« bewiesen. Am wenigsten aber das Bestehen structuridentischer Diazo- und Isodiazoverbindungen $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$. Denn, wenn sich selbst die beiden »benzoldiazosulfonsauren« Salze in Zukunft einmal als structuridentisch erweisen sollten (eine Möglichkeit, die ich nicht bestreite), so wäre damit der Beweis für die Structuridentität der Diazo- und Isodiazokörper (von Pechmann, resp. Schraube resp. mir entdeckten) noch durchaus nicht erbracht.

Da von »Structuridentitätsbeweisen« [Abschnitt II der Hantzsch'schen Arbeit] nicht die Rede ist, so kann ich füglich die folgenden Kapitel, betitelt:

III. *Stereomerie und Configurationsbestimmung von Diazo- und Isodiazoverbindungen.*

IV. *Allgemeine Stereochemie der Diazoverbindungen*

unberücksichtigt lassen, denn ich glaube, durch die Kritik der »Structuridentitätsbeweise« diesen beiden Kapiteln (zur Zeit wenigstens) ihre Existenzberechtigung entzogen zu haben. Ueber die darin behandelten Dinge wird man erst sprechen dürfen, wenn solche Beweise vorliegen. Gleichwohl ist Hantzsch schon jetzt von der Richtigkeit seiner Anschauungen so sehr durchdrungen, dass er den verschiedenen Diazo- und Isodiazoverbindungen ihre bestimmten Configurationsformeln zuweist, die Nomenclatur der von andern Forschern aufgefundenen Verbindungen in sterischem Sinne abändert, die anfänglich erwähnten »Ergebnisse seiner Untersuchungen« in lehrsatzartiger Form als Thesen proclamirt etc. Er behauptet mit aller Bestimmtheit, »nachgewiesen zu haben, dass eine der wichtigsten technischen Operationen auf stereochemischer Grundlage beruht. Syndiazoverbindungen kuppeln, Antidiazoverbindungen nicht«. Ja, er giebt bereits allgemeine Methoden zur Bestimmung der Configuration 1) durch Farbstoffbildung (Kupplungsfähigkeit), 2) »durch intra-

molecularen Zerfall«; wahrscheinlich »wird sich sogar eine sehr einfache Methode der Configurationsbestimmung durch Ermittlung der Explosibilität bezw. Zersetzlichkeit« ausbilden lassen« etc. An einer anderen Stelle spricht er bereits von »den früher als Isodiazobenzole bezeichneten und für Nitrosamine gehaltenen« Antiverbindungen, von »der inzwischen ermittelten Natur der Isodiazoverbindungen« etc.

Diese ganzen theoretischen Betrachtungen¹⁾, welche insgesamt einen Raum von mehr als zwanzig Druckseiten beanspruchen, stützen sich auf die eine einzige Thatsache, dass aus Diazobenzolnitrat und Kaliumsulfid ein Salz erhalten wird, welches im wasserfreien Zustand wahrscheinlich (oder auch sicher) dieselbe Zusammensetzung (nicht Strukturformel!) hat, wie das benzoldiazosulfonsaure Kalium von E. Fischer!

Ich habe nun noch einem bisher unerwähnt gebliebenen Kapitel der Hantzsch'schen Arbeit, betitelt:

»Kritik und Widerlegung der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazoverbindungen als Nitrosamine«

einige Worte zu widmen. Schraube und Schmidt haben in der Ueberführbarkeit der Isodiazokörper in Ester von der Formel Alph. NR. NO einen Beweis für die Nitrosaminformel der Isodiazoverbindungen (Alph. NH. NO) erblickt. Hantzsch weist diese Argumentation mit Recht zurück, denn jene Esterbildung sei auch mit der Diazoformel $\text{C}_6\text{H}_5. \text{N} : \text{N} . \text{OH}$ vereinbar und beweise nicht mehr als die den Isodiazoverbindungen eigenthümliche Tautomerie. Dieser — wie gesagt, durchaus berechtigte — Vorwurf trifft aber nicht mich, (wie Hantzsch an einer Stelle²⁾ anzudeuten scheint), denn ich habe mich gegen derartige Schlussfolgerungen, wie sie Schraube und Schmidt ziehen, mit deutlichen Worten verwahrt. So heisst es z. B. in meiner Arbeit »Weiteres über Diazo- und Isodiazoverbindungen«: (wörtlich, wie Hantzsch auch citirt) »aus Isodiazoverbindungen $\text{C}_6\text{H}_5. \text{NH. NO}$ sollten sich sowohl Nitrosamine $\text{C}_6\text{H}_5. \text{NCH}_3. \text{NO}$ als Diazoäther $\text{C}_6\text{H}_5. \text{N} : \text{N} . \text{OCH}_3$ erhalten lassen« und ferner in der Abhandlung über Diazobenzolsäure: »Die Ueberführung in Phenylmethylnitramin $\text{C}_6\text{H}_5. \text{NCH}_3. \text{NO}_2$ ist nicht ausreichend, um die Annahme einer Imidgruppe ($\text{C}_6\text{H}_5. \text{NH. NO}_2$) zu rechtfertigen; man weiss, wie häufig Atomverschiebungen bei derartigen Alkylierungen beobachtet sind«.

Also die Ueberführbarkeit in Nitrosamine secundärer Basen war es nicht, welche mich zur Benutzung der Nitrosaminformel der Isodiazokörper veranlasst hat.

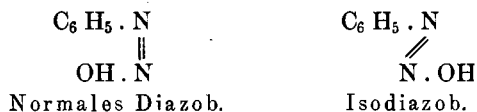
¹⁾ welche in der Abhandlung »Ueber stereomere Diazoamidverbindungen« fortgesetzt werden (D. Ber. 27, 1857).

²⁾ S. 1712.

Die Unterschiede zwischen diesen und normalen Diazoverbindungen in räumlichen Atomverhältnissen zu suchen, ist mir niemals in den Sinn gekommen, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil beide Körperklassen sich ausserordentlich verschieden verhalten¹⁾. Man wendet sich doch erst zu sterischer Erklärungsweise, wenn man veranlasst ist, zwei Substanzen die gleiche Structurformel zu ertheilen. Man denke an die Geschichte der Oxime. Mit welcher — fast möchte ich sagen — raffinierten Gründlichkeit hat seiner Zeit V. Meyer jede Möglichkeit einer Structuridentität durch zahlreiche, sorgfältige Versuche ausgeschlossen, bevor er die Benutzung von Configurationsformeln wagte.

Ganz anders hier: Diazo- und Isodiazoverbindungen unterscheiden sich auf so principielle Weise, dass — wie mir scheint — für den Unbefangenen der Gedanke an Structuridentität vollkommen fern liegt. Man sollte den Boden der Structurchemie vorerst nur unter dem Zwange experimentell festgestellter Thatsachen verlassen.

Normale Diazoverbindungen sind in verdünnt alkalischer Lösung selbst in der Kälte sehr unbeständig, die isomeren dagegen auch beim Kochen stabil; die ersteren erzeugen mit alkalischen Phenollösungen Azofarbstoffe, die letzteren nicht; die ersteren sind (als Hydrate) Basen und nur sehr schwache Säuren²⁾, die letzteren — gerade umgekehrt — zeigen basische Eigenschaften gar nicht, saure aber in ausgesprochenster Weise. Diese fundamental wichtigen Thatsachen, welche Hantzsch zu allererst³⁾ hätte stereochemisch erklären müssen, bisher aber überhaupt nicht discutirt hat, finden in den Raumformeln:



meiner Ansicht nach gar keinen Ausdruck. Wohl aber in den Strukturformeln:



Die leichte Ueberführbarkeit der einen Verbindung in die andere dürfte durch die Gegenwart des beweglichen Wasserstoffatoms bedingt sein. Aehnlicher Art sind ja auch die Beziehungen zwischen Carvacrol

¹⁾ Auch die nach Hantzsch »stereomeren benzoldiazosulfonsauren« Salze verhalten sich principiell verschieden von einander.

²⁾ Daher die Unbeständigkeit der verdünnt alkalischen Lösung.

³⁾ Jedenfalls, bevor er »die allgemeine Stereochemie der Diazoverbindungen« entwickelt, »Methoden zur Configurationsbestimmung« auseinandersetzt etc. . . .

und Carvol und noch mehr zwischen den ebenfalls wechselseitig in einander überführbaren 1,3-Diketonen und Oxymethylenverbindungen Claisen's.

Die mit zwei negativen Radicalen verbundene Imidogruppe verleiht — wie allgemein bekannt ist — dem Molekül stark saure Eigenschaften¹⁾; daher die Acidität der Isodiazokörper, daher ihre Beständigkeit in alkalischer Lösung auch bei höherer Temperatur. Dass dieselben nicht »kuppeln«, liegt meiner Ansicht nach daran, dass die Vorbedingung dieser Eigenschaft eben die Hydroxylgruppe ist²⁾; aus diesem Grunde findet die Farbstoffbildung bei normalen Diazohydraten Alph. N:N. (OH) , nicht aber bei Nitrosaminen Alph. NH. NO oder Alph. NR. NO statt.

¹⁾ Man denke an die acylierten Cyanamide, an die Diazosäuren, an die aliphatischen Nitramine Franchimont's (in welchen Imid sogar nur mit einem sauren Radical verbunden ist), an die Stickstoffwasserstoffsäure, an das alkalilösliche Benzimidazol, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}$ etc. etc. Ich erinnere auch daran, dass Di-*p*-dinitrodiazoamidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{N:N.NH.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ sogar mit verdünntem Alkali Salze bildet. Selbst Diazoamidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{NH.C}_6\text{H}_5$, hat schwach saure Eigenschaften.

²⁾ Die Producte der Einwirkung von Diazobenzol auf aliphatische Ketoverbindungen sind neueren Untersuchungen zufolge Hydrazone, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.N:C<}$. Aus diesem Grunde glaubte ich, dass das Diazobenzol als Nitrosamin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NO}$ kuppelt. Die Untersuchung der Isodiazokörper, welche — wie ich feststellte — mit Aceton, Acetessigäther etc. keine Farbstoffe bilden (diese Berichte 27, 681), hat mich zu der Ansicht gebracht, dass das kuppelnde Agens immer das normale Diazohydrat, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{(OH)}$ ist, und dass der

zunächst entstehende Azokörper $\left(\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N:NC}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)$ sich erst in zweiter Linie

in das Hydrazon $\left(\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)$ umlagert. Aehnlich deute ich auch

die Wirkungsweise der salpetrigen Säure; auch hier ist, wie mir scheint, das reagirende Agens der Verbindung NO(OH) die Hydroxylgruppe und die

primären Producte daher in allen Fällen Nitrosokörper $\left(\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)$, welche

sich — wenn Gelegenheit dazu gegeben ist — nachher in Isonitrosokörper $\left(\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)$ umlagern. Daher entstehen aus aromatischen Basen und salpetriger Säure primär, wie ich kürzlich zeigte (diese Berichte 27, 1948), Iso-

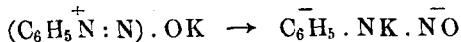
diazoverbindungen, Alph. NH.NO , welche sich dann in die normalen Diazokörper umlagern. — So erklärt es sich vielleicht auch, dass nur freie salpetrige Säure nitrosirend wirkt.

Gegen die Formeln $C_6H_5 \cdot N:N \cdot OH$ resp. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$ der Diazo- und Isodiazoverbindungen hat nun Hantzsch zwei Bedenken. »Es müsste — sagt er — bei der Umwandlung von Diazobenzolkalium in Isodiazobenzolkalium ($C_6H_5 \cdot N:N \cdot OK \rightarrow C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$) das K, welches doch die grösste Affinität zu O und nur eine minimale zum N hat, trotzdem den Sauerstoff verlassen und sich an den Stickstoff begeben!«

Diesen Einwand kann ich nicht berechtigt finden; denn, was die »minimale Affinität des K zum N« betrifft, so erinnere ich ihn an die Stickstoffwasserstoffsäure $NH \begin{matrix} N \\ \cdot \\ N \end{matrix}$ oder an das Benzimidazol,

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown N \end{matrix} \rangle CH_2$, welches — obwohl zugleich stark basisch — sich dennoch in verdünntem Alkali und, wenn in den Benzolkern eine Nitrogruppe eingeführt ist, sogar in Soda und in Ammoniak auflöst¹⁾. Die Imidogruppe kann eben dem Molekül viel stärker ausgesprochene Säureeigenschaften verleihen, als man früher angenommen hat.

Bei diesem Einwand hat Hantzsch ferner, wie mir scheint, einen Punkt von entscheidender Bedeutung übersehen: Das Radical ($C_6H_5 \cdot N_2$) zeigt in den Diazoverbindungen schwach negative und gleichzeitig deutlich positive Eigenschaften. Aus diesem Grunde kann die Energie, mit welcher das Metallatom in dem Salz ($C_6H_5^+ \cdot N_2$) . O . K am Sauerstoffatom haftet, nur eine geringe und sein Bestreben, sich abzulösen, muss ein grosses sein (ähnlich wie sich auch — um einen extremen Fall anzuführen — im Kaliumoxyd K . O . K ein Kaliumatom leicht ablöst). Wenn also Hantzsch von der »grössten Affinität des Kaliums zum Sauerstoff« spricht, so vergisst er, dass hier das Sauerstoffatom bereits mit einem positiven Radical verbunden und die »grosse Affinität zum Kalium« dadurch erheblich abgeschwächt ist. Der Isomerisationsprocess:



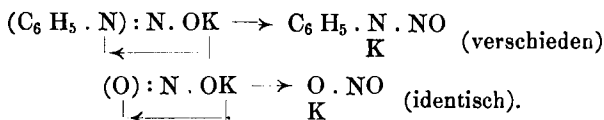
erscheint mir deshalb nicht nur nicht merkwürdig, sondern im Gegentheil in bester Uebereinstimmung mit allen Erfahrungen.

Das zweite Bedenken von Hantzsch richtet sich gegen die »Existenz von structurisomeren Salzen überhaupt.« »Da es sich — sagt der Verfasser — um eine Isomerie innerhalb des »anorganischen« Theils der Molekel, d. i. der Gruppe NNOK handelt, so dürften den isomeren Diazobenzolkaliumsalzen ($C_6H_5 \cdot N_2O$) K vergleichbare isomere salpetrigsaure Salze (ONO)K existiren, nämlich

¹⁾ Bamberger und Berlé, Ann. d. Chem. 273, 281.

echte Nitrite, $O:N.OK$, und Isonitrite, $O \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N.K$,
 vergleichbar dem
 echten Diazobenzolkalium und Isodiazobenzolkalium,
 $C_6H_5.N:N.OK$ $\begin{array}{c} NO \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} N.K$.

Dieser Betrachtungsweise vermag ich nicht zu folgen. Durch Ersatz der zweiwerthigen Gruppe $(C_6H_5.N)^{II}$ im Diazobenzolkalium $(C_6H_5N):N.OK$ durch $(O)^{II}$ gelangt man zum Nitrit $(O):N.OK$; das ist zweifellos. Aber eine analoge Betrachtungsweise ist ja für das Isodiazobenzolkalium, $C_6H_5.N < \begin{array}{c} K \\ NO \end{array}$, gar nicht möglich, da ihm eben die zweiwerthige Phenylimidogruppe fehlt! Will man überhaupt die beiden Diazobenzolsalze in Beziehung zu Nitriten setzen, so ergibt sich aus meinen Formeln — wie das ja auch thatsächlich der Fall ist —, dass beiden Diazokörpern nur ein einziges Nitrit entspricht:



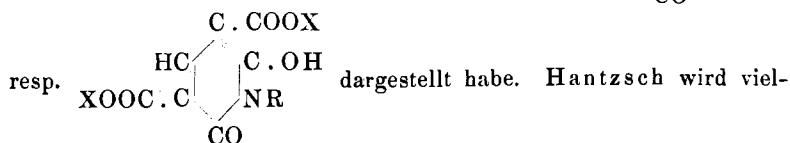
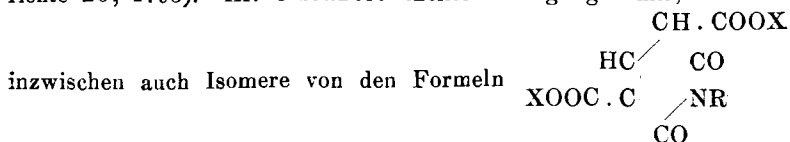
Der eben besprochene Einwand von Hantzsch scheint mir daher ohne jede Bedeutung¹⁾.

»Es hat sich überall gezeigt« — fährt der Verfasser fort — »dass 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.«

Aber ich erinnere den Verfasser an die Isomeriebeziehungen von Carvacrol und Carvol $\begin{pmatrix} \overset{\cdot}{C}.OH \\ \overset{\cdot}{C}.CH_3 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \overset{\cdot}{CO} \\ \overset{\cdot}{CH} CH_3 \end{pmatrix}$ oder diejenigen von Oxymethylenverbindungen und 1,3 Diketonen $\begin{pmatrix} \overset{\cdot}{COH} & \overset{\cdot}{CO} \\ \overset{\cdot}{CH} & \longrightarrow \overset{\cdot}{CH_2} \\ \overset{\cdot}{CO} & \overset{\cdot}{CO} \end{pmatrix}$, welchen die Relation von Diazo- und Isodiazoverbindungen $\begin{pmatrix} \overset{\cdot}{N}.OH \\ \overset{\cdot}{N} \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \overset{\cdot}{NO} \\ \overset{\cdot}{NH} \end{pmatrix}$ entsprechen würde. Aehnlich sind die (mir von

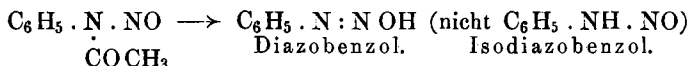
¹⁾ Da Hantzsch die Existenz structurisomerer Salze »nach dem deductiven Schema der Structurtheorie« für »nicht unmöglich« hält, so bin ich auf diesen Punkt nicht eingegangen, werde dies aber nachträglich noch thun, nachdem ich mich durch persönliche Unterredung überzeugt habe, dass der Verfasser diesem Argument grosse Bedeutung beilegt.

meinem Freund Claisen freundlichst in Erinnerung gebrachten) Isomeriebeziehungen der Guthzeit'schen Cumalinderivate (diese Berichte 26, 2795). Hr. Guthzeit theilte mir gütigst mit, dass er



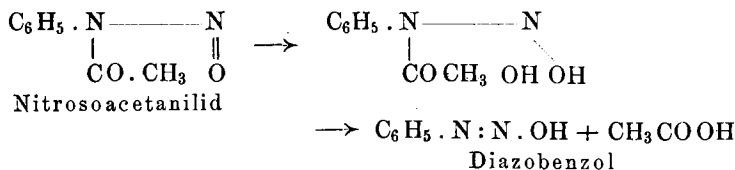
leicht einwenden, dass alle diese Paare von Isomeren im Gegensatz zu den Diazo- und Isodiazohydraten nicht salzbildend sind; ich werde aber demnächst zu zeigen versuchen, dass die Isomerie dennoch in beiden Fällen von ähnlicher Art sein kann.

Schliesslich äussert der Verfasser noch ein letztes Bedenken gegen die Nitrosaminformel der Isodiazokörper, das einzige, welches mir ernstere Beachtung zu verdienen scheint — ein Bedenken, welches ich mir übrigens von Anfang an selbst entgegengehalten und auch bereits angedeutet¹⁾ habe. Ich erregte dasselbe durch eigene Versuche, aus denen hervorging, dass acylirte Nitrosamine bei der Verseifung mit Alkalien nicht die (alkalibeständigen) Isodiazosalze, sondern normale Diazosalze liefern:



Nitrosoacetanilid.

Allein auch diese Thatsache scheint mir mit der Nitrosaminformel des Isodiazobenzols vereinbar; man braucht nur die Annahme einer intermediären Hydratation zu machen:



oder auch so zu formuliren:



Ich komme also zu dem Resultat: es giebt bisher keine einzige Erscheinung, welche mit den von mir (resp. Schraube und v. Pechmann) benutzten Nitrosaminformeln der Isodiazokörper im Wider-

¹⁾ Diese Berichte 27, 915.

spruch steht. Die Stereoformeln von Hantzsch sind nicht nur nicht bewiesen, sondern drücken auch — im Gegensatz zu meinen Formeln — Thatsachen von fundamentaler Bedeutung nicht aus.

Ich werde mich übrigens bemühen, für die Nitrosaminformel weiteres Beweismaterial zu sammeln. Mit dieser Aufgabe bin ich bereits seit meinem »vorläufigen Bericht« beschäftigt, wollte aber die Constitutionsfrage erst in der dort angekündigten (bisher nicht erschienenen) »Abhandlung« ausführlich erörtern. Durch das plötzliche, mich gänzlich überraschende Eingreifen von Hantzsch war ich genöthigt, diese Dinge früher zur Sprache zu bringen, als ursprünglich beabsichtigt war.

Ich bestreite selbstredend nicht die Möglichkeit, dass die Zukunft meinem Gegner einmal Recht geben wird; er darf dann das Verdienst für sich in Anspruch nehmen, zu einer Zeit, in welcher experimentelle Begründung noch nicht möglich war, richtige Anschauungen entwickelt und das Princip der (bisher von ihm so erfolgreich bearbeiteten) räumlichen Stellungsisomerie durch Heranziehung eines neuen Beispiels gefördert zu haben. Diese Wendung (welche freilich nach obigen Ausführungen nicht gerade wahrscheinlich ist) würde indess meine heutige Kritik in keiner Weise entkräften: ich hatte nur nachzuweisen, dass die zur Zeit bekannten Thatsachen keine Veranlassung geben, die Structuridentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen als bewiesen hinzustellen — ja nicht einmal berechtigen, die Raumformeln für zweckmässiger zu erklären, wie die von den Entdeckern benutzten Structursymbole.

Ich hielt mich für verpflichtet, die Schwächen der Hantzsch'schen Arbeit mit Entschiedenheit aufzudecken, weil ich der Ueberzeugung bin, dass dieselbe unserer Wissenschaft nicht zum Vortheil gereicht. Der Verfasser giebt seinen Ansichten nicht das Gewand von Vermuthungen, sondern die Form dogmatischer Behauptungen, deren Ton durch die wenigen¹⁾ und unzulänglichen, grossentheils sogar fehlerhaften Versuche, welche er ausgeführt hat, nicht gerechtfertigt wird. Wenn aber unbewiesene Dinge mit zu grosser Sicherheit²⁾ proclamirt werden, so werden Uneingeweihte irreführt und der wabre Sachverhalt wird entstellt.

Zürich, chemisch-analytisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

¹⁾ Die theoretischen Erörterungen der Diazoarbeiten nehmen etwa 30 Seiten, die aufrecht zu erhaltenden Versuche 2 $\frac{1}{2}$ Seiten ein.

²⁾ Ich kann die bezüglichen Stellen nicht im Einzelnen citiren, ich müsste sonst fast die ganzen Abhandlungen von Hantzsch abdrucken lassen. Ich bitte daher den Leser, dieselben nach meiner Kritik mit Rücksicht auf den darin angeschlagenen, jeden Zweifel von vornherein unterdrückenden Ton durchzulesen.
