

Fasst man die eben beschriebenen Versuche zusammen, so sieht man, dass das Verfahren, Aldoxime in Natronlauge einzutragen und die dadurch bewirkten Aenderungen des Gefrierpunktes zu bestimmen, gleichfalls Schlüsse auf die Configuration des betreffenden Oxims zu ziehen gestattet. Bei sämmtlichen untersuchten Antialdoximen ändert sich der Gefrierpunkt der Lauge in der Weise, dass er zunächst um einen grösseren oder kleineren Betrag sinkt, bei wachsender Aldoximenge später wieder steigt und den ursprünglichen Stand meistens nicht unerheblich überschreitet. Von den untersuchten Synaldoximen hingegen zeigt nur dasjenige, das die stärkste Säure repräsentirt, nämlich das *m*-Nitrobenzsynaldoxim ein ähnliches Verhalten, aber dieses auch unterscheidet sich sehr wesentlich von den Antialdoximen, dass es zu seiner Auflösung mehr als die äquivalente Menge Natronlauge gebraucht. Alle anderen Synaldoxime hingegen bewirken, so lange sie sich in der Lauge noch lösen, eine fortwährende Senkung des Gefrierpunktes.

Auffällig ist es, dass die Gefrierpunktserniedrigungen der Natronlauge durch successives Eintragen von Synaldoximen in allen untersuchten Fällen mit alleiniger Ausnahme des *m*-Nitrobenzsynaldoxims proportional der zugesetzten Oximmenge erfolgen. Trägt man die Oximmenge als Abscissen, die Gefrierpunktserniedrigungen als Ordinaten auf, so erhält man gerade Linien. Dieses Verhalten zeigen übrigens nicht die Synaldoxime allein. Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von Dr. O. Girard<sup>1)</sup> lässt sich bei einigen Phenolen, wie Thymol und *m*-Kresol, dieselbe Regelmässigkeit beobachten. Darüber sollen bei Gelegenheit weitere Versuche angestellt werden.

Jedenfalls zeigt die beträchtlich stärkere Erniedrigung der Gefrierpunktserniedrigung der Natronlauge durch Synaldoxime, die auf die Hydrolyse des Aldoximsalzes zurückzuführen ist, wieder, dass diese weit schwächere Säuren als die isomeren Antialdoxime sind.

---

#### 414. Heinrich Goldschmidt: Ueber die isomeren Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

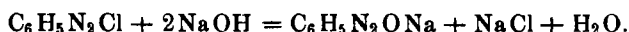
Durch die in obiger Abhandlung beschriebenen Versuche von mir und Röder ist ein sehr bedeutender Unterschied in dem Verhalten der Salze der beiden Reihen Aldoxime gefunden worden. Es schien mir nun von Interesse, auch die Lösungen zweier isomerer Diazo-

<sup>1)</sup> Dissertation, Zürich 92.

metallsalze kryoskopisch zu untersuchen. Auf meine Veranlassung hat Hr. W. P. Jorissen im letzten Herbst die folgenden Versuche angestellt. Zunächst wurde nach der Vorschrift von Schraube und Schmidt Isodiazobenzolkalium dargestellt. Die wässrigen Lösungen des sorgfältig gereinigten Präparats zeigten die folgenden Gefrierpunktserniedrigungen:

Salz	Gewicht des Wassers = 10 g.			
	Concentration	Depression	Molekulargew.	i
0.1065	1.065	0.236	85.7	1.87
0.2390	2.390	0.500	90.8	1.75
0.3778	3.778	0.765	93.8	1.71
0.4896	4.896	0.980	94.9	1.69

Da das isomere (Syn) Diazobenzolkalium schwer in reinem Zustand zu erhalten ist, wurde von der Untersuchung des fertigen Salzes abgesehen. Vielmehr wurden in eine Natronlauge von bekanntem Gehalt und Gefrierpunkt unter starker Abkühlung gewogene Mengen von Diazobenzolchlorid eingetragen. Es war zu erwarten, dass sich in der Lösung Diazobenzolnatrium nach folgender Gleichung bilden musste:



Ging die Reaction in diesem Sinn vor sich, so musste der Gefrierpunkt der Natronlauge nahezu ungeändert bleiben, denn die Zahl der in der Lösung befindlichen Ionen ist dann dieselbe geblieben. Den zwei Molekülen Natron, die in Reaction treten, entsprechen zwei Natrium- und zwei Hydroxylionen, also im Ganzen vier Ionen. Nach dem Eintragen von 1 Mol. Diazobenzolchlorid sind, vollständige Umsetzung vorausgesetzt, zwei Natriumionen, ein Chlorion und das negative Ion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$  vorhanden, also wieder vier.

Zu dem Versuch wurden 20 ccm einer kohlenstofffreien Natronlauge von der Normalität 0.505 angewandt. Nun wurde successive Diazobenzolchlorid eingetragen bis 1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. Natron kam.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunktänderung
0.0787 g	— 0.035
0.2053 «	— 0.067
0.6986 «	— 0.110

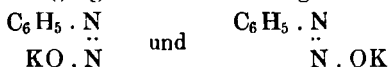
Die Flüssigkeit trübte sich langsam während des Versuches und setzte eine kleine Menge eines gelben Körpers ab, der die Eigenschaften eines Diazoamidokörpers zeigte und wohl Disdiazamidobenzol war. Nach Beendigung der Gefrierpunktbestimmungen wurde rasch abfiltrirt. Das Filtrat zeigte alle Reactionen einer Diazolösung (reichliche Stickstoffentwicklung beim Erwärmen mit Säuren, intensive Farbstoffbildung mit  $\beta$ -Naphthol), so dass sie jedenfalls reichlich Diazobenzolnatrium enthielt.

Der Versuch zeigt deutlich, dass wirklich Diazobenzolnatrium,  $C_6H_5N_2ONa$ , zum grössten Theil in Ionen gespalten, in der alkalischen Lösung enthalten sein musste. Da aber der Gefrierpunkt der Lauge mit jeder Eintragung etwas erniedrigt wurde, so muss man auch eine, wenn auch nicht starke, partielle Hydrolyse annehmen. Das Diazobenzolhydroxyd zeigt also ein Verhalten ähnlich den Synaldoximen, während das Isodiazobenzolkalium sich den Salzen der Antialdoxime anschliesst. Nur scheint das in ihnen anzunehmende Isodiazobenzolhydroxyd als eine beträchtlich stärkere Säure, als die Antialdoxime zu functioniren, wie aus der neutralen Reaction des ganz reinen Isodiazobenzolkaliums im Gegensatz zu der deutlich alkalischen der Antialdoximsalze hervorgeht.

Der ausgeprägt saure Charakter des gewöhnlichen Diazobenzolhydroxyds, der mir durch obigen Versuch bewiesen scheint, lässt sich

nicht mit der Formel  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown OH \end{array}$  in Einklang bringen. Vielmehr

wird man für die Verbindung die oximartige Formel  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH$  anzunehmen haben. Da man aber nun dieselbe Formel auch dem Isodiazobenzolhydroxyd zuschreibt, was durch Bamberger's interessante Synthese aus Nitrobenzol und Hydroxylamin eine neue Stütze gefunden hat, so hat man für die beiden Isomeren ein und dieselbe Strukturformel und muss daher zur Annahme von Stereoisomerie greifen. Die beiden von Schraube und Schmidt dargestellten Kaliumsalze müssen nach dem Vorgang von Hantzsch geschrieben werden



wobei ich es vollständig unbestimmt lasse, welchem der beiden Salze die eine, welchem die andere Formel zukommt.

Wenn ich mich für die Formel  $C_6H_5 \cdot N : NOH$  für Diazobenzolhydroxyd ausgesprochen habe, so halte ich dagegen die analoge Formel  $C_6H_5 \cdot N : NCl$  für Diazobenzolchlorid für durchaus unrichtig. Nach Allem, was wir über Stickstoffverbindungen wissen, zeigen Substanzen, die Halogene oder Säureradicale an Stickstoff gebunden enthalten, nur dann salzartigen Charakter, wenn der Stickstoff fünfwerthig ist, also in der Ammoniumform vorkommt. Der ausgeprägt salzartige Charakter der gewöhnlichen Diazoverbindungen ist aber durch alle Reactionen, sowie durch die von mir früher nachgewiesene starke elektrolytische Dissociation in den wässrigen Lösungen unzweifelhaft festgestellt. Dazu kommt noch Bamberger's Beobachtung, dass die Lösungen reiner Diazosalze völlig neutral reagiren, also keine merkliche Hydrolyse erleiden, sodass in ihnen ein sehr stark positives Ion enthalten sein muss. Dies kann aber, wenn man Diazobenzolchlorid als Beispiel wählt, nur durch die Formel

$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown Cl \end{array}$  zum Ausdruck gebracht werden. Die Formel

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$  ist die eines Chlorimids; einem solchen kommen aber nach allen Erfahrungen keine salzartigen Eigenschaften zu. Die Einwendung, die man früher gegen die Blomstrand'sche Formel vorbrachte, dass sie viele Umsetzungen nicht zu erklären vermöge, fällt bei dem heutigen Stand der Theorie der Lösungen fort. Ich möchte auch darauf hinweisen, dass z. B. die Eigenthümlichkeit der Diazobenzolsulfosäuren, stets als Anhydride aufzutreten, wie auch die relative Stellung der Diazo- und der Sulfo-Gruppe sei, sich unter Annahme der Ammoniumformel viel besser erklärt als mit der anderen Formel.

Während ein Anhydrid  $C_6H_4 \langle \begin{array}{c} N:N \\ SO_2 \end{array} \rangle O$  meiner Ansicht nach etwas Exceptionelles darbietet, wenn N:N und  $SO_3$  in Meta- oder Para-

stellung stehen, fällt bei der Formel  $C_6H_4 \langle \begin{array}{c} N \\ || \\ N \\ \diagdown \\ SO_2 \end{array} \rangle O$  diese Anomalie

fort, denn man hat es in diesem Falle mit einer Art von Betaïnen zu thun. Solche sind aber unabhängig von der Stellung der Sulfo-Gruppe und des fünfwerthigen Stickstoffatoms existenzfähig, wie dies

z. B. die Existenz der Verbindung  $p-C_6H_4 \langle \begin{array}{c} N=(CH_3)_3 \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ SO_2 \end{array} \rangle$  beweist. Die

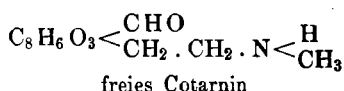
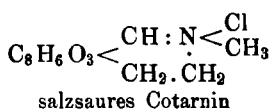
gewöhnliche *p*-Diazobenzolsulfosäure ist dann diesem Körper völlig analog constituirt.

Wenn man aber aus den Eigenschaften der Diazosalze ihre Zugehörigkeit zu den Ammoniumverbindungen ableitet, so ist es unbedeutend, anzunehmen, wie dies Bamberger in seiner letzten Publication<sup>1)</sup> thut, dass die ihnen zu Grunde liegende Base  $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown OH \end{array}$

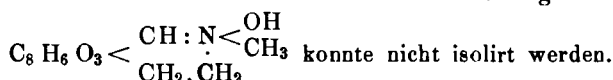
in ihren Eigenschaften von den übrigen Ammoniumbasen abweichen soll. Vielmehr ist es gewiss, dass wenn es einmal gelingen sollte, diese Base wirklich zu isoliren, diese eine Substanz von ausgeprägt alkalischen Eigenschaften vorstellen wird. Was man jetzt als Diazobenzolhydroxyd bezeichnet, ist gar nicht die den Diazosalzen zu Grunde liegende Base, sondern ein Umwandlungsproduct derselben. Eine derartige Umwandlung bietet aber gar nichts Ausnahmeweises, sie ist vielmehr gerade in den letzten Jahren in zahlreichen Fällen bei Ammoniumhydroxyden beobachtet worden. Ich weise nur auf die Arbeiten

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 585.

von Roser (Ann. 227, 221) über Cotarnin und auf Decker's Untersuchungen der Ammoniumbasen der Chinolinreihe hin. Roser hat z. B. gezeigt, dass das salzsaure Cotarnin und das freie Cotarnin ganz verschiedene Constitution besitzen. Cotarninchlorhydrat ist das Chlorid einer quaternären Base; Cotarnin selbst leitet sich aber vom dreierwerthigen Stickstoff ab.

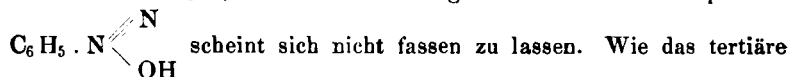


Die dem salzsauren Salz zu Grunde liegende Ammoniumbase



Analog ist die Annahme gerechtfertigt, dass  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$  durch

Alkalien in  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$  übergeht. Das Zwischenproduct



Cotarnin durch Salzsäure wieder in das quaternäre Ammoniumchlorid übergeht, so lässt sich aus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NOH}$  durch Salzsäure wieder

das quaternäre Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$  zurückgewinnen. Durch die

Umwandlung des Ammoniumhydroxydes in  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NOH}$  erklärt sich auch die für quaternäre Ammoniumsalze befremdende Zerlegbarkeit durch Alkalien.

Die Frage nach der Kupplungsfähigkeit der verschiedenen Classen von Diazoverbindungen, die im Anfang der Discussion über die Diazokörper im Vordergrund stand, dürfte wohl die folgende Lösung finden.

Die gewöhnlichen Diazo(säure)salze (Phenylazonium- oder Diazoniumverbindungen) in gelöstem Zustande scheinen unter Umständen kupplungsfähig zu sein. Es ist ja eine altbekannte Thatsache, dass z. B.  $\alpha$ -Naphtol mit Diazobenzolchlorid bei Abwesenheit von Alkali einen Farbstoff bildet <sup>1)</sup>. Dass das Diazobenzolchlorid hierbei eine Umwandlung in das gewöhnliche (Syn-)Diazobenzolhydroxyd erleidet, kann man annehmen; es dürfte aber schwer zu beweisen sein. In hohem Grade kommt das Kupplungsvermögen den freien Diazohydroxyden zu. Sie treten überall da auf, wo Phenylazoniumsalze mit

<sup>1)</sup> Liebermann, diese Berichte 16, 2858.

Alkalien zusammen in Reaction treten, also bei der Darstellung der meisten Oxyazokörper. Aus dem Diazobenzolchlorid und der Natronlauge entsteht Diazobenzolnatrium, das partiell hydrolytisch gespalten ist, und das freie Diazobenzolhydroxyd reagirt mit dem Phenolsalz. In jenen Fällen, in denen man mit essigsauerm Natron statt mit Natronlauge arbeitet, wird gleichfalls durch Hydrolyse freies Diazohydroxyd erzeugt werden, das die Farbstoffbildung bewirkt. Die Fähigkeit der freien Diazohydroxyde, zu kuppeln, ist experimentell erwiesen. Dass das sogenannte *p*-Nitroisodiazobenzolhydroxyd sich direct mit Naphtolen vereinigt, ist von Hrn. Jorissen lange vor Veröffentlichung der diesbezüglichen Versuche von Bamberger festgestellt worden.

Das negative Ion  $C_6H_5N_2O$  in den Isodiazosalzen besitzt die Fähigkeit, sich mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen zu vereinigen nicht, wie von verschiedenen Beobachtern gefunden wurde. Ob das isomere Ion in den gewöhnlichen Diazosalzen (Syndiazosalzen nach Hantzsch) gleichfalls nicht kuppelt, steht noch nicht fest. Die Beobachtung Bamberger's (Ber. 82, 833), dass die Kupplungsfähigkeit alkalischer Diazolösungen durch einen grossen Ueberschuss von Alkali vermindert wird, scheint dafür zu sprechen, denn der Alkaliüberschuss drängt die Hydrolyse zurück. Eine derartige Lösung wird wenig oder gar kein freies Diazobenzolhydroxyd enthalten. Es wäre übrigens schwierig zu erklären, in welcher Weise ein Ion  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O \cdot$ , wie immer seine Configuration wäre, sich mit einem Phenol oder Amin zu einem Azokörper vereinigen könnte.

Das verschiedenartige Verhalten der beiden Reihen von Diazometallsalzen gegenüber Phenolen und aromatischen Aminen käme demnach darauf heraus, dass die Isodiazosalze als Abkömmlinge einer starken Säure nicht oder nur sehr wenig hydrolytisch gespalten sind, während die sogen. Syndiazosalze eine stärkere Hydrolyse erleiden und vermöge des in der Lösung enthaltenen freien Diazohydroxyds Farbstoffe bilden.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt übrigens das *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium. Wie Schraube und Schmidt und später auch Bamberger gezeigt haben, vermag die wässrige Lösung, wenn auch nur sehr langsam, mit Phenolen Farbstoffe zu bilden. Eine Lösung von Isodiazobenzolkalium hingegen kuppelt, wenn die Luftkohlensäure ausgeschlossen ist, auch bei längerer Einwirkung nicht. Dies würde so zu deuten sein, dass das Nitrosalz eine, wenn auch nur schwache Hydrolyse erleidet, das nicht nitrierte Salz hingegen nicht. Also müsste das *p*-Nitrodiazobenzolhydroxyd eine schwächere Säure sein, als das dem Isodiazobenzolkalium zu Grunde liegende Isodiazoz-

benzolhydroxyd<sup>1)</sup>. Dies widerspricht aber der alten Erfahrung, dass die Einführung der Nitrogruppe den saueren Charakter verstärkt. Sollte man nicht annehmen, dass das *p*-Nitrodiazobenzolhydroxyd kein Iso(Anti)diazokörper ist, sondern in die Reihe der gewöhnlichen (Syn)diazokörper gehört? Dass es sich in mancher Hinsicht den Isodiazokörpern ähnlich verhält, dürfte auf Rechnung der Nitrogruppe kommen. Wie in der Arbeit von mir und Röder über Aldoxime gezeigt ist, verhält sich ja auch das *m*-Nitrobenzsynaloxim gegen Natronlauge den Antialdoximen ähnlich.

Auf meine Veranlassung hat Hr. Jorissen es unternommen, die Leitfähigkeit von *p*-Nitrodiazobenzolnatrium und Isodiazobenzolkalium zu messen. Bei ersterem Salze konnte in der That eine, wenn auch nicht bedeutende, hydrolytische Spaltung bei starken Verdünnungen wahrgenommen werden. Beim Isodiazobenzolkalium hingegen liessen sich, obgleich bei 0° gearbeitet wurde, keine sicheren Werthe gewinnen, da sich die verdünnten Lösungen rasch veränderten. Ich glaube aber, dass man die Bestimmung doch ausführen könnte, wenn man für jede Concentration eine frische Lösung bereitete. So liesse sich feststellen, ob das Salz geringere Hydrolyse als das Nitrosalz zeigt und ob meine Vermuthung über die Zugehörigkeit des Nitrodiazobenzolhydroxyds zur Syn-Reihe richtig ist oder nicht.

Ich hatte diese Abhandlung fast vollendet, als ich aus dem letzten Heft dieser Berichte zu meiner Freude ersah, dass Hr. Prof. Hantzsch auf Grund seiner Versuche zu denselben Ansichten über die Diazokörper gekommen ist, wie ich sie hier dargelegt habe. Wie Hr. Prof. Hantzsch in seiner Arbeit bemerkt, habe ich ihm dieselben schon im verflossenen Winter u. z. ehe Bamberger's Abhandlung, in der er sich für Blomstrand's Formel ausspricht, erschienen war, brieflich mitgetheilt.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen der Diazoniumsalze, die Hantzsch ausführen liess, sind eine höchst erwünschte Bestätigung dieser Formel. Sie zeigen erstens, dass diese Salze in wässriger Lösung stark elektrolytisch dissociirt sind, was mit meinen vor 5 Jahren veröffentlichten

<sup>1)</sup> Das Verhalten von *p*-Nitrodiazobenzolnatrium und Isodiazobenzolkalium gegen Kohlensäure scheint dem entgegenzustehen, denn letzteres Salz wird durch Kohlensäure leichter zersetzt. Man bedenke aber, dass man es bei der Nitroverbindung mit einem reversiblen Process zu thun hat

$$2 \text{NO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa} + \text{CO}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{NOH} + \text{CO}_3\text{Na}_2$$
während die Kohlensäure aus Isodiazobenzolkalium nicht das jedenfalls stark saure Isodiazobenzolhydroxyd, sondern Syndiazobenzolhydroxyd, eine viel schwächere Säure, ausscheidet (vergl. Schraube u. Schmidt, Ber. 27, 517).

kryoskopischen Versuchen übereinstimmt, und zweitens, dass in den wässrigen Lösungen keine merkliche Hydrolyse erfolgt, was wieder mit Bamberger's Beobachtung über die neutrale Reaction der reinen Diazoniumsalze im besten Einklange steht.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

**415. P. Jannasch und J. H. Wigner: Ueber das Monoäthyltrimethylbenzol.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 14. August.)

Der hohe wissenschaftliche Werth der Fittig'schen Kohlenwasserstoffsynthese im Vergleich zu der Aluminiumchloridreaction, die gleichzeitig alle möglichen Isomeren liefern kann <sup>1)</sup>, hat den Einen von uns bewogen, seine früheren Darstellungen reiner Kohlenwasserstoffe der aromatischen Gruppe <sup>2)</sup> neuerdings wieder aufzunehmen. In der folgenden vorläufigen Mittheilung wird die Gewinnung eines Aethyltrimethylbenzols, vom Monobrommesitylen aus erhalten, näher beschrieben.

Das hierzu erforderliche Mesitylen stellten wir uns selbst dar durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf gewöhnliches Aceton <sup>3)</sup>. Wir erzielten sehr reichliche Ausbeuten, was wahrscheinlich dem Umstande zu danken ist, dass wir das nach Vorschrift genügend lange stehen gelassene Rohgemisch von Aceton und Schwefelsäure direkt im Dampfstrom abdestillirten. Das Monobrommesitylen wurde wie früher angegeben gewonnen <sup>4)</sup>. Da vorläufige Versuche zeigten dass ein Gemisch von Brommesitylen und Acetylbromid in Aether

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3441 und 28, 531.

<sup>2)</sup> Lehrb. d. org. Chem. v. V. Meyer u. P. Jacobson, II. Bd., 96, 104 und 123; ferner Erlenmeyer's org. Chem., II. Theil, 259, 265, 275, 287 und 292 und »Gesammelte chem. Forschungen« von P. Jannasch, I. Bd., Göttingen 1888 bei Ruprecht.

<sup>3)</sup> Fittig u. Brückner, Ann. d. Chem. 147, 42; Küster u. Stallberg, Ann. d. Chem. 278, 210; Meyer-Jacobson, a. a. O., I. Bd., 411 und Erlenmeyer, II. Theil. 293 bei Triäthylbenzol.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3442.