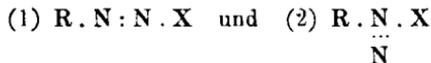


lich als unrichtig erwiesen ist, wonach die Vorbedingung dieser Eigenschaft die Hydroxylgruppe sei, und wonach die Farbstoffbildung bei den Isodiazohydraten angeblich deshalb nicht eintrete, weil sie eben nicht Hydrate, sondern Nitrosamine seien. Auch die Behauptung des Einen von uns, dass die typischen 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.

kul'é'sche Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ gegenüber derjenigen von Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot Cl$ beibehalten zu sollen, be-
fürworten aber für die labilen Diazosulfonate die dem letzteren Typus
nachgebildete Constitutionsformel $R \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot SO_3K$.

Auch Bamberger bringt dieselbe in dem nämlichen Hefte in Vorschlag, in welchem die von ihm zuerst vertretene Sulfit-Formel von mir widerlegt wird, und hat sogar noch eine dritte Strukturformel in Bereitschaft; dagegen scheint ihm, im Gegensatz zu V. Meyer und Jacobson, auch die Blomstrand'sche Formel für Diazobenzolchlorid die ernsteste Beachtung zu verdienen.

Da in meinem Laboratorium die isomeren Diazosulfonsäuren und Diazocyanide als directes Ergebniss meiner Ansichten von der Stereoisomerie zwischen Diazohydraten und sogenannten primären Nitrosaminen entdeckt worden sind, glaube ich mich auch über diese Fragen, unter gleichzeitiger Beibringung neuen experimentellen Materials, äussern zu sollen. Diese Fragen werden zweckmässig in zwei zergliedert: zunächst werde, als einfacher, die Constitution der isomeren Diazoverbindungen besprochen, und zwar mit Rücksicht auf die obigen Versuche, sie als Structurisomerie zu deuten; sodann sollen die Anschauungen über die Natur der Diazohaloïde entwickelt werden.

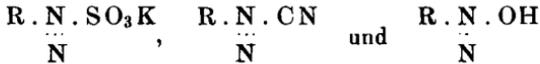
I. Als Basis zur Beurtheilung der Constitution der isomeren Diazoverbindungen: der Diazosulfonsäuren, Diazocyanide, aber auch der isomeren Diazohydrate ist festzuhalten, dass die Eigenschaften und Beziehungen aller drei Gruppen so gleichartig sind, als dies bei ihrer structurell grossen Verschiedenheit nur möglich ist: Die primären Diazosulfonsäuren, Diazocyanide und Diazohydrate sind labil, die secundär durch Umlagerung erzeugten Isomeren sind stabil; überall zeigen die ersteren die typischen Diazozersetzungen unter Abspaltung des Diazostickstoffs; die letzteren zeigen sie nicht, oder wenigstens nicht direct. Ueberall kuppeln die ersteren direct, die letzteren nicht, oder wenigstens schwieriger¹⁾. Wenn daher für die eine Gruppe dieser Isomeren

der Ammonium-Typus $R \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot X$ anzunehmen wäre, so müsste angesichts dieser vollkommenen Analogie derselbe Typus für die beiden anderen Gruppen ebenfalls wahrscheinlich werden. Es ist ferner klar, dass, da für »Isodiazosulfonsäuren« und »Isodiazocyanide« die Strukturformeln vom Azo-Typus $R \cdot N : N \cdot SO_3Me$ und $R \cdot N : N \cdot CN$ wohl von Niemandem bestritten werden, nur für die labilen, direct zerfallen-

¹⁾ Die noch neuerdings von Bamberger festgehaltene Behauptung: »die Glieder des einen Isomeriepaares (d. i. Diazosulfonsäuren und Diazohydrate) verhalten sich wesentlich anders zu einander, wie diejenigen des anderen« (diese Berichte 28, 244) ist damit ohne Discussion erledigt.

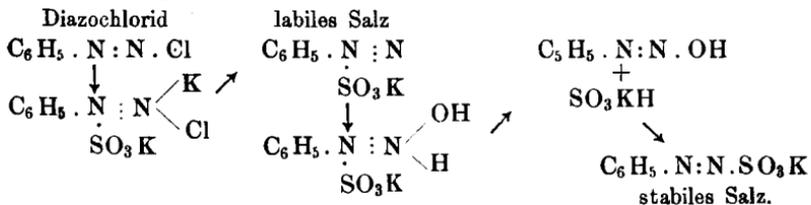
den und direct kuppelnden Isomeren die Ammonium-Formel in Betracht käme. Dieselben müssen ferner nach ihrem ganzen Verhalten — vorläufig ganz abgesehen von sterischer Deutung — als normale Diazoverbindungen angesehen werden.

Ich halte nun für alle drei Körperklassen (Sulfonsäuren, Cyanide und Hydrate) die dem Ammoniumtypus nachgebildeten Formeln



für ausgeschlossen. In der vorhergehenden Abhandlung sind die Gründe gegen die Auffassung der labilen Diazoyanide als echter Ammoniumcyanide dargethan. Für die labilen Diazosulfonate gilt ganz Aehnliches. Es kommt noch hinzu, dass die obige Formel die Erklärung schuldig bleibt, warum diese Salzreihe auch in Lösung farbig ist, genau wie die stabile Salzreihe; um so mehr, als die Tetrazoliumverbindungen, welche unzweifelhaft die Atomgruppierung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{X}$ besitzen, sich ganz anders verhalten: Wie bereits v. Pechmann beobachtet hat, und ich an dem mir freundlichst zur Verfügung gestellten Diphenyltetrazoliumcarbonäther-Chlorid bestätigen konnte, entsteht hier ein echtes, und vor allem ein farbloses Sulfit.

Weiterhin, nach V. Meyer und Jacobson wäre die Bildung des labilen Diazosulfonates und dessen Umwandlung in das stabile Salz etwa folgendermaassen zu formuliren:



Diese Formulierungen, nach welchen erst eine Anlagerung von Kaliumsulfit, dann eine Abspaltung von Kaliumhydrosulfit, endlich eine Reaction desselben im umgekehrten Sinne stattfinden müsste, nach welchen ferner mehrere nicht isolirte Zwischenproducte von eigenartigster Structur angenommen werden, enthalten nach Bamberger »einen völlig befriedigenden Ausdruck der Thatsachen«. Richtig können diese Formulierungen jedenfalls schon deshalb nicht sein, weil sie auf die Umwandlung der Diazocyanide nicht angewendet werden können. Denn die labilen Cyanide, die doch unzweifelhaft den labilen Diazosulfonaten analog sind, verwandeln sich ohne jedes Zwischenproduct und bei Abwesenheit von Wasser direct in die stabilen Isomeren¹⁾.

¹⁾ Die von Bamberger an mich gestellte Zumuthung, die von ihm gleichzeitig in Vorschlag gebrachte dritte Structurformel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \equiv \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ ernsthaft zu widerlegen, kann ich wohl ohne weitere Begründung einfach ablehnen.

Was drittens die normalen Diazohydrate und ihre Metallsalze betrifft, so hat man für dieselben bisher zwar von allen Seiten nur die Formel $R.N:N.OH(Me)$ angenommen. Immerhin sei, theils der Consequenz wegen, theils mit Bezug auf die Natur der Diazochloride, hervorgehoben, dass die Formel $R.N.OH(OMe)$ unmöglich

ist. Erstens ist zu berücksichtigen, dass echte Ammoniumhydrate, also auch vor allem die Tetrazoliumhydrate, weder Kalium- noch Silberverbindungen erzeugen. Zweitens halte ich es kaum für möglich, gerade unter der Annahme einer Ammonium-ähnlichen Formel für das Diazobenzolchlorid, dass derselbe Complex, z. B. $C_6H_5.N-$,

der mit Chlor verbunden ein neutrales Chlorid liefert, von derselben Structur mit Hydroxyl verbunden ein Hydrat erzeugen soll, das gegenüber Basen als Säure functionirt. Drittens kommt als eine der wichtigsten Stützen für die bisher allgemein angenommene Formel hinzu, dass normale Diazohydrate bei geeigneter Constitution direct in ringförmige Diazoverbindungen

vom Typus $C_6R_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} \diagup N$ übergehen, ohne ihre typischen Diazoreactionen einzubüssen¹⁾.

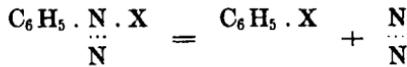
Alle diese z. Th. unlösbaren Widersprüche verschwinden, wenn man alle drei isomere Reihen der normalen Diazoverbindungen auf denselben Structur-Typus $R.N:N.X$ bezieht.

II. Bei der zweiten Frage, nach der Constitution der Verbindungen des Diazobenzols mit Mineralsäuren, bezw. des Diazobenzolchlorids gelangt man sowohl nach der Formel Kekulé's, als auch nach derjenigen von Blomstrand, Erlenmeyer u. A., scheinbar wenigstens, zu gewissen Widersprüchen. Ich stimme z. B. mit Bamberger²⁾ wenigstens darin überein, dass wässrige Diazochloridlösungen nicht auf die Formel $C_6H_5.N:N.Cl$ eines Chlorstickstoffderivates bezogen werden können. Allein ähnliche Einwände können auch gegen die Blomstrand'sche Formel geltend gemacht werden; abgesehen davon, dass man bei fast allen typischen Umsetzungen der Diazokörper eine Umwandlung in den

¹⁾ Diese sehr wichtige Thatsache, aus welcher ich bereits einen Beweis für die Natur der normalen Diazohydrate als Synverbindungen abgeleitet habe, ist in Bamberger's »Theorie der Diazoverbindungen« völlig übergangen oder übersehen worden. Hier ist es wohl berechtigt, von Bamberger die Erklärung dieser Erscheinungen nach seiner Ammoniumhydrat-Formel zu verlangen. Diese »Theorie« wird dieser Anforderung nicht genügen können, also schon deshalb nicht haltbar sein.

²⁾ Diese Berichte 28, 242.

Typus (1) $R.N:N.X$ anzunehmen hätte, dürften sich auch die typischen Zersetzungen des Diazobenzolchlorids schwerlich nach dem Schema:

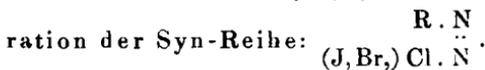


vollziehen, zumal die Tetrazoliumchloride, ja selbst die Tetrazoliumhydrate, die doch die Gruppe $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot Cl$, bezw. $\overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OH$ enthalten, unter keinen Umständen, wie v. Pechmann fand¹⁾, in C_6H_5Cl , bezw. C_6H_5OH und Tetrazole zerfallen.

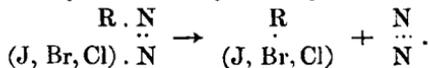
Ich glaube nun, dass diese Widersprüche durch die folgende Annahme z. Th. gelöst, z. Th. wenigstens ihrer Lösung näher gebracht werden; eine Annahme, die in gewissem Sinne zwischen beiden Ansichten über die Natur der Diazohaloide vermittelt:

Diazochloride in festem Zustand und Diazochloride in wässriger Lösung sind verschieden constituirt. Bezüglich der ersteren glaube ich nachweisen zu können:

Feste Diazohaloide besitzen structurell die Constitution $R.N:N.Cl(Br,J)$ und sterisch die Configu-



Denun, wie ich zeigen werde, zersetzen sich gewisse Diazochloride, Bromide und Jodide im festen Zustande nach der typischen Art der Syndiazokörper und speciell der Syndiazocyanide:



Dieser Zerfall ist beim gewöhnlichen Diazobenzolchlorid erst bei höherer Temperatur zu beobachten, z. B. beim Kochen in einer Suspension von Toluol; die Reaction ist hier also nicht charakteristisch. Wohl aber ist dies bei verschiedenen halogenisirten Diazochloriden in hohem Grade der Fall.

Vorher mögen jedoch noch einige Beobachtungen über die gewöhnlichen Diazochloride im festen Zustande mitgeteilt werden.

Dieselben sind bekanntlich nach der schönen Methode von Knoevenagel meist leicht zu bereiten, erfordern aber zu ihrer Gewinnung im reinen Zustande immerhin einige Sorgfalt. Sie enthalten nämlich, direct ausgefällt, häufig noch mehr oder minder bedeutende Mengen von undiazotirtem Anilinsalz. Beim Diazobenzolchlorid speciell kann man dessen Gegenwart nicht nur an der sauren Reaction erkennen — reine Diazosalze reagiren, wie schon Bamberger fand, völlig neutral —, sondern auch daran, dass die wässrige Lösung mit Natriumacetat häufig Diazoamidobenzol ausscheidet. Man reinigt das direct gefällte Chlorid durch nochmaliges Lösen in Alkohol unter

¹⁾ Diese Berichte 27, 2922.

Zusatz von etwas Amylnitrit und Chlorwasserstoff; alsdann fällt durch Aether reines Diazobenzolchlorid von neutraler Reaction nieder. Es ist alsdann viel licht- und luftbeständiger als die unreinen Präparate und giebt weder mit Natriumacetat noch mit Natriumcarbonat direct eine Fällung.

p-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazobenzolchlorid auf dieselbe Weise von völlig neutraler Reaction zu erhalten, ist mir bisher nicht gelungen. Die *p*-halogenisirten Diazochloride enthielten sicher noch salzsaures Chlor- bzw. Bromanilin. Denn obgleich dieselben, wohl weil halogenisirte Diazoamidverbindungen auch direct etwas schwieriger entstehen, mit Natriumacetat keine Fällung erzeugten, so entstand doch stets in der wässrigen Lösung durch Alkali Bisdiazoamidobenzol, was die neutralen, also reinen Nitrate, nicht erzeugen. Damit ist auch die mir anfangs räthselhafte Bildung von Bisdiazoamidobenzolen aus Diazochloriden erklärt; sie ist durch den Gehalt des angewandten Diazochlorids an Anilinchlorhydrat veranlasst worden.

Wahrscheinlich wird in den erwähnten Fällen die völlige Reinigung der Diazochloride auch durch ihre Leichtlöslichkeit erschwert. Denn die schwerer löslichen Diazohaloide: Dijoddiazobenzolchlorid aus gewöhnlichem Dijodanilin ($\text{NH}_2 : \text{J} : \text{J} = 1 : 2 : 4$) und Dibromparadiazotoluolchlorid aus Dibromparatoluidin, welche von Hrn. Schmiedel dargestellt worden sind, sowie Trichlordiazobenzolchlorid und Tribromdiazobenzolbromid reagiren nach Hrn. Schleissing völlig neutral.

Es ist ferner hervorzuheben, dass alle Diazochloride in absolut alkoholischer Lösung mit alkoholischem β -Naphtol, also bei Abwesenheit von Alkali und Wasser, kuppeln, ganz analog wie die Syndiazocyanide. Der Azofarbstoff aus gewöhnlichem Diazobenzolchlorid fällt nur langsam und aus concentrirter Lösung, der aus *p*-Nitrodiazobenzolchlorid sehr rasch nieder. Aber auch Trichlordiazobenzolchlorid und Tribromdiazobenzolbromid scheiden binnen kurzer Zeit lichtrothe Azofarbstoffe aus. Auch die letzterwähnten Diazohaloide zeigen also die typischen Syndiazoreactionen. Diese halogenreichen Diazohaloide sind es aber auch, welche, wie die Diazojodide, im festen Zustande als Syndiazoverbindungen in Stickstoff und Halogenbenzole zerfallen.



Man löst 1 g Dijodanilin in 15 g Alkohol, giebt zunächst 2.5 g rauchende Salzsäure und zu dem entstandenen Krystallbrei unter Kühlung 1.2 g Amylnitrit. Die weissen Krystalle des salzsauren Dijodanilins gehen rasch in Lösung, um sich alsbald in Gestalt gelber Nadelchen des Diazochlorids grösstentheils direct, vollständig nach Zusatz von Aether, wieder auszuscheiden. Dijoddiazobenzol-

chlorid ist im festen Zustand citronengelb; es lässt sich, frisch bereitet, einige Zeit fast gewichtsconstant erhalten und in diesem Zustande in Wasser klar und farblos zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit lösen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3I_2N_2Cl$.

Procente: Cl 9.05.

Gef. » » 8.98.

Während diese Lösung sich bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit unverändert hält, löst sich das feste Chlorid schon nach einigen Stunden nur noch theilweise, und nach längerer Zeit fast gar nicht mehr in Wasser. Dabei verliert es erheblich an Gewicht und ist nach etwa 2 Tagen im Exsiccator nahezu vollständig in ein niedrig schmelzendes Product, Dijodchlorbenzol, unter Verlust des Diazostickstoffs übergegangen.

Zwei Bestimmungen der Gewichtsabnahme ergaben:

Verlust nach 24 Std.: nach 48 Std.: nach 72 Std.: nach 96 Std.:

1. 6.0 pCt.	6.7 pCt.	7.4 pCt.	7.8 pCt.
2. 6.1 »	6.9 »	7.1 »	7.6 »

Der Diazostickstoff berechnet sich zu 7.1 pCt. Man ersieht also, dass derselbe nahezu nach 2 Tagen fast vollständig ausgetreten ist. Die nach 3 bzw. 4 Tagen noch beobachtete, geringe weitere Gewichtsabnahme dürfte durch die Flüchtigkeit des zurückgebliebenen Dijodchlorbenzols veranlasst worden sein.

Viel schärfer gestaltet sich die Erscheinung beim Trichlordiazobenzolchlorid und namentlich beim Tribromdiazobenzolbromid, nach der Untersuchung des Hrn. Schleissing:

Trichlordiazobenzolchlorid, $C_6H_2Cl_3 \cdot \overset{N}{\parallel} \underset{Cl \cdot N}{\parallel}$, bisher noch nicht

beschrieben, entsteht durch Diazotirung von symmetrischem Trichloranilin. Entweder stellt man nach der von Silberstein ¹⁾ für Tribromdiazobenzolnitrat angegebenen Vorschrift das Trichlordiazobenzolnitrat dar, kocht dieses mit Königswasser und dampft auf dem Wasserbade ein — was ohne jede Gefahr geschehen kann — und gewinnt das Chlorid aus dem Rückstand durch Zusatz von Alkohol und Aether. Oder, bequemer, man löst Trichloranilin in absolutem Aether, leitet Salzsäuregas im Ueberschuss ein, wobei salzsaures Trichloranilin gefällt wird, und fügt hierauf überschüssiges Amylnitrit hinzu, wodurch, scheinbar ohne Veränderung, die Krystalle in Trichlordiazobenzolchlorid verwandelt werden. Dieses Diazochlorid bildet farblose Prismen, die sich in Wasser äusserst leicht zu einer neutralen Flüssigkeit lösen. Die Bestimmung des durch Wasser ionisirten Chlors durch Titration nach Volhard ergab:

Ber. Procente: Cl 14.54.

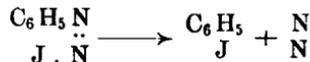
Gef. » » 14.70.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 27, 99.

Im Exsiccator dem directen Sonnenlichte unter häufigem Umrühren ausgesetzt, wird es, je nach der Intensität des Lichtes, in einem bis höchstens zwei Tagen in völlig reines Tetrachlorbenzol verwandelt. Bei der erheblichen Flüchtigkeit dieses Halogenbenzols kann man zwar nicht zur Gewichtsconstanz gelangen; doch ergiebt sich der quantitative Verlauf der Zersetzung daraus, dass nach dieser Zeit das Präparat, ohne sein Aussehen merklich geändert zu haben, in Wasser völlig unlöslich geworden ist und ohne weitere Reinigung bei 50°, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 51° schmilzt, also nahezu völlig reines Tetrachlorbenzol darstellt. Im Dunkeln vollzieht sich diese Zersetzung nur äusserst langsam; an der Luft tritt sie deshalb nicht ein, weil das sehr hygroskopische Chlorid rasch Wasser anzieht und nunmehr vor dieser Zersetzung geschützt bleibt.

Tribromdiazobenzolbromid, $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot Br$, nach Silberstein aus gewöhnlichem Tribromanilin unter Vermittlung des Tribromdiazobenzolnitrats gewonnen, verhält sich genau wie das Chlorid; nur lässt sich hier der Austritt des Diazostickstoffs, wegen der viel geringeren Flüchtigkeit des Tetrabrombenzols wenigstens annähernd quantitativ verfolgen. 0.2676 g verloren, bis nahezu Gewichtsconstanz eingetreten war, 0.0214 g; Diazostickstoff berechnet 0.0178 g. Der Rückstand schmolz direct bei 97°, einmal aus Alkohol umkrystallisirt bei 98°; er war reines Tetrabrombenzol.

Aehnlich steht es mit den Diazobenzoljodiden, $R \cdot N : N \cdot J$. Von denselben ist bekanntlich bisher noch kein einziges isolirt worden. Der directe Zerfall:



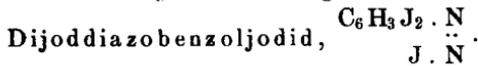
wird an sich durch die grössere Reactionsfähigkeit des Jods erleichtert und zudem durch die nach meinen Versuchen notorische Schwerlöslichkeit der Diazojodide, also durch ihren leichteren Uebergang in die feste Form besonders begünstigt. Obgleich auch ich in analysenreinem Zustande keines derselben direct isoliren konnte, habe ich doch wenigstens die Existenz eines Diazojodids im festen Zustande nachweisen und an den Eigenschaften desselben die obigen Ansichten bestätigt finden können.

Ich weiss nicht, ob es bekannt ist, dass gewöhnliche Diazochloride mit Jodkalium bei starkem Abkühlen Niederschläge, wenn gleich äusserst veränderlicher Art, erzeugen.

Beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine concentrirte, sehr gut gekühlte Jodkaliumlösung entsteht zunächst ohne Stickstoffentwicklung eine gelbliche Fällung, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Aether zweifellos das feste Diazobenzoljodid darstellt, aber bei ihrer spontan beginnenden Zersetzung unmöglich isolirt werden kann. *p*-Chlordiazobenzolchlorid verhält sich ganz analog; die entstandene mikro-

krystallinische Fällung zersetzte sich hier, als das Gefäss aus der Kältemischung herausgenommen wurde, sogar in der Flüssigkeit unter Explosion.

Etwas stabiler und wenigstens vorübergehend haltbar ist das



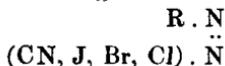
Versetzt man die farblose wässrige Lösung des Dijoddiazobenzolchlorids unter Kühlung mit Jodkalium, so entsteht selbst in starker Verdünnung eine blutrothe, mikrokrystallinische, dem Quecksilberjodid ähnliche Fällung. Sie muss das echte Diazojodid darstellen, weil sie in Aether und Alkohol unlöslich ist und sich in Stickstoff und asymmetrisches Trijodbenzol zersetzt. Allein diese Zersetzung erfolgt auch hier rapid; schon beim Auswaschen und beim Trocknen, desgleichen beim Aufbewahren unter Wasser färbt es sich durch Uebergang in Trijodbenzol sehr rasch gelb, und obgleich dieses letztere bei seiner Löslichkeit in Aether und Alkohol durch Auswaschen mit diesen Flüssigkeiten immer wieder entfernt werden kann, lassen sich einigermaassen erhebliche Mengen des Diazojodids doch nicht conserviren. Zudem explodiren schon kleine Mengen des trockenen Jodids bei leisester Berührung mit ausserordentlicher Heftigkeit.

Bei der Unmöglichkeit einer directen Analyse liess sich wenigstens der glatte Zerfall in Stickstoff und Trijodbenzol folgendermaassen nachweisen: Eine abgewogene Menge des Dijoddiazobenzolchlorids, frisch bereitet, wurde im Kölbchen in Wasser gelöst. Nach Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd wurde zunächst festgestellt, dass diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur von Stickstoff entbindet. Sodann wurde überschüssige Jodkaliumlösung in das Kölbchen eingedrückt und der fast augenblicklich nach der Fällung des rothen Jodids langsam und stetig entweichende Stickstoff durch einen mässig starken Strom von Kohlendioxyd, ohne jede Temperaturerhöhung, ins Eudiometer über Kalilauge übergeführt. So wurde gefunden N 6.9 pCt., berechnet N 7.1 pCt. Das rückständige asymmetrische Trijodbenzol, für welches der Schmelzpunkt zu 76° angegeben ist, schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 77°.

Analyse: Ber. Proc.: J 83.55.

Gef. » » 83.42.

Hiermit glaube ich nachgewiesen zu haben, dass die gewöhnlichen Diazobenzolhaloide, sobald sie nicht durch Wasser gelöst, ionisirt und verändert worden sind, als echte Syndiazoverbindungen, genau wie die Syndiazocyanide reagiren, dass also alle hierher gehörigen Verbindungen ein und dieselbe Configuration besitzen:



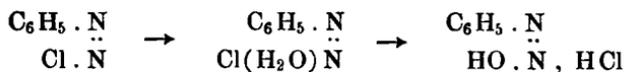
und dass die grosse Beständigkeit und die völlig abweichenden Eigenschaften der Tetrazoliumchloride, Jodide und Cyanide, welche sowohl fest als auch gelöst die abweichende, echte Ammoniumformel $R \cdot \overset{\vee}{\underset{\dots}{N}} \cdot Cl, J, CN$ besitzen, eben auf diese Verschiedenheit der Constitution zurückzuführen ist.

Die wässrigen Lösungen dieser im festen Zustande so unbeständigen Diazohaloide sind nun gerade umgekehrt sehr beständig. Trichlordiazobenzolchlorid z. B. lässt sich mit Wasser, ja selbst mit Salpetersalzsäure kochen, ohne Stickstoff zu entwickeln oder sich überhaupt zu verändern. Man könnte deshalb sogar zweifeln, ob die Lösungen dieser halogenisirten Diazobenzolchloride der leicht zersetzlichen Lösung des einfachen Diazobenzolchlorids analog, also direct vergleichbar seien. Allein diesem Zweifel wird dadurch begegnet, dass schon Lösungen von *p*-Chlordiazobenzolchlorid, noch mehr solche von *p*-Nitrodiazobenzolchlorid, den Diazostickstoff sehr viel schwieriger verlieren. Danach werden also die Lösungen des Diazobenzolchlorids durch den Eintritt negativer Substituenten thatsächlich beständiger; es ist nicht nöthig, für irgend ein Diazochlorid in wässriger Lösung eine besondere, abweichende Constitution anzunehmen. Im Gegentheile zeigen auch die Lösungen der mehrfach halogenisirten Diazobenzolchloride alle typischen Umsetzungen: Dijoddiazobenzolchlorid giebt in Lösung ein labiles dijoddiazosulfonsaures Salz; es giebt ebenso wie die Salze des Trichlor- und Tribromdiazobenzols Farbstoffe mit alkalischem β -Naphtol und R-Salz; das im festen Zustande an den Diazostickstoff gebundene Halogen ist, z. B. auch beim Tribromdiazobenzolbromid, in wässriger Lösung in hohem Grade dissociirt. Denn nach der Hrn. Dr. H. Wislicenus zu verdankenden Bestimmung steht die Leitfähigkeit dieser Diazobromidlösung etwa in der Mitte zwischen der von Natrium- und Lithiumsalz. Also auch das Ion $(C_6H_2Br_3N_2, xH_2O)$ ist dem Ion $(C_6H_5N_2, xH_2O)$ ähnlich; beide sind dem Ion (Na, xH_2O) ¹⁾ an Stärke vergleichbar.◀

Jedesfalls werden also die festen Diazochloride durch Uebergang in wässrige Lösung, d. i. durch die Wirkung des Wassers, in tief eingreifender Weise verändert. In welcher Weise dies geschieht, dafür lassen sich aus folgender Thatsache einige wichtige Anhaltspunkte gewinnen: Die Diazocyanide bilden, wie in einer späteren Abhandlung dargethan werden wird, nicht nur mit Blausäure, sondern auch mit Alkoholen, vor Allem aber mit Wasser eigenthümliche Additionsproducte. Danach lässt sich über den Zustand und die Natur wässriger Diazochlorid-Lösungen etwa Folgendes sagen: Auch

¹⁾ Dass die Metall-Ionen in wässriger Lösung nicht als isolirte Atome, sondern hydratisirt vorhanden sind, scheint mir nicht zweifelhaft zu sein.

die festen Diazochloride werden sich ähnlich wie die Diazocyanide, nur noch leichter, hydratisiren, aber in dieser Lösung, wie dies auch beim Lösen (Hydratisiren und Ionisiren) von Kaliumchlorid oder Chlorammonium geschieht, das Chlor abdissoziiren. Diese Vorgänge sind im Einzelnen allerdings überall noch nicht genau bekannt. Dennoch dürfte sich aus verschiedenen Gründen die Hydratisirung des Diazobenzolchlorids etwa folgendermaassen darstellen lassen:



wodurch nur ausgedrückt werden soll, dass wässriges Diazobenzolchlorid in demselben Sinne, in welchem man (ungenau) von »salzsaurem Hydroxylamin« spricht, als »salzsaures Syndiazobenzolhydrat« erscheint und reagirt.

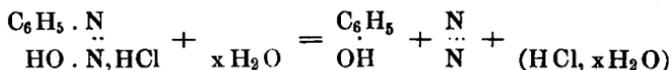
Man ersieht daraus auch, dass durch weitere Umwandlung eventuell auch die dem Blomstrand'schen Chlorid entsprechenden Ionen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}}^-$ und Cl^+ gebildet werden könnten. Nur scheint mir

N

zu der letzteren Annahme keine Veranlassung vorzuliegen. Im Gegentheil lassen sich sowohl die typischen Zersetzungen, als auch die typischen Umsetzungen wässriger Diazochloridlösungen gerade nur durch ihre Auffassung als Lösung von »salzsaurem Syndiazobenzolhydrat« befriedigend erklären.

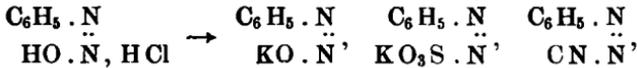
Von diesen typischen Zersetzungen sei der Kürze halber als einziges Beispiel nur die Selbstzersetzung beim Kochen mit Wasser angeführt:

Es entsteht ganz vorwiegend Phenol deshalb, weil nicht das Diazobenzolchlorid als solches, sondern Syndiazobenzolhydrat intramolecular zerfällt:



Wenn in concentrirt salzsaurer Lösung, oder bei Anwesenheit von Kupferchlorür Chlorbenzol gebildet wird, so dürfte dasselbe aus den in diesen Lösungen vorhandenen (nicht hydratisirten bezw. ionisirten) Molekülen des Diazobenzolchlorids als solchen entstanden sein. Dass auch die übrigen Zersetzungen, z. B. die mit Alkohol analog, nämlich durch Bildung und intramolekularen Zerfall der echten Syndiazoäther, und dadurch besser als bisher erklärt werden, braucht nicht ausgeführt zu werden. Dasselbe gilt für die typischen Diazo-Umsetzungen, bei denen wässriges Diazobenzolchlorid ebenfalls ganz anders als Tetrazoliumchlorid reagirt. Hierbei entstehen in allen Fällen, in denen überhaupt Isomere beobachtet worden sind, stets primär die Syndiazokörper (Diazobenzolkalium, Diazosulfonsäuren,

Diazocyanide); und zwar bei Gegenwart von Alkali, Alkalicarbonat oder Alkalicyanid, also von Stoffen, welche Salzsäure entziehen und dadurch das »salzsaure Syndiazobenzolhydrat« folgendermaassen verwandeln:



wobei die Bildung der Diazosulfonsäuren durch Verwandlung der Gruppe N.OH in N.SO₃K zudem noch an die analoge Verwandlung von Hydroxylamin, H₂N.OH, in Amidosulfonsäure, H₂N.SO₃H, erinnert.

Erst secundär, durch sterische Umlagerung, entstehen aus den primären, labilen Isomeren die stabilen Antidiazohydrate, Sulfonsäuren, Cyanide. Da diese Umlagerung in vielen Fällen (z. B. bei den Cyaniden und Sulfonsäuren) ausserordentlich leicht und nahezu spontan vor sich geht, so dürfte wohl auch der Bildung der bisher nur in einer einzigen Form bekannten, wahrscheinlich der Antireihe zugehörenden Diazokörper aus Diazochloriden die Entstehung eines sich spontan umlagernden Isomeren der Synreihe vorangehen.

Durch diese Anschauungen über die Natur und Reactionen der Diazochloride wird meine von jeher geäusserte Ansicht über die Configuration der (festen) Diazochloride völlig aufrecht erhalten. Es wird aber dadurch auch die nach Bamberger angeblich sterisch nicht erklärbare Thatsache von der metallähnlichen Function vieler Syndiazoverbindungen gegenüber der mehr metalloïdischen der isomeren Antidiazoverbindungen erklärt. Nicht der Syndiazocomplex an sich ist stark elektropositiv, d. i. nicht das Hydrat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}} \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}}$ verhält sich wie eine ammoniumähnliche Base, ebenso wenig wie dies beim Hydroxylamin HO.NH₂ an sich der Fall ist. Wohl aber bilden Diazokörper, und zwar Syndiazokörper besonders leicht Additionsproducte, und führen so zu Salzsäure-Verbindungen, in denen, wie im Oxyammoniumchlorid, metallähnlich fungierende Diazo-Ammoniumbasen anzunehmen sind.

Hrn. Dr. C. Philipp statue ich für seine mir bei der experimentellen Untersuchung gewährte Unterstützung meinen besten Dank ab.