

Die Säure, die als Aethyl-*m*-oxphenylcrotonsäure zu bezeichnen ist, hat die Formel $C_6H_4(O C_2H_5) \cdot CH : C \cdot COOH$

CH₃

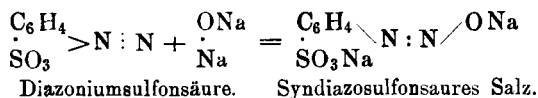
Analyse: Ber. Procente: C 69.90, 6.69.
Gef. » » 69.72, 7.02.

412. A. Hantzsch und D. Gerilowski: Ueber die Diazosulfanilsäure und ihre stereoisomeren Salzreihen.

(Eingegangen am 12. August.)

Wie der Eine von uns gezeigt hat, sind die bisher als »normal« bezeichneten Diazoverbindungen in zwei durchaus getrennte, obgleich genetisch innig zusammenhängende Gruppen zu trennen: in die ammoniumähnlichen Diazoniumsalze (Salze des Diazobenzols mit Säuren) und in die azoähnlichen oder oximähnlichen eigentlichen normalen Diazoverbindungen, welche sterisch als Synverbindungen aufzufassen sind, ihre sterischen Isomeren in den Antidiazoverbindungen aufweisen, und von denen bisher Alkalisalze, Sulfonsäuren und Cyanide des Diazobenzols bekannt sind.

Es wurde auch bereits erwähnt, dass auf Grund der hiermit veröffentlichten Untersuchung die aus Amidosulfonsäuren hervorgegangenen Diazosulfonsäuren, vor allem die gewöhnliche Diazosulfanilsäure, im freien Zustande höchst wahrscheinlich betaïnähnliche innere Anhydride vom Diazoniumtypus, also »Diazoniumsulfonsäuren« darstellen, dass aber ihre nunmehr in zwei isomeren Formen nachgewiesenen Salzreihen beide der Strukturformel $SO_3Me \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OMe$ entsprechen, dass sie also stereoisomer sind und als solche den Metallsalzen der stereoisomeren Oxime völlig parallel sind¹⁾. Durch die Einwirkung des Alkalis verwandelt sich also die Diazoniumsulfonsäure in Syndiazosulfonsäure:



Mit anderen Worten: die ammoniumähnliche Diazoniumverbindung verwandelt sich in die auf den Ammoniaktypus zu beziehende normale Diazoverbindung unter ganz ähnlichen Bedingungen, unter denen Ammoniumverbindungen überhaupt in Ammoniakverbindungen übergehen.

¹⁾ Man vergleiche hierzu den von Hrn. Bamberger angeblich erbrachten Beweis, »dass die von Hantzsch mit so liebevoller Ausführlichkeit geschilderte Parallele zwischen Oximen und Diazoverbindungen in Wirklichkeit gar nicht existirt«. Diese Berichte 28, 225.

Die auf diese Weise primär entstehende normale Salzreihe, die »Synsalze«, dürften als die ersten leicht erhältlichen und gut charakterisirten Al-

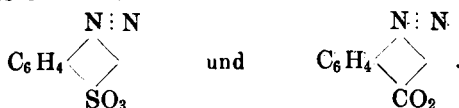
kalisalze von dem Typus $R \cdot N_2 \cdot OMe$ und von der Configuration $\begin{matrix} R \cdot N \\ \cdot \\ MeO \cdot N \end{matrix}$ ein gewisses Interesse darbieten. Denn das normale Diazobenzolkalium, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK$ ist zwar bereits von Griess beschrieben und sogar analysirt, auch von Schraube und Schmidt vor Kurzem wieder dargestellt worden; allein jedenfalls ist es sehr schwer rein zu gewinnen, da es Bamberger nicht frei von Isosalz erhalten konnte¹⁾. Das normale Syn-Natriumsalz der Diazosulfanilsäure ist dagegen ein relativ beständiges, bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange haltbares Salz, welches durchaus nicht die nach Bamberger der normalen Diazoalkalisalzen angeblich zukommende »Zersetzlichkeit selbst bei niedriger Temperatur« besitzt. Diese Alkalisalze können ferner keineswegs »kaum anders als unter dem Schutze überschüssigen Alkalis bestehen« — (was nach Hrn. Bamberger eigentlich jeder wissen sollte!); sie sind im Gegentheil auch in rein wässriger Lösung als solche beständig. Danach ist endlich keineswegs »die Acidität der Diazohydrate so gering, dass sie der Formel $\begin{matrix} R \cdot N \cdot OH(OMe) \\ \cdot \\ N \end{matrix}$

im Wege stände« — sie ist im Gegentheil gar nicht unbedeutend und vor allem etwa von derselben Ordnung, wie die der Isodiazohydrate, was aus dem Ionenzustande beider isomeren Reihen in wässriger Lösung hergeleitet werden wird. Daraus folgt also, gerade auch deshalb, weil sich das wirkliche, in den Säuresalzen des Diazobenzols enthaltene Diazonium $C_6H_5 \cdot \begin{matrix} N \\ \cdot \\ N \end{matrix}$ wie ein vollkommenes Alkali-
metall verhält, die Unmöglichkeit der auf diesen Typus bezogenen Bamberger'schen Structurformel der normalen Alkalisalze, und die zwingende Nothwendigkeit, dass die normalen und die Iso-Salze des Diazobenzols stereoisomer sein müssen als Syn- und Anti-Verbindungen.

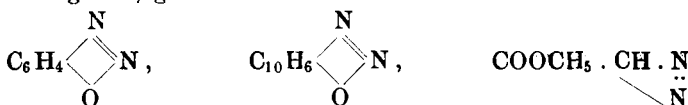
Dass die freie Diazosulfanilsäure entgegen der bisher üblichen Diazoformel $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} N:N \\ \cdot \\ SO_2 \end{matrix} > O$ ein »inneres Diazoniumsulfonat« darstellt, ist schon a priori mindestens höchst wahrscheinlich, seitdem gezeigt worden ist, dass der Diazoniumtypus überhaupt die in saurer Lösung allein existenzfähige Atomgruppierung darzustellen scheint. Danach wird er sich bei denjenigen Benzolderivaten, welche bereits in ihrem Molekül saure Gruppen besitzen, spontan herstellen, sobald diese Gruppen nicht durch Alkali abgesättigt sind. In der That zeigen nach unseren Beobachtungen nicht nur die sogen. Diazo-

¹⁾ Diese Berichte 28, 226.

sulfanilsäure, sondern auch Ortho- und Metadiazosulfonsäuren, desgleichen nach Hrn. W. Davidson die freie Diazoanthranilsäure, vollständig die Eigenschaften der dem Taurin oder dem Glycocoll analogen »inneren Salze«; entsprechend der Auffassung als innere Anhydride von Diazoniumsulfonsäuren und Diazoniumcarbonsäuren:

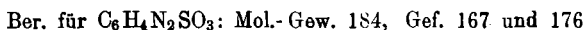


Dass diese Körper in Wasser, nicht aber in Aether löslich sind, ist bereits bekannt; weniger dagegen, dass sie ebenso wie die Diazoniumsalze, in reinem Zustande vollständig neutral reagiren. Sodann sind sie vollkommen farblos. Diese Eigenschaften sprechen um so mehr für die salzähnliche Constitution und den Diazoniumtypus, als die »inneren Syndiazoanhydride«, wohin die Orthodiazophenole und naphthole, aber in gewissem Sinne auch die fetten Diazokörper, z. B. Diazoessigäther, gehören:



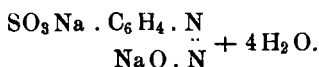
in Aether löslich sind und im festen Zustande ebenso wie in Lösung eine mehr oder minder ausgesprochene Farbe besitzen, entsprechend ihrer azoähnlichen Constitution.

Wir haben auch das Molekulargewicht, zunächst bei der diazotirten Sulfanilsäure, in wässriger Lösung bestimmt. Dasselbe entspricht der einfachen Formel:



und es besteht somit zum mindesten keine Veranlassung, wie dies z. B. für die Amidoessigsäure und andere innere Salze noch theilweise geschieht, verdoppelte Molekularformeln zu gebrauchen. Der Zustand der wässrigen Lösung dieser und verwandter Diazoniumsulfonsäuren wird von dem Einen von uns noch genauer untersucht werden.

Syn-Diazobenzolsulfonsaures Natrium,



Dieses »Synsalz« kann verhältnissmässig leicht, jedoch nur aus völlig reinen Ausgangsmaterialien und unter genauer Einhaltung der folgenden Bedingungen gewonnen werden:

Reine Sulfanilsäure wird nach der Vorschrift E. Fischer's diazotirt, jedoch nicht bei 50°, sondern bei gewöhnlicher Temperatur. Man muss auf diese Weise die Lösung mehr verdünnen, und erhält dadurch beim Ausfällen durch Säure vielleicht eine geringere Ausbeute; indess ist die Diazoverbindung stets blendend weiss und zur Verwandlung ins Natronsalz

bereits vollkommen rein, nachdem sie mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen worden ist. Zur Darstellung des festen Synsalzes bereitet man sich durch anhaltendes Schütteln reinen käuflichen Natronhydrates mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser concentrirteste Natronlauge, sondert einen Theil derselben ab und verdünnt ihn mit dem gleichen Volum Wasser. Alsdann wird Diazoniumsulfanilsäure (meist etwa 5 g) im Erlenmeyer'schen Kolben mit Wasser gerade bedeckt, bis zur Eisbildung abgekühlt und mit der unter 0° abgekühlten verdünnten Natronlauge langsam und unter fortwährendem Schütteln so lange im Kältegemisch versetzt, bis alle Säure gelöst ist, und zwar zu einer fast farblosen, höchstens lichtgelben Flüssigkeit. Ist zu wenig gekühlt worden, oder zu wenig Natronlauge, oder endlich nicht verdünnte, sondern sofort concentrirte Natronlauge hinzugefügt worden, so hat die Lösung eine mehr oder minder rothe Färbung angenommen und liefert alsdann kein gut aussehendes, oder überhaupt gar kein festes Natronsalz. Bei gut gelungener Operation wird nunmehr, ebenfalls unter guter Kühlung, die concentrirte Lauge vorsichtig und namentlich anfangs in kleinen Portionen hinzugefügt, bis sich, namentlich an den Berührungstellen beider Flüssigkeiten, Andeutungen von Krystallisation zeigen. Alsdann erstarrt der Kolbeninhalt im Kältegemisch meist ziemlich rasch zu einem dicken, aus weissen Nadelchen bestehenden Krystallbrei, der alsdann auch bei gewöhnlicher Temperatur bestehen bleiben muss, widrigenfalls noch mehr concentrirte Natronlauge hinzuzufügen ist. Man filtrirt hierauf mittels der Saugpumpe durch ein cylindrisch geformtes Trichterrohr, welches unten eine Porzellan-Siebplatte und ein Tuchfilter, oben einen mit Natronkalkrohr versehenen Kautschukstopfen besitzt. Diese Vorsichtsmaassregel ist nöthig, um die auch schon vorher möglichst fern zu haltende Kohlensäure, bezw. die Fällung von Natriumcarbonat auszuschliessen. Man wäscht unter Umrühren drei bis vier Mal mit absolutem Alkohol aus, breitet alsdann das noch feuchte Salz in dünner Schicht möglichst rasch auf einer im Chlorcalcium-Exsiccator befindlichen Thonplatte aus, evacuirt, und erhält so nach einigen Tagen das Synsalz von der oben angegebenen Zusammensetzung.

Syndiazobenzolsulfonsaures Natrium bildet blendend weisse, seidenglänzende Nadeln, die äusserst hygroskopisch sind und sich an der Luft rasch röthlich färben, trocken aber beliebig lange über Chlorcalcium haltbar sind ¹⁾. Das Salz reagirt stark alkalisch und kuppelt mit alkalischem β -Naphthol ausserordentlich intensiv.

¹⁾ Das in einer früheren Publication (diese Berichte 28, 742) flüchtig erwähnte sandig-körnige Sediment, das aus stark alkalischen Diazosulfanilsäurelösungen langsam abgeschieden wurde, ist jedenfalls ein sehr unreines Synsalz gewesen.

Die Analysen (bei denen die Substanz im verschlossenen Röhrchen abzuwägen ist) ergaben bei zwei Präparaten von verschiedener Darstellung:

Analyse: Ber. für $C_6H_4SO_3Na.N_2ONa_2 + 4H_2O$:

Procente: Na 14.47, N 8.80, S 10.06.

Gef. » Na 1) 14.60, 14.47, 2) 14.63, 14.67.

» » N 1) 9.09, 8.62, 2) 8.58, 9.02, 9.27.

» » S 1) 10.42, 10.35.

Der Diazostickstoff liess sich auch hier quantitativ durch Kochen der wässrigen Lösung des Salzes im Kohlensäurestrom bestimmen; nur darf diese Lösung vor dem Verdrängen der Luft nur 10—15° warm sein, widrigenfalls bereits leicht etwas Stickstoff entbunden wird. Das über Chlorcalcium constant bleibende Salz verwittert über Schwefelsäure und namentlich über Phosphorpentoxyd noch weiter, wird jedoch selbst nach Wochen noch nicht völlig wasserfrei. Als dann zeigte sich nur noch eine sehr geringe Gewichtsabnahme; trotzdem erwies die Analyse noch einen geringen Wassergehalt, der etwa $\frac{1}{2}$ Mol. entsprach:

Analyse: Ber. für $C_6H_4SO_3Na.N_2ONa + \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: N 11.0, Na 18.1.

Gef. » » 10.8, » 18.4.

Syndiazobenzolsulfonsaures Natrium giebt mit den meisten Metallsalzen keine charakteristischen Fällungen. Nur Blei- und Silbersalze geben weisse Niederschläge. Das Silbersalz färbt sich rasch dunkel, ist aber auch in diesem Zustande getrocknet ziemlich explosiv, während das Natriumsalz nur schwach verpufft. Charakteristische Reactionen des Synsalzes sind dagegen, namentlich im Unterschiede zu dem hierbei nicht reagirenden Antisalz: intensive Gelbfärbung mit Ammoniak selbst in stark verdünnter wässriger Lösung, und die Erzeugung einer orange- bis blutrothen Färbung auf der Haut.

Das von Bamberger entdeckte und von ihm für ein Nitrosaminderivat gehaltene

Antidiazobenzolsulfonsaure Natrium, $SO_3Na.C_6H_4.N$
 $N.ONa$,

wurde nur in so weit untersucht, als dies zum Vergleich mit dem von uns entdeckten Isomeren, namentlich hinsichtlich des Ionenzustandes in wässriger Lösung, unumgänglich nöthig war. Wir stellten es meist so dar, dass wir nach obiger Vorschrift verfahren, bis das Synsalz sich eben auszuschcheiden begann, alsdann etwas Wasser hinzufügten und rasch zum Sieden erhitzen. Die Flüssigkeit erstarrte hierbei zu einem Krystallbrei perlmutterglänzender Blättchen; nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser war das Antisalz sofort rein; es enthielt kein Krystallwasser. Der Stickstoff wurde durch Kochen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung im Kohlensäurestrom bestimmt,

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot SO_3Na \cdot N_2ONa$.

Procente: N 11.38. Na 18.70.

Gef. » » 11.61, 11.31, » 18.77, 18.67, 18.82.

Das Antisalz liess sich unverändert umkrystallisiren und reagirte ebenso wie das Synsalz, stark alkalisch, kuppelte jedoch nicht mit alkalischem β -Naphtol, sondern färbte sich nur ganz schwach röthlich.

Die Isomerisation des Synsalzes zum Antisalz erfolgt im festen Zustande, wenigstens so lange das Salz noch wasserhaltig ist, nicht merklich. Wenigstens kuppelte jedes Syn-Natriumsalz selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator anscheinend noch ebenso intensiv, wie zu Anfang. Dagegen kuppelt die rein wässrige Lösung beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden merklich geringer, nach zwölf Stunden nur noch schwach, und nach 24 Stunden gar nicht mehr — wohl aber natürlich nach dem Zusatz von Säure. Das Synsalz wandelt sich also glatt in Antisalz um, und zwar zufolge verschiedener Versuche um so rascher, je verdünnter die wässrige Lösung ist. Umgekehrt wird die Isomerisation proportional dem Zusatz von Alkali gehemmt, und das aus der alkalischen Lauge ausgeschiedene Salz ist — übereinstimmend mit meiner früheren Beobachtung — in dieser Flüssigkeit beliebig lange haltbar. Auch wird das Kupplungsvermögen der rein wässrigen Lösung bei 0° sehr viel länger erhalten, als bei gewöhnlicher Temperatur, was mit Rücksicht auf die später folgenden kryoskopischen Versuche von Wichtigkeit ist.

Syndiazobenzolsulfonsaures Kalium entsteht ganz analog wie das Natriumsalz, und zwar bei seiner geringeren Löslichkeit bedeutend leichter. Es bildet büschelförmig angeordnete Nadeln. Nach der obigen Vorschrift isolirt, scheint es kein Wasser zu enthalten. Jedoch kuppelten zwei Proben von verschiedener Darstellung schon nach kurzer Zeit nicht mehr, so dass es sich jedenfalls noch rascher isomerisirt, als das Natriumsalz, was möglicher Weise mit der Abwesenheit von Krystallwasser zusammenhängen dürfte.

Von hervorragender Wichtigkeit für die Natur der Isomerie war die Bestimmung der Ionenzahl beider isomerer Natriumsalze in wässriger Lösung. Ergab sich bei beiden etwa derselbe Dissociationsgrad bzw. die Ionenzahl 3, so mussten sie beide von derselben Constitution sein; denn wenn das normale Salz, nach Hrn. Bamberger's »Theorie«, die ammoniumähnliche Diazoniumgruppe

wirklich besässe, müsste dessen Alkali-Verbindung $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ N \end{array} \cdot ONa$ (wenn

sie überhaupt bestände), sicher in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sein, also mindestens die Ionenzahl 4 liefern.

Bei der Bedeutung dieser Versuche seien dieselben ausführlich wiedergegeben:

1. Begonnen werde mit dem Antisalz, weil dieses, nachdem auch Bamberger endlich die Nitrosaminformel aufgegeben hat, unzweifelhaft die Gruppe N : N . O Na enthält.

a) Wasser 23.2 g	Salz 0.1943 g	$\Delta = 0.184^0$	$i = 2.84$
	0.3726 »	0.345 ⁰	2.79
	0.7115 »	0.640 ⁰	2.70
b) Wasser 20.8 g	Salz 0.0523 g	0.056 ⁰	2.89
c) Wasser 21.5 g	Salz 0.0637 g	0.066 ⁰	2.90

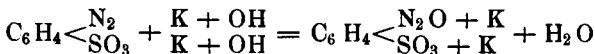
Das Salz zeigt also das zu erwartende Verhalten; auch nach Versuch a abnehmende Dissociation bei zunehmender Concentration.

2. Symsalz, auf wasserfreie Substanz umgerechnet:

a) Wasser 21.8 g	Salz 0.1857 g	$\Delta = 0.198^0$	$i = 3.01$
b) Wasser 21.4 g	Salz 0.0874 g	$\Delta = 0.0945^0$	$i = 2.99$
	0.1747 »	0.1890 ⁰	2.99
	0.2388 »	0.2450 ⁰	2.84

Eine irgend erhebliche Isomerisation zum Antisalz war unter den Versuchsbedingungen (bei 0⁰) ausgeschlossen. Trotzdem wurden noch drei weitere, etwas modificirte Versuchsreihen auf Grund folgender Ueberlegung angestellt:

Bei der Verwandlung der freien Diazosulfanilsäure in ihr normales Natriumsalz müsste der Gefrierpunkt der Lauge vor und nach dem Lösen der Säure dann nicht merklich verändert werden, wenn dieses Salz ebenfalls nach dem Diazoniumtypus gebaut wäre. Denn vorher sind die Ionen K + OH vorhanden, nachher müssten die Ionen $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} N_2OH \\ SO_3 \end{smallmatrix} + K$ vorhanden sein. Ist es dagegen nach dem Azo- oder Oximtypus gebaut, so müssten gemäss der Gleichung:



von ursprünglich 4 (auf die Säuremenge berechneten) in der alkalischen Flüssigkeit enthaltenen Ionen, nach dem Lösen der Säure in der Lauge nur noch 3 Ionen vorhanden sein.

Die angewandte Kalilauge oder Natronlauge war höchstens 1procentig, also praktisch vollkommen dissociirt und auch ohne wesentlichen Einfluss auf den Dissociationsgrad des gebildeten Salzes. Ebenso wurde die zu lösende die Säuremenge so gewählt, dass nach dem Lösen der Säure nur noch eine geringe Menge Alkali im Ueberschuss blieb.

Die weiteren Berechnungen seien bei den Versuchen selbst angedeutet:

- a) Wässrige KOH von 0.75 pCt.; Gefrierpunkt a. d. willkürl. Scala 2.0195⁰
 Eingetragen 0.2318 g Diazosäure; » » » » 2.128⁰

Also erhebliches Steigen des Gefrierpunktes, d. i. Unmöglichkeit der Diazoniumformel.

Diese 0.2318 g Säure lassen verschwinden 0.1411 g KOH unter Bildung von 0.3501 g Salz. Wären 0.1411 g KOH wirklich verschwunden, so würde der Gefrierpunkt um 0.431⁰ steigen; der Nullpunkt berechnet sich also zu $(2.0195 + 0.431)^0 = 2.450^0$. Die Differenz zwischen berechnetem Nullpunkt und dem auf die Bildung von 0.3501 K-Salz zurückzuführenden Gefrierpunkt beträgt $2.450 - 2.128 = 0.322^0$.

Es ist also λ für KOH = 0.431⁰; λ für die entsprechende Menge K-Salz = 0.322⁰ was fast genau dem von der Azofornel des Salzes verlangten Verhältniss 4 : 3 entspricht. Als Ionenzahl ergibt sich danach $i = \frac{0.322 \cdot 4}{0.431} = 2.99$.

Natronlauge von 0.5 pCt. Diazosäure 0.1960 g; verbraucht 0.0852 g NaOH, gebildet 0.2620 g Salz.

Depression von 0.0852 g NaH ber. 0.362⁰ $i = \frac{0.257 \cdot 4}{0.862} = 2.84$
 » » 0.2620 » NaSalz gef. 0.257⁰

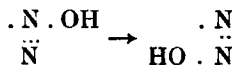
c) 20 g Natronlauge von 1 pCt.; Diazosäure 0.1476 g; sodass noch reichlich $\frac{2}{3}$ des Alkalis unverbunden blieb. Die Rechnung ergab in diesem Fall, entsprechend der durch grössere Concentration und grösseren Ueberschuss zu erwartenden etwas geringeren Dissociation: $i = 2.81$.

Diese auf verschiedene Weise gefundenen Zahlen beweisen die für die Stereochemie der Diazoverbindungen hervorragend wichtige Thatsache: Das normale Salz ionisirt sich auch in wässriger Lösung im Wesentlichen genau so, wie das Isosalz. Die »normale« Diazogruppe besitzt also annähernd dieselbe Stärke, wie die Isodiazogruppe. Das normale Salz kann also unmöglich eine Diazoniumverbindung sein; es muss also ebenfalls eine Diazoverbindung sein; es bleibt danach gar keine andere Möglichkeit, als die Verschiedenheit beider Salzreihen auf Stereoisomerie zurückzuführen.

Ebenso folgt aber auch, dass sich die freie Diazosulfanilsäure, oder richtiger, die Diazoniumsulfanilsäure, durch die Berührung mit Alkali in den structurisomeren Typus der Syndiazosulfanilsäure umlagern muss.

Diese

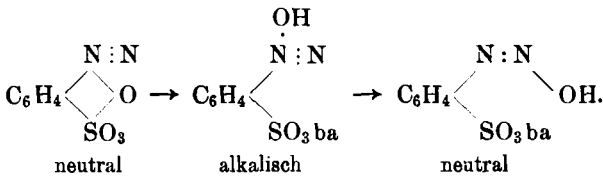
Isomerisation der Diazoniumgruppe in die Syndiazogruppe:



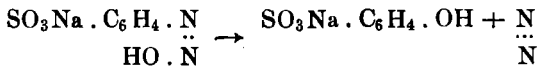
hat aber auch ebenfalls wenigstens indirect nachgewiesen werden können.

Fügt man einer bei 0° bereiteten wässrigen Lösung von Diazosulfanilsäure von bekanntem Gehalte etwas weniger als 1 Aequiv. einer Baryt- (oder Alkali-) Lösung hinzu¹⁾, so wird die neutral reagierende Lösung der Säure stark alkalisch, um aber allmählich nach einigen Stunden, zwar unter Dunkelfärbung, aber ohne bei 0° eine Spur von Stickstoff zu entwickeln, und ohne eine Abschwächung des Kupplungsvermögens zu zeigen, also ohne den Diazocomplex als solchen zu verändern oder zu zerstören, wieder völlig neutral gegen Curcuma zu reagieren²⁾.

Diese Erscheinung kann nicht anders als so gedeutet werden: Die Diazoniumsulfanilsäure liefert mit 1 Aeq. Base zuerst ein Salz, welches die nunmehr freie Diazoniumgruppe enthält und deshalb stark alkalisch reagiert. Die allmähliche Umwandlung in ein neutral reagierendes Salz, oder richtiger das Verschwinden der Hydroxylionen aus der Lösung ohne Verschwinden des Diazocomplexes bedeutet, dass sich die alkaliähnlich alkalische Diazoniumgruppe allmählich zu der neutral reagierenden Syndiazogruppe isomerisiert:



Weiterhin entbindet die so erhaltene neutrale Lösung langsam, aber vollständig die dem zugefügten Baryt genau entsprechende Menge Stickstoff, während sowohl die Lösung der freien Diazosäure als auch die Lösung in überschüssigem Baryt (bezw. in 2 Aeq. NaOH₂) unter denselben Bedingungen nicht merkliche Mengen von Stickstoff in Freiheit setzt. Dies bestätigt die früher von dem Einen von uns behauptete Thatsache: Nicht die Verbindung vom Diazoniumtypus, sondern die Verbindung vom Syndiazotypus zerfällt direct im Sinne der typischen Diazospaltung:



¹⁾ Die berechnete Menge nur deshalb nicht, weil alsdann leicht ein geringer Ueberschuss von Baryt vorhanden sein und das alkalisch reagierende Salz mit 2 At. Metall bilden könnte, dadurch aber die ohnedem eintretenden Erscheinungen beeinträchtigen würde.

²⁾ Die Färbung, welche bei ungenügender Menge des Baryts, also durch Diazoniumhydrat auf Curcumapapier erzeugt wird, ist bläulichroth und deutlich zu unterscheiden von der durch freien Baryt hervorgerufenen braunrothen Farbe.

und zwar, wie zu erwarten, spontan nur in Form des freien Syndiazohydrates.

Freie Diazosulfanilsäure zersetzt sich erst beim Kochen analog; Diazoniumsulfonsäure verhält sich also wie Diazoniumchlorid, und zwar wird auch ohne Zusatz von Säure der Diazostickstoff quantitativ im Kohlensäure-Strom frei.

Analyse: Ber. Procente: N 15.22.

Gef. » » 15.43.

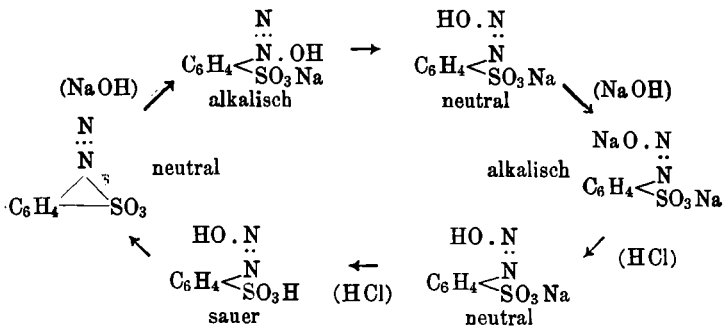
Von den zahlreichen Versuchen über das oben charakterisirte Verhalten der Säure gegen alkalische Lösungen sei nur folgendes Beispiel kurz angeführt:

0.2852 g Diazosäure bei 0° in ca. 50 ccm H₂O gelöst; Zusatz von 6.7 ccm einer Barytlösung, von welcher 7.1 ccm zur vollständigen Ueberführung in das Salz C₆H₄.SO₃Ba.N₂OH erforderlich gewesen wären. Flüssigkeit erst gelb, dann tief orange, anfangs sehr stark alkalisch, nach etwa 5 Stunden neutral, ohne bis zu diesem Punkte Stickstoff zu entwickeln.

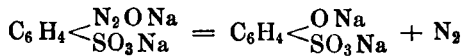
0.3116 g Säure und 3.6 ccm Barytlösung (statt 4.6 ccm) verhielten sich völlig analog. Die bei 0° neutral gewordene und unveränderliche Lösung entwickelte im geeignet modificirten Apparate unter völligem Wasserverschluss bei Sonnenwärme erst ziemlich rasch, alsdann nur noch langsam und nach drei Tagen gar nicht mehr Stickstoff. Erhalten wurden 16.2 pCt.; auf die angewandte Barytmenge sind berechnet 15.2 pCt., also unzweideutiger Hinweis auf den spontanen Zerfall des Salzes C₆H₄.SO₃Ba.N₂OH.

Die Umkehrung dieses Vorganges, die Rückverwandlung der Syndiazogruppe durch Säure in die Diazoniumgruppe liess sich ebenfalls nachweisen, und zwar an dem Verhalten des Synsalzes in wässriger Lösung gegen Salzsäure. Die auf 0° gehaltene, stark alkalisch reagirende Lösung des Salzes C₆H₄.SO₃Na.N₂O Na wird zunächst gerade neutral, sobald die für die Bildung des Salzes C₆H₄.SO₃Na.N₂OH erforderliche Menge von Salzsäure hinzugefügt ist. Als dann bewirkt weiterer Salzsäurezusatz anfangs kräftig saure Reaction, die jedoch nach einigen Minuten immer wieder verschwindet, und erst dann dauernd bestehen bleibt, wenn etwas mehr als die doppelte Säuremenge hinzugefügt worden ist. Das allmähliche Verschwinden der sauren Reaction ist also durch die Isomerisation von Syndiazo- zu Diazonium zu erklären, wobei nur bemerkenswerth erscheint, dass diese in saurer Lösung vollzogene Umwandlung erheblich rascher verläuft als der umgekehrte Vorgang, der sich in alkalischer Lösung abspielt.

Diese Metamorphosen lassen sich zwar etwas incorrect (weil sie der Natur der Lösungen gemäss der Dissociationstheorie nur theilweise entsprechen), wohl aber am anschaulichsten folgendermaassen darstellen:



Der Vergleich der Zersetzlichkeit zwischen dem Synsalz und dem Antisalz gemäss der Gleichung



ergab, dass beide Salze sich beim Kochen in wässriger Lösung ziemlich gleichartig verhalten, dass aber unter denselben Bedingungen das Synsalz doch etwas leichter und vollständiger den Diazostickstoff abgibt.

Dass das Synsalz seinen Stickstoff quantitativ im Kohlensäurestrom verliert, hat bereits zur Analyse desselben verwertbar werden können. Wurde dagegen das reine Antisalz analog behandelt, so wurden statt der berechneten 11.38 pCt. N direct nur 10.74 gefunden; erst nach Zufügen von Schwefelsäure und nochmaligem Kochen erhöhte sich der Gehalt auf 11.31 pCt.; es war also anscheinend eine wenn auch kleine Menge des Antisalzes intact geblieben.

Wurden die Lösungen beider Salze bei Abwesenheit von Kohlensäure, also in völlig mit Wasser gefüllten Apparaten zum Sieden erhitzt, so ergab diese freilich etwas ungenaue Methode

beim Synsalz (+ 4 H₂O) ber. 8.80 pCt., gef. 8.0 pCt. N
 » » (H₂O-frei) » 11.38 » » 9.7 » »

In beiden Fällen war also, wohl durch das bei der Zersetzung frei werdende Alkali, etwas Salz vor Zersetzung geschützt geblieben; aber auch hier vom Antisalz erheblich mehr als vom Synsalz. Ersteres erweist sich also auch hierdurch als stabil, letzteres als labil.