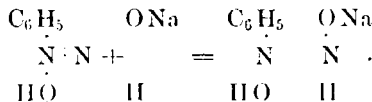


64. A. Hantzsch: Ueber Diazoniumhydrat in wässriger Lösung.

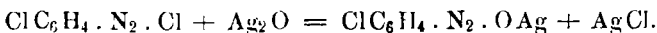
(Eingegangen am 18. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Schon früher habe ich durch Digestion von Diazoniumchlorid mit Silbersalzen in wässriger Lösung wasserlösliche Diazoniumsalze selbst sehr schwacher Säuren, z. B. Diazoniumcarbonate, erhalten, die sich freilich beim Eindunsten nach Art fast aller Diazoniumsalze zersetzten, die sich aber in Lösung in allen wesentlichen Punkten wie die entsprechenden Kaliumsalz- oder Ammoniumsalz-Lösungen verhielten. Bereits damals wurde daraus geschlossen, dass das Diazonium ein völlig normales Ammonium (zusammengesetztes Alkali-metall), sein Hydrat also eine starke Base sein müsse, die deshalb auch nicht gegenüber anderen Basen die Rolle einer Säure spielen könne. Die normalen Diazotate sind danach nicht auf die Diazoniumformel vom Ammoniumtypus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{O Me}$ ,

sondern auf die azo-ähnliche Syndiazotformel vom Oximtypus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{Me O} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}$  bezogen worden, unter Annahme einer intramolekularen Umwandlung des Diazoniumhydrats (bezw. primär des Diazoniumsalzes) durch Alkali in Syndiazotat gemäss der Formulirung:



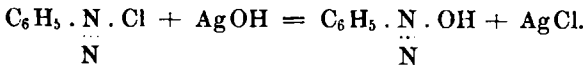
Diazoniumhydratlösungen darzustellen, gelang damals nicht. Da die aus *p*-Chlor- oder *p*-Brom-Diazoniumchlorid erhältlichen Carbonate, Acetate, Nitrite u. s. w. in Lösung viel haltbarer waren, als die aus gewöhnlichem Diazoniumchlorid, so wurde der nahe liegende Versuch <sup>1)</sup>, durch Digestion mit Silberoxyd eine Hydrat-Lösung  $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  darzustellen, ebenfalls mit *p*-Chlordiazoniumchlorid ausgeführt; hierbei wurde aber die Lösung erst durch einen grossen Ueberschuss von Silberoxyd chlorfrei; gleichzeitig mit dem Chlorsilber wurde aber auch die weitaus grösste Menge der Diazoverbindung als kaum lösliches, direct kuppelndes, normales Silberdiazotat gefällt; die Reaction verlief also ganz überwiegend folgendermassen:



Allein aus anderen Diazoniumchloriden, und namentlich gerade aus dem einfachen, nicht substituirten Salz, lässt sich auch die erste

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 28, 1748.

Phase dieser Reaction festhalten; man erhält eine Lösung von Diazoniumhydrat gemäss der Gleichung:



Hierbei ist freilich einerseits ein Ueberschuss von Silberoxyd möglichst zu vermeiden, da sonst ebenfalls viel Silberdiazotat gefällt wird; andererseits genügt aber auch nicht die berechnete Menge von Silberoxyd, da sich die Bildung des Syndiazotats auch hier nicht völlig vermeiden lässt.

Diazoniumhydratlösung wird am besten folgendermaassen bereitet:

Etwa 0.7 g reines Diazoniumchlorid wird in etwa 50 ccm Wasser bei 0° gelöst und statt mit der berechneten Menge (0.62 g) mit etwa 0.8 g frisch bereitetem feuchtem Silberoxyd in Eis etwa 5 Minuten lang geschüttelt. Alsdann ist in dem Filtrat nur noch eine Spur von Chlor und gar kein Silber nachweisbar; es stellt eine fast reine Lösung des Hydrates  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  dar.

Diazoniumhydrat-Lösung reagirt sehr stark alkalisch und kuppelt augenblicklich und äusserst intensiv schon mit freiem (und natürlich auch mit alkalischem)  $\beta$ -Naphthol. Sie besitzt zwar, auf die obige Weise erhalten, stets eine gelbliche Farbe, doch ist dieselbe nur dem Beginn einer spurenweisen Zersetzung (Harzbildung) zuzuschreiben; denn die mit Silberoxyd digerirte Lösung bleibt anfangs völlig farblos und wird erst während des zur völligen Entchlorung nöthigen anhaltenden Schüttelns gelblich; endlich lässt sich eine ähnlich bereitete Pseudocumol-Diazoniumhydratlösung (beim gewöhnlichen Diazoniumhydrat gelingt dies weniger gut) durch nochmaliges Schütteln mit etwas Silberoxyd nahezu entfärben. Ganz reine Diazoniumhydrat-Lösungen sind also zweifellos farblos.

Diazoniumhydrat lässt sich ganz wie Ammoniumhydrat mit Säuren auf den neutralen Punkt scharf titriren; am besten mit Methylorange als Indicator; weniger gut mit Lakmus und Phenolphthaleïn, und zwar hauptsächlich wohl deshalb, weil diese Indicatoren, und namentlich das Phenolphthaleïn, durch Diazoniumverbindungen unter Entfärbung rasch zerstört werden.

Man hat daher bei Anwendung von Lakmus zu tüpfeln und bei Anwendung von Phenolphthaleïn den Indicator erst kurz vor Eintritt der Neutralität zuzusetzen. Weit sicherer und bequemer ist, wie erwähnt, die Gehaltsbestimmung mit Methylorange, wobei der Farbumschlag, trotz der gelblichen Farbe der Hydratlösung, stets scharf zu beobachten ist.

Zufolge äusserst zahlreicher derartiger, selbstverständlich stets bei 0° ausgeführter Titrationsen enthält eine nach obiger Vorschrift

bereitete Lösung anfangs meist 70—75 pCt. der auf das angewandte Diazoniumchlorid berechneten Menge von Diazoniumhydrat. Die fehlenden 25—30 pCt. sind auch hier als stark kuppelndes Silberdiazotat im Niederschlage durch den zur völligen Entchlorung unvermeidlichen Ueberschuss von Silberoxyd fixirt<sup>1)</sup>.

Man kann in der Diazoniumhydrat-Lösung auch den Diazostickstoff durch Kochen im Kohlensäurestrom bestimmen; jedoch nur, wenn man vorher bei 0° mit Salzsäure übersättigt hat. Zuzolge zahlreicher Bestimmungen stimmten diese Stickstoffmengen (nach Abzug der in dem Flüssigkeitsvolum (meist ca. 50 ccm) gelösten Luftmenge, die natürlich beim Kochen mit ausgetrieben wird) durchaus befriedigend mit dem durch Titration ermittelten Procentgehalt überein.

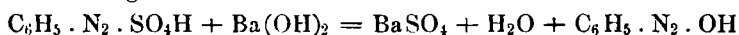
Diazoniumhydrat lässt sich aber noch auf eine zweite Weise erhalten, nämlich durch Zersetzen des reinen Diazoniumsulfats mit der genau berechneten Menge Baryt in wässriger Lösung; hierbei hat man jedoch unbedingt stets gleichzeitig die Reinheit des sauren Sulfats dadurch zu controlliren, dass die abgewogene Menge des Salzes durch Zufügen der für die Bildung des neutralen und auch neutral reagirenden Sulfates berechneten Menge Barytwassers auch wirklich eine neutral reagierende Flüssigkeit giebt. Wird, was allerdings nur selten der Fall ist, der neutrale Punkt erst durch Zusatz von mehr Baryt erreicht, so ist dies ein Zeichen, dass dem sauren Diazoniumsulfat freie Schwefelsäure adhärirt; derartige Salze werden dann durch nochmaliges Umlösen aus Alkohol und Fällen mit Aether rein erhalten.

Zur Darstellung der Hydratlösung nach dieser Methode werden danach etwa 0.5 bis höchstens 1 g des Sulfats in etwa 50 ccm Wasser gelöst, zuerst mit der Hälfte der erforderlichen Barytlösung (wobei also neutrale Reaction eintreten muss) und sodann mit demselben Volum Barytwasser und zwar möglichst rasch unter fortwährendem Umschwenken bei 0° versetzt. Hierbei bleibt die Flüssigkeit bis kurz vor Zusatz der letzten Tropfen des Baryts nahezu farblos, woraus wieder die Farblosigkeit der reinen Hydratlösung ersichtlich ist; erst ganz zuletzt färbt sie sich auch hier gelblich und ertheilt auch dem anfangs rein weiss ausgefallten Baryumsulfat eine gelbliche Farbe, die auch vielleicht durch eine Spur von ausgefalltem Diazooxyd verstärkt wird. Die durch ein doppeltes Filter bei 0° vom Baryumsulfat befreite klare Lösung giebt weder mit Chlorbaryum noch mit Schwefelsäure eine Trübung und verhält sich völlig wie die oben beschriebene Flüssig-

---

<sup>1)</sup> Dem entspricht, dass eine Diazoniumhydratlösung durch weiteres Schütteln mit Silberoxyd schliesslich auf den Titer Null zurückgeht, während im Niederschlag kuppelndes normales Silberdiazotat in grosser Menge nachweisbar ist.

keit. Ja, da hier nicht wie oben ein Ueberschuss eines festen Stoffes (Silberoxyd), sondern genau molekulare Mengen gelöster Stoffe angewandt werden, verläuft die Bildung von Diazoniumhydrat gemäss der Gleichung



fast quantitativ. Denn als unmittelbar nach dem Zusatz des Baryts die Flüssigkeit nicht filtrirt, sondern sammt dem suspendirten Baryumsulfat zurücktitrirt wurde, zeigte sie zufolge verschiedener Analysen stets einen Diazoniumhydrat-Gehalt von etwa 96 pCt. der berechneten Menge; nach dem Filtriren betrug der Gehalt an dieser Base meist 80–85 pCt. der berechneten Menge, je nach der für diese Operation erforderlichen Zeit.

Die Beständigkeit der Diazoniumhydratlösung ist, wie zu erwarten, sehr gering. Die bei 0° bereiteten, völlig klaren, hellgelben Lösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch zuerst missfarbig rothbraun und scheiden mit der Zeit grosse Mengen eines flockigen Harzes ab, behalten aber trotzdem ihr Kuppelungsvermögen, wenn auch stark abgeschwächt, noch lange bei. Aber auch bei 0° schreitet die Zersetzung unter Dunkelfärbung merklich fort, wie sich durch die continuirliche Abnahme des Titers verfolgen liess. Ferner geht der mit Salzsäure und Methylorange ermittelte Gehalt an Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH}$  anfangs viel rapider als später zurück, was wohl damit zusammenhängt, dass die Haltbarkeit der Hydratlösung mit der durch Selbstersetzung vergrösserten Verdünnung ebenfalls grösser wird. Von den zahlreichen Bestimmungen führe ich zur Orientirung über den Rückgang an titrirbarem Hydrat nur folgende an:

1. Diazoniumhydrat aus 0.7 g Diazoniumchlorid und Silberoxyd. Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt; zur Titration je 10 ccm verwandt. Erste Titration des Filtrats 5 Minuten nach dem Schütteln; Gehalt in Procenten des angewandten Diazoniumchlorids ausgedrückt.

Minuten	5	40	70	130
Gehalt	70	56.8	54.1	52.8

2. Diazoniumhydrat aus 0.5 g Diazoniumsulfat und Baryt, alsdann auf 100 ccm verdünnt. Erste Titration unmittelbar nach der Reaction; alle Titrations ohne Filtration des Baryumsulfats.

Minuten	1	10	20	30
Gehalt	96.1	90.8	88.2	86.8

Die Lösungen selbst waren meist  $\frac{1}{40}$ – $\frac{1}{50}$  normal. Stärkere Concentrationen scheint das Diazoniumhydrat noch weniger gut zu vertragen; auch liess sich alsdann das Baryumsulfat viel schlechter filtriren; bei der Darstellungsvorschrift ist hierauf bereits Bedacht genommen worden.

Derartige im Titer sehr stark zurückgegangene und meist dunkler gewordene Lösungen zeigten übrigens durch Kochen der angesäuerten Lösung im Kohlensäurestrom, dass der Diazostickstoff stets viel weniger stark zurückgegangen war. Das Hydrat  $C_6H_5N_2OH$  zersetzt sich also hiernach nicht ausschliesslich in Phenol und Stickstoff, sondern gleichzeitig auch in »Diazoharze«, die mit Säuren noch Stickstoff entbinden. Noch deutlicher zeigt sich dies beim Kochen der reinen Hydratlösung. Hierbei wird zwar annähernd die Hälfte des Gesamtstickstoffs frei, aber die andere Hälfte bleibt in dem massenhaft erzeugten Harze zurück. Dementsprechend ist auch die Menge des mit Dampf übergetriebenen Phenols nicht beträchtlich<sup>1)</sup>. Diese Zersetzung des Diazoniumhydrats erinnert an die der Pyridin- und Chinolinmethylumhydrate, die sich ebenfalls nicht in fester Form isoliren lassen, sondern beim Eindunsten oder Kochen leicht verschmieren. Diese Analogie des Verhaltens ist auch durch die Analogie der Formeln ausgedrückt. Diazoniumhydrat und Chinolinmethylumhydrat sind zwar beide völlig substituirte Ammoniumhydrate, aber doch von den beständigen quaternären Hydraten darin verschieden, dass sie nicht vier einwerthige, sondern weniger als vier Gruppen, darunter aber eine mehrwerthige, und in Folge dessen Doppelbindungen enthalten. Diese gemeinsame Unbeständigkeit wird also in der doppelten bezw. ringförmigen Bindung des Chinolinmethylums bezw. der dreifachen Bindung des Diazoniums zu suchen sein; es erklärt sich daraus auch, dass dieses noch unbeständiger als jenes ist.

Die Zersetzung des Diazoniumhydrats durch andere Stoffe erfolgt ebenfalls sehr leicht und trägt vielfach den Charakter einer katalytischen Reaction. Versucht man die gelbliche Diazoniumhydratlösung durch Schütteln mit Thierkohle selbst bei  $0^\circ$  zu entfärben, so gelingt dies zwar, gleichzeitig ist aber auch das Kuppelungsvermögen verschwunden, also das Diazoniumhydrat völlig zerstört worden. Gattermann'sches Kupferpulver vernichtet das Hydrat ebenfalls bei  $0^\circ$  unter lebhafter Stickstoffentwicklung und erzeugt

---

<sup>1)</sup> Diese Erscheinungen zeigen auch, dass die »typische Diazospaltung«  $C_6H_5N_2X = C_6H_5X + N_2$  nicht der typischen Spaltung der Ammoniumverbindungen  $H_4NX = HX + H_3N$  analog ist. Denn letztere erfolgt bekanntlich am leichtesten beim Hydrat  $H_4N.OH$ , kaum beim Chlorid  $H_4N.Cl$ . So sollte man, wenn der Vorgang in der Diazoreihe vergleichbar wäre, gerade beim Hydrat  $C_6H_5N_2.OH$  auch die glatteste Spaltung (in Phenol) erwarten, was nach Obigem aber nicht der Fall ist. Dass die typische Diazospaltung, wie ich von jeher behauptet habe, den Syndiazokörpern zukommt, werde ich später nachweisen.

anscheinend glatt Phenol<sup>1)</sup>. Beim Eintragen von Alkohol wird ebenfalls schon bei 0° Stickstoff entbunden und Aldehyd, also die Zersetzungsproducte des Diazoäthers, erzeugt; beim Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht unter ähnlichen Erscheinungen Phenylmercaptan.

Das Verhalten des Diazoniumhydrats gegen Metallsalze ist wenig charakteristisch. Stark werden nur Mercurichlorid und Silbernitrat gefällt. Der Silberniederschlag wird rasch braun; der Quecksilber-Niederschlag löst sich im überschüssigen Diazoniumhydrat. Alaun wird schwach, aber deutlich, Ferrichlorid aber gar nicht gefällt. Aus Ferrosulfat scheint zuerst Eisenoxydulhydrat zu entstehen. Nickelsalze werden schwach gefällt, Cobaltsalze entfärbt. Vielleicht hängt dieses namentlich in Anbetracht der bereits bestimmten beträchtlichen Stärke des Diazoniumhydrats eigenartige Verhalten mit seiner Neigung zusammen, normale Diazotate oder auch complexe Salze zu liefern.

#### Verhalten des Diazoniumhydrats gegen Phenole.

Diese Erscheinungen dürften deshalb ein gewisses Interesse darbieten, weil sie die Bildung von Azofarbstoffen in der einfachsten Form, nämlich bei Abwesenheit fremder Stoffe (Säuren oder Basen) darstellen. Diazoniumhydrat-Lösung kuppelt augenblicklich mit einer rein wässrigen (und natürlich auch alkalischen) Lösung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, von Resorcin und von Phloroglucin; etwas langsamer scheidet sich der gelbe Azofarbstoff beim Zusammenbringen mit wässriger Lösung von Phenol und *p*-Kresol ab; denselben schliessen sich die wässrigen Lösungen von Acetessigester und Malonsäureester an. Merkwürdig langsamer reagirt eine Lösung von Orthokresol, und anscheinend gar nicht die von Pseudocumenol und Mesityl, sodass in Orthostellung vorhandene Methylgruppen auch hier hemmend wirken. In all diesen Fällen ist jedoch Stickstoffentwicklung nicht zu beobachten. Dieselbe ist aber, allerdings neben der Bildung des Azofarbstoffs, zu beobachten bei der Reaction mit Brenzkatechin und Pyrogallol; und Hydrochinon veranlasst sogar selbst bei 0° nur lebhaft Stickstoffentwicklung, und bildet gar keinen Azofarbstoff, sondern nur missfarbige, dem Eisenhydrat ähnliche Flocken.

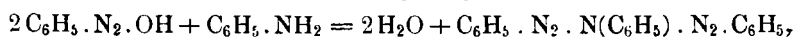
---

<sup>1)</sup> Warum gerade Kupfer bezw. Kupferoxydul diese Contactwirkung hervorruft, liesse sich vielleicht folgendermaassen erklären: Silberoxyd erzeugt aus Diazoniumhydrat normales Silberdiazotat; so dürfte im obigen Falle auch zunächst oberflächlich festes normales Cuprodiazotat entstehen; da aber Cuprosalze sehr unbeständig sind, wird die Cuproverbindung viel leichter als die übrigen normalen Diazotate unter Stickstoffentwicklung zerfallen; das regenerirte Kupferoxydul wird von Neuem aus der Hydratlösung Diazotat bilden u. s. w.

Nach Obigem schliesse auch ich mich der Ansicht Goldschmidt's an, wonach die allgemein übliche Methode zur Darstellung von Azofarbstoffen auf die Reaction des primär aus Diazoniumsalzen und Alkali gebildeten Hydrats  $C_6H_5N_2OH$  zurückzuführen ist. Dies schliesst natürlich nicht aus, dass unter anderen Bedingungen und bei Anwendung anderer Diazokörper, z. B. bei der Kuppelung von normalen Syndiazocyaniden in alkoholischer Lösung, oder sogar von einigen Antidiazokörpern, die Farbstoffbildung auch anders verlaufen kann und verlaufen muss.

#### Verhalten des Diazoniumhydrats gegen Ammoniak und Amine.

Diazoniumhydratlösung färbt sich beim Eintragen in Ammoniaklösung tief orange, wahrscheinlich unter Bildung von Bisdiazamidobenzol, entwickelt aber auch gleichzeitig deutlich Stickstoff und hat nach etwa zwei Stunden die Farbstoffbildungsfähigkeit völlig eingebüsst. Die Ansicht, dass Bisdiazamidobenzol entsteht, wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass durch Einwirkung von Anilin in wässriger Lösung quantitativ und glatt gemäss der Gleichung:



Bisdiazobenzolanilid vom Explosionspunkt  $80 - 81^\circ$  entsteht. Bemerkenswerth ist auch, dass Phenylhydrazin an sich und in wässriger Lösung das Diazoniumhydrat unter Gasentwicklung und Harzbildung fast augenblicklich zerstört.

Durch rasches Schütteln mit überschüssigem Zinkstaub bei  $0^\circ$  entsteht jedoch aus Diazoniumhydrat fast glatt Phenylhydrazin. Aehnlich, obgleich langsamer, wirkt schweflige Säure. Deshalb scheiterten auch die zahlreichen und vielfach variirten Versuche, ein zu den stereoisomeren Diazosulfonaten in naher Beziehung stehendes Diazoniumsulfit wenigstens in Lösung rein darzustellen. Denn nach dem Vermischen der Hydratlösung mit wässriger schwefliger Säure geht der durch Rücktitration mit Thiosulfat bestimmte Titer an  $SO_2$  so rapid zurück, dass z. B. bei Anwendung der auf neutrales oder saures Diazoniumsulfat berechneten Mengen, nach etwa 20—30 Minuten kaum noch eine Spur schwefliger Säure nachweisbar ist. Dass aber derartige Lösungen zuerst wirklich Diazoniumsulfit enthalten, geht daraus hervor, dass sie durch sofortigen Zusatz von Kali oder Kaliumcarbonat unter Beibehaltung des Kuppelungsvermögens ganz intensiv orange werden; Diazoniumsulfit geht also — durch Isomerisation von Diazonium zu Syndiazo in alkalischer Lösung — in Syndiazosulfonat über. Letzteres Salz verwandelt sich natürlich wiederum rasch unter Verlust der Kuppelungsfähigkeit in das heller gefärbte Antidiazosulfonat, — bei Ueberschuss von Schwefeldioxyd natürlich in Hydrazin.

Ueber das Verhalten des Diazoniumhydrats zu Blausäure bezw. Cyankalium und zu Alkalien wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.

Andere Diazoniumhydrate lassen sich, namentlich aus methylieren Diazoniumchloriden bezw. Sulfaten, auf dieselbe Weise gewinnen, sind aber im Allgemeinen noch unbeständiger. So zersetzt sich z. B. eine Lösung von Pseudocumoldiazoniumhydrat selbst bei 0° sehr rasch unter rapidem Rückgang des Säuretitors und unter Dunkelfärbung und beim Versuch, aus  $\beta$ -Naphthalindiazoniumsulfat und Baryt Naphthalindiazoniumhydrat  $C_{10}H_7N_2OH$  zu erhalten, resultirte unter völliger Zersetzung eine schwarze, schlammähnliche Masse. Die Lösungen der halogenisirten Diazoniumhydrate sind zwar an sich beständiger, aber deshalb nur sehr verdünnt zu erhalten, weil erstens die betreffenden Diazoniumchloride, und zwar mit zunehmender Zahl der im Kern eingetretenen Halogenatome in steigendem Maasse durch den nicht zu vermeidenden Ueberschuss von Silberoxyd grösstentheils in Silberdiazotate übergehen, und zweitens weil die zugehörigen Sulfate durch Baryt ebenso wie bekanntlich durch Alkalien in nicht sehr verdünnter Lösung überwiegend in unlösliche Diazooxyde übergehen. So sei gelegentlich erwähnt, dass auch aus 2, 4-Dibrom-, 2, 4, 6-Tribrom- und Trichlor-Diazoniumsalzen durch freie Alkalien, aber auch durch deren Carbonate, langsam sogar durch deren Acetate, feste gelbe Fällungen entstehen, die wohl trotz ihrer viel geringeren Explosibilität derselben Körperklasse zuzurechnen sind.

Die bisherigen, mehr qualitativen Untersuchungen der Hydratlösung  $C_6H_5N_2OH$  zeigen streng genommen eigentlich nur, dass sie sich wie eine ausgesprochene Base ähnlich dem Ammoniumhydrat verhält, aber sich von ihm durch Unbeständigkeit und eine Reihe »abnormer« Reactionen unterscheidet.

Es wird aber demnächst von Hrn. W. Davidson einwurfsfrei bewiesen werden, dass sie wirklich »Diazoniumhydrat« enthalten muss, und dass dieses eine viel stärkere Base als Ammoniumhydrat ist; ebenso, dass die »abnormen« Reactionen nur unter der Annahme erklärt werden können, dass die Hydratlösung ausser den Ionen des Diazoniumhydrats noch ein undissociirtes Hydrat enthält, das mit zunehmender Concentration der Hydroxylionen in Syndiazo umgewandelt wird.

Durch die oben mitgetheilten Thatsachen wird auch die letzte Unklarheit über das angeblich verschiedene Verhalten der isomeren Diazotate gegen Phenylhydrazin beseitigt.

Wie oben erwähnt wurde, zerstören sich Diazoniumhydrat und Phenylhydrazin gegenseitig sehr rasch unter Harzbildung. Andererseits wird Hr. Davidson demnächst durch Zahlen beweisen, dass normales Diazobenzolnatrium,  $C_6H_5N_2ONa$ , schon in rein wässriger



Lösung und in steigendem Maasse bei steigender Verdünnung in Natron und das Hydrat  $C_6H_5N_2OH$  hydrolysiert wird, während dasselbe Salz bei Ueberschuss von Alkali in concentrirter Lösung keine nachweisbare Hydrolyse erleidet. Nun behauptet Hr. Bamberger, weil er, entgegen der von ihm später zugegebenen gleichartigen Reduction der beiden isomeren Diazotate in concentrirt alkalischer Lösung, aus dem normalen Diazotat in verdünnt alkalischer Lösung und bei langsamer Reduction kein oder nur wenig Phenylhydrazin erhielt, nach wie vor<sup>1)</sup>, dass sich normale Diazotate und Isodiazotate »absolut verschieden« gegen Phenylhydrazin erhalten und dass meine entgegengesetzte Ansicht »absolut falsch« sei« (l. c. 488). Ich habe nun darauf hin constatirt, dass beide Diazotate bei starkem Ueberschuss von Alkali und in concentrirter Lösung, also unter solchen Bedingungen, unter denen auch das normale Salz als solches intact vorhanden ist und glatt reducirt wird, sich gegen Phenylhydrazin absolut gleich verhalten, d. i. gar nicht reagiren. Wird aber entsprechend den von Hrn. Bamberger bei seinen erfolglosen Reductionsversuchen gewählten Bedingungen (also bei grösserer Verdünnung und geringerem Alkali-Ueberschuss) der alkalischen normalen Diazo-Lösung Phenylhydrazin hinzugefügt, so tritt — und zwar mit steigender Verdünnung in steigendem Maasse — Stickstoffentwicklung und Harzbildung ein. Allein gerade dann ist, wie demnächst bewiesen werden wird, das normale Diazotat bereits sehr erheblich (in NaOH und  $C_6H_5N_2OH$ ) hydrolytisch gespalten; und da nach Obigem gerade nur das Hydrat  $C_6H_5N_2OH$  durch Phenylhydrazin zerstört wird, so ist meine angeblich absolut falsche Ansicht vollkommen richtig: Das normale Diazotat verhält sich als solches nicht nur bei der Reduction zu Phenylhydrazin, sondern auch gegenüber Phenylhydrazin genau so wie das Isodiazotat. Wenn eine alkalische normale Diazolösung durch Phenylhydrazin zerstört wird, so reagirt hier nachweislich eben nicht das normale Salz als solches, sondern das durch Hydrolyse erzeugte Hydrat  $C_6H_5N_2OH$ .

Der Unterschied zwischen normalem Diazotat und Isodiazotat besteht also einfach darin, dass ersteres leicht hydrolysiert wird; dieser Unterschied ist in ähnlicher Weise bei stereoisomeren Oximsalzen  $R.CH:N.ONa$  festgestellt und danach auch bei stereoisomeren Diazotaten  $R.N:N.ONa$  zu erwarten.

Dies nur zur factischen Berichtigung; auf die damit zusammenhängenden Erörterungen im Journ. f. pr. Chem. einzugehen, liegt keine Veranlassung vor.

Für die Ausführung der obigen Versuche habe ich meinem Privatassistenten Hrn. Dr. M. Schmiedel meinen besten Dank abzustatten.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 55, 497.