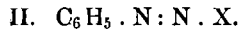
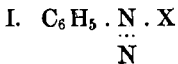


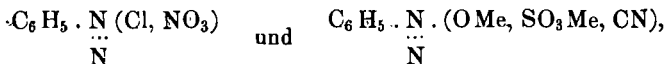
**362. A. Hantzsch: Diazoniumverbindungen und normale Diazoverbindungen.**

(Eingegangen am 12. Juli.)

Nach Entdeckung der Isodiazokörper sind alle übrigen früher bekannten Gruppen von Diazokörpern gegenüber den neu entdeckten Isomeren als »normale« Verbindungen bezeichnet worden. Man hat hierunter also sowohl die Diazohaloide und die Salze des Diazobenzols mit Mineralsäuren, als auch die primären, labilen Metallsalze, Sulfonsäuren und Cyanide des Diazobenzols verstanden. Diese Verbindungen besitzen allerdings sämtlich bei oberflächlicher Betrachtung viele gemeinsame Eigenschaften; sie zersetzen sich alle mehr oder minder leicht unter Abspaltung des Diazostickstoffs; sie liefern anscheinend direct Farbstoffe mit alkalischen Phenolen; sie liefern ebenso bei geeigneter Constitution innere Anhydride. Dementsprechend hat man ihnen bekanntlich bis vor Kurzem analoge Structur zugeschrieben, sie sollten sämtlich entweder nach dem Ammoniumtypus (I.) oder nach dem Azotypus (II.) gebaut sein:



Gegenüber dem lange Zeit bevorzugten Typus II ist neuerdings der Typus I wieder in den Vordergrund der Discussion getreten, aber geradezu mit der ausdrücklichen Erklärung, dass alle bisher als normal bezeichneten Diazokörper nach diesem Typus constituirt sein sollten<sup>1)</sup>:



wonach also zugleich die normalen Metallsalze, Sulfosäuren und Cyanide des Diazobenzols Structurisomere der Isodiazokörper wären, für welche allein der Azotypus (II)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{N} \cdot (\text{OMe}, \text{SO}_3\text{Me}, \text{CN})$  reservirt bleiben würde.

Ich habe indessen im Gegensatz zu dieser Auffassung schon in einer meiner letzten Abhandlungen die Notwendigkeit betont, für die Säuresalze des Diazobenzols mindestens in wässriger Lösung eine andere Constitution anzunehmen, als für die eben erwähnten, in isomeren Formen bestehenden normalen Diazokörper. Diese Anschauungen haben auf Grund der weiter unten folgenden Versuche inzwischen bestimmte Gestalt angenommen. Danach glaube ich, den Beweis für folgende Sätze liefern zu können, welche ich der Uebersichtlichkeit halber zusammenhängend vorausstelle:

I. Die bisher als normale Diazokörper angesehenen Verbindungen sind in zwei durchaus verschiedene Gruppen zu trennen, welche sich

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 28, 446.

durch die verschiedene Constitution des Diazoradicales ( $C_6H_5N_2$ ) im Sinne der obigen Ausführungen unterscheiden.

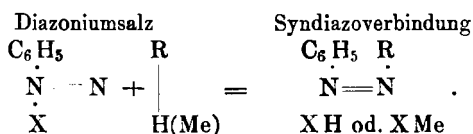
a) Die Salze des Diazobenzols mit Sauerstoffsäuren sind gemäss dem obigen Typus I ammoniumähnlich constituirt.

Sie enthalten das Radical  $C_6H_5 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array} \text{N}$ , von welchem nachgewiesen werden

wird, dass es durchaus nicht nach Hrn. Bamberger ein »ganz besonderes, gewissermaassen unechtes« Ammonium, sondern im Gegentheil ein echtes, normales »zusammengesetztes Alkalimetall« darstellt. Dasselbe wird deshalb als »Diazonium«, seine Verbindungen werden von nun ab als »Diazoniumsalze« bezeichnet werden. (Diazobenzolnitrat als Benzoldiazoniumnitrat u. s. w.). Wässrige Lösungen von Diazohaloïden verhalten sich ganz analog; sie enthalten also Diazoniumchloride, bezw. -bromide.

b) Die Metallsalze, Sulfonsäuren und Cyanide der sogen. normalen Reihe, also wohlvermerkt gerade diejenigen Substanzen, welchen isomere Diazokörper entsprechen, sind gemäss dem obigen Typus II azoähnlich oder auch oximähnlich constituirt. Sie enthalten also das echte Diazoradical; nur für sie ist der Name normale Diazoverbindungen beizubehalten, weil eben nur ihrer Formel auch Iso-Diazoverbindungen entsprechen. Selbstverständlich ist es, dass diese beiden Isomeren nach wie vor nur stereoisomer sein können, dass die sogen. normalen Körper Syndiazoverbindungen, die der Isoreihe Antidiazoverbindungen sind.

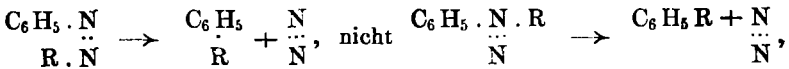
II. Diazoniumsalze verwandeln sich ausserordentlich leicht, und in alkalischen Flüssigkeiten, also durch Hydroxylionen, anscheinend meist spontan in normale Diazoverbindungen, d. i., sterisch gesprochen, in Syndiazoverbindungen, gemäss dem Schema:



Nach diesem Schema entsteht also z. B. aus Diazoniumnitrat durch Alkali bezw. Silberoxyd Syndiazobenzolkalium bezw. Silber, durch Kaliumsulfid syndiazosulfonsaures Salz, durch Cyankalium Syndiazocyanid. Die rückläufige Umwandlung erfolgt natürlich durch Säuren. Man sieht, zwischen Diazoniumsalzen und Syndiazoverbindungen bestehen einigermaassen ähnliche Beziehungen, wie zwischen Antidiazohydraten und Nitrosaminen <sup>1)</sup>.

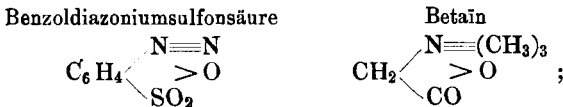
<sup>1)</sup> Ich erkläre übrigens mit Vergnügen, dass Hr. College H. Goldschmidt im brieflichen Verkehr schon seit längerem dieselbe Ansicht vertritt und sie durch vergleichende Untersuchung der Alkalisalze stereoisomerer Oxime und Diazokörper gestützt hat.

III. Die typische Diazospaltung  $C_6H_5.N_2.R = C_6H_5R + N_2$  erfolgt sicher direct nur bei den Syndiazoverbindungen, höchst wahrscheinlich nicht direct bei den Diazoniumsalzen; sie erfolgt also nach dem Schema:



denn, wie sich vielfach nachweisen lässt, geht der scheinbar directen Spaltung der Diazoniumsalze eine Umwandlung in eine meist sehr labile Verbindung vom Syndiazotypus voran.

IV. Für die ringförmigen, durch Anhydrisirung gebildeten Diazoverbindungen gilt ganz Aehnliches, wie für die offenen Diazokörper. Je nach der Natur der Radicale existiren erstens innere Anhydride vom Diazoniumtypus, dem Betaïn vergleichbar, als »innere Diazoniumsalze«, wohin z. B. die sogen. Diazosulfanilsäure gehört:



zweitens existiren aber auch Anhydride vom Syndiazotypus, also »ringförmige Syndiazooxyde«, den Azimidverbindungen vergleichbar. Sicher hierher gehören z. B. die freien Orthodiazophenole und -naphtole:



Keinesfalls ist die gegnerische Ansicht <sup>1)</sup> auch hier haltbar, wonach die inneren Anhydride der ersteren Gruppe normale Diazokörper, die der letzteren Gruppe Isodiazokörper sein sollen.

V. Die unter IV. festgestellten Erscheinungen treten bei den Diazohaloïden in besonders eigenthümlicher Form auf. Einfache Diazochloride, -Bromide und -Jodide sind zur Zeit ebenso wenig in zwei Isomeren bekannt, als man zu einer Diazoniumverbindung die (structurisomere) Syndiazoverbindung kennt. Wohl aber bestehen zwei scharf unterschiedene Gruppen von Diazohaloïd-Doppelsalzen, die z. Th. übrigens schon längst bekannt, aber ihrer Natur nach noch nicht richtig erkannt worden sind. Man kennt farblose, stabile, ammoniumähnliche Diazoniumhaloïd-Doppelsalze und farbige, labile, azoähnliche Syndiazohaloïd-Doppelsalze. Letztere verhalten sich den Syndiazocyaniden analog. Als Beispiel für beide Typen dienen:



<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 28, 837.

Danach kann also das Molekül  $C_6H_5N_2 \cdot Cl$  wenigstens indirect in beiden genetisch nah verwandten Typen fixirt werden.

Danach erscheint auch die Constitution der einfachen Diazohaloide in festem Zustande in einem neuen Lichte. Hierüber wird demnächst berichtet werden.

#### Directe Beweise obiger Sätze.

Zu Ia: > Säuresalze des Diazobenzols sind Diazoniumsalze; das Diazonium ist ein echtes zusammengesetztes

Alkalimetall von der Constitution  $\left( \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array} \right)$ .

Dass die sogen. Diazobenzolsalze der stärksten einbasischen Säuren in wässriger Lösung, also z. B. sogen. Diazobenzolchlorid und Diazobenzolnitrat, völlig neutral reagiren, ist bereits bekannt. Die völlige Parallele, zunächst in wässriger Lösung, von Diazoniumnitrat und Chlorid mit Kalium- bzw. Ammoniumnitrat und Chlorid ergibt sich durch Untersuchung ihrer elektrischen Leitfähigkeit: Diazoniumsalze besitzen fast denselben (vielleicht ganz denselben) Dissociationsgrad, wie die entsprechenden Kalium- oder Ammoniumsalze.

Von den Ergebnissen dieser von Hrn. W. Semple in Angriff genommenen Untersuchung sei hier nur auszugsweise das wichtigste wiedergegeben:

Abgesehen von der Schwierigkeit, völlig reine Diazoniumsalze herzustellen und im trockenen Zustande zur Herstellung wässriger Lösungen von bestimmtem Gehalte aufzubewahren und abzuwägen, war namentlich die bisweilen kaum zu vermeidende Selbstersetzung in wässriger Lösung störend.

Deshalb konnte auch die Leitfähigkeit bei 25° nach Ostwald nur bisweilen mit günstigem Erfolge bestimmt werden; die Versuche mussten, gerade mit gewöhnlichen Diazoniumsalzen, im schmelzenden Eise vorgenommen werden, wobei die Temperatur der wässrigen Lösung im Widerstandgefäss zu 1° angenommen wurde.

Vom Kaliumchlorid, mit welchem die Diazoniumchloride zu vergleichen waren, liegt bereits eine Bestimmung der Leitfähigkeit bei 1° von Werner und Miolati<sup>1)</sup> vor, wobei nur die Verdünnung etwas anders als es nach Ostwald üblich ist, gewählt worden war. Die Bestimmung bei den Verdünnungen von  $v_{32} - v_{1024}$  ergab Werte von genügender Uebereinstimmung:

Kaliumchlorid K. $(H_2O)_n \cdot Cl$ bei 1° nach Werner und Miolati.				
v	125	250	500	1000
μ	77.62	79.65	80.37	81.82

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 519.

Kaliumchlorid  $K.(H_2O)_n.Cl$  bei  $10^\circ$  nach Semple:

v	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	74.4	76.1	78.3	79.8	81.9	82.3

Der Zuwachs des Leitvermögens von der Verdünnung 32 L bis zur Verdünnung 1024 L beträgt danach bei  $10^\circ = 7.9$  Einheiten, ist also geringer, als die Zunahme bei  $25^\circ$ , welche bei Chlorkalium und Chlorammonium rund 12 Einheiten beträgt.

Von einfachen (nicht substituirten) Diazoniumsalzen wurden Chlorid, Bromid und Nitrat untersucht. Namentlich das erstere Salz, obgleich blendend weiss und völlig neutral, ist in Lösungen selbst bei  $0^\circ$  nicht sehr haltbar. Häufig nahm nämlich die Leitfähigkeit dieser Lösungen nach einiger Zeit etwas zu. Deshalb wurden bisweilen, um rascher arbeiten zu können, bei der Bestimmung einige Verdünnungen übersprungen und die Werthe an einem zweiten, neu bereiteten Präparate controlirt. In den Lösungen der Haloide wurde das ionisirte Chlor oder Brom titrimetrisch bestimmt.

1. Benzoldiazoniumchlorid,  $C_6H_5N_2.(H_2O)_n.Cl$  bei  $10^\circ$ :

v	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	57.5	60.2	61.8	—	—	62.9

Zweites Präparat:

$\mu$	56.9	—	—	—	—	61.8
-------	------	---	---	---	---	------

2. Benzoldiazoniumbromid,  $C_6H_5.(H_2O)_n.Cl$  bei  $10^\circ$ :

$\mu$	52.2	57.1	58.6	59.1	—	59.8
-------	------	------	------	------	---	------

3. Benzoldiazoniumnitrat,  $C_6H_5.(H_2O)_n.NO_3$  bei  $10^\circ$ :

$\mu$	52.2	54.4	56.6	57.4	58.4	58.9
-------	------	------	------	------	------	------

Diese Zahlen zeigen — trotz ihrer durch die erwähnten unvermeidlichen Fehlerquellen erklärlichen Abweichungen — doch mit völliger Sicherheit:

Diazoniumsalze sind in wässriger Lösung fast ebenso weitgehend dissociirt, wie Alkalisalze. Ihr Dissociationsgrad ist schon bei mässiger Verdünnung vom Grenzwerthe nur um einige Einheiten entfernt. Die Zunahme der Leitfähigkeit von  $v_{32}$ — $v_{1024}$  beträgt beim Chlorid 5.4 bzw. 4.9, beim Bromid 4.7 und beim Nitrat 6.7 Einheiten, kommt also dem analogen Werthe für Kaliumchlorid bei  $0^\circ$  7.9 nahe. Auch zwischen Diazoniumchlorid und Diazoniumnitrat besteht derselbe Unterschied wie zwischen Kaliumchlorid und Kaliumnitrat; die Chloride leiten etwas besser, als die Nitrate.

Substituirte Diazoniumsalze sind bekanntlich gerade in wässriger Lösung beständiger. Hr. Semple hat von denselben vorläufig das *p*-Bromdiazoniumbromid (das später beschrieben werden wird) und das Trichlordiazoniumchlorid untersucht und hier nicht nur bei  $10^\circ$ , sondern auch bei  $25^\circ$  einigermaassen brauchbare Werthe erhalten, aus

denen die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums annähernd abgeleitet werden konnte:

4. *p*-Brombenzoldiazoniumbromid,  $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2) \cdot \text{Br}$  bei 10°:

$\nu$	32	64	128	256	512	1024.
$\mu$	51.5	54.9	—	57.5	—	57.8
	2. Probe bei 10°.					
$\mu$	52.1	—	—	—	—	57.7

Auch hier befriedigende Uebereinstimmung; sehr weitgehende Dissociation; Zunahme von  $\nu_{32} - \nu_{1024}$  6.3, bezw. 7.1 Einheiten, fast wie beim Kaliumbromid.

5. *p*-Bromdiazoniumbromid,  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Br}$  bei 25°.

$\nu$	32	64	128	256	512	1024
$\mu$	94.5	98.7	102.7	105.4	108.4	(109.6)
	2. Probe bei 25°.					
$\mu$	95.2	—	—	—	—	(109.5)
	3. Probe bei 25°.					
$\mu$	93.9	98.6	101.9	104.3	106.0	(106.4)

6. *p*-Bromdiazoniumnitrat,  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$  bei 25°.

$\mu$	87.3	90.7	—	—	97.9	98.2
	2. Probe.					
$\mu$	87.1	90.4	94.0	96.2	97.1	—

Auch hier verläuft die Dissociation wie die von Ammoniumbromid oder Kaliumnitrat. Die entschieden zu hohen Werthe bei der grössten Verdünnung des Bromids sind wohl ohne Zweifel auf eine geringe Zersetzung unter Bildung von Bromwasserstoff zurückzuführen. Die Differenzen  $\mu_{1024} - \mu_{32}$  bei den drei Bestimmungen des Bromids betragen 15.1—14.3—12.5. Beim Diazoniumnitrat, dessen Leitfähigkeit auch hier etwas geringer ist, beträgt die Differenz 10.9; bei Kaliumnitrat 12.9.

7. Trichlorbenzoldiazoniumchlorid bei 25°.

Dieses Salz lässt sich zwar aus gewöhnlichem Trichloranilin leicht rein erhalten, zersetzt sich aber in trockenem Zustande so rasch in Tetrachlorbenzol und Stickstoff<sup>1)</sup>, dass von dem noch feuchten Salze sofort eine etwas concentrirtere empirische Lösung hergestellt und nach Titration des Ionenchlors auf den richtigen Gehalt gebracht wurde. Die Lösung ist bekanntlich eine der beständigsten. Doch liess sich bei der Bestimmung der Leitfähigkeit manchmal das Minimum im Telephon nur schlecht feststellen, wohl weil sich an den Elektroden Spuren von festen Zersetzungsproducten niedergeschlagen hatten.

$\nu$	32	64	128	256	512
$\mu$	94.6	99.0	101.0	102.3	102.8.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 682.

Die Werthe wachsen hier sehr regelmässig;  $\Delta_{32-512}$  ist für Trichlordiazonium = 8.2, für Chlorammonium = 9.4. Der Unterschied ist also sehr gering.

Der Vergleich zwischen Diazoniumchlorid und dessen Monobrom- und Tribromsubstitutionsproduct zeigt auch hier, wie in anderen Fällen, Abnahme der Leitfähigkeit bei zunehmender Zahl der Halogenatome im Molekül.

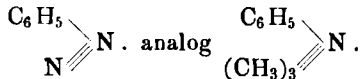
Aus den Werthen der Leitfähigkeit bei 25° lässt sich nun aber auch für solche Elektrolyte, deren Grenzwerte nicht direct bestimmbar sind, der Grenzwert  $\mu_\infty$  nach Bredig<sup>1)</sup> extrapoliren. Danach ergibt sich — unter Ausschaltung der unrichtigen Werthe  $\mu_{1024}$  — für

	Bromdiazoniumbromid	Trichlordiazoniumchlorid
$\mu_\infty$ ber. aus $\mu_{32}$ :	108.5	108.6
$\mu_{64}$ :	109.7	110.0
$\mu_{128}$ :	110.7	109.0
$\mu_{256}$ :	111.4	108.3
$\mu_{512}$ :	111.4	106.8
$\mu_\infty$ Mittel:	110.3	108.6

Daraus folgt durch Subtraction von  $\mu_\infty$  für Br = 73, bezw. für Cl = 70.2<sup>2)</sup> die Wanderungsgeschwindigkeit für

Bromdiazonium	Trichlordiazonium
$\mu_\infty = 37.3$	$\mu_\infty = 28.6$

Auch diese Werthe sind für Beurtheilung der Natur des Kations wässriger Diazosalzlösungen nicht ohne Bedeutung. Nach den Beobachtungen Bredig's über die Wanderungsgeschwindigkeit organischer Ammonium-Ionen<sup>3)</sup> dürfte die des einfachen nichtsubstituirten Diazoniums,  $C_6H_5N_2$ , etwas grösser sein, als die seines Bromderivates. Sie liegt jedenfalls unter der des Tetramethylammoniums (34.6) und über der des Trimethylphenylammoniums (34.3). Entsprechend der geringeren Zahl der Atome im Diazonium muss es in der That rascher wandern, als letzteres, gerade wenn die beiden Gruppen nach demselben Typus gebaut sind:



Die sogen. Diazosalze verhalten sich also in Lösung vollständig wie Kalium- oder Ammoniumsalze; das Diazonium darf nicht, wie dies von gegnerischer Seite versucht worden ist, etwa mit einem Metall wie Blei verglichen werden, dessen Hydrat auch alkalilöslich ist.

In bester Uebereinstimmung mit dem Alkalicharakter des Diazoniums bestehen weiterhin wasserlösliche Salze des Diazoniums

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 13, 198.

<sup>2)</sup> Bredig, Zeitschrift 13, 232.

<sup>3)</sup> loc. cit. S. 228.

selbst mit den schwächsten Säuren, die den Ammoniumsalzen durchaus analog sind.

Wichtig ist hier vor Allem die Existenz von Diazoniumcarbonaten. Diazoniumcarbonate sind in wässriger Lösung durch Digestion von frisch gefälltem Silbercarbonat mit einer Lösung von Diazoniumhaloïd bis zum Verschwinden des Halogens aus der Lösung leicht zu erhalten. Die quantitative Umsetzung



wird nur dadurch beeinträchtigt, dass neben Chlorsilber stets auch etwas (durch Kuppelung in ammoniakalischer Lösung nachweisbares) Syndiazobenzolsilber entsteht; dementsprechend besteht die Lösung nicht nur aus normalem Carbonat, sondern enthält auch etwas Diazoniumbicarbonat. Gewöhnliche Diazoniumcarbonat-Lösung zersetzt sich ziemlich rasch; ebenso die des *p*-Nitroderivates. Weit günstiger liegen die Verhältnisse beim *p*-Bromdiazonium, trotzdem hierbei die gefällten Silbersalze von etwas Bisdiazooamidohenzol begleitet werden.

Die Lösung des *p*-Brombenzoldiazoniumcarbonats ist farblos und bei 0° stundenlang fast ohne Zersetzung haltbar.

1.1241 g  $\text{Br C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Br}$  wurden wie angegeben in Carbonat übergeführt; das Filtrat auf 100 ccm verdünnt; davon ergaben 20 ccm 0.0179 g Diazostickstoff<sup>1)</sup>; bei quantitativer Umsetzung hätten 0.0239 g gefunden werden sollen. Es waren also rund 75 pCt. des Bromids in Carbonat übergegangen.

Die Kohlensäure wurde bestimmt durch Destillation weiterer 20 ccm derselben Lösung mit Schwefelsäure, Auffangen des Destillats in einer bekannten Menge von Barytwasser und Zurücktitriren mit Oxalsäure, unter Berücksichtigung des Gehaltes an Kohlensäure im Wasser. Hiernach ergab sich in 20 ccm 0.0185 g Kohlensäure; berechnet sind 0.187 g Kohlensäure — es war also quantitativ an Stelle des Broms das Ion  $\text{CO}_3$  in Lösung gegangen.

Das relative Verhältniss von  $\text{CO}_2$  (0.0185) :  $\text{N}_2$  (0.0179) ist danach 1.03. Für neutrales Carbonat berechnet es sich zu 0.78, für Bicarbonat zu 1.57: die Lösung enthält also vorwiegend neutrales und untergeordnet saures Carbonat.

Eine zweite Analyse ergab fast dasselbe Resultat.

Die kryoskopische Bestimmung des Moleculargewichts aus weiteren 20 ccm Lösung führte unter der (ungenauen) Voraussetzung, dass nur neutrales Carbonat vorgelegen hätte, zu der Ionenzahl  $i = 3.6$ . Es ergibt sich daraus wenigstens unzweideutig, dass die Lösung von Diazoniumcarbonat wie die von Ammoniumcarbonat, vorwiegend elektrolytisch, daneben aber auch noch hydrolytisch gespalten sein muss.

Diazoniumcarbonate reagiren deutlich alkalisch, zerstören aber den Indicator nach kurzer Zeit. Auffallender Weise werden sie durch

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des Diazostickstoffs wurde in allen Fällen durch Kochen der angesäuerten Lösung im Kohlensäurestrom vorgenommen, nachdem die Luft im Apparate vorher bei 0° verdrängt worden war.



Baryt erst langsam, und durch Chlorbaryum in der Kälte gar nicht gefällt; wohl aber augenblicklich durch Blausäure oder Cyankalium, in Form der unlöslichen Syndiazocyanide. Beim Kochen verschmieren die Lösungen unter Entwicklung von Stickstoff, erzeugen aber neben Spuren von Isonitril höchstens minimale Mengen von Phenol.

Diazoniumnitritlösungen entstehen analog; die Umsetzung mit Silbernitrit erfolgt anscheinend ganz glatt. Die Lösung des *p*-Bromderivates ist recht beständig und zersetzt sich beim Erhitzen ähnlich wie die des Carbonats; hervorzuheben ist, dass hier wie dort kaum Phenol entsteht, dass aber auch kaum nachweisbare Mengen von *p*-Bromnitrobenzol auftreten.

Die Analyse bietet Schwierigkeiten dar; doch wurde durch Kochen mit Schwefelsäure, nach Absorption des mit übergegangenen Stickoxyds durch Eisensulfat, in einem Bruchtheil der Gesamtlösung gefunden  $N = 0.184$  g, während der Gehalt sich zu  $0.174$  g berechnete.

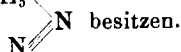
*p*-Bromdiazoniumacetat, durch Digestion des Bromids mit überschüssigem Silberacetat und genaues Ausfällen des in Lösung gegangenen Silberacetates durch Diazobromid erhalten, zeigt analoge Eigenschaften, gab aber bei der Analyse sehr gut stimmende Zahlen:

In gleichem Volum gefunden: Diazostickstoff  $0.0179$  g, Essigsäure  $0.0406$  g; letztere durch Destillation mit  $H_2SO_4$  und Titration mit  $Ba(OH)_2$  bestimmt.

Relatives Verhältniss zwischen  $N_2$  und  $C_2H_4O_2$ : gef.  $1 : 2.27$ , ber.  $1 : 2.14$ .

In fester Form ist keines dieser Salze erhältlich. Die Lösungen zersetzen sich auch beim Eindunsten im Vacuum.

Trotz der Analogie von Diazosalz-Lösungen mit Ammonium-Lösungen ist es — gerade mit Rücksicht auf die thatsächlich bestehenden, unter Satz V. angeführten Verhältnisse bei gewissen Diazohaloid-Doppelsalzen — damit noch nicht direct bewiesen, dass alle festen, d. i. wasserfreien Diazosalze ebenfalls auf den Diazoniumtypus zurückzuführen sind. Ist aber wenigstens für einige dieser Salze die Parallele mit Kalium- bezw. Ammoniumsalzen auch im festen Zustand vorhanden, so existirt das in wässriger Lösung hydratisirte Diazonium auch wasserfrei — und kann danach nur die anhydriche Constitution  $C_6H_5$



Diese Parallele, welche schon durch die bekannte Existenz schwer löslicher Platindoppelsalze  $(C_6H_5N_2)_2PtCl_6$  angedeutet war, habe ich in der That nachweisen können.

So bestehen Diazonium-Kobaltnitrite, wohl von dem Typus  $Me_3[Co(NO_2)_6]$ , dem Kalium-Kobaltnitrit vergleichbar. Das Salz des einfachen Benzoldiazoniums ist, weil ziemlich leicht löslich, nicht gut zu erhalten, wohl aber die *p*-Chlor- bezw. *p*-Bromdiazonium-Kobaltnitrite.

Die Salze entstehen entweder durch Doppelzersetzung zwischen Natriumkobaltnitrit und *p*-Chlor- bzw. *p*-Bromdiazoniumchlorid, oder auch, wie das Kaliumsalz, durch Ansäuern der mit einander vermischten Lösungen von Kobaltchlorür, Diazoniumchlorid und Natriumnitrit mit Essigsäure. Sie bilden gelbe, mikrokrystallinische Pulver, die in viel Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich, aber schwer in analysenreinem Zustande zu erhalten sind.

Wichtiger aus verschiedenen Gründen sind die Diazonium-Quecksilber-Haloïddoppelsalze; einmal, weil sie sich von den später zu behandelnden Kupferchlorür-Verbindungen principiell unterscheiden; sodann, weil sie nicht nur im Verhalten, sondern auch der Zusammensetzung den bereits bekannten Kalium- und Ammonium-Doppelsalzen genau entsprechen. Von diesen letzteren kennt man unter Anderem:

1.  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{HgCl}_2 (+ \text{H}_2\text{O})$                       2.  $\text{KCl}, 2 \text{HgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

In beiden Doppelsalzen lässt sich an Stelle von  $\text{NH}_4$  bzw.  $\text{K}$  einsetzen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ , d. i. Diazonium.

1. Doppelsalz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{Cl}, \text{HgCl}_2 (+ \text{H}_2\text{O})$ ,

entsteht wasserfrei durch Vermischen concentrirter, gut gekühlter Lösungen von reinem Diazoniumchlorid (0.8 g) mit Quecksilberchlorid (2.5 g) in Form feiner weisser Nadeln vom Zersetzungspunkte  $122^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente:  $\text{Cl}$  25.88.

Gef.        »        » 25.67.

Dasselbe Salz scheint wasserhaltig zu krystallisiren, wenn man die aus Anilin direct gewonnene und deshalb verdünntere Diazolösung in Sublimatlösung einfließen lässt. Es hat denselben Schmelzpunkt wie das obige, lässt sich aus warmem Wasser vorsichtig umkrystallisiren und färbt sich, wie das vorherige, beim Stehen leicht röthlich.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{N}$  6.52.

Gef.        »        » 6.39.

Erwähnt sei, dass das analoge Kalium- und Ammoniumsalz ebenfalls sowohl wasserfrei als auch wasserhaltig bekannt ist.

Das Analogon zum Salz 2 wurde aus später (beim Syndiazocyanid) ersichtlichen Gründen nicht aus gewöhnlichem Diazoniumchlorid, sondern aus *p*-Chlordiazoniumchlorid, und zwar auf folgende Weise dargestellt.

2. Doppelsalz,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Cl}, 2 \text{HgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

1 g festes *p*-Chlorsalz wurde in Alkohol gelöst und in eine wässrige verdünnte Lösung von 5 g Sublimat eingetragen. Das Doppelsalz fällt feinkrystallinisch aus und ist so beständig, dass es aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $139-140^\circ$ .

Die ausführlichere Analyse folgt später (beim Syndiazocyanid). Hier wurde nur im direct gefällten Salz das ionisirte Chlor bestimmt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 24.09.  
Gef. » » 23.57.

Dasselbe Salz wurde einmal auch nur mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O erhalten:

Analyse: Ber. Procente: Hg 54.42.  
Gef. » » 54.45.

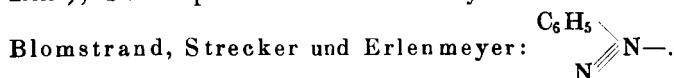
3. Cyanquecksilber-Doppelsalz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl, 2 Hg(CN)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, fällt beim Eintragen einer Lösung von Diazoniumchlorid in eine solche von Quecksilbercyanid in Nadeln aus; es verpufft bei 107°.

Analyse: Ber. Procente Diazostickstoff: 4.23, Cl 5.36, Hg 60.38.  
Gef. » » 4.48, 4.48, » 5.28, » 60.27, 60.38.

Auch nach ihrem sonstigen Verhalten sind diese Doppelsalze (im Gegensatz zu den Kupfersalzen) echte Diazoniumsalze; sie liefern beim Kochen mit Wasser langsam, rasch bei Anwesenheit verdünnter Säuren, Phenol; also weder liefert das Quecksilberchloridsalz Chlorbenzol, noch das Cyanidsalz Benzotrinitril.

Die erwähnten Halogendoppelsalze sind also sicher echte Diazoniumsalze (z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl, HgCl<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> · HgCl<sub>3</sub>). Da die meisten übrigen Salze, und gerade die Sauerstoffsalze, sich genau so verhalten, so sind diese Diazoverbindungen von salzartigem Charakter ebenfalls so gut wie sicher Diazoniumsalze — auch in fester Form.

Die Gruppe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> bleibt also in Verbindung mit Säureradicalen auch im festen, wasserfreien Zustande ammoniumähnlich. D. i., die Constitution des Diazoniums ist nicht hydratisch — was ich mangels bestimmter Gründe in meiner letzten Abhandlung noch für möglich hielt<sup>1)</sup>; sie entspricht wirklich der anhydrischen Structurformel von



Satz I<sup>b</sup>: Normale Metallsalze, Sulfonsäuren und Cyanide des Diazobenzols besitzen azoähnliche Structur



lässt sich jetzt, nachdem das Diazonium als ein echtes zusammengesetztes Alkalimetall erkannt worden ist, besonders überzeugend indirect zuerst dadurch beweisen: dass die fraglichen Verbindungen unmöglich Diazoniumverbindungen sein können.

Wäre normales Diazobenzolkalium und Diazobenzolsilber Diazonium-Kalium oder -Silber, 
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{N} \cdot \text{OK}(\text{OAs}),$$
 so bedeutete dies eine

Contradictio in adjecto. Es giebt eben kein Alkalimetall, dessen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 686.

Hydrat gleichzeitig saure Eigenschaften besitzt. Alkali- oder Silberverbindungen der Ammoniumbasen z. B.  $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{O}|\text{Me}$  existiren ebenso wenig, als z. B.  $\text{KOAg}$ . Die Alkalisalze der normalen Diazoreihe sind zudem, wie in einer demnächst folgenden Abhandlung über die Diazosulfanilsäure bewiesen werden wird, im Gegensatz zu der noch neulich von Hrn. Bamberger behaupteten ausserordentlichen Unbeständigkeit thatsächlich relativ beständige Verbindungen, welche sich längere Zeit unzersetzt erhalten lassen und sich sogar in Wasser grossentheils unzersetzt lösen. Die Metallsalze des Diazobenzols können also unmöglich Diazoniumverbindungen sein.

Die Diazosulfonsäuren würden als »Diazoniumsulfonsäuren« die bei keinem Derivat einer Ammonbase angetroffene Gruppierung  $\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$  besitzen; zudem sind Salze von Metallsulfonsäuren, deren metallische Componente farblos ist, z. B.  $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{Me})_2$ , ausnahmslos farblos; die Diazosulfonate sind aber farbig nach Art der Azofarbstoffe, obgleich das Diazonium farblos ist.

In Betreff der Diazocyanide können den bereits früher angeführten Gründen gegen ihre Auffassung als Diazoniumcyanide noch neue gewichtige hinzugefügt werden. Bei der vollkommenen Analogie aller wirklichen Diazoniumsalze mit den entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalzen (gleicher Dissociationsgrad, Existenz wasserlöslicher Carbonate und analog zusammengesetzter Doppelsalze) müsste das »Diazoniumcyanid« dem  $\text{K} \cdot \text{CN}$  bzw.  $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{CN}$  oder auch dem Tetrazoliumcyanid vollkommen analog sein. Die Diazocyanide sind aber weder farblos, noch wasserlöslich, bezw. von alkalischer Reaction, noch überhaupt Elektrolyte; sie sind farbig wie Azokörper, nur in organischen Lösungsmitteln löslich, und völlige Nichtleiter.<sup>1)</sup>

Endlich, gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher Diazoniumchloride Doppelsalze, z. B. mit Quecksilberhaloïden, bilden, geht den normalen Diazocyaniden diese Eigenschaft vollkommen ab, welche doch für alle Metall- und Ammoniumcyanide charakteristisch ist, also auch den »Diazoniumcyaniden« nothwendig zukommen müsste. Dies ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Syndiazocyanide und Quecksilbercyanid. *p*-Chlorbenzol-Syndiazocyanid, welches zur Vermeidung seiner Isomerisation zum

<sup>1)</sup> Diese abweichenden Eigenschaften der Diazocyanide dadurch zu »erklären«, dass sie zwar Diazoniumcyanide, aber nicht dissociirt seien (Bamberger, diese Ber. 28, 835) ist durchaus verfehlt. Es handelt sich eben gerade darum, zu erklären, warum die Diazocyanide nicht dissociirt sind, während die Chloride es sind. Das Beispiel des Cyanquecksilbers ist unzulässig; denn Quecksilberchlorid ist bekanntlich ebenfalls ein äusserst schlechter Leiter. Gerade dieses Beispiel zeigt umgekehrt, dass Metallchloride und Metallecyanide von analoger Constitution auch analoge Eigenschaften besitzen.

Anticyanid unter  $0^{\circ}$  in Alkohol gelöst wurde, giebt allerdings, wie schon früher erwähnt, mit überschüssigem, wässrigem Cyanquecksilber eine klare gelbe Lösung, während reines Wasser eine Fällung erzeugt. In dieser Lösung ist jedoch ein wirkliches Doppelsalz nicht vorhanden. Sie giebt beim Kochen nicht, wie die Diazonium-Quecksilbersalze, Phenol, sondern verhält sich wie das freie Syncyanid. Aether extrahirt letzteres vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Verdunsten bleibt es neben etwas ebenfalls vom Aether gelöstem Cyanquecksilber unverändert und unverbunden zurück.

Syndiazocyanide und Quecksilberchlorid reagiren in ätherischer Lösung überhaupt nicht. Bei Anwesenheit von Wasser entsteht allerdings durch Eintragen der intensiv gelben Diazolösung in Sublimatlösung eine nahezu klare, vor Allem aber völlig farblose Lösung; alsbald fällt auch ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz aus. Aber dasselbe ist frei von Cyan; es ist vielmehr identisch mit dem oben beschriebenen, sehr beständigen Chlor-diazonium-Quecksilberchlorid,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ,  $2\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , und schmilzt ebenfalls bei  $139\text{--}140^{\circ}$ .

Ber. Gesamtes Cl . . . . Procente 28.29. Gef. 23.34, 28.29.  
 » durch  $\text{AgNO}_3$  fällbares Cl » 23.57. » 23.88.

Das Diazocyanid  $\text{RN}_2\text{CN}$  vermag also als solches in der That kein Doppelsalz  $\text{RN}_2\text{CN}$ ,  $\text{HgCl}_2$  d. i.  $\text{RN}_2\cdot\text{HgCNCl}_2$  zu bilden, obgleich sogar cyanreichere Doppelsalze, z. B. das oben beschriebene Doppelsalz Diazoniumchlorid-Quecksilbercyanid bestehen. Die Salze bilden sich aus Diazocyanid nur, wenn das Cyan vorher herausgenommen und durch Chlor ersetzt worden ist: d. i. indem sich gleichzeitig Syndiazocyanid in Diazoniumchlorid umwandelt. Die labilen Diazocyanide sind also keine Diazoniumcyanide, ebenso wenig als wie die labilen Metallsalze und Sulfonsäuren Diazoniumverbindungen sind.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Zu dem anscheinend merkwürdigen Uebergang von Diazoniumchlorid in Syndiazocyanid vermittelt Cyankalium besteht übrigens in der Triphenylmethanreihe ein vollkommenes Analogon: der Uebergang von *p*-Rosanilinchlorhydrat,  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup (\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4\text{:NH, HCl} \end{array}$ , in Hydrocyan-*p*-rosanilin,  $\text{CN}\cdot\text{C}:(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ .

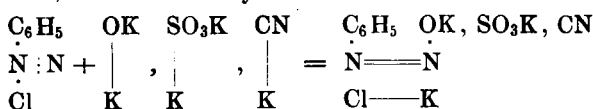
In beiden Fällen entstehen aus salzartigen Chloriden Cyanide von völlig abweichenden Eigenschaften und anderer Constitution: das Cyan tritt in beiden Fällen eben nicht an die Stelle des Chlors. Dafür, dass in der Triphenylmethanreihe das Chlorid farbig und das Cyanid farblos ist, während in der Diazoreihe das Umgekehrte der Fall ist, geben die Formeln ebenfalls befriedigende Aufklärung. Vergl. E. Fischer und Jennings, diese Berichte 26, 2221; aber auch die in diesem Hefte erscheinende Abhandlung von Miolati und Tortelli, die zugleich darthut, wie analog sich die beiden Cyanide hinsichtlich ihrer Unfähigkeit, Doppelsalze zu bilden, verhalten.

Alle »normalen« Diazokörper müssen also azo-ähnlich oder oxim-ähnlich constituirt sein, genau wie die »Isodiazokörper«. Beide sind structuridentisch. Sie müssen also stereoisomer sein, und zwar in demselben Sinne, wie die Oxime. Diese von jeher hervorgehobene Analogie hat ebenfalls neue experimentelle Stützpunkte erhalten: namentlich durch Vergleiche der Alkalisalze der normalen Reihe mit denen der Isoreihe.

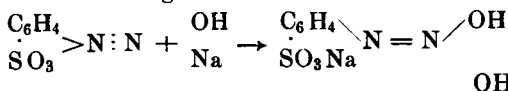
Wie im nächsten Hefte ausführlich berichtet werden wird, hat Hr. Gerilowski aus diazotirter Sulfanilsäure zu dem bereits bekannten Natriumsalz der Isoreihe auch das normale Natriumsalz in völlig reinem Zustande erhalten und beide auch kryoskopisch genau verglichen. Danach sind die beiden Salze  $C_6H_4 \begin{matrix} < N_2O Na \\ SO_3 Na \end{matrix}$  als solche einander in jeder Hinsicht ähnlich; sie sind nur insoweit verschieden, als dies für die Natriumsalze stereoisomerer Verbindungen zu erwarten ist.

Damit ist auch für die isomeren Alkalisalze des Diazobenzols derselbe Beweis erbracht worden, der für die anderen Isomeren schon früher geliefert wurde: Alle normalen und Isodiazokörper sind nach ihren Eigenschaften und genetischen Beziehungen stereoisomer; wobei nach der früher entwickelten Configurationsbestimmung die normalen Diazokörper als labile Doppelstickstoffverbindungen die Synconfiguration besitzen und den labilen Cis-Kohlenstoffverbindungen entsprechen, während die stabilen Isokörper die Anticonfiguration besitzen und den stabilen Trans-Kohlenstoffverbindungen analog sind.

Satz II: Diazoniumsalze verwandeln sich sehr leicht in Syndiazoverbindungen folgt zunächst bereits nothwendig direct aus Satz 1a und 1b: danach verwandelt sich also z. B. Benzoldiazoniumchlorid durch Kali, Kaliumsulfid und Kaliumcyanid in Syndiazobenzolkalium, Sulfonat und Cyanid nach dem Schema:



Dieser Satz wird demnächst aber auch direct bewiesen werden, und zwar an der sogen. Diazosulfanilsäure, welche als inneres Salz, Diazoniumsalz neutral reagirt, durch 1 Mol. Alkali langsam zu syndiazobenzolsulfonsaurem Salz isomerisirt wird und in diesem Zustande wiederum eine neutral reagirende Lösung bildet:



während ein Diazoniumsalz von der Formel  $C_6H_4 \cdot N : N$ , wenn es  $SO_3Na$

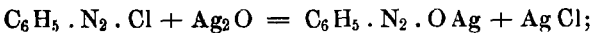
überhaupt bestände, äusserst stark alkalisch reagiren müsste.

Die Umwandlung von »Diazonium« in »Syndiaz«, welche in alkalischer Lösung, d. i. unter dem Einflusse von Hydroxylionen meist sehr rasch verläuft, erklärt auch folgende ohnedem geradezu unverständliche Beobachtungen, bezw. die Erfolglosigkeit verschiedener Versuche zur Darstellung einer Lösung von freiem »normalem Diazobenzolhydrat«.

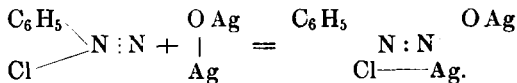
Diazoniumhaloide und Silberoxyd reagiren, bei Anwesenheit von Wasser unter Kühlung zusammengeschüttelt, nicht nach der Gleichung:



Es bedarf einer mindestens doppelt so grossen Menge von Silberoxyd, um eine halogenfreie Lösung zu erhalten. Aber alsdann enthält dieselbe auch nur noch sehr geringe Mengen von Diazoverbindung. Weit aus die grösste Menge ist zugleich mit dem Halogensilber gefällt und als normales Diazobenzolsilber im Niederschlage nachzuweisen. Die Umsetzung vollzieht sich also im Wesentlichen nach der Gleichung:



d. i. gleichzeitig mit der Herausnahme des Halogens aus dem Diazoniumchlorid wird das Diazonium durch die Berührung mit dem bekanntlich den Alkalien vergleichbaren Silberoxyd isomerisirt und als Syndiazobenzolsilber gebunden:



Diese Versuche wurden auch mit den verschiedensten anderen Diazohaloïden angestellt; namentlich mit den leichter rein zu gewinnenden Diazobromiden, die bequem nach folgendem Verfahren entstehen: Die betr. Amine werden in Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge 50procentiger Bromwasserstoffsäure versetzt und zwischen 0—5° mit etwa 1½ Mol. Amylnitrit diazotirt. Nach etwa 5 Minuten wird durch Zusatz von Aether das Diazobromid ausgefällt. Meist besitzt es bereits neutrale Reaction. Durch Auflösen in Alkohol und nochmalige Fällung mit Aether ist dies stets erreichbar. So wurden ausser Diazobenzolbromid von bisher noch nicht analysirten Bromiden gewonnen:

*p*-Bromdiazobenzolbromid,  $\text{Br C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Br}$ ; fällt zuerst meist ölig nieder, ist in Lösung sehr beständig und lässt sich aus heissem Alkohol in grossen gelblichen Blättern gewinnen.

Analyse: Ber. Procente: Diazostickstoff 10.67.

Gef. » » 10.87.

*p*-Nitrodiazobenzolbromid,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Br}$ ; bei der schweren Diazotirbarkeit des Nitranilins etwas schwerer zu erhalten. Citronengelbe Blättchen, sehr explosiv. In Wasser leicht löslich; die concentrirten Lösungen sind gelb, die verdünnten farblos.

Analyse: Ber. Procente: Br 34.78.

Gef. » » 34.51.

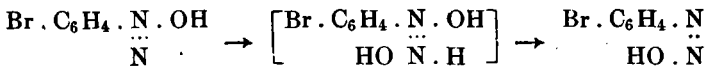
*o*-Chlordiazobenzolbromid. Strohhelbe Nadeln; entwickelt selbst in kochender wässriger Lösung kaum Stickstoff.

Analyse: Ber. Procente: Br 36.45.

Gef. » » 36.66.

Die Mehrzahl dieser Haloëdsalze reagiren in dem angegebenen Sinne. Merkwürdiger Weise werden aber die Chloride bezw. Bromide des Dijod-, Trichlor- und Tribrom-Diazoniums anscheinend auch nicht einmal spurenweise durch Silberoxyd angegriffen. Das Silberoxyd löst sich auch nach anhaltendem Schütteln mit diesen Lösungen in Salpetersäure klar auf. Das Ausbleiben dieser Reaction kann hier wohl nur dadurch erklärt werden, dass das Silberoxyd durch Spuren fester Zersetzungsproducte umhüllt und dadurch wirkungslos gemacht wird.

Diazoniumsulfate sowie Diazoniumcarbonate und Barythydrat geben ebenso wenig glatt Baryumsulfat bezw. Baryumcarbonat und Diazohydrat. Der Niederschlag enthält stets erhebliche Mengen von direct kuppelndem Syndiazobenzolbaryum. Die annähernd reinste Lösung eines Diazohydrates erhält man, freilich unter erheblichen Verlusten, folgendermaassen: Man schüttelt eine Lösung von *p*-Bromdiazoniumcarbonat mit reinem Kalk bei 0° und fällt den in Lösung gegangenen Kalk mit Oxalsäure möglichst genau aus. Das Filtrat zeigt alle typischen Diazoreactionen; nur stellt es eine sehr verdünnte Lösung dar, da durch den Kalk viel Diazoverbindung fixirt worden ist. Bemerkenswerth ist, dass sie nicht stärker alkalisch reagirt als Diazoniumcarbonat. Sie enthält danach vorwiegend (wenn nicht ausschliesslich) Syndiazobenzolhydrat und nicht Diazoniumhydrat. Letzteres wird sich bei Abwesenheit von Säureionen zu ersterem isomerisiren:



ähnlich wie wässrige Ammoniaklösung bekanntlich auch nur wenige Molekeln von Ammoniumhydrat enthält.

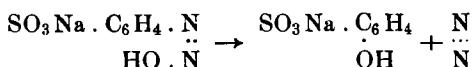
### Satz III betr. Natur der typischen Spaltung von Diazokörpern

bedarf gerade jetzt, nachdem scharf zwischen Diazoniumsalzen und Syndiazokörpern unterschieden werden muss, einer besonderen Besprechung.

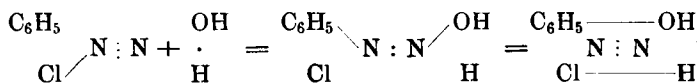
Vergleicht man Diazoniumsalze und Syndiazokörper hinsichtlich ihrer intramolecularen Zersetzung, so sind zunächst sicher verschiedene Syndiazokörper direct nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{X} + \text{N}_2$



zersetzlich. An das Verhalten der labilen Syndiazosulfonate und die Bildung von Cyanbenzol aus Syndiazocyanid braucht nur erinnert zu werden, dagegen mag als neu und besonders beweiskräftig die Thatsache angeführt werden, dass nach der Untersuchung von Gerilowski die freie Diazosulfanilsäure, welche nach Satz IV in Wirklichkeit eine »Diazoniumsulfonsäure« ist, in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, dass aber die Lösung des aus ihr erhältlichen Syndiazosalzes von der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} N_2OH \\ SO_3Na \end{matrix}$  unter denselben Bedingungen den Diazostickstoff quantitativ verliert.



Syndiazoverbindungen zerfallen also direct. — Diazoniumverbindungen zerfallen dagegen, wenigstens sehr häufig, bei genauerer Betrachtung unter denselben Bedingungen in Wirklichkeit gar nicht direct nach dem obigen Schema  $C_6H_5N_2 \cdot X = C_6H_5X + N_2$ . Wäre diese Diazospaltung der Ammoniumspaltung  $R_4N \cdot X \rightarrow R_3N + RX$  analog:  $C_6H_5 \begin{matrix} X \\ \vdots \\ N \end{matrix} > N : N \rightarrow NN + C_6H_5X$ , so müsste sie sich um so leichter vollziehen, je schwächer negativ das Anion ist: man vergleiche die Zersetzlichkeit von  $(NH_4)Cl$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $(NH_4) \cdot OH$ . Im Gegensatz hierzu verhalten sich, wie ich festgestellt habe, die Diazoniumsalze, z. B.  $(C_6H_5N_2)Cl$  und  $(C_6H_5N_2)_2CO_3$  in wässriger Lösung. Wäre also die Zersetzung des Diazoniumcarbonates der des Ammoniumcarbonates vergleichbar, so müsste ersteres leicht in  $CO_2$  und Diazoniumhydrat, d. i. in Stickstoff und Phenol zerfallen. Diazoniumcarbonate liefern aber beim Kochen in wässriger Lösung kein Phenol, oder höchstens Spuren desselben. Wohl aber zersetzt sich Diazoniumchlorid — jedoch wiederum nicht nach dem obigen Schema in Chlorbenzol, sondern ebenfalls in Phenol. Dieser Zerfall erfolgt also nicht nach dem obigen Ammonium-Schema. Man kann ihn nur so erklären, dass das Wasser, ähnlich dem Kali oder Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, in der Wärme das Diazoniumsalz in Syndiazohydrat verwandelt, und dass letzteres unter den obwaltenden Bedingungen spontan in Stickstoff und Phenol zerfällt:



Dass gerade die Diazoniumsalze starker Säuren dieser Zersetzung in Phenol am leichtesten anheimfallen, wird danach ebenfalls vollkommen befriedigend dadurch erklärt, dass sehr viele derartige auto-katalytische Prozesse vorwiegend bzw. ausschliesslich durch Säuren, d. i. Wasserstoffionen eingeleitet und vollzogen werden.

Ich halte es damit für festgestellt: die Syndiazokörper zerfallen sicher als solche direct unter Abspaltung des Diazostickstoffs. Die Diazoniumsalze zerfallen höchst wahrscheinlich nur indirect, unter vorheriger Umwandlung in eine meist sehr labile Syndiazoverbindung<sup>1)</sup>. Die typische Diazospaltung beruht also auf intramolecularer Reaction räumlich benachbarter Gruppen; sie ist dem Zerfall der Synaloxime in Nitrile vergleichbar, nicht aber dem Zerfall eines Ammoniumsalzes in das Ammoniakderivat<sup>2)</sup>.

Satz IV. Existenz sowohl von inneren Diazonium-Anhydriden als auch von inneren Syndiazo-Anhydriden ist nur zur Vervollständigung anderer Beweisführungen (vermittelt der Diazosulfanilsäure = Diazoniumsulfonsäure) bereits hier angeführt worden. Die Richtigkeit dieses Satzes soll in einer demnächst zu publicirenden Arbeit nachgewiesen werden.

Satz V. Existenz sowohl von Diazonium-Haloïddoppelsalzen als auch von Syndiazo-Haloïddoppelsalzen bringt die unter Satz IV zusammengefassten Erscheinungen auf einem engeren Gebiete besonders deutlich zum Ausdruck; die Beweisführung ist schon im Verlaufe dieser Abhandlung angedeutet worden:

In scharfem Gegensatz zu den Diazonium-Quecksilber-Haloïden stehen die Syndiazo-Cupro-Haloïde. Dieser bereits oben charakterisirte durchgreifende Unterschied zwischen beiden Gruppen kann nur darauf zurückgeführt werden, dass erstere Doppelsalze des Diazoniumchlorids, letztere Doppelsalze — oder wohl richtiger Doppelverbindungen von Syndiazohaloïden sind. Denn die Quecksilbersalze sind, wie die einfachen Diazoniumsalze farblos, wenn das Säureradical farblos ist; sie sind wasserlöslich, sind relativ sehr beständig und zersetzen sich wie alle Diazoniumsalze in wässriger Lösung in Phenol. Letztere dagegen erinnern vollkommen an die Syndiazocyanide. Sie sind intensiv farbig — obgleich beide Componenten, Diazochlorid und Kupferchlorür, farblos und auch Cuprochlorwasserstoffsäure und ihre Alkalisalze nicht farbig sind; sie sind in Wasser unlöslich, äusserst unbeständig und zersetzen sich nach Art der Syndiazoverbindungen direct, d. i. in Halogenbenzol.

Von diesen Doppelverbindungen sind bereits früher in der Naphtalinreihe und Diphenylreihe einige isolirt worden. Lellmann<sup>3)</sup> hat Diazonaphtalin-Kupferbromür,  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.N<sub>2</sub>.Br, Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, als intensiv rothe Masse zuerst beschrieben und analysirt. Ich habe aber auch die zum

<sup>1)</sup> Sehr instructiv sind in dieser Hinsicht die im folgenden Abschnitt V behandelten Verhältnisse bei den Diazohaloïd-Doppelsalzen.

<sup>2)</sup> Dass bei höherer Temperatur auch Diazoniumsalze in trockenem Zustande sich wie die Ammoniumsalze zersetzen können, erscheint danach trotzdem als möglich, wenn auch nicht gerade als wahrscheinlich.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 810.

directen Vergleich mit den Mercurihaloid-Doppelsalzen erforderlichen Verbindungen des gewöhnlichen Diazobenzols mit Kupferchlorür und Kupferbromür erhalten, deren Isolirung nach früheren Versuchen nicht gelungen war.

**Syndiazobenzol-Kupferchlorür.** Löst man Kupferchlorür in der gerade hinreichenden Menge Salzsäure auf und versetzt die Lösung im Kältegemisch mit einer reinen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid, so tritt erst eine schmutzig-graue Fällung auf, die sehr rasch dunkelbraun wird, dabei aber bereits etwas Stickstoff entbindet. Deshalb wurde hier von der Analyse abgesehen, zumal die Bromdoppelsalze weitaus beständiger sind.

Syndiazobenzol-Kupferbromür,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Br} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Cu}_2\text{Br}_2$ , entsteht

unter ganz ähnlichen Erscheinungen. Die anfangs graue Fällung wird rasch rothgelb, ist in diesem Zustande bequem zu isoliren und riecht trocken kaum nach Brombenzol. Aus verdünnterer Lösung erscheint es in grossen rothgelben Nadeln. Zur Stickstoffbestimmung wurde die trocken mit Aether ausgewaschene Substanz einfach in ein Kölbchen gewogen, welches mit dem oberen geöffneten Hahn eines Azotometers verbunden war, so dass ein beliebiges Luftvolum über Wasser abgeschlossen werden konnte. Nachdem dasselbe im Kölbchen und im graduirten Rohr gleiche Temperatur zeigte, wurde die Doppelverbindung erhitzt, wobei sie zwar sehr heftig, aber völlig glatt zerfiel. Die Volumzunahme nach dem Versuche stimmte auf die Menge des Diazostickstoffs.

Analyse: Ber. Procente: N 5.70, Cu 25.66.  
Gef. » » 5.96, 6.05, » 26.16, 26.04.

Mit Wasser zerfällt das Doppelsalz sehr rasch und vollständig in  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{N}_2$  und Brombenzol, ohne eine Spur von Diazoniumbromid zu regeneriren.

*p*-Bromsyndiazobenzol-Kupferbromür,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Br} \cdot \text{Cu}_2\text{Br}_2$ , ist dem vorigen Salz ganz ähnlich, indess dunkelroth gefärbt und anscheinend etwas wenig beständig.

Analyse: Ber. Procente: N 5.08, Cu 22.99.  
Gef. » » 4.85, » 23.74.

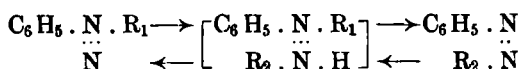
Auf der Umwandlung der Diazoniumchloride in Syndiazohaloide beruht danach auch das Wesen der Sandmeyer'schen Reaction: Die bereits von Sandmeyer den Zwischenproducten beigelegte Strukturformel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CuBr}$  behält also, gerade auch im sterischem Sinne im Gegensatz zu den Diazoniumformeln der meisten übrigen Diazosalze, ihre Gültigkeit.

Für die einfachen Diazohaloide scheinen ganz ähnliche merkwürdige Verhältnisse zu gelten. Dieselben bleiben einer besonderen Abhandlung vorbehalten.

Die Chemie der Diazoverbindungen erscheint mir nach den Ergebnissen dieser Arbeit ihrer definitiven Lösung sehr nahe gerückt zu sein. In Folge der jetzt vollzogenen Trennung der bisher als »normal« bezeichneten Diazokörper in Diazoniumsalze und echte normale Diazoverbindungen (d. i. sterisch Syndiazoverbindungen) behalten zunächst betreffs der Structurchemie der Diazokörper die beiden seit lange gegenüberstehenden Ansichten über die Constitution der Diazokörper innerhalb gewisser Grenzen Berechtigung und Geltung: die Diazofornel von Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer bleibt für die Säuresalze des Diazobenzols, diejenige von Kekulé und E. Fischer für die normalen Diazokörper bestehen<sup>1)</sup>.

Die von mir vor Jahresfrist entwickelte Stereochemie der Diazokörper ist danach in allen wesentlichen Punkten ebenfalls bestätigt und noch fester begründet. Modificirt und erweitert wird sie nur dadurch, dass innere Anhydride und Diazohaloide nicht nur als Syndiazoderivate, sondern auch als Diazoniumderivate auftreten können.

Die nunmehr als charakteristisch erkannte leichte »Umstellung« des Diazoniumtypus in den Syndiazotypus lässt sich auch allgemeiner etwa so veranschaulichen: Diazoniumverbindungen und Syndiazoverbindungen stellen die allein realisirbaren Gleichgewichtszustände eines (anscheinend nicht realisirbaren) Zwischengliedes dar:



Je nachdem sich dieses Mittelglied unter Aufnahme von  $\text{R}_2\text{H}$  bezw.  $\text{R}_1\text{H}$  aus einem seiner Endglieder bildet und umgekehrt unter Abspaltung von  $\text{R}_1\text{H}$  bezw.  $\text{R}_2\text{H}$  wieder zerfällt, können die beiden äusseren Glieder mit Leichtigkeit wechselseitig in einander verschoben werden.

Die Chemie des Stickstoffs stellt sich auch darin wieder in Gegensatz zu der des Kohlenstoffs. Der grossen Stabilität der kohlenstoffhaltigen Molekeln steht die grosse Labilität der stickstoffhaltigen Molekeln gegenüber.

Herrn Dr. H. Ley danke ich für seine ausgezeichnete Unterstützung bei dieser Arbeit auch hiermit aufs Herzlichste.

<sup>1)</sup> Nur Hrn. Bamberger's neueste Theorie der Diazoverbindungen (diese Berichte 28, 446) bleibt wiederum nicht bestehen. Das, was davon richtig ist (die von ihm nicht bewiesene Ammoniumformel der Diazosalze), ist nicht neu; und das, was daran neu ist (die Uebertragung dieser Ammoniumformel auf die normalen Diazokörper), ist nicht richtig.

Auf eine Fortsetzung der Polemik mit Hrn. Bamberger verzichte ich.