

99. Eug. Bambergor: Zur Theorie der Diazoverbindungen.

(XVIII. Mittheilung über Diazokörper.)

(Eingegangen am 25. Februar.)

Bei der Verfolgung eines das obige Thema betreffenden Gedankens, welchen ich schon neulich kurz angedeutet habe¹⁾, hat sich mir eine von der bisherigen abweichende Auffassungsweise bezüglich der Isodiazoverbindungen aufgedrängt, welche ich mir im Folgenden den Fachgenossen zur Beurtheilung vorzulegen erlaube. Ich betrachte dies schwierige Constitutionsproblem auch jetzt nicht als gelöst und die von mir bisher allein benutzten Nitrosaminformeln der Isodiazohydrate keineswegs als beseitigt. Doch scheint mir die im Folgenden entwickelte Ansicht gewisse Vorzüge zu besitzen, welche der früheren fehlen, und aus diesem Grunde neben derselben oder wohl auch vor ihr discussionsberechtigt. Eine Entscheidung wird erst von der Ansammlung weiteren Thatsachenmaterials zu erwarten sein.

Ich halte eine Hypothese, auch wenn sie — wie die folgende — auf sehr unsicherem Boden steht, für mittheilenswerth, insofern sie der experimentellen Forschung Anregung zu neuen Versuchen giebt. Aus diesem Grunde ist auch die Hypothese von der Stereochemie der Diazoverbindungen sehr nützlich gewesen, trotzdem sie sich bisher in keiner Weise bestätigt hat.

Ich hob kürzlich¹⁾ hervor, dass in den Diazosalzen das mit dem negativen Ion verbundene Stickstoffatom fünfwerthig sein müsse, denn man kennt keine salzartige Verbindung, in welcher dieses Element als dreiwertiges mit einem negativen Complex (NO₃, Cl..) verbunden ist; die Fähigkeit zur Bildung metallähnlicher (Ammonium) Radicale scheint also erst mit der Pentavalenz in Wirksamkeit zu treten. Die übliche Formel C₆H₅.N = N.Cl stehe im Widerspruch mit der Erfahrung. Für die (nicht ionisirbaren) Diazoester, Diazoamido- und Azokörper, ebenso für die Isodiazoverbindungen und das Fischer'sche Diazosulfonat liege natürlich keine Veranlassung zur Annahme des fünfwerthigen Stickstoffatoms vor.

Ich empfahl folgende Symbole, in welchen X = NO₃, Cl, HSO₄ etc. ist:



Von diesen ist das erstere schon vor sehr langer Zeit von Blomstrand (Strecker, Erlenmeyer) aufgestellt worden — leider, ohne die verdiente Würdigung gefunden zu haben. Welches den Vorzug

¹⁾ Diese Berichte 28, 242 u. 27, 3417 und Privatmittheilung an V. Meyer u. Jacobson, Lehrbuch II. S. 300.

verdient, möge zunächst dahingestellt bleiben; ich werde im Folgenden allein das Blomstrand'sche¹⁾ benutzen.

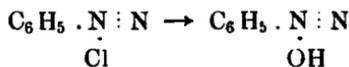
Meiner Ansicht nach tritt das Radical ($C_6H_5N_2$) in zwei isomeren Formen auf, welche ich als »Phenylazonium« resp. »Phenylazo« unterscheide:



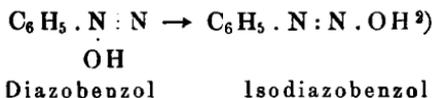
Im Phenylazonium ist das eine Stickstoffatom fünfwerthig; das Radical ist — wie sein Name andeutet — elektropositiv und als Ion abspaltbar; es findet sich in den Diazosalzen, in welchen die Pentavalenz des einen Stickstoffatoms durch die Negativität des damit verbundenen Radicals (NO_3 , Cl, HSO_4 . . .) bedingt ist — gerade so wie im Salmiak die nämliche Eigenschaft des Stickstoffatoms auf der Anwesenheit des negativen Chloratoms beruht:



Ersetzt man die Säureradiale in den Diazosalzen durch das weniger negative Hydroxyl



so wird damit der Pentavalenz des Stickstoffatoms die Stütze entzogen und das zunächst entstehende normale Diazobenzolhydrat zersetzt sich entweder in complicirter, hier nicht zu erörternder Weise oder isomerisirt sich zum Isodiazobenzolhydrat — indem in beiden Fällen aus gleichem Grunde die Trivalenz wieder hergestellt wird:

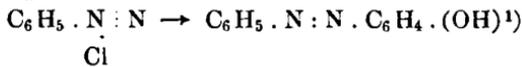


¹⁾ Herr Prof. Blomstrand war so freundlich, nachdem er meine Ansicht über die Pentavalenz des Stickstoffatoms in den Diazosalzen kennen gelernt hatte, mir eine Broschüre (Lund, 1893) zu übersenden, in welcher dieselbe Annahme des substituirten Ammoniumradicals in den Diazosalzen gemacht und eingehend begründet wird. Leider war mir dieser Aufsatz ebenso unbekannt geblieben wie das Buch »Chemie der Jetztzeit«, worin derselbe Verfasser obige Hypothese schon vor sehr langer Zeit ausgesprochen hat. Ich freue mich, unabhängig von dem verehrten Fachgenossen zur gleichen Ansicht gelangt zu sein. Die Forderung der Pentavalenz des einen Stickstoffatoms in den Diazosalzen muss nach meinem Dafürhalten auf alle Fälle gestellt werden — unabhängig davon, wie sich die Isodiazofrage weiter entwickelt.

²⁾ Diese Formeln der Diazo- und Isodiazohydrate gründen sich vor allem auf die bedeutenden Basicitätsunterschiede beider Körperklassen, welche in

Diesen Erscheinungen liegt nach meiner Ansicht dieselbe Ursache zu Grunde, welche den leichten Zerfall des Ammoniumhydroxyds in Ammoniak und Wasser herbeiführt.

Solche mit dem Valenzwechsel des einen Stickstoffatoms verbundene Umwandlungen werden meist vor sich gehen, wenn man in den Diazosalzen das die Fünfwertigkeit bedingende electronegative Radical durch ein weniger saures ersetzt. Daher wird die Ueberführung normaler Diazokörper in Isodiazoz — in Diazoamido — und in Azokörper von einer Umlagerung des Phenylazonium — in das Phenylazoradical begleitet sein, z. B.:



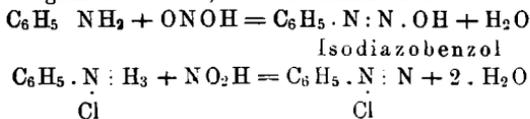
Das Phenylazoradical ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot$) besitzt im Gegensatz zum Phenylazonium ($\text{C}_6\text{H}_5 \overset{\vee}{\text{N}} : \text{N}$) keine Ioneneigenschaften und ist vermöge der Atomgruppe $\text{N} : \text{N}^2$) electronegativer Natur. Der metallähnliche Charakter des Phenylazoniums beruht auf der Pentavalenz des einen Stickstoffatoms und verschwindet mit dieser.

Ich betrachte demnach als normale Diazoverbindungen diejenigen, welche das positive Radical ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\vee}{\text{N}} : \text{N}$) enthalten (Phenylazoniumverbindungen), als Isodiazoverbindungen aber solche mit dem negativen Radical ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N}$) (Phenylazoverbindungen).

Zu den ersteren rechne ich: die normalen Diazosalze (solche, welche Säureradiale und solche, welche Metalle enthalten), die normalen Diazohydrate und das »labile« Diazobenzolsulfonat von Hantzsch.

den sterischen Symbolen nach meiner Ansicht überhaupt nicht ausgedrückt werden. Die normalen Hydrate sind im Sinne der neuen Auffassungsweise Derivate des Ammoniumhydroxyds, die Isohydrate solche des Hydroxylamins.

¹⁾ Mit dieser Auffassungsweise stimmt die von mir festgestellte Thatsache (diese Berichte 27, 1948) überein, dass primäre aromatische Basen durch salpetrige Säure (bei Ausschluss von Mineralsäuren) zunächst in Isodiazohydrate $\text{Alph} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH}$ übergeführt werden, welche sich eventuell (unter den üblichen Versuchsbedingungen stets) mit einem zweiten Molekül der Base zum Diazoamidoprodukt vereinigen. Die Base enthält dreiwertigen Stickstoff und wird daher auch Derivate mit dreiwertigem Stickstoff liefern, welche erst durch Mineralsäuren (negative Ionen) in Phenylazoniumverbindungen (mit pentavalentem Stickstoff) übergehen. Salpetrige Säure wirkt also auf Anilinsalze ganz anders ein, wie auf Anilin selbst:



Diazobenzolchlorid.

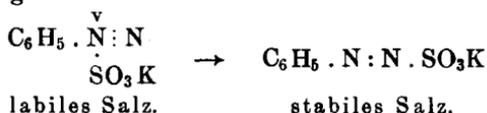
²⁾ Vergl. z. B. Stickstoffwasserstoffsäure.

Zu den zweiten: Azo- und Diazoamidverbindungen, Isodiazohydrate und ihre Salze und das »stabile« Diazobenzolsulfonat von E. Fischer¹⁾.

Phenylazoniumkörper (normale Diazoderivate) können unter Umständen auch existiren, wenn das mit dem pentavalenten Stickstoffatom verbundene Radical weniger negativ ist wie die Ionen Cl, NO₃ u. s. w.; sie werden aber dementsprechend unbeständiger sein und das Bestreben zeigen, unter Herstellung der Dreiwertigkeit des Stickstoffatoms eine stabilere Atomgruppierung anzunehmen. Unter diesem Gesichtspunkt ist bereits oben das Verhalten des normalen Diazobenzols,

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{N}} \text{:N} \begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix} \quad (\text{und seiner Alkalisalze})$$

betrachtet worden; unter demselben Gesichtspunkt erscheint mir das labile Diazobenzolsulfonat von Hantzsch, eine der wenigen Phenylazoniumverbindungen, welche kein stark saures Radical enthält und daher in besonderem Maasse zur Isomerisation in einen Phenylazokörper (Isokörper) befähigt ist:



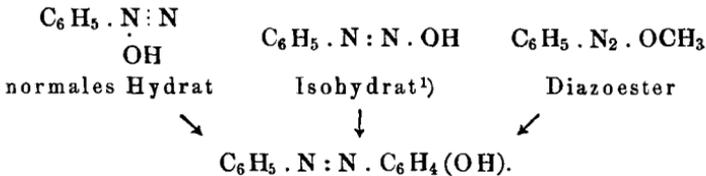
Ich halte es also für wohl möglich, dass — wie Hr. Hantzsch behauptet — die Isodiazohydrate und das Fischer'sche »stabile« Sulfonat derselben Körperklasse angehören²⁾ — nur erkläre ich die Natur der letzteren anders: ohne Zuhilfenahme sterischer Betrachtungen. Dass sich beide Körper gleichwohl so gänzlich verschieden verhalten (der eine isomerirt sich durch Säuren sehr leicht, der andere garnicht), widerspricht der Annahme nicht, wenn man die

¹⁾ Ich habe die Diazoester absichtlich noch nicht in die Discussion einbezogen, weil mir das experimentelle Material nicht ausreichend scheint unter dem Gesichtspunkt der neuen Auffassungsweise. Die Ester (resp. der v. Pechmann'sche, welchen Hr. Hantzsch allein besprach) zeigen das Verhalten der normalen Reihe nach übereinstimmenden Beobachtungen von Bamberger, v. Pechmann und Frobenius und entgegen den Behauptungen von Hantzsch. Gleichwohl scheint es mir jetzt möglich, dass sie — wie letzterer ausgesagt hat — Isodiazokörper (in obigem Sinne) sind. Hr. Hantzsch würde dann — merkwürdiger Weise auf Grund falscher Beobachtungen — gegenüber den genannten Forschern in diesem Punkt Recht behalten, abgesehen natürlich von der stereochemischen Seite der Frage.

²⁾ Die Möglichkeit dieses Zusammengehörens habe ich übrigens auch bisher nicht bestritten, nur vermisse ich jeglichen Beweis dafür »weil das bisher als allein charakteristisch erkannte Verhalten der Isodiazokörper dem Fischer'schen Salz fehlt« (Diese Ber. 27, 2587). Das von mir wohlweislich hinzugesetzte und sehr wesentliche Wort »bisher« hat Hr. Hantzsch beim Citiren einfach fortgelassen!

grosse Haftenergie des Radicals (SO_3K) am dreiwertigen Stickstoffatom berücksichtigt: beim Isodiazohydrat erfolgt die Bildung des normalen Salzes ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$), weil Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, dies aber momentan die Pentavalenz des Stickstoffatoms zur Folge hat; beim Sulfonat erfolgt überhaupt kein Austausch gegen das Säureradical und daher kein Valenzwechsel, keine Isomerisation.

Was die Fähigkeit zur Kupplung betrifft, so scheint mir diese Frage noch nicht spruchreif. Ich halte zur Zeit Folgendes für möglich: Die genannte Eigenschaft kommt sowohl normalen wie Isodiazoverbindungen zu und hängt nur ab von der Natur (Bindungsintensität) der mit dem Stickstoffatom verknüpften Atomgruppe. Hydroxyl und Alkoxy sind des zur Farbstoffbildung führenden Austauschs (z. B. gegenüber Phenolradicalen) fähig, andre Complexe nicht oder nur sehr schwer. Daher kuppeln normale Hydrate, Isodiazohydrate und Diazoester:



Nicht aber kuppeln Isodiazosalze, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NOK}$, oder normale Salze, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$. Ich habe mich nämlich schon vor längerer Zeit überzeugt (und werde später Näheres mittheilen), dass auch normale Diazoverbindungen — ohne dass dieselben dabei etwa isomerisirt werden — bei Gegenwart von viel concentrirtem Alkali die Fähigkeit zur Farbbildung nicht mehr besitzen, dieselbe aber durch Zusatz (hydrolytisch dissociirend wirkenden) Wassers wieder erlangen. Ich vermute, dass die Kupplungseigenschaft einer Diazolösung auf der Anwesenheit freier Hydratmolekeln ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ resp. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$) beruht und daher verloren geht, wenn letztere zur Salzbildung ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ resp. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NOK}$) in Anspruch genommen werden. Dieses geschieht aber wohl bei beiden Diazohydraten unter dem Einfluss des Alkalis; bei den stark sauren Isohydraten genügt wenig und

¹⁾ Dass freie Isodiazohydrate mit den verschiedensten Basen und Phenolen wie normale — nur wohl etwas langsamer — kuppeln, habe ich schon neulich mitgetheilt (diese Berichte 27, 3419); inzwischen habe ich mich durch weitere Versuche von dieser Thatsache von Neuem überzeugt.

verdünntes, bei den wenig sauren, normalen ist viel und concentrirtes erforderlich.

Auf dieselbe Ursache dürfte wohl die bekannte Erscheinung zurückzuführen sein, dass Diazosalze, welche Säureradiale enthalten (z. B. $C_6H_5N_2Cl$), bei Gegenwart hinreichender Mengen concentrirter Mineralsäure nicht kuppeln; es fehlt dann eben an Hydratmolekeln, welche in weniger sauren Lösungen vielleicht als Träger der Farbreaction vorausgesetzt werden dürfen.

Die im Vorhergehenden entwickelten Ansichten sind lediglich als vorläufiger Versuch zur Lösung der Diazofrage zu betrachten; ich weiss sehr wohl, dass — selbst wenn sich dieselben in Zukunft als zutreffend erweisen sollten — noch manche merkwürdige Erscheinung auf diesem Gebiete unerklärt bleibt.

Die hier vorgetragenen Ansichten sollen gelegentlich der Mittheilung weiterer experimenteller Facta ergänzt, eventuell auch modificirt — oder aber berichtigt werden.

Wie man sieht, bin ich mehr als je von der Zwecklosigkeit stereochemischer Betrachtungsweise auf dem Gebiet der bisher¹⁾ bekannten Diazoverbindungen überzeugt.

Zürich, 22. Februar 1895.

100. Felix Lengfeld: Ueber die Ester der Säure $H_2S_2O_3$
(Thionschwefligsäure?).

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago.]
(Eingegangen am 11. März.)

Während einer Arbeit über die Einwirkung der anorganischen Chloride auf Natriumalkoholate habe ich Ester der Säure $H_2S_2O_3$ erhalten, und obwohl deren Studium noch nicht fertig ist, hat die Arbeit von Michaelis und Luxembourg über die entsprechenden Amide in dem soeben angelangten Hefte dieser Berichte²⁾ mich veranlasst, diese Mittheilung zu machen. Wird Einfach-Chlorschwefel in

¹⁾ Abgesehen von den isomeren Azofarbstoffen Hewitt's (diese Berichte 26, 2975), über welche man vorläufig noch nicht urtheilen kann und welche möglicherweise sterisch zu deuten sind. Das Nämliche gilt von isomeren (ebenfalls noch nicht genügend untersuchten) Azofarbstoffen, welche ich selbst inzwischen erhalten habe und später beschreiben werde. — Ich halte es für wahrscheinlich, dass sich den Diazo- und Isodiazohydraten und den beiden Diazosulfonaten in Zukunft weitere Beispiele desselben Isomerieverhältnisses $\left(\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N : N \\ X \end{array} \right.$ und $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$) anreihen werden.

²⁾ Diese Berichte 28, 165.