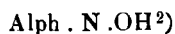


175. Eug. Bamberger: Weitere experimentelle Beiträge zur Chemie der Diazokörper.

[XIX. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 8. April.)

Je mehr ich die unlängst¹⁾ von mir entwickelte Theorie der Diazoverbindungen geprüft habe, welche in den Formeln:



norm. Diazobenzol.



Isodiazobenzol.

kurz zusammengefasst ist, um so mehr hat sich in mir die Ueberzeugung befestigt, dass sie der zweckmässigste Ausdruck aller zur Zeit auf dem Diazogebiet bekannten Erscheinungen ist.

Ich werde diese Formeln daher von jetzt ab benutzen, obwohl ich weit entfernt bin, sie für »bewiesen« zu halten.

Was zunächst die

»Umlagerung« der Isodiaz- zu normalen Diazokörpern

betrifft, so habe ich beobachtet, dass bei dieser unter der Einwirkung von Säuren stattfindenden Reaction salpetrige Säure gebildet wird. Die Versuchsanordnung war folgende:

3 g *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium, in 40 g Eiswasser gelöst, werden in 50 g Schwefelsäure (von 60 pCt.) langsam unter starker Kühlung und Schütteln eingetragen; darauf wurde sofort ein mit Natronlauge gewaschener, kräftiger Luftstrom durch den beständig mit Eis umgebenen Krystallbrei des Isohydrats hindurchgetrieben. Nach einigen Minuten bereits färbte der Luftstrom eine hinter das Zersetzungsgefäss geschaltete saure Jodkaliumstärkelösung violett, nach 10 Minuten rein blau; die an passender Stelle eingestellte

¹⁾ Diese Berichte 28, 44.

²⁾ resp. OMe, SO₃K, Cl, HSO etc. Das metallartige Phenylazonium (C₆H₅.N : N) entspricht in den ionisierbaren Salzen (z. B. C₆H₅.N : N) etwa



den Ammoniumsalzen, in den nicht ionisierbaren Verbindungen aber scheint es (soweit solche bisher bekannt sind) den nicht ionisierbaren Metallverbindungen (etwa des Hg, Ag) zu entsprechen — abgesehen natürlich von der Färbung u. dergl. physikalischen Eigenschaften. So ist beispielsweise C₆H₅.N : N

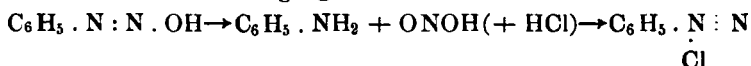


analog hg. SO₃K. Ich fand auch, dass sich *p*-Nitrodiazobenzol gegen Natriumthiosulfat ganz ähnlich verhält wie Silber; das als prächtig krystallinischer Niederschlag ausfallende Diazothiosulfat löst sich spielend im Ueberschuss des Fällungsmittels. Ich lasse diese Verhältnisse jetzt näher studiren.

³⁾ resp. OMe, SO₃K, NHR, Alph, Alk etc.

Controllösung blieb vollkommen farblos. Nicht minder scharf liess sich salpetrige Säure mit anderen Reagentien (Diphenylamin, Benzylaminsulfat etc.) nachweisen.

Dies Resultat legt die Vermuthung nahe, dass jene »Umlagerung« der Isodiazohydrate — wenigstens theilweise — in zwei Phasen verläuft, deren erste der Zerfall in Basis und salpetrige Säure, deren zweite ihre Wiedervereinigung zu normalem Diazosalz ist:

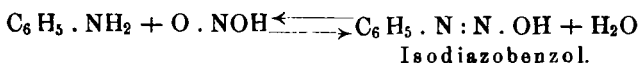


Isodiazok.

Normaler Diazok

Daher erfordert die »Isomerisation« nicht nur messbare, sondern zuweilen verhältnissmässig lange Zeit.

Eine derartige Hydrolyse ist die Umkehrung desjenigen Vorgangs, von welchem ich im vergangenen Jahre¹⁾ zeigte, dass er als primärer bei der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und (primären) aromatischen Basen auftritt:



Die Reaction findet im Sinne des oberen Pfeilstrichs bei Abwesenheit, im Sinne des unteren bei Anwesenheit von Säuren statt. Der Nachweis des correlativ zur salpetrigen Säure entstehenden *p*-Nitranilins ist all erdings nicht²⁾ möglich gewesen — statt dessen aber der einer anderen Substanz, welcher für die vorliegende Frage wohl dieselbe Bedeutung zukommt (denn sie setzt die Bildung von *p*-Nitranilin voraus): des Dinitrodiazoamidobenzols $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Dasselbe ist leicht mit Hilfe des charakteristischen Natriumsalzes³⁾ erkennbar und isolirbar. Dieselbe Beobachtung (des Diazoamidokörpers) ist übrigens schon vor mir von Schraube und Schmidt⁴⁾ gemacht worden, ohne dass ihre Bedeutung indess bisher genügend beachtet worden wäre.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1948.

²⁾ Als ich, um die primär gebildete salpetrige Säure sofort zu zerstören und dadurch die zweite Phase zu verhindern, die Zersetzung des Isonatriumsalzes durch Schwefelsäure bei Anwesenheit von stark verdünntem Jodkalium — ein anderes Mal von Schwefelwasserstoff — vor sich gehen liess (beide wurden sofort zu Jod resp. Schwefel oxydirt) war *p*-Nitroanilin auch als solches isolirbar; der Versuch hat aber keine Beweiskraft, weil dasselbe durch Reduction gebildet worden sein kann. Ich habe bei dieser Gelegenheit eine eigenthümliche Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Isohydrat beobachtet, welche ich später genauer zu studiren beabsichtige.

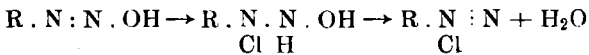
³⁾ Dieses charakteristische Salz (diese Berichte 27, 1952) ist schon von den Herren Meldola und Streatfield beobachtet worden, worauf mich Ersterer freundlichst aufmerksam machte. (Journ. chem. Soc. 1886, 627 und 1887, 445.)

⁴⁾ Diese Berichte 27, 520.

Ebenso konnte die Abspaltung geringer Mengen salpetriger Säure nachgewiesen werden bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isodiazobenzol, *o*-Nitroisodiazobenzol und *m*-Nitro-*p*-isodiazotoluol (CH_3 , NO_2 , N_2OH). Letztere beiden Versuche wurden von Hrn. Voss ausgeführt. Die entsprechenden normalen Diazolösungen ergaben unter gleichen Bedingungen keine salpetrige Säure (Diazobenzol und *p*-Nitrodiazobenzol).

Ich will durchaus nicht behaupten, dass obige zwei Phasen ein erschöpfendes Bild des ganzen Isomerisationsvorgangs darstellen; freie salpetrige Säure (und ebenso die Diazoamidverbindung) wird nämlich nur in äusserst geringer Menge erzeugt: als beispielsweise saure Benzylanilinlösung zum Nachweis derselben benutzt wurde, waren selbst nach mehrstündiger Versuchsdauer nur einige Flocken des Nitrosamins abgeschieden, zwar genug, um die Liebermann'sche Reaction mit typischer Schärfe zu geben, aber kaum hinreichend für eine Schmelzpunktbestimmung.

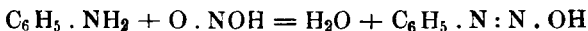
Das liegt wohl zum Theil daran, dass die Wiedervereinigung der salpetrigen Säure und der Basis zum Diazosalz zu schnell erfolgt, als dass die erstere der Lösung in hinreichendem Maasse durch einen Luftstrom entzogen werden könnte. Zum grösseren Theil aber mag sich neben der Hydrolyse eine Addition der Säureelemente vollziehen, welcher dann der Zerfall in Wasser und Diazosalz nachfolgt:



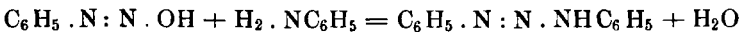
Der Diazotirungsprozess

d. h. der bei der Einwirkung salpetriger Säure auf primäre aromatische Basen stattfindende Vorgang lässt sich folgendermaassen darstellen.

I. a) Bei Anwendung der *freien Base* (mit N^{III}) entsteht primär das Isodiazohydrat (ebenfalls mit N^{III}):

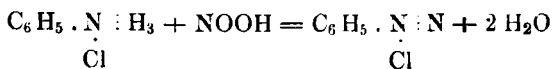


b) Bei der üblichen Versuchsanordnung vereinigt sich derselbe sofort mit einem zweiten Mol. Base zur Diazoamidverbindung:

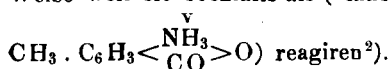


Beide Vorgänge (a und b) habe ich — jeden für sich — experimentell nachgewiesen. (Bezüglich b) siehe die folgende Mittheilung.)

II. Bei Anwendung eines *Salzes* (mit N^{V}) entsteht (primär) ein normaler Diazokörper (ebenfalls mit N^{V}):

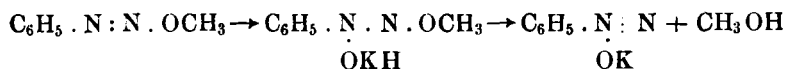


Auf diese Weise erklärt sich vielleicht die Beobachtung v. Niementowski's¹⁾, dass die Entstehung der Diazoamidverbindungen in saurer Lösung bei denjenigen Aminen begünstigt ist, welche »neutralen oder nur wenig ausgesprochenen chemischen Charakter besitzen«, während die stark basischen »und solche, welche saure Gruppen (wie COOH) am Kern enthalten« normale Diazoverbindungen bilden. Gewiss: denn sehr schwache Basen, wie das von Niementowski benutzte Amidonitril, dessen Salze durch Wasser zerlegt werden, bestehen auch in verdünnt saurer Lösung zum grossen Theil als Basen (mit N^{III}) und liefern daher (Isodiazohydrate resp.) Diazoamidverbindungen. Die von stärkerer Affinitätsgrösse aber existiren unter gleichen Bedingungen als Salze (mit N^V) und erzeugen daher Diazokörper. Dasselbe ist der Fall bei Amidocarbonsäuren, möglicher Weise weil sie ebenfalls als (»innere«) Salze (z. B. Niementowski's



Auch die Bemerkung desselben Autors, dass Alkohol dieselbe Wirkung ausübe wie Mineralsäuren (die Bildung der Diazoamidverbindung hindert, die des Diazosalzes begünstigt) erklärt sich nach gleichem Princip, denn Alkohol wirkt bekanntermaassen der hydrolytischen Spaltung der Salze entgegen, schützt also das fünfwerthige Stickstoffatom.

Was die Diazoester betrifft, so lässt sich ein abschliessendes Urtheil noch immer nicht fällen; aus theoretischen Gründen scheint es mir jetzt wahrscheinlicher, dass sie der Isoreihe angehören obwohl man bisher veranlasst war, sie auf Grund ihres Verhaltens der normalen zuzuweisen³⁾. Allein ihre Kupplungsfähigkeit theilen sie ja auch mit den (freien) Isohydraten und ihre Verseifbarkeit zu normalem Diazokaliumsalz liesse sich auf vorherige Addition⁴⁾ der Elemente des Alkalis zurückführen:



Dieselbe Betrachtung ist auf das Nitrosoacetanilid anwendbar, für das ich schon früher die Tautomerieformeln $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$ und COCH_3

¹⁾ Diese Berichte 26, 49.

²⁾ Diese werden selbstredend (bei möglichstem Ausschluss von Mineralsäuren) auch Diazoamidverbindungen liefern können, welche als Product der Vereinigung von Diazosalz und Amidosäure entstehen.

³⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 3412 und 28, 225; v. Pechmann und Frobenius ib. 28, 173.

⁴⁾ Ich beabsichtige daher, die Additionsfähigkeit der Isodiazohydrate (Salze und Ester) experimentell zu untersuchen.

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot OCOCH_3$ (Isodiazobenzolacetat) in Vorschlag brachte. Ich hoffe auf diese Frage später zurückkommen zu können.

Zur Geschichte der Diazoverbindungen.

Gelegentlich der Wiederholung einiger Versuche von Griess¹⁾ überzeugte ich mich, dass dieser geniale Beobachter sowohl die Isodiazokörper als die v. Pechman'schen²⁾ Bisdiazamidoverbindungen bereits vor 30 Jahren entdeckt hat.

Das nach Griess'scher Vorschrift dargestellte *p*-Bromdiazobenzolkalium[«] ist in Wirklichkeit das Isosalz. Man verfährt zweckmässig folgendermaassen zu seiner Bereitung:

20 g Bromanilin werden in 11 g Salzsäure (36 pCt.) und 50 ccm Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit einigen Eisstückchen und weiteren 17 g Salzsäure versetzt und mit 8.8 g Natriumnitrit unter äusserer Eiskühlung diazotirt. Die klare Lösung wird darauf unter Umrühren ohne Kühlung in 500 g 60 procentiger Kalilauge eingetragen; ein anfangs entstehender, hellgelber Niederschlag — vermuthlich bereits Isosalz — löst sich beim Erwärmen, zumal wenn man nachträglich noch ein wenig Wasser hinzugefügt hat, leicht auf. Wird diese Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade weiter erhitzt, so gesteht sie alsbald zu einem steifen Krystallbrei, welcher scharf abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen schwach tricotfarbig ist. Dieses Product ist identisch mit dem Griess'schen *p*-Bromdiazobenzolkalium[«]. Bei der Oxydation liefert es — in einer Ausbeute von etwa 74 pCt. —

p-Bromdiazobenzolsäure, $C_6H_4 \cdot Br \cdot (NH \cdot NO_2)$.

Man oxydirt in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Ferridcyankalium in wässriger, mit Kaliumhydroxyd versetzter Lösung. Nach eintägigem Stehen wird die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Isodiazoreaction vollständig verschwunden ist. Bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur filtrirten, mit Eis gekühlten Lösung scheidet sich die Säure als glänzend krystallinischer Niederschlag ab; der Rest wird durch Ausschütteln mit Aether gesammelt, dem Aether wieder mit Ammoniak entzogen etc.

p-Bromdiazobenzolsäure krystallisirt in glasglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 102° — besonders schön aus erkaltendem, hochsiedendem Ligroïn —, ist leicht in Aether, absolutem Alkohol, warmem Benzol und kochendem Ligroïn löslich und scheidet sich beim Abkühlen der zuletzt genannten Solventien in reichlicher Menge wieder aus. Auch siedendes Wasser, welches die gelöste Substanz beim Erkalten fast vollständig in prächtigen Nadeln absetzt, ist zum Um-

¹⁾ Journ. chem. Soc. V, 69 (1867). Phil. Trans. Vol. 154, III, 698 (1865).

²⁾ Diese Berichte 27, 703.

krystallisiren — aber nur kleiner Mengen (Zersetzung!) — gut anwendbar.

Analyse: Ber. für $C_6H_5BrN_2O_2$.

Procente: Br 36.86.

Gef. » » 36.55.

Die Säure erwies sich identisch mit dem von Hoff und mir aus *p*-Bromdiazobenzolnitrat mittels Essigsäureanhydrid hergestellten Nitramin.

Setzt man — berichtet Griess — zur Lösung des von ihm für Bromdiazobenzolkalium gehaltenen Salzes verdünnte Essigsäure, so scheidet sich »Diazobrombenzol« in glänzenden, hellgelben Nadeln aus. Dieselben sind natürlich das freie Isobromdiazobenzol *i*- $C_6H_4 \cdot Br \cdot (N_2 \cdot OH)$. Sonderbarer Weise hält Griess das letztere für identisch mit einem anderen Körper, welchen ich ebenfalls nach seinen Angaben dargestellt und als eine der v. Pechmann'schen Bisdiazamidverbindungen¹⁾, nämlich als

Bis-p-bromdiazobenzol-p-Bromanilid, $C_6H_4 \cdot Br \cdot N < \begin{matrix} N_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br \\ N_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br \end{matrix}$

erkannt habe. Griess sagt: »Diazobrombenzol wird in glänzend hellgelben Nadeln durch Zusatz verdünnter Essigsäure zu Diazobrombenzolkalium oder als hellgelber amorpher Niederschlag beim Hinzufügen verdünnter Kalilauge zur wässrigen Lösung von *p*-Bromdiazobenzolnitrat erhalten.« Die nun folgende Charakteristik bezieht sich auf beide, von ihm für identisch gehaltene Körper.

In Wahrheit sind dieselben aber verschieden und jene Charakteristik trifft zum Theil für den einen, zum Theil für den anderen zu. Nur das *p*-Bromisodiazobenzol, die »Nadeln«, lösen sich in Alkalien und in Säuren auf; in letzteren übrigens auch nicht momentan, denn der Lösungsvorgang beruht auf vorangegangener »Isomerisation«, welche immerhin kurze Zeit in Anspruch nimmt.

Der »hellgelbe Niederschlag« aber, welchen Kalilauge aus Bromdiazobenzolnitratlösung ausfällt, löst sich im Gegensatz zu Isodiazohydrat nicht sofort in verdünnten Laugen auf. Ihm allein ist die ausserordentliche Explosivität²⁾ eigen, welche Griess beiden Substanzen zuschreibt. Seine Eigenschaften lassen auch ohne Analyse kaum einen Zweifel darüber, dass hier das Bis-*p*-bromdiazobenzol-*p*-bromanilid $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot N C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot C_6H_4Br$ vorliegt, welches

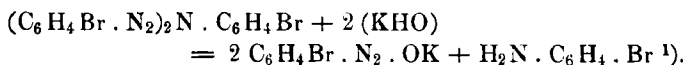
¹⁾ Diese Berichte 27, 703.

²⁾ Diese Verbindung ist die explosivste unter den mir bekannten Diazokörpern. Eine Menge von 2—3 g explodirte einmal von selbst, scheinbar ohne alle äussere Veranlassung, unter lautem Knall, indem der Thonteller, auf welchem sie lag, einige Meter in die Höhe geschleudert wurde. Möglich, dass die Detonation durch den von einem Vorübergehenden erregten Luftzug veranlasst wurde.

auch Hantzsch unter Händen gehabt und für »*p*-Brombenzolsyn-
diazobromanilid«, $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$, gehalten hat.
 $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$

Wahrscheinlich identisch mit diesem Körper ist der von Griess erwähnte »gelbliche Niederschlag«, welcher bei Zusatz von Kalilauge zu einer concentrirten Bromdiazobenzolnitratlösung ausfällt, sich in überschüssiger Lauge (aber nur in heisser und concentrirter!) auflöst und beim Erhitzen auf dem Wasserbade *p*-Bromisodiazobenzolkalium liefert. Ich habe diese von Griess für »Bromdiazobenzol« gehaltene Fällung nach gründlichem Auswaschen mit Eiswasser in warme 60procentige Kalilauge eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs entstand unter schwacher Gasentwicklung eine braune Lösung, welche jedoch nach kurzem Erwärmen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag abschied. Derselbe enthielt ein Gemenge von Bromisodiazobenzolkalium und (wenig) *p*-Bromanilin. Die wässrige Lösung wurde ausgeäthert und dem ätherischen Extract die Base durch verdünnte Salzsäure entzogen. Durch Alkalisiren, Ausäthern etc. war sie leicht zu isoliren. Sie schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol constant bei 63° und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des *p*-Bromanilins.

Diese Zersetzung ist vielleicht durch folgende Gleichung auszudrücken:



Ueber die Kupplung normaler Diazoverbindungen.

Dass starke Mineralsäuren — in hinreichender Menge angewendet — die Kupplungsfähigkeit der in der Ueberschrift bezeichneten Körper abschwächen, beziehungsweise aufheben, ist zwar meines Wissens nirgends angegeben, dürfte aber gleichwohl Vielen bekannt sein²⁾. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man z. B. eine concentrirte *p*-Nitrodiazobenzolchloridlösung einerseits mit Wasser,

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei auch ein Irrthum berechtigt, welcher den Herren Culman und Gasiorowski (Journ. für prakt. Chem. 40, 107) begegnet ist. Das von ihnen untersuchte »wenig lösliche Diazobenzolformiat« ist nichts Anderes als Diazoamidobenzol, was man von vornherein wegen der Darstellungsbedingungen vermuthen konnte.

²⁾ Ich gab kürzlich (Diese Berichte 28, 448) einen Erklärungsversuch, indem ich hydrolytische Spaltung annahm, welche nach Shields (Zeitschr. physikal. Chem. 12, 167) »wahrscheinlich in allen wässrigen Salzlösungen« in geringem Betrag stattfindet. Vielleicht kann man die Erscheinung besser vom Standpunkt der elektrolytischen Dissociationstheorie aus verstehen, wenn man als Träger der Kupplungserscheinung bei normalen Diazosalzen (vgl. Goldschmidt, diese Berichte 23, 3220) die Ionen $(\text{Alph} \cdot \overset{+}{\text{N}_2})$ betrachtet,

andererseits mit rauchender Salzsäure auf gleiches Volumen verdünnt und dann mit α - oder β -Naphthylamin (Dimethylanilin etc.) zusammenbringt. Der schwächer saure Theil kuppelt momentan, der andere kaum oder garnicht. Setzt man aber Wasser hinzu, so tritt allmählich — schneller bei gelindem Erwärmen — auch bei letzterem die Farbstoffbildung ein. Die Erscheinung ist besonders deutlich beim β -Naphthylamin.

Ich fand, dass diese hemmende Wirkung nicht nur Mineralsäuren, sondern auch concentrirten Alkalien eigen ist, welche zu diesem Zweck in reichlicher Menge anzuwenden sind; auch hier kann der Diazolösung durch nachträglichen Wasserzusatz ihr Kupplungsvermögen wiedergegeben werden.

I. Kupplung mit β -Naphthol.

Die für alle folgenden Versuche ¹⁾ dienende Diazobenzolchloridlösung wurde aus 2 g Anilin, 5.4 g Salzsäure von 36 pCt. und 1.5 g Natriumnitrit hergestellt; nach dem Diazotiren wurde bis auf 20 ccm verdünnt. Stets wurde 1 ccm in die Kalilauge von jedesmal angegebener Concentration und Menge unter Eiskühlung eingetragen und dann erst das betreffende Reagens hinzugefügt.

1. 1 ccm Diazo wurden in 10 ccm 60procentigen Kalis gegeben und mit 1 ccm β -Naphthollösung vermischt; im ersten Moment trat überhaupt keine, nach einigen Secunden eine ganz schwache Röthung ein, welche auch nach vielständigem Stehen nicht wesentlich zunahm. (Bisweilen schied sich etwas β -Naphtholnatrium aus). Diese Lösung wurde getheilt in A und B:

A. Mit 90 ccm Wasser verdünnt. Nach einigen Minuten scheidet sich der Farbstoff in reichlicher Menge aus.

B. Mit 90 ccm 30procentiger Natronlauge verdünnt. Aeusserst schwache Rothfärbung. Selbst nach 20 Stunden keine merkbare Farbstoffabscheidung.

2. 1 ccm Diazo wurden in 10 ccm sechsprocentigen Kalis eingetragen und dann mit 1 ccm β -Naphthollösung versetzt. Sofort intensive Rothfärbung, nach wenigen Secunden äusserst reichliche Farbstoffabscheidung.

3. Wiederholung des vorigen Versuchs, nur dass statt 10 ccm 100 ccm Lauge angewendet wurden. Die sich sofort röthende Lösung bleibt anfangs klar, wird nach etwa 5 Minuten trüb und scheidet nach 8—9 Minuten deutlich, nach 30 Minuten reichlich Farbstoff ab.

deren Anzahl bei Zusatz von Säure zurückgeht; das Ion der Isodiazosalze

($\text{Alph. N}_2\text{O}$) würde als an der Kupplung nicht betheilig anzusehen sein. Die Frage ist — wie ich schon sagte — noch nicht spruchreif. Auch obiger Annahme stehen gewisse Bedenken entgegen.

¹⁾ Alle Versuche wurden bei 0° durchgeführt. Unter »Diazo« ist stets die nach obiger Vorschrift bereitete Lösung verstanden. Die » β -Naphthollösung« wurde hergestellt durch Auflösen von 3 g Naphthol in 30 ccm 10procentiger Natronlauge.

4. 1 ccm Diazo in 10 ccm 60procentigen Kalis gegeben, mit 1 ccm Naphtol vermischt und nun sofort in 90 ccm Wasser gegossen. Erscheinungen wie bei 3. Man vergleiche mit IA und IB.

Die Versuche sprechen so deutlich, dass es keines Commentars bedarf. Ebenso die folgenden:

II. Kupplung mit R-Salz.

1. 1 ccm Diazo, 10 ccm Kali von 60 pCt., 1 ccm R-Salzlösung (letztere stets 15procentig). Auch nach längerem Stehen keine Färbung. Halbirt in A und B:

A. Mit 20facher Wassermenge verdünnt. Sofort Rosafärbung, welche nach und nach dunkler wird und nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in tiefes Bordeaux umgewandelt ist.

B. Mit 20facher Menge 30procentiger Natronlauge verdünnt. Die Lösung blieb auch nach 20 stündigem Stehen hellgelb.

2. 1 ccm Diazo, 20 ccm Kali von 3 pCt., 1 ccm R-Salz. Sofort bordeauxroth, nach wenigen Minuten sehr intensiv.

3. 1 ccm Diazo, 40 ccm Kali von 1.5 pCt., 1 ccm R-Salz. Sofort starke Röthung, auch nach längerem Stehen nicht zunehmend.

III. Kupplung mit Resorcin.

»Resorcin« bedeutet im Folgenden eine Lösung, hergestellt aus 10 ccm 15procentiger Natronlauge und 1.5 g Resorcin.

1. 1 ccm Diazo, 10 ccm Kali von 60 pCt., 1 ccm Resorcin. Auch nach längerem Stehen gar keine Färbung. Getheilt in A und B:

A. Mit 90 ccm Wasser verdünnt. Sofort tiefe Orangefärbung, welche nach etwa 15 Minuten nicht mehr zunahm.

B. Mit 90 ccm Natronlauge von 30 pCt. verdünnt. Außerst schwache, kaum bemerkbare Röthung, welche auch nach 20stündigem Stehen nicht stärker war.

2. 1 ccm Diazo, 100 ccm Kali von 6 pCt., 1 ccm Resorcin. Sofort dunkel-orangerothe Färbung.

3. 1 ccm Diazo, 10 ccm Kali von 6 pCt., 1 ccm Resorcin. Resultat wie beim vorigen Versuch.

Die Wirkung concentrirten Alkalis und ihr Verschwinden durch nachträglichen Wasserzusatz ist besonders deutlich bei den Versuchen IA und B und IIA und B zu sehen.

Nachtrag.

Der diese Mittheilung einleitende Satz bleibt auch bestehen, nachdem ich soeben von den interessanten Diazocyaniden Kenntniss erhalten habe. Hr. Hantzsch ist es auch diesmal nicht gelungen, einen Structuridentitätsbeweis zu erbringen. Die Formeln $R.N:N$ resp.

CN

$R.N:N.CN$ werden, — hoffe ich — jeden Unbefangenen befriedigen, wenn sie auch zur Zeit nicht streng bewiesen werden können. Der von Hr. H. angestellte Vergleich des normalen Diazo-

cyanids mit Cyankalium in Bezug auf Farbe, Löslichkeit und Zersetzbarkeit durch Säuren (welcher Vergleich nach meiner Theorie — so meint Hr. H. — berechtigt sein soll) zeigt von Neuem, wie der genannte Autor die Sachlage verkennt, denn: es ist Kaliumcyanid — nicht aber (nach seinen eigenen Worten) Diazobenzolcyanid ionisierbar; letzteres ist also gar kein »Salz« (vielmehr ein organisches Cyanid) und aus diesem Grund mit Cyankalium nicht zu vergleichen. Dass es mit Essigsäure keinen Cyanwasserstoff abscheidet (was nach Hrn. H. ein Beweis gegen die Formel $R \cdot \overset{\cdot}{N} : N$ ist), ist daher selbst-

CN

verständlich; das (ebensowenig ionisierbare) Quecksilbercyanid wird nicht einmal durch Schwefelsäure unter Blausäureentwicklung zersetzt¹⁾. Ebenso wenig wie das Verhalten gegen Säuren (und aus gleichem Grund) ist die Farbe oder die Schwerlöslichkeit der Diazocyanide gegen meine Formeln zu verwerthen. Hr. H. scheint übrigens seine eigenen Ansichten über das (gleichfalls nicht ionisierbare) labile Diazosulfonat wieder vergessen zu haben, sonst hätte er diese Argumente nicht vorbringen können. Das sind alle von Hrn. H. gegen meine Structurformeln vorgebrachten Argumente. Im Uebrigen betrachtet er als »weitere Stütze« für die Stereoformeln »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«. Die Umwandlung $R \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot CH \rightarrow R \cdot \overset{\cdot}{N} : N \cdot CH$

N

»entbehre unter den obwaltenden Bedingungen, ohne Vermittlung dritter Körper, jeder Analogie und Wahrscheinlichkeit«. Ich erinnere Hrn. H. nur daran, dass sich Rhodanäther in Senföle, Cyanur- in Isocyanursäureester, Diazobenzolsäure und ihr Chlorimid in Nitranilin resp. Chlornitranilin auch »ohne Vermittlung anderer Körper« umwandeln; letztere 2 auch bei gewöhnlicher Temperatur, das Chlorimid schon im Dunkeln.

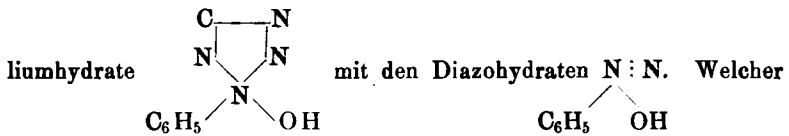
Ebenfalls als ein Zeichen unrichtiger Beurtheilung erscheint mir der (häufiger wiederkehrende) Vergleich der v. Pechmann'schen Tetrazo-

¹⁾ Dass das Radical der normalen Diazokörper mit gewissen Complexen (z. B. SO_3K) zu nicht ionisierbaren Verbindungen (ähnlich wie Hg, Ag) zusammentreten kann, ist ja bereits früher von mir vermuthet und dann von Hrn. H. bewiesen worden. Die Cyanidformel $R \cdot \overset{\cdot}{N} : N$ ist ebenso berechtigt

CN

wie die Sulfonatformel $R \cdot \overset{\cdot}{N} : N \cdot SO_3K$. Durch die isomeren Diazocyanide ist über-

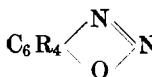
haupt der Diazofrage kein neues Moment zugeführt worden; sie sind nur ein weiteres Beispiel einer schon bekannten Isomerieerscheinung.




Chemiker wird wohl erwarten, die eigenartigen Diazoreactionen in ersteren wiederzufinden? Man wird in beiden die Eigenschaften starker Basen voraussetzen dürfen, welche sie ja auch thatsächlich besitzen; eine weitere Aehnlichkeit ist aus den Formeln nicht zu entnehmen. Dass das Tetrazoliumcyanid sich ähnlich wie Kaliumcyanid verhält, ist ebensowenig merkwürdig wie die entgegengesetzte Thatsache beim Diazocyanid, denn ersteres ist zweifellos ionisirt (d. h. ein blausaures Salz), letzteres aber nicht.

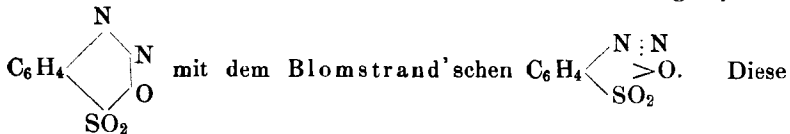
Hr. H. beweist durch seinen Vergleich der Diazo- mit den Tetrazoliumverbindungen, dass er das Wesentlichste der Blomstrand'schen Formeln verkennt. (Das ist das eigenartig — trivalent an pentavalenten N — gebundene, dreierwerthige Stickstoffatom N : N <, auf welchem nach B. der specifische Diazocharakter beruht).

Hr. H. »verlangt, dass ich nach meiner Ammoniumhydratformel die Erklärung dafür gebe, dass normale Diazohydrate (d. h. R. N : N) OH

direct in ringförmige Verbindungen  $C_6R_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} N$ übergehen, ohne

ihre typischen Diazoreactionen einzubüssen«; diese »sehr wichtige Thatsache (Hr. H. druckt sie gesperrt und nennt sie »eine der wichtigsten Stützen« für die bisherigen Formeln) hätte ich in meiner Theorie völlig übergangen oder übersehen«. Die Antwort ist so selbstverständlich, dass ich fast zögere, sie niederzuschreiben:

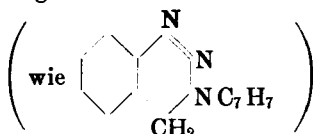
Wenn die Hydratformeln von R. N : N . OH in R. N : N  OH ändert werden, so theilen dies Schicksal alle Salze, also auch die ringförmigen; Diazosulfanilsäure z. B. vertauscht das bisherige Symbol



selbstverständliche Schlussfolgerung glaubte ich allerdings »übergangen« zu dürfen.

Dass die Ringform die Diazoreactionen nicht aufhebt, ist bei der neuen Formel zum mindesten so plausibel wie bei der älteren.

Auch die ringförmigen Diazoamidverbindungen



zeigen übrigens nach Busch's interessanten Beobachtungen Diazoamidocharakter¹⁾.

Damit glaube ich die wesentlich neue Thatsache, welche sich in den jüngsten²⁾ Diazoarbeiten des Hrn. H. findet, hinreichend besprochen zu haben. Alles Uebrige lasse ich — meiner früheren Erklärung gemäss — vorläufig auf sich beruhen. Die ringförmigen Diazokörper habe ich nur auf ausdrückliches »Verlangen« von Hrn. H. erörtert³⁾.

Meinen Assistenten, den HH. Dr. Meimberg und Böcking, danke ich herzlich.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

176. Eug. Bamberger: Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der Azokörper.

[XX. Mittheil. über Diazokörper.]

(Eingeg. am 8. April.)

Die Frage, ob sich die eigenartigen Isomeriebeziehungen der Diazo- und Isodiazohydrate auch bei anderen Körperklassen wiederfinden — insbesondere, ob sie bei der Umwandlung in Derivate verschiedener Art (Azofarbstoffe, Diazoamidverbindungen . . .) erhalten bleiben, ist für die Beurtheilung jenes Isomerieverhältnisses von Wichtigkeit.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 122.

²⁾ Diese Berichte 28, 243.

³⁾ Vielleicht erklären sich die erheblichen Unterschiede zwischen Diazosulfiden und Azimiden einerseits und Diazooxyden andererseits (Jacobson, Lieb. Ann. 277, 212) durch verschiedenartige Constitution $\text{R} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{N}$,

$\text{R} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{N}$, $\text{R} \begin{array}{c} \text{N} : \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$; ich bin übrigens im Anschluss an meine Naphtylen-

diazooxyde mit der Untersuchung ringförmiger Diazo- resp. Isodiazoverbindungen beschäftigt und beabsichtige vor allem, die von mir entdeckte Isodiazosulfanilsäure zu studiren. Möglicherweise existiren normale und Isodiazooxyde:

$\text{R} \begin{array}{c} \text{N} : \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ und $\text{R} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{N}$.