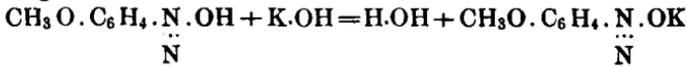
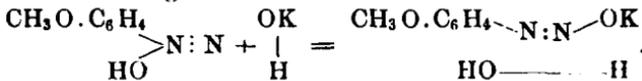


der Alkalien sich als Säure verhalten und mit dem Kali selbst in wässriger Lösung ein Salz bilden könnte, was doch unmöglich angenommen werden kann. Oder wenn man das Diazotat nicht als eigentliches Salz, sondern als ein gemischtes Anhydrid der beiden äusserst stark basischen Hydrate auffassen wollte (was zwar eigentlich auf dasselbe hinauskommt), so müsste man es entsprechend der Formulirung



auch für möglich halten, dass z. B. Kalihydrat und Natronhydrat in wässriger Lösung sich zu dem gemischten Oxyd NaOK anhydrisirten — eine Annahme, deren Unmöglichkeit wohl ebenfalls einleuchtet. Ich erblicke somit in der obigen Thatsache einen neuen und besonders evidenten Beweis dafür, dass die normalen Diazotate nicht nach Bamberger's Auffassung Diazonium-Metallsalze sein können, sondern dass das Diazoniumhydrat durch Hydroxylionen intramolekular zu dem oximähnlichen Syndiazohydrat (der »Pseudodiazoniumbase«) umgestellt und dass Letzteres in Form der Alkalisalze fixirt wird, wonach der Process folgendermaassen zu formuliren ist:



Für die Ausführung obiger Versuche statue ich Hrn. Dr. G. Osswald besten Dank ab.

345. A. Hantzsch: Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide.
(Eingeg. am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

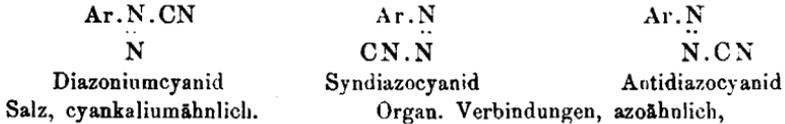
Die normalen oder Syn-Diazocyanide, die ich mit O. W. Schultze¹⁾ entdeckt und mit K. Danziger²⁾ genauer untersucht habe, sind wie die ihnen isomeren Iso- oder Anti-Diazocyanide in fester Form farbig, in indifferenten organischen Flüssigkeiten ebenfalls farbig löslich und zersetzen sich meist nicht durch Essigsäure, manche nicht einmal durch Salzsäure in Blausäure und Diazoniumsalze: Sie verhalten sich also als solche wie ihre Isomeren als organische, azoähnliche Verbindungen, entsprechend ihrer Formel $\text{Ar} \cdot \underset{\text{CN} \cdot \text{N}}{\text{N}}$; sie verhalten sich insbesondere nicht wie Diazoniumcyanide, da diese, bei der Analogie des Diazoniums mit dem Kalium, dem Kaliumcyanid analoge Salze, also farblose, dissociirte Elektrolyte darstellen müssten. Diazoniumcyanide sind

¹⁾ Diese Berichte 28, 666.

²⁾ Diese Berichte 30, 2529.

bisher nicht als solche nachgewiesen, sondern nur in Form ihrer farblosen, säureempfindlichen Doppelsalze mit Silbercyanid isolirt worden, deren Eigenschaften in der That denen des Kaliumsilbercyanids völlig entsprechen.

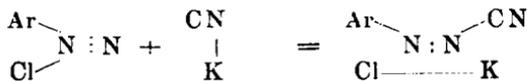
Mit der Auffindung oder auch nur mit dem indirecten Nachweis echter einfacher Diazoniumcyanide wäre die Existenz aller drei nach meiner Theorie möglichen Isomeren dargethan:



und damit die Stereoisomerie zwischen sogen. normalen und Isodiazokörpern wohl einwurfsfrei bewiesen.

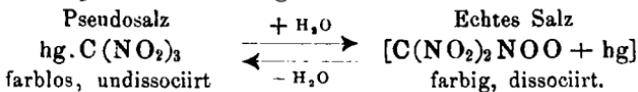
Dieser Nachweis wird in Folgendem erbracht werden: Wenn auch feste Diazoniumcyanide (aus unten ersichtlichen Gründen) nicht existiren, so lassen sie sich doch bei gewissen Diazoverbindungen (z. B. der Anisol- und Pseudocumol-Reihe) mit aller Schärfe in wässriger Lösung nachweisen: Eine solche Lösung entspricht völlig einer Lösung von Kaliumcyanid: Sie ist farblos, säureempfindlich und so stark dissociirt wie Kaliumcyanid, also eine echte Salzlösung, die Diazoniumionen neben Cyanionen enthält. Ihre Beziehungen zu den Syndiazocyaniden lassen sich folgendermaassen darstellen:

Alle in fester Form fixirten und in indifferenten Lösungsmitteln gelösten, normalen Diazocyanide $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$ sind nach wie vor Syndiazocyanide, werden also als solche gemäss der Gleichung:

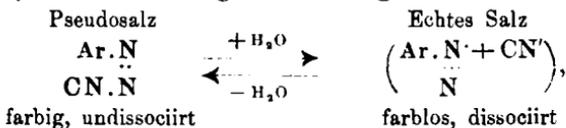


aus Diazoniumsalzen und Cyankalium abgeschieden. Auch in wässriger Lösung sind gewisse Syndiazocyanide als solche, also als farbige, undissociirte, organische Verbindungen, nicht als Salze vorhanden. Andere Diazocyanide dagegen, die sich als solche und in indifferenten, ja selbst alkoholischer Lösung nicht von den obigen unterscheiden, also ebenfalls Syneyanide sein müssen, verhalten sich in wässriger Lösung ganz anders: Derartige Lösungen sind fast oder völlig farblos und vorzüglich leitend, kurz, sie sind echte Salzlösungen, die einer Kaliumcyanid-Lösung völlig analog sind, also völlig ionisirte Diazoniumcyanide enthalten. Diese ionisirten Salze verwandeln sich aber beim Uebergang in den festen Zustand oder durch Alkohol bezw. indifferente Lösungsmittel in die farbigen, nicht dissociirten Syndiazocyanide, wie sich auch die zugehörigen Syndiazocyanide umgekehrt beim Uebergang in wässrige Lösung in ionisirte Diazoniumcyanide verwandeln. Es besteht also zwischen den betr. Syndiazocyaniden

und Diazoniumcyaniden die Beziehung, welche ich als »Ionisationsisomerie« bezeichnet habe, und die besonders deutlich bei der Violursäure und dem Nitroform auftritt. Undissociirte Violursäure mit der Gruppe $C(:N.OH).CO$ und undissociirtes Nitroform $CH(NO_2)_3$ sind farblose Pseudosäuren; mit dem Vorgang der Jonisation (und Salzbildung) ändert sich auch die Constitution: Es werden unter Atomverschiebung die Ionen der farbigen echten Violursäure und des farbigen Isonitroforms gebildet — oder mit anderen Worten: Der dissociirte Antheil und der undissociirte Antheil dieser Substanzen sind constitutiv verschieden. Genau so könnte man die Syndiazocyanide als Pseudosalze (Pseudodiazoniumcyanide) bezeichnen, analog dem Pseudosalz, das nach der interessanten Untersuchung von H. Ley¹⁾ im Nitroformquecksilber vorliegt:



So dissociiren die als Azokörper farbigen »Pseudodiazoniumcyanide« (Syndiazocyanide) in die Ionen der natürlich farblosen echten Diazoniumcyanide; und wie das echte Isonitroformquecksilbersalz bezw. die partiell dissociirte Violursäure beim Uebergang in den festen Zustand oder in wasserfreie Lösungsmittel in das Pseudosalz bezw. in »Pseudoviolursäure« übergeht, so verwandeln sich die betr. farblosen dissociirten Diazoniumcyanide im Momente des Ausscheidens oder Ueberganges in eine indifferente, sogar alkoholische Lösung, in die farbigen Syndiazocyanide. Es besteht somit in wässriger Lösung zwischen den ionisirten Diazoniumcyaniden und den nicht ionisirten Syndiazocyaniden ein bewegliches Gleichgewicht:



das je nach der Natur des betreffenden Diazokörpers mehr oder minder im Sinne beider Pfeilrichtungen verschiebbar ist.

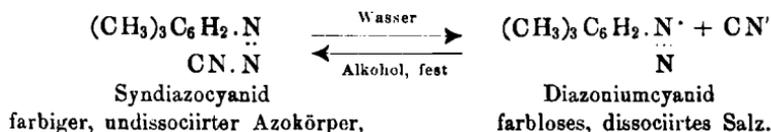
Für die Auffassung, dass der dissociirte und der undissociirte Antheil einer solchen wässrigen Lösung constitutiv verschieden sind, ist namentlich auch das Verhalten der Syncyanide in alkoholischer Lösung beweiskräftig, weil sich durch deren Vergleich mit einer alkoholischen Lösung von Diazoniumhaloïden einerseits und von Alkalicyaniden andererseits der völlig verschiedene Zustand der Diazocyanidlösung von den beiden letzteren Lösungen ergibt. Alkalicyanide, Alkali-haloïde und Diazoniumhaloïde sind nicht nur in wässriger, sondern auch in alkoholischer Lösung Elektrolyte von gleichem Dissociationsgrade²⁾;

¹⁾ Diese Berichte 32, 1365.

²⁾ Diese Berichte 31, 1626.

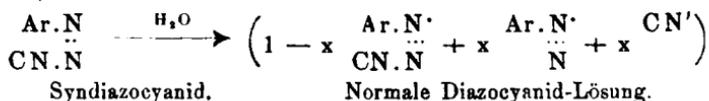
Diazoniumcyanide sollten sich also gleich verhalten. Normale Diazocyanide sind jedoch in alkoholischer Lösung stets (fast) Nichtelektrolyte, also organische Verbindungen, d. i. sie bleiben wie im festen Zustand Syndiazocyanide. Dies gilt namentlich auch für diejenigen Diazocyanide, die den extremen Fall darstellend, in wässriger Lösung völlig ionisirte Diazoniumcyanide sind, wie z. B. das Anisol- und das Pseudocumol-Derivat, die also dem Kaliumcyanid hierin völlig gleichen. Dieser eigenthümlich scharfe Unterschied im elektrischen Verhalten in beiden Lösungsmitteln kommt auch direct und äusserlich nachweisbar zum Vorschein; besonders scharf beim Pseudocumoldiazocyanid; denn die wässrige Lösung desselben ist als ionisirtes Diazoniumcyanid völlig farblos, die alkoholische Lösung besitzt aber, entsprechend dem intensiv farbigen festen Syncyanid, eine rothe Farbe. Man kann also sagen:

Gewisse normale Diazocyanide (wie Anisol- und Pseudocumol-Diazocyanid) bestehen in Lösung in zwei isomeren Zuständen: In (genügend verdünnter) wässriger Lösung als dissociirte farblose Diazoniumcyanide, also als echte Salze; in organischen Flüssigkeiten und auch in Alkohol als undissociirte, indifferente, organische Verbindungen, also als Syndiazocyanide. Diese Verhältnisse lassen sich also für diese Fälle besonders einfach darstellen, z. B. für die Pseudocumolreihe folgendermaassen:

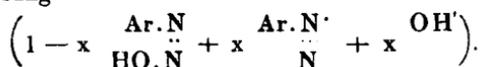


Den Gegensatz zu diesen in wässriger Lösung nahezu total als dissociirte Diazoniumcyanide existirenden Cyaniden der Anisol- und Pseudocumol-Reihe, also gewissermaassen das andere Extrem, stellen mehrfach halogenisirte normale Diazocyanide dar, die nicht nur im festen Zustande und in alkoholischer Lösung, sondern selbst in sehr verdünnter wässriger Lösung (fast) garnicht ionisirt sind, also als azoähnliche Syndiazokörper auch in diesem am stärksten dissociirend wirkenden Lösungsmittel (fast) vollständig erhalten bleiben. Zwischen diesen Extremen, also den Pseudocumol- und Anisol-Diazocyaniden einerseits, die in wässriger Lösung (fast) vollständig als ionisirte Diazoniumcyanide bestehen, und den Dibrom- und Tribrom-Diazocyaniden andererseits, die auch in wässriger Lösung (fast) vollständig als unveränderte Syncyanide bestehen, giebt es natürlich Verbindungsglieder, so z. B. das Monobromsyndiazocyanid, und wohl auch das gewöhnliche Syndiazocyanid, die in wässriger Lösung ein wirkliches Gleichgewicht von dissociirtem Diazoniumcyanid und undissociirtem Syndiazocyanid bilden. Derartige partiell isomerisirte und gleichzeitig zu Diazonium-

cyaniden ionisirte wässrige Lösungen von festen Syndiazocyaniden, deren Zustand sich also folgendermaassen allgemein darstellen lässt, sind meines Erachtens sehr zweckmässig als »normale Diazocyanid-Lösungen« zu bezeichnen:



Man kann also sagen: Syndiazocyanide besitzen als Pseudosalze eine von der Natur des aromatischen Restes abhängige Tendenz zur Ionisationsisomerie, d. i. durch Wasser sich in die Ionen der (nicht isolirbaren) Diazoniumcyanide zu verwandeln. Bei manchen Syndiazocyaniden ist dieselbe so gross, dass in wässriger Lösung (fast) nur ionisirte Diazoniumcyanide existiren, bei anderen ist sie (fast) gleich Null, sodass selbst in wässriger Lösung (fast) nur die ursprünglichen Syncyanide vorhanden sind; noch andere Cyanide zeigen als Verbindungsglieder ein mittleres Verhalten, sodass in obigem System x alle Werthe zwischen 0 und 1 annehmen zu können scheint. Es ist nun bemerkenswerth, dass die Tendenz zur Ionisationsisomerie bei den Syndiazocyaniden von der Natur der am Benzolkern vorhandenen Substituenten in derselben Weise und in demselben Sinne beeinflusst wird, wie die Tendenz einer Diazoniumhydrat- oder »normalen Diazohydrat-Lösung«, sich zu dissociiren, also Ionen der Diazoniumhydrate zu bilden. Somit besteht zwischen der Affinitätsconstante eines Diazoniumhydrats und der Ionisationstendenz des zugehörigen Syndiazocyanids eine directe Beziehung. Wenn man z. B. in obigen »normalen Diazocyanid-Lösungen« die Gleichgewichtsconstanten zwischen undissociirten Syndiazocyaniden und dissociirten Diazoniumcyaniden bestimmen könnte, was freilich aus den am Schluss angegebenen Gründen gewisse Schwierigkeiten hat, so würden dieselben fast sicher proportional sein den Affinitätsconstanten der betreffenden Diazoniumhydrate, d. i. der Gleichgewichtsconstante in einer »normalen Diazohydratlösung«



Dennoch ist die Ionisationstendenz der normalen Diazohydrate zu dissociirten Diazoniumhydraten sicher weit stärker, als die der entsprechenden Cyanide zu dissociirten Diazoniumcyaniden. Denn nach der folgenden Tabelle ist z. B. Dibromdiazohydrat noch eine recht starke Base, die also reichliche Mengen von dissociirtem Dibromdiazoniumhydrat enthält, während das zugehörige Dibromdiazocyanid selbst in starker Verdünnung nur minimal dissociirt ist, also fast total als unverändertes Syncyanid auch in wässriger Lösung besteht.

Jedenfalls wirken aber dieselben Substituenten im Benzolkern bei Hydraten und Cyaniden stets in demselben Sinne. Man ersieht also aus der folgenden Tabelle, dass Methyl- und auffallender Weise auch schon ein einziges Methoxyl als Substituent im Benzolkern sowohl die Ionisationstendenz der Syndiazocyanide als auch die Stärke der Diazoniumhydrate bis zum Maximum steigern und dass andererseits Halogene und Nitrogruppen sowohl die Syncyanide in wässriger Lösung stabiler machen, als auch die Stärke der Diazoniumhydrate verringern, also den als undissociirtes Syndiazohydrat vorhandenen Antheil vergrössern. Endlich wächst mit der geringer werdenden Ionisationstendenz der Syndiazocyanide, wie ebenfalls in der Tabelle angedeutet ist, deren Beständigkeit gegen Säuren.

| Feste Syndiazocyanide | $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ Normale Diazocyanidlösung | Norm. Diazohydratlösung (Diazoniumhydrat) |
|--|--|--|
| $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ $\text{CN}.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ $p\text{-CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ $\text{CN}.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ In Säure leicht löslich | Fast vollständig zu den betr. Diazoniumcyaniden isomerisirt und ionisirt | $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{OH}$ und $p\text{-CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{OH}$ K äusserst gross |
| $[\text{C}_6\text{H}_5.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}]$ $\text{CN}.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ | Wahrscheinlich zum grössten Theil als Diazoniumcyanid vorhanden | $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{OH}$ K = 0.123 |
| $p\text{-Br}.\text{C}_6\text{H}_4.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ $\text{CN}.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ In HCl langsam löslich | Etwa zur Hälfte als Diazoniumcyanid und als Syncyanid vorhanden | $\text{Br}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{OH}$ K = 0.0149 |
| $2.4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ $\text{CN}.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ In HCl schwer löslich | Zum kleinsten Theil als Diazoniumcyanid, überwiegend als Syncyanid | $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{N}_2.\text{OH}$ K = 0.0136 |
| $2.4.6\text{-Br}_3\text{C}_6\text{H}_2.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ $\text{CN}.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ In HCl nicht löslich | Wahrscheinlich nur als Syncyanid; wegen Schwerlöslichkeit nicht genau zu untersuchen | $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{OH}$ K = 0.0014 |

Im scheinbaren Gegensatz zu der sehr wechselnden Säureempfindlichkeit der Syndiazocyanide werden dieselben sämmtlich, auch z. B. das sehr stabile Tribromcyanid, in alkoholischer Lösung durch alkoholisches Silbernitrat anscheinend momentan und glatt in niederfallendes Cyansilber und Diazoniumnitrate verwandelt; sie verhalten sich also, obgleich sie unter diesen Umständen Pseudosalze bleiben, doch in dieser Hinsicht wie echte Salze. Diese anscheinende Ionen-

reaction dürfte dadurch zu erklären sein, dass thatsächlich bei keinem Syndiazocyanid die Tendenz zur Ionisationsisomerie völlig Null wird, dass also z. B. selbst das Tribromderivat in Lösung noch eine minimale (wenn auch nicht mehr nachweisbare) Menge von Diazonium- und Cyan-Jonen bildet, und dass alsdann die einseitig totale Umsetzung durch die Unlöslichkeit des Cyansilbers begünstigt wird. Das Verhalten dürfte mit dem des Quecksilberchlorids zu vergleichen sein. Sowohl Quecksilberchlorid als auch Syndiazocyanide in alkoholischer Lösung sind praktisch nahezu Nichtelektrolyte. Trotzdem genügt die minimale, kaum oder nicht mehr nachweisbare Menge von Ionen für beide Verbindungen, im Gegensatz zu dem wirklich völlig inactiven und völlig undissociirten Quecksilbercyanid, um dem Quecksilberchlorid und den Syndiazocyaniden gewisse Reactionen der normal dissociirten Salze zu verleihen, so z. B. gerade die Fällbarkeit durch Silbernitrat.

Zu erwähnen ist schliesslich noch, dass auch Syndiazocyanide mit grösster Ionisationstendenz, also z. B. Anisolsyndiazocyanid, das durch überschüssige Salzsäure glatt zu Diazoniumchlorid gelöst wird, trotzdem aus concentrirter Lösung des Diazoniumsalzes durch Cynkalium partiell ausgefällt wird, selbst wenn diese Lösung noch deutlich sauer reagirt. Dieses Verhalten erinnert an das gewisser Metallsulfide, z. B. von Zinksulfid gegen Säuren, und dürfte auch hier analog wie dort mit Hilfe des Satzes vom Löslichkeitsproduct zu erklären sein. Jedenfalls ersieht man auch hieraus wieder, dass das feste Cyanid kein cynkaliumähnliches Salz, also kein Diazoniumcyanid sein kann.

Durch diese Untersuchung glaube ich die Existenz dreier isomerer Diazokörper in Form der Diazocyanide so nachgewiesen zu haben, wie es von meiner Theorie der Diazoverbindungen verlangt wird. Es existiren also, wenigstens in extremen und deshalb besonders charakteristischen Fällen:

1. Diazoniumcyanide, $\left(\begin{array}{c} \text{Ar. N.} + \text{CN}' \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \right)$; echte, vollständig ionisirte, farblose, normale Salze vom Charakter des Kaliumcyanids, aber als solche nur in völlig dissociirtem Zustande, in fester Form nur als farblose Silbercyanid-Doppelsalze¹⁾ beständig. Beim Uebergang in den festen, bezw. undissociirten Zustand sich isomerisirend in

2. Syndiazocyanide, $\begin{array}{c} \text{Ar. N} \\ \vdots \\ \text{CN. N} \end{array}$, echte organische Verbindungen vom Charakter der farbigen Azokörper; als solche nicht dissociirend und auch in alkoholischer Lösung vorhanden, aber in wässriger Lösung durch gleichzeitige Isomerisation und Ionisation ein (von der Natur des

¹⁾ Diese Berichte 30, 2529.

Benzolrestes sehr stark abhängiges) Gleichgewicht mit den Ionen der Diazoniumcyanide erzeugend; deshalb als »Pseudosalze« vielfach wie Diazoniumcyanide reagierend. Sterisch als Cis- oder Syn-Formen labil und reactionsfähig, daher leicht kuppelnd; entweder intramolekular in Stickstoff und Nitrile zerfallend, oder sich isomerisierend in

3. Antidiazocyane, $\text{Ar.N} \begin{matrix} \ddot{\text{N}} \\ \text{N.CN} \end{matrix}$; den Synverbindungen an

sich sehr ähnlich, aber ohne Isomerisationstendenz zu Diazoniumcyaniden; als Trans- oder Anti-Formen stabiler; nicht direct in Stickstoff und Nitrile zerfallend; nicht direct oder wenigstens schwieriger kuppelnd.

Die für die Syndiazocyane nachgewiesenen eigenthümlichen Verhältnisse werden sich auch auf die übrigen Syndiazokörper übertragen lassen. Namentlich auf die Syndiazosulfonate. Diese farbigen Salze sind zwar nicht nur im festen Zustande, sondern auch in wässriger Lösung

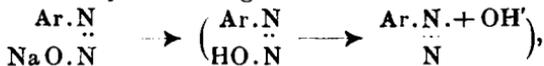
überwiegend, bezw. nahezu vollständig Syndiazosulfonate, $\begin{matrix} \text{N.Ar} \\ \ddot{\text{N}}.\text{SO}_3\text{Me} \end{matrix}$,

da sie nur in zwei Ionen, $\left(\begin{matrix} \text{N.Ar} \\ \ddot{\text{N}}.\text{SO}_3 \end{matrix} + \text{Me} \right)$, zerfallen, und das Anion

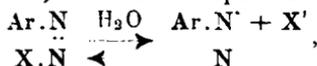
farbig, also azoähnlich ist; allein auch sie dürften, obgleich nur minimal, ähnlich wie gewisse Syndiazocyane, in dieser Lösung Tendenz zur Ionisationsisomerie haben, d. i. spurenweise als ionisirte Diazonium-

Natriumsulfite, $\begin{matrix} \text{Ar.N.OSO}_2\text{Na} \\ \ddot{\text{N}} \end{matrix}$, vorhanden sein. Und wie schon bei

den Syndiazocyaniden die sehr geringe Menge ionisirtes Diazoniumcyanid genügt, um die Gesamtmenge als Diazoniumcyanid (scheinbar), z. B. gegen Silbernitrat, reagiren zu lassen, so wird auch die in einer Syndiazosulfonatlösung vorhandene, sehr geringe Menge Diazoniumsulfid genügen, um gegenüber gewissen Stoffen diese Sulfonate (scheinbar) als echte Sulfite reagiren zu lassen. Da sich nun auch normale Syndiazotate in wässriger Lösung nicht nur zu freiem Syndiazohydraten hydrolysiren, sondern Letztere auch wieder theilweise in ionisirte Diazoniumhydrate übergehen:



so kann man sagen: Sämmtliche normale oder Syndiazokörper (Diazotate, Diazocyane, Diazosulfonate) haben eine gewisse Tendenz zur Ionisationsisomerie, d. i. je nach ihrer Beschaffenheit eine mehr oder minder grosse Neigung, durch die dissociirende Kraft des Wassers unter Isomerisation die Ionen der (im festen Zustande nicht bestehenden) Diazoniumkörper zu liefern:

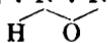


während die normalen Diazokörper in festem Zustande, bezw. in indifferenten Lösungsmitteln natürlich Syndiazokörper sind bezw. bleiben.

Mit diesen Versuchen glaube ich meine Theorie der Diazokörper durch den Nachweis aller drei nach ihr möglichen Isomeren bewiesen zu haben; denn obgleich nur Syn- und Anti-Cyanide in fester Form isolirbar sind, wird wohl ein Jeder, der die Dissociationstheorie anerkennt, auch die Existenz der nur im ionisirten, gelösten Zustande bestehenden Diazoniumcyanide anerkennen müssen.

Ebenso erscheint es mir unmöglich, für das oben charakterisirte, merkwürdige, doppelzüngige Verhalten der »normalen Diazocyanide« eine andere Erklärung als die zu finden, dass sie azoähnliche Syndiazocyanide mit Tendenz zur Ionisationsisomerie, also Pseudosalze in demselben Sinne sind, wie die Violursäure eine Pseudosäure ist; Annahmen, welche von verschiedenen Seiten als richtig anerkannt worden sind.

Wenn daher nach Hrn. Bamberger »noch andere Formeln für die normalen Diazokörper in Betracht kommen«, und »von allen Erklärungsweisen die stereochemische am aussichtslosesten« sein soll, oder wenn nach Hrn. Brühl »meine elektrochemischen Messungen noch anders gedeutet werden könnten« und »von der allgemeinen Annahme der sterischen Diazoisomerie keine Rede sein kann«, da die Führung dieses Nachweises »wohl nur im Scherz behauptet werden könnte«, so ist mit dem Ernste des Strebens nach wissenschaftlicher Wahrheit gegenüber derartigen, nicht angreifbaren, weil nicht begründeten Behauptungen¹⁾ zu verlangen: erstens dass gezeigt werde, in wie weit die Thatsachen mit meiner Theorie nicht übereinstimmen; — wobei allerdings solche Ansichten nicht anerkannt werden können, die von mir bereits direct widerlegt sind, also z. B. die von Brühl, wonach ohne Beachtung meines Beweises von der Hydroxylnatur der Diazoniumbasen für das »normale Diazobenzol« die Formel $C_6H_5 \cdot N : N$



als möglich hingestellt wird; es ist zweitens zu fordern, dass meine Erklärung (vor Allem die Auffassung der normalen Diazokörper als Syndiazoverbindungen) durch eine andere, allen Thatsachen mindestens gleich gut genügende, ersetzt werde. Geschieht dies nicht, so müssen meine so heftig angefochtenen Entwicklungen doch wohl als bester Erklärungsversuch auf dem Gebiete der Diazochemie angenommen werden²⁾.

¹⁾ Z. B. Brühl, diese Berichte 33, 122 u. a. O.

²⁾ Hr. Bamberger hat neuerdings auch in einem besonderen Artikel (diese Berichte 32, 3633) daran festgehalten, dass schon aus der Salznatur und der von ihm entdeckten Neutralität des Diazobenzolnitrats ohne Weiteres die

Experimentelles.

Die obigen Resultate sind erwartungsgemäss im Wesentlichen durch Leitfähigkeitsbestimmungen gewonnen worden. Dieselben mussten wegen der Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze und speciell der Diazoniumcyanide, sowie wegen der leichten Isomerisation der Syndiazocyanide zu Antidiazocyaniden bei 0° und möglichst rasch vorgenommen werden. Dass in Anbetracht dieser Verhältnisse die gefundenen Zahlen nicht sehr genau sein können und bisweilen um mehr als eine Einheit schwanken, ist wohl begreiflich, zumal sich die Temperatur 0° im Leitgefäss nie sofort herstellt. Trotzdem sind die Resultate, wie sich zeigen wird, völlig eindeutig. Die wässrige »normale Diazocyanidlösung« von bekanntem Gehalt liess sich für exacte Messungen nie aus den festen Syndiazocyaniden herstellen, da sich diese in Wasser so schwer und langsam lösen, dass sie dabei fast stets bereits

Richtigkeit der Blomstrand'schen Diazoniumformel auch für die Verbindungen folge, für die ich diesen Nachweis erst durch besondere, nach Hrn. Bamberger unwesentliche oder überflüssige Versuche erbracht habe. Ich möchte, um nicht weitläufig zu werden, ohne die in dieser Notiz noch enthaltenen Missverständnisse zu berühren, nur an einem von Hrn. Bamberger selbst gewählten Beispiel die Irrigkeit dieser Auffassung dartun. So soll es aus den genannten beiden Thatsachen ohne Weiteres folgen, dass dem Diazobenzolperbromid statt der früher üblichen Formel $C_6H_5.NBr.NBr_2$ die

zuerst von mir aufgestellte Formel eines Diazoniumtribromids $C_6H_5.N.Br_3$

zukommen müsse. Von diesem Standpunkte aus müsste man aber z. B. auch folgern, dass die aus Diazoniumsalzen entstehenden, festen, »normalen« Diazocyanide $Ar.N_2.CN$ die Constitution von Diazoniumcyaniden $Ar.N.CN$

besitzen. Da diese letztere Schlussfolgerung, wie ich gezeigt habe, unrichtig wäre, ist auch die Erstere unrichtig. Denn wenn einmal zugegeben werden muss, dass sich Diazoniumsalze bei verschiedenen Reactionen scheinbar abnorm verhalten, indem sie in Azoverbindungen übergehen, wenn z. B. Diazoniumbromid durch Cyankalium in das Cyanid $Ar.N:N.CN$ übergeht, so könnte es durch Brom ebenso gut (ohne weitere Kenntniss seiner Eigenschaften) in das Tribromid $Ar.NBr.NBr_2$ übergehen. Es musste eben bei der von mir nachgewiesenen Leichtigkeit, mit der Diazoniumsalze in Verbindungen übergehen, die dem Diazoniumtypus nicht mehr zugehören, für jede solche Verbindungsgruppe besonders nachgewiesen werden, welchem Typus sie zugehört. Und so ist auch für das Perbromid $C_6H_5.N_2.Br_3$ erst durch meine Versuche nachgewiesen, erstens dass es nicht ein Dibromadditionsproduct eines Azobromids ist, da Diazoverbindungen vom Azotypus (z. B. die Cyanide $Ar.N:N.CN$) nicht Brom addiren, zweitens dass es seinem Verhalten nach und durch die Existenz zahlreicher anderer Diazotribalotide den Trihaloïden der Alkalimetalle vom Typus MeX_3 vollkommen gleicht.

partiell in Anticyanide übergehen. Die normale Diazocyanidlösung wurde daher für die quantitative Untersuchung stets durch Vermischen gleichmolekularer Lösungen von reinem Kaliumcyanid und reinem Diazoniumchlorid bereitet. Das Cyankalium wurde durch Umkrystallisiren des reinsten Handelspräparates aus Alkohol, besser aber durch Einleiten von kohlenstoffreier Blausäure in alkoholisches Kali absolut rein gewonnen und durch Titration als 100-procentig nachgewiesen; die Diazoniumchloride wurden durch ihre neutrale Reaction, bezw. durch Titration des Chlors als rein erkannt. Dass in dem System ($\text{Ar.N}_2.\text{Cl} + \text{KCl} = \text{Ar.N}_2.\text{CN} + \text{KCl}$) die Anwesenheit des Chlorkaliums ausser eines geringen, für unsere Zwecke meist zu vernachlässigenden Dissociationsrückganges von 1—2 pCt. ohne Einfluss ist, dass also der nach Subtraction des Chlorkaliumwerthes verbleibende Werth die Leitfähigkeit des Diazoniumcyanids bedeutet, ist zwar eine einfache, auch von mir in ähnlichen Fällen experimentell bestätigte Folgerung der Dissociationstheorie, werde aber doch nochmals dargethan: In einer Mischung von $\text{Ar.N}_2.\text{Cl}$ und KCN müssen die Ionen K und Cl existiren. Bleibt nach Abzug dieser Leitfähigkeitswerthe noch ein Rest, so muss diese Leitfähigkeit den Ionen ArN_2 und CN zukommen. Ist dieser Leitfähigkeitsrest so gross, wie er sich aus den bekannten, bezw. bestimmten Wanderungsgeschwindigkeiten dieser beiden Ionen unter Berücksichtigung des von der Verdünnung abhängigen Dissociationsgrades (annähernd) berechnen lässt, so sind die Ionen ArN_2 und CN in gleicher Menge vorhanden, wie in einer Lösung von Cyankalium von gleicher Verdünnung die Ionen K und CN . Wie die letztere Lösung also eine Lösung von Kaliumcyanid ist, enthält die erstere alsdann (neben KCl) eine Lösung von Diazoniumcyanid. Ist andererseits der nach Abzug des Chlorkaliumwerthes verbleibende Rest erheblich geringer, so lässt sich daraus die Menge des dissociirten Diazoniumcyanids und daraus die des undissociirten Syndiazocyanids, also mit anderen Worten der quantitative Zustand des Gleichgewichts

$$\left(1 - x \frac{\text{Ar. N}}{\text{N}} + 1 - x \frac{\text{CN}}{\text{CN. N}} + x \frac{\text{Ar. N}}{\text{CN. N}} \right)$$

annähernd genau bestimmen — allerdings ohne Rücksicht auf eventuell hinzukommende Hydrolyse.

Begonnen werde mit den Diazocyaniden der Anisol- und Pseudocumol-Reihe, da diese in wässrigen Lösungen nahezu völlig als Diazoniumcyanide existiren; hierauf soll das Dibrombenzolderivat folgen, das im Gegensatze unter gleichen Bedingungen nahezu völlig undissociirtes Syndiazocyanid ist, und endlich das Monobromderivat, in dessen wässriger Lösung beide Zustände in annähernd gleicher Menge neben einander existiren.

Anisoldiazocyanide, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$.

Syn- und Anti-Cyanid sind bisher nur ganz flüchtig beschrieben¹⁾. Da sich in der Anisolreihe die drei Diazo-Isomeren besonders gut auseinanderhalten lassen, wurden auch die beiden Ersteren genauer untersucht.

1. Anisol-Syndiazocyanid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$, fällt in üblicher

Weise beim Eintragen einer stark gekühlten, concentrirten Lösungen von Anisoldiazoniumchlorid in Kaliumcyanid, die nur so viel Alkohol enthalten sollen, dass sie bei -10° nicht erstarren, als orangerotes, voluminöses Pulver vom Schmp. $50-51^\circ$ nieder. Das Syncyanid hält, wohl in Folge seiner etwas schwammigen Beschaffenheit, Wasser zurück, wird aber im Exsiccator nach 1—2 Stdn. gewichtsconstant und wasserfrei, ohne seinen ursprünglichen niedrigen Schmelzpunkt zu erhöhen. Beim weiteren Verweilen im Exsiccator steigt der Schmelzpunkt, während gleichzeitig die anfangs sehr starke und fast momentane Kuppelung mit β -Naphtol und die stürmische Stickstoffentwicklung mit Kupferpulver abnimmt. Nach etwa 30 Stdn. ist der Schmelzpunkt auf 120° gestiegen und das Kuppelungsvermögen verschwunden, und zwar fast ohne Gewichtsverlust (0.7 g vom Schmp. 49° verloren nur 0.003 g = 0.4 pCt.), also das Syncyanid glatt zu Anticyanid isomerisirt. Deshalb konnte auch von einer Analyse des Ersteren abgesehen werden.

2. Anisol-Antidiazocyanid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$, krystall-

sirt aus warmem Ligroin in braunrothen Nadeln vom Schmp. $121-122^\circ$ und erweist sich durch Reactionslosigkeit gegen Naphtol und Kupferpulver als das stabile Isomere. Das aus Syncyanid direct erhaltene, nicht umkrystallisirte Anticyanid enthielt etwas zu wenig Stickstoff (1), das umkrystallisirte war völlig rein (2).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$. Ber. N 26.1. Gef. N (1) 25.9, (2) 26.2.

Dass sich das Syncyanid in Essigsäure leicht löst, wurde schon oben angeführt. Dass es sich trotzdem — aus den ebenfalls im allgemeinen Theil angeführten Gründen — schon aus noch schwach saurer Lösung theilweise ausscheidet, zeigt folgender Versuch:

1.85 g Paranisidin wurden in 4 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit bis zum Auftreten freier salpetriger Säure diazotirt und dann mit concentrirter Cyankaliumlösung im Kältegemisch nach Zusatz von etwas Alkohol (zum Vermeiden des Erstarrens) unter stetem Umrühren versetzt. Hierbei schied sich bereits, so lange die Lösung noch sehr deutlich sauer reagirte, Syncyanid ab, und zwar rund 0.25 g; die Hauptmenge, reichlich 21 g, fiel allerdings erst nieder, nachdem die Flüssigkeit durch einen Ueberschuss von Cyankalium alkalisch geworden war.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2545.

In alkoholischer Lösung ist das Syncyanid als solches und nicht als Diazoniumcyanid vorhanden; denn die bei 0° aus frisch bereitetem Präparat hergestellte, stark kuppelnde Lösung ist intensiv farbig und leitete den Strom nur minimal: gef. bei $v_{25.6}$: $\mu = 1.0$. Ebenso erwies sich das Anticyanid unter gleichen Bedingungen als Nichtleiter. Uebereinstimmend mit einer aus festem Syncyanid bereiteten Lösung verhielt sich auch die Mischung absolut alkoholischer Lösungen von Kaliumcyanid und Anisoldiazoniumchlorid bei 0°, welche, um das gebildete Chlorkalium in Lösung zu halten, in der Verdünnung $v_{.12}$ gemessen werden musste.

Es ergab sich:

μ Anfangswerth 23.5 Endwerth 22.8.

Der Anfangswerth wurde sofort, der Endwerth nach drei Stunden gewonnen, wo die mit freiem β -Naphthol anfangs äusserst stark kuppelnde, also »normales Diazocyanid« enthaltende Lösung¹⁾ ihre directe Kuppelungsfähigkeit verloren, sich also zu Antidiazocyanid isomerisirt hatte. Der Endwerth (22.8) bedeutet also die Leitfähigkeit des Chlorkaliums unter den vorliegenden Bedingungen; die sehr geringe Differenz zwischen Anfangs- und End-Werth von 0.7 Einheiten ist also die Leitfähigkeit des normalen Diazocyanids, in genügender Uebereinstimmung mit dem oben aus Syncyanid ermittelten Werth $\mu_{25.6} = 1.0$. Der Werth ist so klein, dass er die Versuchsfehler (namentlich durch Temperaturerhöhung der bei 0° zu messenden Mischungen) kaum überschreitet, also nur einer geringen, praktisch zu vernachlässigenden Menge eines Elektrolyten (des Diazoniumcyanids) von kaum 5 pCt. entsprechen kann, da für KCN in absolutem Alkohol bei 0° und $v_{512} = 20.5$ gefunden wurde, und bei der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeit von Cl und CN ein Diazoniumcyanid nur wenig schlechter leiten sollte.

Anisoldiazoniumcyanid.

Die wässrige Lösung des normalen Anisoldiazocyanids ist im scharfen Gegensatz zur alkoholischen von den Eigenschaften eines normal dissociirten Salzes; denn das System $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{KCN} + \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN} + \text{KCl}$ ergab sofort nach der Mischung bei 0° in zwei unabhängig bereiteten Verdünnungen ($v_{25.6}$ und v_{512}) nach Abzug der betreffenden Werthe für KCl (75.5 bezw. 75.9) die Leitfähigkeit von Anisoldiazoniumcyanid bei $v_{25.6}$: $\mu = 49.6$ und bei $v_{512} = 53.9$, also fast dasselbe starke Leitvermögen wie das zum Vergleich bei 0° gemessene Anisoldiazoniumchlorid bei $v_{25.6}$: $\mu = 52.2$.

¹⁾ Die Kuppelung der Syndiazocyanide wird zweckmässig mit freiem β -Naphthol ausgeführt, da eine alkalische Lösung leicht die nicht mehr kuppelnden Diazoimidoäther der Antireihe erzeugt.

Da nun im System ($\text{Ar. N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{KCN}$) ein Dissociationsrückgang von etwa 1 pCt. erfolgt, beträgt die wirkliche Leitfähigkeit des Diazoniumcyanids etwa 51 (gegen 52 des Chlorids). Man kann somit sagen, dass bei der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeit von Cl und CN in der wässrigen Lösung fast ausschliesslich das genau so wie das Chlorid dissociirte echte Diazoniumcyanid existirt.

Die Flüssigkeit war anfangs schwach gelblich, wurde aber durch Ausschütteln mit Aether farblos und behielt dabei noch, obgleich in geringerem Grade, ihre Kuppelungsfähigkeit. Allmählich zersetzte sie sich unter Trübung (Bildung von Anticyanid oder von Phenol) und unter Rückgang der Leitfähigkeit, und zwar, wie zu erwarten, in der stärker dissociirten verdünnteren Lösung langsamer als in der concentrirten. So war z. B. bei v_{516} der Anfangswerth $\mu = 53.9$ nach 1 Stunde auf 46.1, nach 17 Stunden auf 28.4 gesunken.

Das feste Anisolsyndiazocyanid wird sich natürlich durch Uebergang in wässrige Lösung auch zu Diazoniumcyanid isomerisiren; doch liess sich dies nur qualitativ, aber nicht quantitativ verfolgen. Denn bei der Schwerlöslichkeit und Unbeständigkeit des festen Syncyanids geht bei dem anhaltenden Schütteln mit Wasser selbst bei 0° ein Theil desselben bereits in Anticyanid über, sodass sich eine Lösung von bestimmtem Gehalte nicht herstellen und messen liess. Die Isomerisation des Syncyanids wurde aber qualitativ dadurch nachgewiesen, dass es unter 0° in möglichst wenig Alkohol gelöst und dann mit so viel Eiswasser verdünnt wurde, dass die resultirende klare Flüssigkeit ungefähr eine Lösung des Cyanids in 10 pCt. Alkohol und 90 pCt. Wasser bei v_{512} darstellte. Sie ergab die Leitfähigkeit $\mu = 22.6$, also einen Werth, der zwar viel kleiner ist als der obige, aber auch wegen der Anwesenheit des die Dissociation stark zurückdrängenden Alkohols, wegen der raschen Isomerisation in wässrig-alkoholischer Lösung und der langen bis zur Messung verstrichenen Zeit viel kleiner sein muss. Immerhin genügt dieser Versuch für den Nachweis, dass auch das einmal isolirte feste Syncyanid sich durch den Uebergang in wässrige Lösung zu leitendem Diazoniumcyanid ionisirt.

Die raschere Isomerisation des Syncyanids zu Anticyanid bei Anwesenheit von Alkohol wird dadurch bewiesen, dass die Leitfähigkeit (und auch die Kuppelungsfähigkeit) dieser verdünnt alkoholischen Lösungen viel rascher abnimmt, als die der rein wässrigen Lösungen. Da mit der Menge des Alkohols auch die Menge des undissociirten Syncyanids zunimmt, so wird hierdurch bestätigt, dass nicht der zu Diazoniumcyanid ionisirte Antheil, sondern das Syncyanid als solches in das Anticyanid übergeht.

Pseudocumoldiazocyanide, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$.

Die beiden isomeren Zustände der normalen Reihe sind hier besonders scharf zu unterscheiden. Das bereits beschriebene feste Syn-

cyanid¹⁾ ist tief roth und besitzt alle Eigenschaften der labilen Synreihe; dagegen ist die frisch bereitete wässrige Lösung völlig farblos und enthält die Ionen des Diazoniumcyanids.

Die Mischung $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{Cl} + \text{KCN}]$ ergab bei 0° und v_{512} nach Abzug des Chlorkaliumwerthes sofort nach der Bereitung:

Pseudocumoldiazoniumcyanid: $\mu_{512} = 50.6$, und zum Vergleich
Pseudocumoldiazoniumchlorid: $\mu = 54.8$.

Die etwa 4 Einheiten geringere Leitfähigkeit des Cyanids ist theils durch Dissociationsrückgang im System $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2 + \text{CN} + \text{K} + \text{Cl}$, theils durch die in der Pseudocumolreihe besonders rasch eintretende Zersetzung in Pseudocumol und Blausäure bedingt. In der That nahm die Leitfähigkeit mit der Zeit, namentlich anfangs, sehr rasch ab:

| | | | | |
|--------------|------|------|------|------|
| Zeit in Min. | 2 | 5 | 10 | 15 |
| μ | 50.6 | 48.9 | 45.4 | 44.4 |

Auch hier leitete die alkoholische Lösung derselben Mischung nach Abzug des Chlorkaliumwerthes nur minimal. Der Leitfähigkeitswerth übertraf den des Kaliumchlorids, bezw. den nach dem Verschwinden der Kuppelungsfähigkeit, also nach Zerstörung des Syncyanids, verbleibenden constanten Endwerth nur um reichlich 1 Einheit; in der gelbrothen alkoholischen Lösung ist also im Gegensatz zur farblosen, wässrigen Lösung fast nur Syncyanid vorhanden. Selbst die Mischung in 90-procentigem Alkohol überstieg den in diesem Falle direct gemessenen Chlorkaliumwerth (KCl in 90-proc. Alkohol bei v_{512} und 0° $\mu = 20.0$) nur um 1.5—2 Einheiten, enthielt also auch nur sehr geringe Mengen von Diazoniumcyanid, zumal, wie oben erwähnt, Abweichungen bei Leitfähigkeitsbestimmungen von Diazokörpern von etwa 1 Einheit in das Gebiet der Versuchsfehler fallen.

Auch hier verschwindet die Kuppelung in alkoholischer Lösung schon nach etwa zwei Stunden, in wässriger Lösung von derselben Verdünnung (v_{512}) sehr viel langsamer.

2,4-Dibrombenzol-Diazocyanid, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{N}_2.\text{CN}$,

ist im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Cyaniden selbst in wässriger Lösung nur sehr wenig dissociirt, also in derselben fast nur als unverändertes Syncyanid²⁾ enthalten. Die Mischung aus Dibromdiazoniumchlorid und Cyankalium musste wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Syncyanids bei v_{512} gemessen werden, zeigte aber auch hier eine geringe Trübung, die jedoch das Resultat nicht wesentlich beeinflussen kann. Die Leitfähigkeit ergab bei v_{512} und 0° : $\mu = 5.0$, nach 20 Minuten $\mu = 1.4$, und blieb dann constant. Der geringe Ab-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2544.

²⁾ Diese Berichte 30, 2540.

fall der Leitfähigkeit ist wahrscheinlich durch die allmählich etwas vermehrte Abscheidung des festen Cyanids, nicht aber durch Uebergang des gelösten Syncyanids in Anticyanid zu erklären, da nach früheren Versuchen gerade das 2,4-Dibromderivat sich bei 0° kaum isomerisirt. Wird das Cyanid völlig in Lösung gehalten, also eine wässrig-alkoholische Lösung hergestellt, so ergab die Messung derartiger, aus reinem, festem Dibrom-Syndiazocyanid bereiteter Lösungen:

| | | |
|---|-------------|--------------------------------|
| Dibromdiazocyanid in 50-proc. Alkohol bei | v_{256} : | $\mu = 0.75$. |
| » | » 75 » | » » v_{160} : $\mu = 0.30$. |
| » | » 80 » | » » v_{154} : $\mu = 0.24$. |
| » | » 90 » | » » v_{141} : $\mu = 0.12$. |
| » | » 100 » | » » v_{128} : $\mu = 0.09$. |

In diesen Lösungen ist also ebenfalls fast nur Syncyanid enthalten. Immerhin wird durch das geringe Wachsthum der freilich sehr kleinen Zahlen mit dem Wachsen des Wassergehaltes eine sehr geringe Menge von Ionen des Dibromdiazoniumcyanids selbst hier angedeutet — was mit der Fällbarkeit des Cyans als Cyansilber durch Silbernitrat übereinstimmt.

Durch Salzsäure wird es nur sehr langsam und in sehr geringer Menge zu dem durch Kuppelung nachgewiesenen Dibrom-Diazoniumchlorid gelöst.

Das äusserst beständige Tribromdiazobenzolsyncyanid¹⁾, das sich wegen seiner minimalen Wasserlöslichkeit nicht mehr exact messen liess und in alkoholischer Lösung garnicht leitet, ist gegen Salzsäure noch indifferent, da es aus alkoholischer Lösung durch wässrige Salzsäure grösstentheils unverändert (nur anscheinend theilweise zu Antikörpern isomerisirt) gefällt wird und in der rückständigen-wässrig-alkoholischen Lösung höchstens Spuren des Tribromdiazoniumsalzes enthielt, da dieselbe sich mit β -Naphtolnatrium kaum färbte. Trotzdem erzeugte auch das Tribromcyanid mit alkoholischem Silbernitrat fast augenblicklich eine Fällung von Cyansilber.

p-Brombenzoldiazocyanid, Br.C₆H₄.N₂.CN.

Dieses im festen Zustande ziemlich stabile Syncyanid ist in alkoholischer Lösung fast völlig als solches vorhanden; denn letztere zeigte nur eine sehr geringe, bei Diazokörpern in das Gebiet der Versuchsfehler fallende Leitfähigkeit. Letztere konnte hier durch Lösen des festen Syncyanids vom Schmp. 43° direct bereitet werden und ergab:

Bei v_{256} und 0°: $\mu = 0.5$ in absolutem Alkohol.

Bemerkenswerther Weise war auch eine Lösung in verdünntem Alkohol nur sehr wenig, obgleich bereits nachweislich isomerisirt. Denn es wurde gefunden für Br.C₆H₄.N₂.CN:

bei v_{512} und 0°: $\mu = 1.1$ in 50-procentigem Alkohol.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2529.

Dagegen ergab eine rein wässrige Lösung des Gemisches von Bromdiazoniumchlorid + Kaliumcyanid nach Abzug des Chlorkaliumwerthes in zwei von einander unabhängigen Versuchsreihen:

bei v_{512} und 0° : $\mu_1 = 21.0$ $\mu_2 = 19.5$.

bei v_{1024} und 0° : $\mu = 26.0$

Nimmt man, was annähernd richtig ist, die Leitfähigkeit des reinen Bromdiazoniumcyanids gleich der des Bromdiazoniumchlorids, also zu $\mu_{512} = 57.0$ und $\mu_{1024} = 57.2$, so besteht danach in rein wässriger, stark verdünnter Lösung die kleinere Hälfte des gelösten Stoffs als dissociirtes Bromdiazoniumcyanid, die grössere Hälfte als undissociirtes Bromsyndiazocyanid. Letzteres giebt seine Anwesenheit auch durch die intensiv gelbe Farbe der anfangs völlig klaren Lösung zu erkennen, die sich jedoch nach einigen Minuten selbst bei 0° unter Ausscheidung von Anticyanid und entsprechendem Rückgang der Leitfähigkeit und des Kuppelungsvermögens trübte und nach mehreren Stunden durch vollendete Isomerisation zum Anticyanid auf den Chlorkaliumwerth zurückging.

p-Chlorbenzoldiazocyanid, *p*-Cl. C₆H₄.N₂.CN,

ist auf sein Verhalten in wässriger Lösung schon früher von W. B. Davidson¹⁾ untersucht worden, jedoch nach einer etwas anderen Methode, die aber etwas ungenauer ist und zu niedrige Werthe ergeben musste, zumal sich gerade dieses Syncyanid noch leichter als das Bromderivat zu Anticyanid isomerisirt.

Das frisch dargestellte, noch feuchte Cyanid wurde nach dem Auswaschen mit Eiswasser 15 Minuten lang bei 0° turbinirt, hierauf, ohne zu filtriren, auf Leitfähigkeit untersucht und erst im Filtrate die Concentration durch volumetrische Bestimmung des Diazostickstoffs nach Zusatz von salzsaurem Kupferchlorür annähernd festgestellt. So wurde bei zwei von einander unabhängigen Versuchen mit Berücksichtigung der im Wasser gelösten Luft gefunden:

Bei v_{327} : $\mu = 15.3$; bei v_{353} : $\mu = 15.0$,

ein Werth, der zwar aus nicht näher zu entwickelnden Gründen etwas zu klein sein muss, aber doch wenigstens zeigt, dass sich auch dieses Syncyanid in erheblichem Betrage in Diazoniumcyanid verwandelt.

Die bei der Entdeckung und Beschreibung dieses zuerst aufgefundenen Syndiazocyanids²⁾ (wie auch des *p*-Nitrocyanids) gemachte Angabe, dass dieselben Nichtelectrolyte seien, ist also nicht streng richtig. Der Irrthum wurde durch die ausserordentliche Neigung, sich zu Anticyanid zu isomerisiren, sowie durch den gegenüber einem normalen, völlig dissociirten Salze sehr kleinen Werth begünstigt und sei also hiermit berichtigt.

¹⁾ Dissertation, Würzburg 1898.

²⁾ Diese Berichte 28, 666.

Das einfachste gewöhnliche Diazobenzolcyanid, ($C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN$?), das bekanntlich weder als Syn- noch als Anti-Cyanid isolirt bezw. analysirt werden konnte, liess sich entsprechend seiner grossen Veränderlichkeit in Lösung nur angenähert auf seinen Zustand untersuchen. Indess ergibt sich schon aus früheren Versuchen von W. B. Davidson unzweideutig, dass diese Lösung weitgehend dissociirtes Diazoniumcyanid enthalten muss. Denn Davidson fand in einer rasch bei 0° hergestellten Mischung aus freiem wässrigem Diazoniumhydrat und Blausäure, die kurze Zeit ganz klar blieb:



Ähnlich ergaben ihm Mischungen von Diazoniumchlorid mit Cyannatrium und überschüssiger Blausäure nach Abzug des Kochsalzwertes:



Hieraus folgt wenigstens soviel sicher, dass gewöhnliches, normales Diazobenzolcyanid in wässriger Lösung noch stärker ionisirt ist, als das Parabromderivat, da bei starken Verdünnungen (v_{312}) über die Hälfte als dissociirtes Diazoniumcyanid existiren muss.

Die obigen Leitfähigkeitszahlen normaler Diazocyanidlösungen sind ohne Weiteres auf dissociirte Diazoniumcyanide, also nur auf die Ionen ArN_2^+ und CN^- bezogen und daraus das Verhältniss zwischen dissociirtem Diazoniumcyanid und undissociirtem Syncyanid geschätzt worden. Dies ist streng genommen insofern nicht ganz richtig, als Diazoniumcyanide wie alle Alkalicyanide in wässriger Lösung etwas hydrolysirt sein werden, und diese Hydrolyse in leitendes Diazoniumhydrat und nicht leitende Blausäure in dem Maasse zunehmen wird wie die betreffenden Diazoniumhydrate schwächer werden. Somit werden sich an der beobachteten Leitfähigkeit auch noch gewisse Mengen von Hydroxylionen betheiligen, wodurch die Leitfähigkeit vermehrt, der wirklich als dissociirtes Diazoniumcyanid vorhandene Antheil also vermindert werden muss.

Dieser Fehler kann jedoch, wenigstens für die extremen, entscheidenden Fälle nicht wesentlich in Betracht kommen.

Schon das Ammoniumhydrat, das schwächer als alle bisher bekannten Diazoniumhydrate ist, bildet nach Messungen Davidson's mit Gemischen von Ammoniak- und Blausäure-Lösungen weitgehend einen guten Elektrolyten, also Ammoniumcyanid. Die 8–9-mal stärkeren Dibrom- und Monobrom-Diazoniumhydrate werden also Cyanide bilden, die noch weniger hydrolysirt sind. Wenn aber die Leitfähigkeit des Dibromdiazocyanids in wässriger Lösung überhaupt sehr gering ist, muss der dissociirte Antheil an Dibromdiazoniumcyanid schon sehr gering, der hydrolytisch gespaltene Antheil des letzteren aber noch geringer sein. Aber auch umgekehrt können Anisol- und Pseudocumol-Diazoniumcyanid, daderen zugehörige Diazoniumhydrate fast

ebenso stark sind wie Alkalihydrate, auch nur in ebenso geringem Maasse hydrolysiert sein, wie Alkalicyanide, deren Hydrolyse, zumal bei 0°, einige Procente nicht übersteigt. Und da gerade an diesen normalen Diazocyaniden der Nachweis ihrer Existenz sowohl als Syndiazocyanide als auch als dissociirte Diazoniumcyanide geführt worden ist, so wird die jedenfalls nicht leicht ausführbare quantitative Bestimmung des hydrolytischen Zersetzungsgrades in derartigen normalen Diazocyanidlösungen zwar die obigen qualitativen Schätzungen über das Gleichgewicht zwischen dissociirtem Diazoniumcyanid und undissociirtem Syndiazocyanid, namentlich bei mässig stark dissociirten Cyaniden (wie beim *p*-Bromdiazocyanid) mehr oder minder corrigiren, nicht aber das wesentliche Resultat verändern können, dass die normalen Diazocyanide als Syndiazocyanide (Pseudosalze) mit Tendenz zur Ionisationsisomerie zu Diazoniumcyaniden aufzufassen sind.

Die obigen Messungen sind hauptsächlich von Hrn. Dr. Schümann, zum Theil auch von Hrn. Dr. Osswald ausgeführt worden; Beiden spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

346. A. Hantzsch: Ueber die Natur der Diazohaloide.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Auf Grund der vorstehend gewonnenen Anschauungen über die Natur der normalen Diazocyanide lassen sich einige, bei gewissen einfachsten Diazosalzen vorhandene Eigenthümlichkeiten befriedigend erklären, nämlich die bei manchen Diazohaloïden vorhandene Farbe und deren besonders grosse, bis zur spontanen Explosibilität gesteigerte Zersetzlichkeit in Stickstoff und Halogenbenzole. Die farbige Beschaffenheit dieser Diazohaloïde erscheint deshalb besonders auffallend, weil inzwischen die Diazoniumradicale von der Qualität der Alkalien bezw. des Ammoniums erkannt worden sind, und weil dieselben um so mehr auch farblose Haloïdsalze bilden sollten, als die zugehörigen Sauerstoffsalze (Nitate und Sulfate) mit wenigen, später zu erklärenden Ausnahmen, in der That farblos sind. Auffallend erscheint ferner, dass derartige farbige Diazohaloïde farblose wässrige Lösungen ergeben, dass also trotz der Farblosigkeit der beiden Ionen beim Uebergang in den festen Zustand ein farbiges Product erzeugt wird; auffallend endlich, dass zwischen dieser farbigen Beschaffenheit des Diazohaloïds und seiner Explosibilität ein directer Zusammenhang besteht, demzufolge im Allgemeinen ein Diazohaloïd um so explosibler ist, je intensivere Farbe es besitzt. Dieser Zusammenhang ist wiederum deshalb beachtenswerth, weil die zugehörigen, farblosen Sauerstoffsalze, z. B. selbst Nitate gegen Erwartung, also wohl in Folge ihrer Farb-