

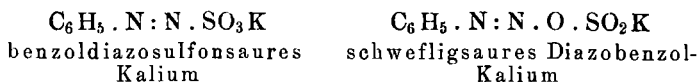
477. Eug. Bamberger: Ueber die »stereoisomeren« Diazoamidverbindungen von A. Hantzsch¹⁾.

[XII. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die ausgedehnten stereochemischen Theorien der Diazoverbindungen, welche Hantzsch kürzlich in einer Reihe schnell aufeinander folgender Abhandlungen entwickelt hat, ruhen auf zwei von ihm selbst herbeigeschafften Fundamenten: auf der Existenz stereomerer benzoldiazosulfonsaurer Salze, ($C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3K$), und auf der Existenz stereomerer Diazoamidverbindungen, ($C_6H_5 \cdot N : N \cdot NHC_6H_5$).

Was die ersteren betrifft, so habe ich bereits hervorgehoben²⁾, dass für das E. Fischer'sche benzoldiazosulfonsaure Kalium und das von Hantzsch entdeckte Isomere der Nachweis der Structuridentität und damit der Raumisomerie bisher in keiner Weise geführt ist; das Verhalten beider Salze deckt sich vielmehr mit den Structurformeln



wie mir scheint, in befriedigender Weise.

Für isomere Diazoamidverbindungen dagegen von der Formel $C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$ wüsste ich keine, allen Thatsachen gerecht werdende structurchemische Formulierungsweise; ich pflichte Hantzsch daher vollkommen bei, dass hier nur die Raumchemie Aufschluss geben kann. Mit dem Nachweis, dass es zwei verschiedene Körper von der Formel des Diazoamidobenzols giebt, wäre daher zugleich die Existenzfähigkeit stereomerer Diazoverbindungen dargethan.

Bei der grossen Tragweite dieser Entdeckung sah ich der Hantzsch'schen Abhandlung »über stereomere Diazoamidverbindungen« (welche in seiner ersten Mittheilung nur angekündigt war) mit grösster Spannung entgegen. Ich habe seine Versuche denn auch sofort wiederholt und zwar mit folgendem Ergebniss:

Das von Hantzsch³⁾ entdeckte »Syndiazoamidobenzol«, welches zu dem altbekannten »Anti« diazoamidobenzol im Verhältniss der Raumisomerie stehen soll:



ist nichts weiter als das von v. Pechmann⁴⁾ unlängst dargestellte

1) Vergl. diese Berichte 27, 1857.

2) Vergl. die vorangehende Abhandlung.

3) Auf Grund seiner Entdeckung führt der Verfasser bereits eine neue Bezeichnungsweise für Diazoamidverbindungen ein (»Benzoldiazoamide«).

4) v. Pechmann und Frobenius, diese Berichte 27, 703.

Bisdiazobenzolanilid, $(C_6H_5 \cdot N_2)_2NC_6H_5$. Die von Hantzsch mitgetheilten Analysenzahlen sind falsch.

Desgleichen ist das von Hantzsch vermeintlich neu entdeckte »*p*-Toluolsyndiazotoluid«, $C_7H_7 \cdot N$, welches raumisomer sein soll

$$C_7H_7 \cdot HN \cdot N$$

mit dem lange bekannten »Anti«diazamidotoluol, $C_7H_7 \cdot N$,



identisch mit v. Pechmann's Bis-*p*-diazotoluol-*p*-toluid, $(C_7H_7 \cdot N_2)_2 N \cdot C_7H_7$.

Ich konnte anfangs nicht glauben, dass in einer Frage von so weittragender Bedeutung (denn die stereomeren Diazoamidokörper bildeten die einzig¹⁾ sichere Stütze für das ganze Gebäude der Stereochemie der Diazokörper) — ich konnte nicht glauben, dass hier ein so folgenschwerer Irrthum vorgekommen sei und habe daher die Hantzsch'schen Versuche (unter Anwendung der verschiedenen, von ihm angegebenen Methoden) oftmals aufs Sorgfältigste wiederholt: immer mit gleichem Erfolg.

In der That sind auch die Bedingungen, unter welchen v. Pechmann arbeitete, den von Hantzsch gewählten äusserst ähnlich, theilweise mit denselben fast identisch. Als Darstellungsmethode verdient die v. Pechmann'sche den Vorzug, denn man erhält die Reactionsproducte reiner und in besserer Ausbeute (diese Berichte 27, 705, Methode No. 3).

Alle Angaben, welche Hantzsch bezüglich seines »Syn«diazamidobenzols macht, treffen für das v. Pechmann'sche Präparat zu. Die einzige Differenz im Explosionspunkt, welcher nach Hantzsch bei 75°, nach v. Pechmann bei 80—81° liegt, verschwand, als ich beide Präparate im gleichen Bad erhitze: sie verknallten übereinstimmend bei 78.5°. Bei sehr schnellem Erhitzen kann man den Zersetzungspunkt bis auf 80° hinaufsteigern.

Worauf die falsche Analyse von Hantzsch zurückzuführen ist, weiss ich nicht — vielleicht auf ungenügende Reinheit des Präparats²⁾, denn die Elementaranalyse bietet trotz der Explosivität des

¹⁾ Die einzige, sonst noch vorhandene Stütze (Existenz von Isodiazooäthern) habe ich ebenfalls auf einen experimentellen Fehler von Hantzsch zurückgeführt, vgl. die vorhergehende Kritik.

²⁾ Hantzsch giebt an, dass »es durch Umkrystallisiren nicht mit Vortheil gereinigt werden kann« und hat vermuthlich das ungereinigte Reactionsproduct direct analysirt. Man kann aber die Substanz nach v. Pechmann's Angabe sehr gut reinigen, wenn man sie aus eiskalter Acetonlösung mit Eiswasser vorsichtig ausspritzt. Man erhält sie dann in Form prächtiger, hell-schwefelgelber, glänzender Blättchen (unter dem Mikroskop Nadeln), bei welchen man die Constanz des Explosionspunktes sicher feststellen kann.

selben nicht die geringsten Schwierigkeiten, wenn man es innig mit gepulvertem Kupferoxyd mischt. Ich fand bei 2 vollkommen ruhig verlaufenden Analysen folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}N_5$.

Procente: N 23.2.

Gef. » » 23.2, 23.17.

Hantzsch fand 20.8, welche Zahl zufälliger Weise mit dem für Diazoamidobenzol berechneten (21.3) annähernd übereinstimmt. Die von Hantzsch gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerthe weichen von denjenigen v. Pechmann's nicht sehr erheblich ab.

Ich habe ferner in einem nach Hantzsch's Angaben dargestellten Präparat auch den beim Erhitzen mit Säuren sich entwickelnden Stickstoff (»Diazostickstoff«, schon durch v. Pechmann ermittelt) unter Anwendung des Lunge'schen Nitrometers bestimmt, welches sich für diesen Zweck vortrefflich eignet; das Gas wurde über Quecksilber aufgefangen und die Tension der zur Zersetzung benutzten 40proc. Schwefelsäure (V.-G. bei $15^0 = 1.306$) mit 9.4 mm (nach Regnault) in Rechnung gebracht.

Analyse: Diazostickstoff: Ber. für $(C_6H_5N_2)_2NC_6H_5$.

Procente: N 18.60.

Gef. » » 18.18, 18.17.

Ber. für $(C_6H_5.N_2)NH C_6H_5$.

Procente: N 14.21.

In Anbetracht der Wichtigkeit dieser Analysen gebe ich die experimentellen Details:

I. Versuch: Subst. = 0.0926 g.

b (corr.) = 722.5 mm vor und nach dem Versuch. Tension = 9.4 mill.

t = 19^0 vor und nach dem Versuch.

Vol. = 15.20 ccm, nach abermaligem Erhitzen 15.30 ccm, nach abermaligem Erhitzen 15.30 ccm.

Vol. reducirt auf 0^0 und 760 mm = 13.41 ccm = 0.01683 g N = **18.18** Proc.

II. Versuch: Subst. = 0.0748 g.

b (corr.) = 724 mm vor und nach dem Versuch. Tension = 9.4 mill.

t = 19^0 vor und nach dem Versuch.

Vol. = 12.33 ccm, nach abermaligem Erhitzen 12.31 ccm.

Vol. reducirt auf 0^0 und 760 mm = 10.83 ccm = 0.01359 g N = **18.17** Proc.

Hätte Hantzsch sich nicht mit einer einzigen Analyse seiner Substanz begnügt oder hätte er die besonders charakteristische Zahl

des Diazostickstoffs bestimmt, so wäre ihm der verhängnissvolle Irrthum voraussichtlich erspart geblieben¹⁾).

Die gleichen Resultate ergaben sich mir bei der Untersuchung des Hantzsch'schen »*p*-Syntoluoldiazotoluids«; dasselbe zeigte alle Eigenschaften des vergleichshalber dargestellten Bis-*p*-diazotoluol-*p*-toluids v. Pechmann's. Nach Hantzsch verpufft die Substanz bei 78°, nach v. Pechmann bei 88°; ich fand für beide (im gleichen Bade erhitzten) Präparate je nach dem Tempo des Erwärmens 86° oder 88°. An der Identität war so wenig zu zweifeln, dass Analysen in diesem Falle unterbleiben konnten.

Die von Hantzsch durch gesperrten Druck hervorgehobene »Farbstoffbildungsfähigkeit²⁾ der neuen Isomeren, das Characteristicum ihrer Zugehörigkeit zur »Synreihe« zeigen die v. Pechmann'schen Substanzen in deutlicher Weise (die Erklärung liegt auf der Hand); ebenso auch die von Hantzsch einem besonderen Kapitel als Ueberschrift vorangestellte »Umwandlung der Syndiazoamidverbindungen in Antidiazamidverbindungen«. Ich liess das v. Pechmann'sche Bisdiazobenzolanilid — ganz wie es Hantzsch für seinen »Syn«-körper vorschreibt — mit alkoholischem Ammoniak einige Zeit bei 0° in Berührung; nach etwa einstündigem Stehen war es mit orange-gelber Farbe in Lösung gegangen. Diese Lösung hinterliess bei freiwilliger Verdunstung Diazoamidobenzol, welches nach einmaliger Krystallisation aus Ligroïn chemisch rein war. Der Vorgang besteht

¹⁾ Die Moleculargewichtsbestimmung (nach Raoult in Benzol) empfiehlt sich nicht, da die Substanz sich dabei, wie der Benzolrückstand zeigt, zersetzt. Daher wurden zu niedrige Zahlen erhalten:

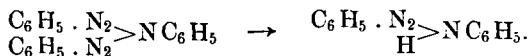
I. Concentration = 211.4. Für die Bisdiazamidverbindung berechnet sich 301, für Diazoamidobenzol 197.

II. » = 212.6.

III. » = 198.0. v. Pechmann fand 226 resp. 285. Hantzsch hat keine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt.

²⁾ Man soll — schreibt Hantzsch vor — die Lösung in Alkohol oder Aceton mit einer »möglichst wenig freies Natron enthaltenden alkalischen Lösung von β -Naphthol« übergiessen. Die »gewöhnlichen Antidiazamidverbindungen geben so keine Spur von Farbstoff; die Lösung schlägt durch Wasser nur das unveränderte gelbe Diazoamidoderivat nieder«. Der Grund für diese Vorschrift, liegt darin, dass Diazoamidokörper in Alkohol durch Zusatz von Alkali in die tiefer gefärbten (z. B. rothen) Salze übergeführt werden; letztere werden durch genügend Wasser gänzlich dissociirt, sodass sich die hellere gelbe Farbe dadurch wieder herstellt. Eine durch »Kuppung« erzeugte Röthung verschwindet selbstredend durch Wasserzusatz nicht.

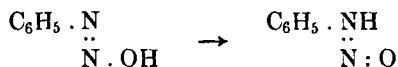
darin, dass von den beiden Phenylazogruppen eine (nur locker gebundene) abgelöst und durch Wasserstoff ersetzt wird¹⁾:



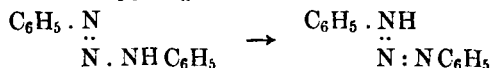
Diese Reaction ist es, welche von Hantzsch als »Umdrehung der Synform in die Antiform« erklärt wird.

Ueber die sonstigen theoretischen Betrachtungen der 9 Druckseiten umfassenden Abhandlung kann ich mit Stillschweigen hinweggehen. Nur einen Punkt möchte ich zum Schluss berühren, um an einem Beispiel gewisse stereochemische Erklärungen auf ihren wahren Werth zurückzuführen. Der Verfasser sagt:

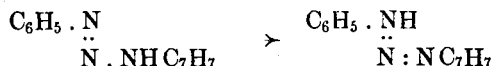
»Auch noch eine andere, ebenso bekannte als bisher structurchemisch nicht erklärte Erscheinung dürfte ihrer Erklärung näher gerückt sein: die Tautomerie der Diazoamidoverbindungen. . . . Die gewöhnlichen gehören der Antireihe an; sie sind somit vergleichbar den früher (!) als »Isodiazobenzole« bezeichneten²⁾ und für Nitrosamine gehaltenen Antidiazobenzolhydraten. Letztere reagiren nun scheinbar (!) bisweilen in der tautomeren Nebenform der Nitrosamine:



Genau so würde vom gewöhnlichen Antidiazamidobenzol eine nach dem Nitrosamintypus gebaute Nebenform denkbar sein:



Diese ist zwar mit der ersteren structurell identisch, nicht aber für das Benzolantidiazotoluidid. Die tautomere Nebenform ist ein Toluoldiazoanilid:



Ebenso wird die tautomere Nebenform des Toluoldiazoanilids zum Benzoldiazotoluidid. Auch hier scheint die Stereochemie

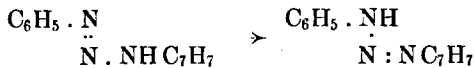
¹⁾ Die Gruppe ($\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$) wird voraussichtlich auch in Form von Diazoamidobenzol abgelöst. Es ist ja bekannt, dass Diazokörper bisweilen so reagiren wie ihre Componenten (Base + salpetrige Säure). Das könnte für einen Theil der abgespaltenen Phenylazogruppe zutreffen, welcher sich dann mit einem anderen zu Diazoamidobenzol vereinigt.

²⁾ Ich denke, so lange die Stereochemie der Diazokörper nicht besser begründet ist wie bisher, wird man den Isodiazoverbindungen die von einem der Entdecker eingeführte Bezeichnung lassen. Ich wählte den Namen »Isodiazoverbindungen«, weil »primäre Nitrosamine« nicht exact und »Nitrosamine primärer Basen« zu schleppend ist.

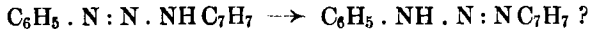
zur Klärung dieser anscheinend ziemlich verwickelten Verhältnisse berufen zu sein.«

Man lese diesen Abschnitt genau durch und stelle dann die Auffassung des Structurchemikers derjenigen des Stereochemikers gegenüber. Der Erstere sagt: Diazoamidokörper reagieren (wie Iso-Diazo-hydrate) tautomer und der letztere sagt — genau dasselbe! .

Oder ist etwa »die Erklärung durch die Stereochemie näher gerückt«, ist diese eher »zur Klärung der anscheinend verwickelten Verhältnisse berufen«, indem sie die geradlinige Anordnung der Atom-symbole vermeidet:



eher als die Structurchemie, in deren Gewand dieselbe Thatsache folgendermaassen erscheint:



Hrn. Dr. Meimberg, welcher mich auch bei dieser Untersuchung aufs Vortrefflichste unterstützt hat, und ebenso Hr. A. Voss, der mir bei den analytischen Bestimmungen bereitwilligst seine werthvolle Hülfe lieh, danke ich bestens.

Zürich, chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

478. Eug. Bamberger: Zur Constitution der Diazobenzolsäure.

(Bemerkungen zu der gleich betitelten Mittheilung von A. Hantzsch) ¹⁾.

[XIII. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 3. August.)

»Die Diazobenzolsäure — beginnt Hantzsch seine Abhandlung — steht hinsichtlich ihrer Bildung und der Frage nach ihrer Constitution in so engem Zusammenhang mit der Stereochemie der Diazoverbindungen etc.«

Schon gegen diese einleitenden Worte muss ich mich wenden, denn ich werde unten zeigen, dass die von mir bewiesene Formel der Diazobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ selbst für den (nicht wahrscheinlichen) Fall

bestehen bleibt, dass sich das Isodiazobenzol als »Antihydrat«, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$

herausstellen sollte. Eine Aenderung in der Auffassung der Natur der Isodiazoverbindungen würde durchaus nicht eine entsprechende Formeländerung der Diazosäure zur Folge haben.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1729.