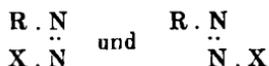


144. A. Hantzsch und Otto W. Schulze: Ueber stereoisomere Diazocyanide.

(Eingegangen am 23. März.)

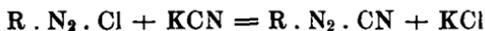
Stereoisomere Diazoverbindungen von der Strukturformel $R \cdot N_2X$, welche in den zwei Configurationen als



Syndiazoverbindung. Antidiazoverbindung.

bestehen können, sind bisher bekanntlich nur in Gestalt der Diazosulfonsauren Salze $R \cdot N_2 \cdot SO_3Me$ sicher nachgewiesen worden. Um so wichtiger dürfte der von uns gelieferte Nachweis zweier isomerer Formen der Diazocyanide $R \cdot N_2 \cdot CN$ erscheinen, welche wir bisher am *p*-Chlordiazobenzolcyanid $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CN$ und am *p*-Nitrodiazobenzolcyanid $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot CN$ aufgefunden haben. Aus unseren nachher speciell mitzutheilenden Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse auf die Natur dieser Isomerie ziehen:

Beide isomere Verbindungen sind echte Cyanide; keines ist ein Isocyanid. Beide besitzen also die Strukturformel $R \cdot N_2 \cdot C : N$. Beide Isomere zeigen weiter in allen physikalischen Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit. Sie sind beide kaum löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; ihre Schmelzpunkte liegen nicht weit auseinander. Die niedriger schmelzenden Diazocyanide sind labil, die höher schmelzenden stabil; die ersteren entstehen aus den zugehörigen Diazochloriden und Cyankalium direct gemäss der Gleichung

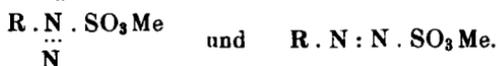


wandeln sich aber ausserordentlich leicht in die höher schmelzenden Cyanide um. Diese Umlagerung erfolgt bei beiden bisher bekannten Formen langsam schon in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur, rascher, wenn sie in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst sind, und sehr schnell in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die primären labilen Formen entstehen überhaupt nur dann, wenn man die oben angedeutete Operation weit unter 0^0 vornimmt. Schon gegen 0^0 werden ölige Gemische der beiden Isomeren und bei gewöhnlicher Temperatur ganz vorwiegend die secundären stabilen Formen erhalten. Schon hiernach zeigen die isomeren Diazocyanide alle wesentlichen Eigenschaften, welche für sterisch-isomere Substanzen als charakteristisch erkannt worden sind. Wegen der ausserordentlichen Labilität der primären Diazocyanide erhält man natürlich bei nur einigermaassen eingreifenden Veränderungen identische Reactionsproducte. Zu diesen Derivaten der Diazocyanide gehören namentlich eigenartige Additionsproducte mit Alkoholen und mit Wasser, die den von Gabriel dargestellten und bisher einzig

bekannten Additionsproducten mit Blausäure analog sein dürften. Ueber diese Körperklasse wird indess in dieser Abhandlung noch nicht berichtet werden. Verschieden verhalten sich die beiden Isomeren dagegen hinsichtlich der Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden und der intramolecularen Zersetzung, worauf wir später eingehen werden. — Wie man sieht, sind die isomeren Diazocyanide den isomeren Diazosulfonsäuren (und schliesslich auch den isomeren Diazohydraten) in ihren gegenseitigen Beziehungen so analog, als sich dies bei der Verschiedenheit zwischen Cyan und Sulfosäurerest (bezw. Hydroxyl) und der dadurch bedingten Verschiedenheit der specifischen Eigenschaften nur erwarten lässt. Während aber für die Gruppe NNOH in den Diazohydraten $\text{R.N}_2\text{OH}$ und für die Gruppe NNSO_3Me in den Diazosulfonsäuren $\text{R.N}_2\text{SO}_3\text{K}$ ausser der von mir allein für möglich erachteten Anordnung als $-\text{N}:\text{N.OH}$ und $-\text{N}:\text{N.SO}_3\text{K}$ wenigstens schematisch, durch andere Vertheilung der Valenzstriche, andere Structurformeln construierbar sind, wobei freilich der Erklärung des Verhaltens der Isomeren der grösste Zwang angethan wird¹⁾, so beschränken sich die für die isomeren Cyanide überhaupt construierbaren verschiedenen Structurformeln nur auf eine einzige Möglichkeit²⁾: es wäre wenigstens denkbar, dass die Cyanide structurisomer seien im Sinne der Formeln



Diese Frage steht im Zusammenhang mit derjenigen, welche Victor Meyer und Jacobson in ihrem Lehrbuche betr. der isomeren Diazosulfonsäuren aufgeworfen haben; sie befürworten daselbst Structurisomerie gemäss den Formeln



Diese Auffassung, der zu Folge auch für die eine Gruppe der isomeren Diazohydrate und für das Diazobenzolchlorid analoge Formeln



wenigstens erwogen werden müssen, wird in der unmittelbar folgenden Abhandlung von allgemeineren Gesichtspunkten aus beleuchtet und widerlegt werden.

¹⁾ Vergl. hierüber die folgende Abhandlung.

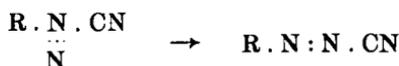
²⁾ Ausser Betracht lasse ich natürlich Structurformeln wie $\text{R. N} \vdots \text{N. CN}$, $\begin{array}{c} \text{R. N. N} \\ \vdots \\ \text{N : C} \end{array}$ u. s. w. Vielleicht dass auf Grund derartiger Schablonen die im Journ. f. prakt. Chem. periodisch wiederkehrende belanglose Polemik fortgeführt werden wird. Hantzsch.

Hier sei nur betr. der obigen Cyanid-Formeln folgendes bemerkt: Verbindungen des ersten Typus, mit einem sogen. fünfwerthigen Stickstoffatom, würden ausgesprochene echte Ammoniumcyanide sein;

die Complexe $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ N \end{matrix} . CN$ wären also etwa dem Tetramethylammoniumcyanid $(CH_3)_4N.CN$, und damit indirect dem $K.CN$ vergleichbar.

Nun ist allerdings zwar Tetramethylammoniumcyanid das vollständige Analogon des Cyankaliums hinsichtlich Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und Zersetzlichkeit schon durch Kohlensäure¹⁾. Allein im scharfen Gegensatz hierzu besitzt keines der beiden isomeren Diazocyanide diese Eigenschaften, welche doch zufolge der Formel $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.CN$ vorhanden sein müssten.

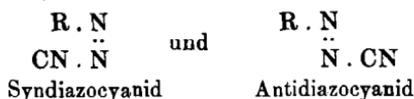
Beide Cyanide sind, wie erwähnt, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, und nicht durch Kohlen- oder Essigsäure unter Abspaltung von Blausäure direct zersetzlich. Beide Isomere zeigen vielmehr die Eigenschaft einer echten organischen Cyanverbindung und zugleich einer azoähnlich constituirten Diazoverbindung; beide Isomeren sind dementsprechend auch farbig, während die echten, auf den Ammoniumtypus zu beziehenden Cyanide farblos sind. Dieses gleichartige Verhalten beider Cyanide spricht vielmehr für Gleichartigkeit ihrer Constitution d. i. für die Structuridentität der isomeren Cyanide gemäss der Formel $R.N:N.CN$. Als weitere Stütze hierfür dienen die Uebergänge der labilen in die stabilen Isomeren, welche sich hier geradezu spontan, schon bei den festen Cyaniden bei gewöhnlicher Temperatur oder in indifferenten Lösungsmitteln vollziehen. Würde man die obigen Structurformeln annehmen, so müsste beim Uebergang des labilen in das stabile Isomere das nicht einmal abdissociirbare Cyan direct vom ersten zum zweiten Stickstoff überspringen:



welche Umlagerung unter den obwaltenden Bedingungen, ohne Vermittelung dritter Körper, jeder Analogie und jeder Wahrscheinlichkeit entbehren würde. Ertheilt man dagegen den beiden Cyaniden ein

¹⁾ Ganz so verhält sich auch das Cyanid aus einem mir von v. Pechmann freundlichst zur Verfügung gestellten Tetrazoliumchlorid, welches nachweislich die Gruppe $C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{N}.Cl$ (bezw. CN) enthält. Hierauf wird in der folgenden Abhandlung nochmals Bezug genommen werden.

und dieselbe Constitution R . N : N . CN, aber verschiedene Configuration gemäss den Symbolen



so bedeutet die Umlagerung einen Umschlag der weniger begünstigten in die unter diesen Umständen begünstigte räumliche Atomlagerung ohne Aenderung der directen Bindungen, also einen der Vorgänge, wie sie bei stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen, namentlich aber auch bei stereoisomeren Oximen (Oxim-Acetaten) beobachtet worden sind, wie sie aber auch in ähnlicher Weise bei den Diazosulfonsäuren und den von uns ebenfalls für stereoisomer gehaltenen Diazohydraten bestehen.

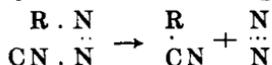
Da die isomeren Diazocyanide die Gruppe C . N : N . C enthalten, welche den Azokörpern zukommt, so bieten diese Isomeren zugleich ein Beispiel stereoisomerer Azokörper dar. In der That zeigen die Diazocyanide sowohl durch ihre farbige Beschaffenheit, als auch durch ihre physikalischen Eigenschaften, sowie durch die Flüchtigkeit mit Wasserdampf, Analogien mit dem Azobenzol. Letzterwähnte Eigenschaft gilt natürlich nur für die stabilen Formen direct; die labilen Formen entziehen sich der directen Prüfung in diesem Falle deshalb, weil sie sich bei der Temperaturerhöhung vorher in die stabilen Isomeren umlagern.

Das chemische Verhalten stimmt ebenfalls zur sterischen Auffassung der Isomerie und gestattet sogar die directe Configurationsbestimmung des stereoisomeren Diazocyanide. Wie fast überall bei sterischen Isomeren, so z. B. auch nach A. Werner's neuester Entdeckung bei den stereoisomeren Kobaltverbindungen $\text{Co} < \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{array}$, werden danach auch hier die leichter löslichen, bzw. leichter schmelzbaren Isomeren labil und die schwerer löslichen, bzw. höher schmelzenden Isomeren stabil sein. Erstere sind ferner weniger symmetrisch gebaut als letztere. Schon danach wird es wahrscheinlich, dass die Isomeren folgende Configuration haben:



Primäres Syn-Diazocyanid, labil. Secundäres Anti-Diazocyanid, stabil.

Diese Formeln werden auch nach den von dem Einen von uns entwickelten Methoden der Configurationsbestimmung direct bewiesen: durch intramoleculare Zersetzung unter Abspaltung des Diazostickstoffs zerfällt nur das eine Isomere, und zwar das primäre, labile, als Syndiazoverbindung:



in Benzonitril; das secundäre, stabile Cyanid bleibt unter gleichen Bedingungen ganz intact.

Weiterhin ist abgeleitet worden: existiren zwei isomere Diazoverbindungen, welche sich durch verschiedene Leichtigkeit, zu kuppeln, unterscheiden, so giebt nur die Synverbindung direct Farbstoffe, die Antiverbindung nicht. Dies trifft auch hier zu, wenigstens für die chlorirten Verbindungen: nur die labilen Diazocyanide kuppeln unter den unten genauer angegebenen Bedingungen, die stabilen Diazocyanide geben an sich, oder nicht direct Farbstoffe. Endlich sind die labilen Diazocyanide explosiv; sie verpuffen beim Anzünden, besonders im geschmolzenen Zustande. Die stabilen Cyanide brennen ruhig ab. Auch hier bestätigen sich also die Erscheinungen über den Zusammenhang zwischen der Configuration und der Explosibilität. Die Synformen haben stets einen grösseren Energieinhalt als die Antiformen.

Man kommt also auf den verschiedensten Wegen zu ein und demselben Ergebniss: Die labilen Diazocyanide gehören als direct kuppelnde, direct zersetzliche Diazokörper in eine Reihe mit den labilen diazosulfonsauren Salzen und den labilen Diazometallsalzen als Syn-diazoverbindungen. Die stabilen Diazocyanide gehören in eine Reihe mit den stabilen diazosulfonsauren Salzen und den stabilen Salzen der Isodiazohydrate, die unrichtig als Nitrosamine angesehen worden sind. Sie sind Antidiazoverbindungen.

Experimenteller Theil. Wie schon oben erwähnt, waren von Cyanderivaten des Diazobenzols bisher nur die von Gabriel dargestellten eigenthümlichen Additionsproducte von Diazocyaniden mit Blausäure, von der empirischen Formel $R.N_2.CN, HCN$, bekannt. Man erhält nach Gabriel's Angaben leicht Diazobenzolcyanid-Cyanwasserstoff, $C_6H_5.N:N.CN, HCN$, durch Eintragen diazotirter Anilinlösung in überschüssige, gut gekühlte Cyankaliumlösung. Der hellgelb gefärbte Niederschlag lässt sich leicht durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin in kleinen Nadelchen vom Schmp. 70^0 gewinnen.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_4$.

Procente: N 35.44.

Gef. » » 35.17.

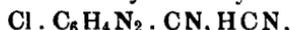
Dieses Blausäureadditionsproduct kuppelt nicht direct: die alkoholische Lösung wird weder durch neutrales R-Salz allein, noch nach Zusatz von Natronlauge verändert; d. i. unter denselben Bedingungen, unter welchen die labilen Cyanide selbst kuppeln, entsteht hier kein Farbstoff. Säuert man sie jedoch unter guter Kühlung erst an, und

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 8, 180.

fügt hierauf R-Salz und Natronlauge hinzu, so entsteht allerdings eine rothbraune Lösung, die indess nicht auf einen durch Kuppelung mit R-Salz gebildeten Azofarbstoff zurückzuführen ist, da sie in ganz gleicher Weise auch ohne R-Salz auftritt.

Da wir die Untersuchungen über die Diazocyane nicht am Diazobenzol selbst, sondern an dem besser fassbaren *p*-Chlor- und *p*-Nitrodiazobenzol ausführten, haben wir zur Orientirung auch die Blausäureadditionsproducte dieser Körper dargestellt.

p-Chlordiazobenzolcyanid-Cyanwasserstoff,



wird bei analoger Behandlung zuerst unrein als gelber mikrokristallinischer Niederschlag erhalten, der durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin leicht gereinigt werden kann und dann hellbraune Nadeln vom Schmp. 103° bildet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{Cl}$.

Procente: N 29.10.

Gef. » » 29.01.

p-Nitrodiazobenzolcyanid-Cyanwasserstoff,



auf dieselbe Weise erhalten und gereinigt, bildet schön orangefarbene Nadeln vom Schmp. 126° , und verhält sich, wie auch das Chlorderivat, hinsichtlich der Kuppelung genau wie die Gabriel'sche Substanz.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$.

Procente: C 47.29, H 2.46, N 34.52.

Gef. » » 47.52, » 2.50, » 33.13.

Eigentliche Diazocyane erhält man, wenn man nicht, wie bisher, die diazotirte Lösung in überschüssiges Cyankalium einträgt, sondern wenn man umgekehrt das Cyankalium in geringem Ueberschuss vorsichtig in die überschüssige Salzsäure enthaltende diazotirte Lösung der Anilinbase einfließen lässt und dafür sorgt, dass die Reaction bis zum Ende schwach sauer bleibt. Arbeitet man hierbei bei Temperaturen unter 0° , so entstehen die primären, labilen Cyanide, während sonst leicht die secundären, stabilen Formen erhalten werden.

Aus Diazobenzolchlorid entsteht hierbei ein Oel, welches stark direct kuppelt, also wahrscheinlich Syn-Diazobenzolcyanid ist; leichter fassbar und daher genauer untersucht ist das Product aus *p*-Chlordiazobenzolchlorid.



entsteht, wenn nach obiger Vorschrift im Kältegemisch bei Temperaturen nicht über -5° gearbeitet wird, in Gestalt feiner gelber Nadeln vom Schmp. 29° . Man kann das Product bei 0° abfiltriren und auch

umkrystallisiren, indem man es unter 0° in Alkohol löst und mit Eiswasser versetzt. Die rasch bis zur Gewichtsconstanz im Exsiccator getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_7H_4ClN_3$.

Procente: C 50.78, H 2.42, Cl 21.40.
Gef. » » 50.82, 50.85, » 2.40, 2.56, » 21.55.

Eine Stickstoffbestimmung liess sich nicht gut ausführen, da das Diazocyanid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit feinem Kupferoxyd gemischt, langsam Stickstoff entwickelt, wie sich bei der versuchten Analyse deutlich wahrnehmen liess. Ueber die Abspaltung des Diazostickstoffs wird unten weiter berichtet werden. Dieses primäre Diazocyanid ist ausserordentlich leicht in das secundäre umzuwandeln. Frisch dargestellt lässt es sich zwar aus Aether oder Chloroform, worin es sehr leicht löslich ist, in Form hellbrauner Nadeln unverändert umkrystallisiren, dagegen fällt aus der alkoholischen Lösung durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur regelmässig das hochschmelzende, stereoisomere

Anti-Chlordiazobenzolcyanid, $ClC_6H_4.N$
 $\ddot{N}.CN,$

welches bei 105—106° schmilzt und auf diese Weise dargestellt, gelbe Nadeln bildet, aus heissem Ligroin aber in braunen Prismen krystallisirt. Das Anticyanid wird daher regelmässig, scheinbar primär, bei der Reaction zwischen Diazochlorid und Cyankalium dann erhalten, wenn man nicht gut kühlt. Aus ähnlichem Grunde scheiden auch die Mutterlaugen von der Darstellung des Syncyanides eine geringe Menge des Anticyanides aus. Die vollständige Analyse stösst hier auf keine Schwierigkeit; der Diazostickstoff wird nicht schon beim gelinden Erwärmen mit Kupferoxyd abgespalten.

Analyse: Ber. für $C_7H_4ClN_3$.

Procente: C 50.78, H 2.42, N 25.39, Cl 21.40.
Gef. » » 50.14, » 2.30, » 25.37, 25.29, » 21.65.

Auch schon beim Aufbewahren des trocknen Syndiazocyanides im Exsiccator geht die Umlagerung in das Anticyanid bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich: das anfangs bei 29°, also schon bei Handwärme sich verflüssigende Product schmilzt mit der Zeit immer höher und schliesslich etwas unter der Schmelztemperatur des Antiderivates. In viel heissem Wasser löst sich das Anticyanid mit gelber Farbe ohne jede Verschmierung. Es geht, wie schon erwähnt, mit Wasserdämpfen leicht und ohne Verharzung über. Seine Dämpfe besitzen einen eigenthümlichen Geruch und greifen die Schleimhäute stark an.

Erhitzt man das nieder schmelzende Syncyanid rasch mit Wasser, so verflüchtigt sich allerdings, unter vorheriger Umlagerung, auch der

grösste Theil; eine nicht unerhebliche Menge wird indess in harzartige Producte verwandelt, die beim Destilliren mit Wasserdämpfen zurückbleiben.

Sehr charakteristisch unterscheiden sich die beiden Isomeren durch ihr Verhalten gegen Kupferpulver, welches nach der Gattermann'schen Vorschrift dargestellt wurde. Wird dasselbe noch unter Wasser mit etwas Alkohol versetzt und in diese Mischung das labile Syncyanid eingetragen, so tritt augenblicklich eine äusserst lebhaftige Stickstoffentwicklung ein, die sogar von kleinen Verpuffungen begleitet wird; der Diazostickstoff wird frei, und mit Wasserdämpfen kann in grosser Menge *p*-Chlorbenzonitril übergetrieben werden. Da über dasselbe keine Angaben vorhanden waren, wurde dasselbe Nitril nach der Sandmeyer'schen Methode direct aus *p*-Chloranilin gewonnen. Beide Substanzen erwiesen sich als identisch; sie schmelzen bei 92° und krystallisiren in weissen seideglänzenden Nadeln. Das stabile Anticyanid bleibt unter gleichen Bedingungen und selbst beim Erwärmen mit Kupferpulver intact; es wird, ohne eine Spur von Stickstoff zu entwickeln, mit den Wasserdämpfen unverändert übergetrieben. Dass das labile Cyanid auch beim Contact mit Kupferoxyd seinen Stickstoff leicht verliert, wurde schon oben erwähnt. Hinzugefügt werde, dass auch Zinkstaub, selbst bei Anwesenheit von Eisessig, ähnlich wirkt.

Verschieden ist auch das Verhalten beider Cyanide hinsichtlich ihrer Fähigkeit, mit Metallcyaniden Doppelverbindungen zu geben. Wie zu erwarten, kommt diese Neigung nur dem labilen Cyanid zu, welches ja auch wohl bei der Sandmeyer'schen Reaction bei Anwesenheit von Kupfercyanür vorübergehend gebildet werden wird. Von diesen noch nicht abgeschlossenen Versuchen sei nur so viel erwähnt, dass eine alkoholische Lösung des Syndiazocyanides, welche durch Wasser natürlich gefällt wird, beim Eingiessen in eine wässrige Lösung von Cyanquecksilber klar bleibt, und nur nach einiger Zeit sehr geringe Mengen des hochschmelzenden Cyanids abscheidet, wohl aber erhebliche Mengen von Chlorbenzonitril bildet. Im Gegensatz hierzu wird die alkoholische Lösung des Anticyanids ebenso stark durch reines Wasser als durch eine Lösung von Cyanquecksilber gefällt. Die Gattermann'sche Reaction erklärt sich nach obigem ohne Weiteres; diejenige von Sandmeyer ebenfalls leicht, wenn man bedenkt, dass die primär gebildeten, an sich labilen Syncyanide in Form von Doppelcyaniden vor der Umlagerung in die Anticyanide geschützt werden und deshalb als solche in Nitrile zerfallen.

Ganz analog, nur in der labilen Form noch labiler, sind die stereoisomeren *p*-Nitrodiazobenzolcyanide.

$$\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$$
 Syn-Nitrodiazobenzolcyanid, $\text{CN} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$

Zu seiner Darstellung hat man diazotirte *p*-Nitranilinlösung auf mindestens -10° abzukühlen und langsam mit der ebenso stark gekühlten Cyankaliumlösung zu versetzen, wobei die Temperatur nicht über -5° steige und die Reaction bis zum Schluss sauer bleibe. Man erhält alsdann einen gelbbraunen mikrokristallinischen Niederschlag, der bei sehr oft wiederholter Darstellung rasch getrocknet, stets constant bei $28-29^\circ$ schmilzt. Aber ihn durch Umkrystallisiren zu reinigen, ist unmöglich, weil er sich unter den Händen in sein Isomeres umlagert. Dies geschieht sehr rasch selbst durch Fällen der so stark abgekühlten alkoholischen Lösung mit Wasser, dass die Flüssigkeit hierbei zu einem Eisbrei erstarrt. Etwas haltbarer scheint die absolut-ätherische Lösung zu sein, aus der wenigstens anfangs Gemische der Isomeren, immer aber schon von erheblich höherem Schmelzpunkte, ausgeschieden werden. Selbst im trocknen Zustande ist das labile Cyanid im Exsiccator höchstens ein paar Tage in der Winterkälte haltbar. An der Luft steigt der Schmelzpunkt ziemlich rasch, um nach etwa 24 Stunden nur wenig unter dem des reinen Anticyanids stehen zu bleiben. Wegen dieser Veränderlichkeit musste auf eine directe Analyse verzichtet werden. Doch ergab sich die Isomerie dieser labilen Substanz mit dem stabilen Cyanid indirect dadurch, dass die zuletzt erwähnte Umlagerung bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ verfolgt wurde. Gewogene Mengen von 0.2900 und 0.4737 g, welche ursprünglich bei $28-29^\circ$ schmolzen, hatten, nachdem ihr Schmelzpunkt bis auf 83° gestiegen war, nur 0.0016 g bzw. 0.0039 g, also 0.5 pCt. bzw. 0.82 pCt. an Gewicht verloren — eine Differenz, die sich durch eine geringe Zersetzung (wohl unter Abspaltung des Diazostickstoffs) genügend erklärt.

$$\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$$
 Anti-Nitrodiazobenzolcyanid, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$

Das durch Umlagerung des labilen Cyanids erhaltene stabile Cyanid ist schon nahezu rein. Nöthigenfalls ist es durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin auf den Schmp. 86° zu bringen. Es bildet alsdann schöne, intensiv feerrothe Nadeln, und zeichnet sich durch eine für Diazoverbindungen ausserordentliche Beständigkeit aus. Die Analyse bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten dar.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 47.78, H 2.28, N 31.81.

Gef. » » 47.90, » 2.56, » 31.96 u. 31.89.

Die Bestimmung des Moleculargewichts in Benzollösung bestätigte die einfache Formel.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ Mol.-Gew. 176

Gefunden 156.

Dass das niedriger schmelzende, labile Isomere nicht höher molecular sein kann, ist auch ohne die unausführbare Bestimmung wohl selbstverständlich. Das Verhalten der beiden Nitrocyanide gegen Gattermann'sches Kupferpulver ist dem der Chlorcyanide sehr ähnlich. Das stabile Nitroderivat ist völlig unempfindlich, es konnte aus der alkoholischen Lösung, in welcher es mit dem Kupferpulver zusammengebracht wurde, auch nachdem es damit kurze Zeit gekocht war, unverändert ausgefällt werden. Das labile Nitroderivat liefert unter den beim Chlorcyanid beschriebenen Erscheinungen, freilich weniger glatt, *p*-Nitrobenzonitril. Letzteres musste durch Umkrystallisiren aus Alkohol von schmierigen Nebenproducten befreit werden, ehe es den Schmelzpunkt von 147° besass.

Endlich ein Wort über die Fähigkeit der isomeren Cyanide, Azofarbstoffe zu bilden. Das labile chlorirte und das labile nitrirte Cyanid geben beide, in kalter alkoholischer Lösung, schon bei Abwesenheit von Natron mit einer Lösung von β -Naphthol in Alkohol versetzt, nach wenigen Augenblicken reichliche Ausscheidungen von Azofarbstoffen, die mit den aus den entsprechenden Diazochloriden erhaltenen identisch sind. Chlorbenzol-Azonaphthol aus *p*-Chlordiazobenzolcyanid resp. -chlorid bildet scharlachrothe Nadeln vom Schmp. 160°, *p*-Nitrobenzol-Azonaphthol aus den nitrirten Diazobenzolsalzen ist etwas bläulich und schmilzt bei 246°. Das Anti-chlorcyanid dagegen giebt keine Spur Farbstoff; das Anti-nitrocyanid giebt ganz andere Producte, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, die aber durchaus keinen Farbstoffcharakter besitzen. Auch mit *R*-Salz kuppeln beide labilen Cyanide intensiv, wenn man sie in kaltem Alkohol löst und erst neutrales *R*-Salz, sodann einen Tropfen Natronlauge hinzufügt. Hierbei erzeugt das chlorirte Cyanid eine braunrothe, das nitrirte eine tiefviolette Färbung. Setzt man aber der alkoholischen Lösung der Cyanide zuerst das Natron und dann das *R*-Salz oder eine alkalische *R*-Salzlösung hinzu, so tritt keine Kuppelung ein. Die letzte Erscheinung erklärt sich dadurch, dass die Cyanide schon durch Natronlauge allein in alkoholischer Lösung in andere, wohl definirte und auch bereits analysirte Additionsproducte übergeführt werden, die nachweislich ebenfalls nicht kuppeln. Das chlorirte Anticyanid kuppelt, wie zu erwarten, auch mit *R*-Salz nicht, dagegen bildet das nitrirte Anticyanid unter den beschriebenen Umständen ganz deutlich Farbstoff. Diese letztere Thatsache ist für die Beurtheilung der Natur des dem Nitrodiazobenzolcyanid analogen Nitrodiazobenzoläthers besonders wichtig, worauf später nochmals hingewiesen werden wird. Hier werde nur noch bemerkt, dass durch die directe Kuppelungsfähigkeit der labilen Diazocyanide die Ansicht Bamberger's¹⁾ besonders deut-

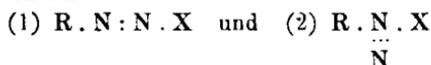
¹⁾ Diese Berichte 26, 2591.

lich als unrichtig erwiesen ist, wonach die Vorbedingung dieser Eigenschaft die Hydroxylgruppe sei, und wonach die Farbstoffbildung bei den Isodiazohydraten angeblich deshalb nicht eintrete, weil sie eben nicht Hydrate, sondern Nitrosamine seien. Auch die Behauptung des Einen von uns, dass die typischen Unterschiede isomerer Diazoverbindungen unabhängig von der Constitution (also nur abhängig von der Configuration) sind, ist nicht nach Bamberger ein »Zirkelschluss«¹⁾, sondern, zufolge der notorischen Analogie zwischen den isomeren Cyaniden, Sulfonsäuren und auch Hydraten, einfach eine Thatsache.

145. A. Hantzsch: Zur Constitution der normalen Diazoverbindungen und der Diazohaloide²⁾.

(Eingegangen am 23. März.)

Die anscheinend längst erledigte Frage nach der Constitution der gewöhnlichen Salze des Diazobenzols mit Mineralsäuren, also z. B. des Diazobenzolchlorids ist nach meiner Entdeckung der isomeren Diazosulfonsäuren von verschiedenen Forschern wieder aufgerollt und in directer Beziehung zu Versuchen gebracht worden, diese neuen Isomeren nicht auf Stereoisomerie, sondern auf Structurisomerie zurückzuführen im Sinne der Formeln



So glauben V. Meyer und Jacobson in ihrem Lehrbuche zwar für das Diazobenzolchlorid die bisher fast allgemein adoptirte Ke-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2931.

²⁾ Fast gleichzeitig mit der Correctur dieser Abhandlungen ist die in dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (S. 444) enthaltene Arbeit Bamberger's: »Zur Theorie der Diazoverbindungen« an mich gelangt, worin die normalen Diazohydrate und Sulfonate einschliesslich der Diazochloride auf den Ammoniumtypus $\text{R} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \cdot \text{X}$ bezogen werden. Ich habe den Text meiner, das gleiche Thema behandelnden Abhandlungen absichtlich völlig unverändert gelassen, nur eine einzige Fussnote (Anhydrisirung normaler Diazohydrate betreffend) hinzugefügt, und bin auf diese Weise einer directen Kritik der von Bamberger wiederum gewechselten Ansichten enthoben. Ich stelle nur fest, dass Bamberger an seiner Nitrosaminformel der Isodiazohydrate zu zweifeln und meine Hydratformel anzuwenden beginnt, ohne einen neuen experimentellen Beitrag hierzu geliefert zu haben, und lasse es auf sich beruhen, ob und wie lange Bamberger »mehr als je von der Zwecklosigkeit stereochemischer Betrachtungsweise auf dem Gebiete der bisher bekannten Diazoverbindungen überzeugt« bleiben wird.