

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-

losigkeit beständiger sind als z. B. die betreffenden farbigen Diazobromide.

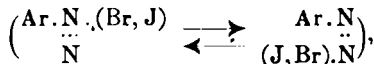
Als Beispiel sei nur Folgendes angeführt:

2.4.6-Tribromdiazobenzolbromid ist tief orangeroth und trocken höchst explosiv; 2.4.6-Tribromdiazobenzolnitrat ist farblos und viel beständiger, z. B. durch Reiben kaum zur Explosion zu bringen.

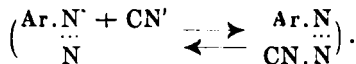
Es soll nun gezeigt werden, dass die erwähnten »abnormen« Eigenschaften derartiger Diazohaloide durch folgende, auf dem Verhalten der normalen Diazocyanide basirte Annahme erklärt werden können:

Während die farblosen und relativ wenig explosiblen Diazosalze (Sulfate, Nitrate, auch Chloride u. s. w.) auch im festen Zustand ausschliesslich Diazoniumsalze sind, wird die farbige Beschaffenheit und gesteigerte Explosibilität gewisser Diazobromide, Diazorhodanide und Diazojodide dadurch bedingt, dass dieselben feste Gleichgewichte oder feste Lösungen von Diazoniumhaloïden in Syndiazohaloïden sind, welche letztere als Azokörper farbige (wie die Syndiazocyanide) und als Brom- oder Jod-Stickstoff-ähnliche Verbindungen explosiv sein müssen.

Ein solches, festes, farbiges Diazohaloïd besteht also danach aus einem Gleichgewicht von Diazoniumhaloïd und Syndiazohaloïd:



ganz ähnlich wie gewisse Syndiazocyanide in wässriger Lösung ein Gleichgewicht von undissociirtem, farbigem Syncyanid und dissociirtem, farblosem Diazoniumcyanid bilden:



Zur Stütze dieser Auffassung sei zunächst nachgewiesen, dass und in welcher Weise die beiden erwähnten abnormen Eigenschaften bei Diazohaloïden auftreten und wie sie von der Natur des am Diazostickstoff gebundenen Halogens und der am Benzol gebundenen Substituenten abhängen.

Bei diesen Betrachtungen ist jedoch zunächst eine Gruppe farbiger Diazohaloïde auszuschalten, deren farbige Beschaffenheit nachweislich anderer Natur und anderen Ursprungs ist.

Es giebt einige unzweifelhafte echte Diazohaloïde, und gerade auch Diazochloride, die nicht nur in festem Zustand, sondern auch in wässriger Lösung farbige sind. Diesen Haloïdsalzen entsprechen aber dann auch regelmässig farbige Nitrate, Sulfate u. s. w., sodass die farbige Natur derartiger Salze mit Sicherheit einfach dadurch zu erklären ist, dass die betr. Diazoniumradicale und die aus ihnen entstehenden Diazoniumionen farbige sind. Hierher gehören z. B., wie ich durch genaue Prüfung feststellte, die Salze und Lösungen des 2.4-Dijoddia-

zoniums. Das schon früher von mir beschriebene Chlorid, $J_2C_6H_3.N_2.Cl$, ist, gleich dem noch nicht dargestellten Nitrat, $J_2C_6H_3.N_2.NO_3$, auch aus reinstem Präparat, z. B. aus den betr. farblosen Dijodanilinsalzen gewonnen. stets citronengelb; auch geben beide Salze farbige, wässrige Lösungen, die an Aether keine farbige Verunreinigung abgeben; endlich ist auch die gelbe Farbe nicht etwa, wie vermuthet wurde, ähnlich der von mir entdeckten Atomwanderung von bromirten Diazochloriden in chlorirte Diazobromide veranlasst, da sie bei der Umlagerung z. B. von $J_2C_6H_3.N_2.Cl$ in $ClJC_6H_3.N_2.J$, Jodionen hätten nachweisen lassen müssen — was nicht der Fall war. Somit ist Dijoddiazonium als solches und als Ion farbige. Auch gewisse nitrirte Diazosalze, ebenso auch die sogen. Diazosalze aus *p*-Amidodiphenylamin¹⁾, auf welche ich demnächst zurückkommen werde, verhalten sich in dieser Hinsicht ähnlich, und haben deshalb für unsere Betrachtungen auszuscheiden, zumal die letzteren Salze nach einer unbedingt anzunehmenden Ansicht von P. Jacobson (l. c. S. 132) überhaupt nicht echte Diazosalze sind. Die uns hier interessirenden Diazohaloide unterscheiden sich von den letzterwähnten farbigen Salzen und Salzlösungen scharf dadurch, dass sie nur im festen Zustande, nicht aber in wässriger Lösung farbige sind — dass also ihre Ionen farblos und die ihnen zugehörigen Nitrate auch farblos sind, sodass die farbige Beschaffenheit nur auf gewisse Diazohaloide und dann wieder nur auf den festen Zustand beschränkt ist.

Diese sehr zahlreichen, hinsichtlich der Farbe und Explosibilität zu vergleichenden und unten aufgeführten Diazohaloide sind theils den Arbeiten von Knoevenagel²⁾, theils denen von mir, Schleissing und Jaeger³⁾, und Benno Hirsch⁴⁾ entnommen. Einige neue Chloride und Bromide wurden von Dr. G. Osswald nach den bekannten Methoden durch Diazotirung in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit gewonnen; die Diazorhodanide wurden stets durch Fällung der concentrirten Salzlösung mit Rhodankalium erhalten. Ueber diese Rhodanide sowie über die Chloride und Bromide ist nichts Wesentliches hinzuzufügen.

Die Diazojodide verdienen dagegen eine besondere Erwähnung, weil echte Diazojodide bisher noch nie in analysenreinem Zustande erhalten werden konnten. Isolirt und analysirt wurden von Dr. J. W. Blagden die Trimethylbenzoldiazojodide der Mesitylen- und Pseudocumol-Reihe, die freilich auch, obgleich relativ am beständigsten, doch

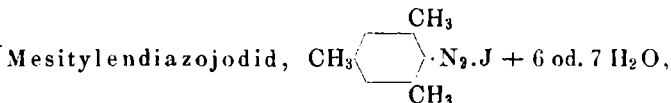
¹⁾ Otto Fischer, *Ann. d. Chem.* 243, 281; P. Jacobson, ebenda 287, 131 und 165.

²⁾ Diese Berichte 28, 2048.

³⁾ Diese Berichte 28, 676; 30, 1153 und 2334.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 947; 30, 1148.

schon äusserst zersetzlich sind und anscheinend nur durch das ihnen eigenthümliche Krystallwasser, das den meisten anderen Diazosalzen fehlt, vor spontaner Zersetzung geschützt werden.



wird aus concentrirter Lösung von Mesitylendiazoniumchlorid durch concentrirte Jodkaliumlösung im Kältegemisch als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt, der rasch zu filtriren und bei möglichst tiefer Temperatur zu trocknen ist. So konnte das Salz nur bei Winterszeit (etwa bei -5°) im Exsiccator annähernd gewichtsconstan erhalten werden; die Jodbestimmungen des noch in Wasser klar löslichen, also nicht zersetzten Salzes lassen nicht entscheiden, ob es 6 oder 7 Moleküle Krystallwasser enthält.

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{J} + 6 \text{ H}_2\text{O}$. Ber. J 32.2. Gef. 33.4, 31.5, 32.7.

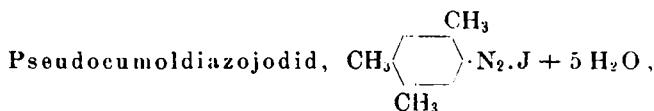
» » + 7 H₂O. » » 31.7. » » » »

Die schönen, goldgelben Nadelchen dieses ersten isolirten Diazojodids der Benzolreihe geben eine farblose, neutral reagirende, wässrige Lösung, die glatt Mesityl liefert, sich also wie alle Diazoniumsalze zersetzt.

Beim längeren Verweilen im Exsiccator und sehr rasch etwas über 0° verwittert es, sodass das Salz bei gewöhnlicher Temperatur continuirlich an Gewicht abnimmt und derartige Präparate einen höheren Jodgehalt ergaben, z. B.

pCt. Jod. Gef. 38.6, 39.1, 42.6, 42.9, 45.1.

Doch lösten sich derartige partiell anhydrisirte Präparate meist nicht mehr klar in Wasser, wie denn das feste Jodid schliesslich in ein Gemisch von viel Jodmesitylen und wenig Mesityl zerfällt.



entsteht auf ganz dieselbe Weise und blieb bei etwa -5° kurze Zeit gewichtsconstant.

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{J} + 5 \text{ H}_2\text{O}$. Ber. J 35.1. Gef. J 34.9, 35.1.

Bei 0° verwittert es anfangs ohne weitere Zersetzung, da derartige Präparate mehr Jod ergaben und sich doch noch klar in Wasser lösten. In den späteren Stadien trat ebenfalls rasch totale Zersetzung ein.

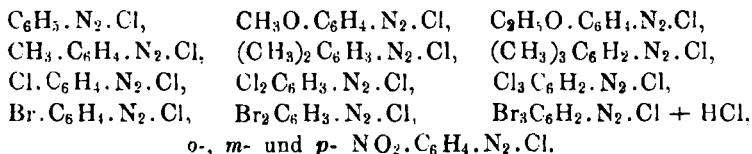
Auch Anisoldiazojodid lässt sich auf dieselbe Weise in Form schöner, goldgelber Nadelchen fällen, und scheint sogar etwas haltbarer zu sein, wurde aber, da es Sommer war, nicht analysirt. Beim Reiben explodirt es heftig.

Die meisten übrigen Diazojodide sind entsprechend früheren Erfahrungen kaum isolirbar, aber doch durch Fällung der Chloride mit Jodkalium im Kältegemisch erhalten, wenigstens einige Secunden beständig, ehe sie Stickstoff entwickeln, sodass ihre Farbe festgestellt werden konnte. Das schon beschriebene, blutrothe Dijodiddiazobenzoljodid ist noch eines der beständigeren, da es sich wenigstens fast trocknen lässt, ehe es mit Heftigkeit explodirt; dagegen entwickeln z. B. das intensiv rothe 2,6-Dibromdiazojodid und das dunkelrothe 2,4,6-Tribromdiazojodid selbst bei -10^0 schon in der Fällungsflüssigkeit sehr rasch Stickstoff.

Es sind also nur diejenigen Diazojodide relativ beständig, von denen die zugehörigen Diazohydrate, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{OH}$ und $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{OH}$, äusserst starke Basen von kaliähnlichen Eigenschaften sind; je schwächer die Basen werden, um so zersetzlicher werden die Jodide. (Vergl. die vorangehenden Arbeiten).

Der Einfluss des am Diazostickstoff gebundenen Halogens (Chlor, Brom, Jod, Rhodan) auf die farbige Beschaffenheit und Zersetzlichkeit der Diazohaloide (mit farblosen Ionen) ergibt sich aus folgendem Vergleich:

1. Diazochloride sind stets farblos und nicht explosiv, oder wenigstens nicht explosibler als die zugehörigen, ebenfalls stets farblose Nitrate. Das gilt z. B. für folgende Salze, deren Zahl sich aber sicher noch stark vermehren liesse:



Als einzige Ausnahme, die ich habe finden können, erscheinen die Naphtalindiazochloride, die Knoevenagel als gelbe Salze beschreibt. Da jedoch alle Diazonaphtalinsalze, z. B. auch gerade das Nitrat, sich äusserst leicht in rothe Zersetzungsproducte umwandeln, dürfte die Färbung der obigen Chloride wohl mit Sicherheit durch geringe Mengen schwer zu entfernender Verunreinigungen hervorgerufen, nicht aber den reinen Salzen eigenthümlich sein. Somit sind alle unzweifelhaft reinen Diazochloride mit farblosen Ionen auch im festen Zustande farblos.

2. Diazobromide sind fast stets farbig und bedeutend explosiver. Farblos oder fast farblos sind nur gewöhnliches Diazobromid und *p*-Rhodandiazobromid, $\text{SCN}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{Br}$. Auch Pseudocumoldiazobromid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{Br}$, wird im ersten Augenblicke nach der Diazotirung in alkoholischer Lösung durch Aether fast farblos gefällt, färbt sich aber schon beim Absaugen gelblich und behält dann

diese Farbe auch beim Umlösen u. s. w. bei. Aehnlich zeigt Anisol-diazobromid nur einen schwachen Stich ins Grüngelbe. Die meisten, den oben angeführten Chloriden entsprechenden Bromide, namentlich mit Halogenen im Benzolkern, sind gelb bis roth und werden, wie unten gezeigt werden wird, nachweislich um so explosibler, je intensiver farbig sie werden. Dennoch sind sie in wässriger Lösung stets farblos; etwa vorhandene Gelbfärbung derselben liess sich stets durch Ausschütteln mit Aether oder Benzol als Verunreinigung nachweisen, da alsdann die ätherische Schicht gelb, die wässrige farblos wurde.

3. Diazojodide, die in concentrirter Lösung durch Jodkalium im Kältegemisch gefällt wurden, sind nach Obigem ausnahmslos farbig und stets noch explosibler, bezw. unbeständiger. So liefern selbst Diazocumol und Diazoanisol, welche fast farblose, beständige Bromide geben, bereits tief gelbe, höchst unbeständige Jodide, und diejenigen Diazoradicale, deren Bromide bereits gelb bis roth sind und zur Explosibilität neigen, liefern tief rothe Jodide von äusserster Zersetzlichkeit.

4. Diazorhodanide, die in analoger Weise nach Dr. B. Hirsch meist durch Fällung mit Rhodankalium in concentrirter Lösung entstehen, rangiren hinsichtlich Farbe und Zersetzlichkeit zwischen den Diazobromiden und den Diazojodiden. Man kann also sagen:

Ein und dasselbe Diazoradical liefert stets ein farbloses, relativ beständiges Chlorid, meist ein gelbes bis rothes, mehr oder minder explosives Bromid und Rhodanid, sowie stets ein farbiges, noch dunkleres und noch zersetzlicheres Jodid, wie aus der unten folgenden Tabelle deutlich hervorgeht.

Sehr bemerkenswerth ist nun, dass die Abstufungen in der Farbe und Explosibilität der Diazohaloide bedingt werden durch den Einfluss der am Benzolkern vorhandenen Substituenten.

Bei Diazochloriden ist ein solcher überhaupt nicht vorhanden; denn es ist beispielsweise das Trichlorderivat $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ebenso farblos und ebenso wenig explosiv wie das Trimethylderivat $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$. Bei Diazo-Bromiden, -Rhodaniden und -Jodiden äussert sich dieser Einfluss dagegen sehr stark und regelmässig in dem Sinne, dass die farbige Beschaffenheit und die Zersetzlichkeit durch Alkyle und Methoxyl vermindert, durch Halogene und Nitrogruppen dagegen verstärkt wird. Auch die Stellung der Halogene wirkt nur untergeordnet; in der Orthostellung ist die Wirkung etwas stärker, als in der Parastellung.

Die folgende Tabelle veranschaulicht diese Verhältnisse, die nur wegen Leichtlöslichkeit des Pseudocumol- und Anisol-Diazorhodanids einige Lücken aufweist und wegen der grossen Zersetzlichkeit der meisten Jodide deren genauen Vergleich mit den zugehörigen Bromiden nicht gestattet.

	Chlorid	Bromid	Rhodanid	Jodid
Trimethyldiazonium	farblos nicht expl.	gelblichweiss nicht expl.	—	goldgelb explosiv
Methoxyldiazonium	ebenso	ebenso	—	ebenso
4-Bromdiazonium	ebenso	citrongelb schwach expl.	dunkelgelb explosiv	orange sehr zersetzl.
2,4-Dibromdiazonium	ebenso	gelb wenig expl.	tiefgelb sehr expl.	orangeroth sehr zersetzl.
2,6-Dibromdiazonium	ebenso	dunkelgelb ziemlich expl.	dunkel orange stark expl.	blutroth sehr zersetzl.
Tribromdiazonium	ebenso	orange sehr expl.	blutroth äusserst expl.	dunkelroth kaum haltbar.

Zur annähernden Charakteristik des naturgemäss schwankenden Begriffs der Explosibilität mögen folgende Anhaltspunkte dienen: Als schwach explosiv sind die in der Regel harmlosen, nur durch Stoss oder heftiges Reiben explodirenden Salze bezeichnet; als ziemlich explosiv solche, die im trocknen Zustande beim Streichen auf der Thonplatte fast regelmässig explodiren; als sehr explosiv solche, die trocken meist schon durch leiseste Berührung zu Grunde gehen; als äusserst explosiv solche, die wie Tribromdiazorhodanid sich nur bei grösster Vorsicht bisweilen trocken erhalten lassen, häufig aber schon in noch feuchtem Zustande unter Umherschleudern der Lösung sich zersetzen. Bei den meisten Diazojodiden kommt es wegen ihrer minimalen Beständigkeit nicht zur Explosion, da sie sich meist schon im Kältegemisch kurze Zeit nach ihrer Fällung stürmisch zersetzen, weshalb hier Explosibilität durch Zersetzlichkeit zu ersetzen ist. Doch kommt es auch vor, dass sich unter diesen Bedingungen Diazojodide explosionsartig zersetzen, wie dies z. B. einmal beim 2,6-Dibromdiazojodid schon bei etwa -10° beobachtet wurde.

Wie obige Tabelle zeigt, wird farbige Beschaffenheit und Zersetzlichkeit nicht nur in der Horizontale, d. i. beim Uebergang vom Chlorid zum Bromid, dann zum Rhodanid und endlich zum Jodid gesteigert, sondern auch in der Verticale, d. i. beim Uebergang alkylierter Diazohaloide in halogenisirte, sodass am Beginn der Reihe die farblosen, nicht explosiblen Trimethyldiazochloride, am Ende die dunkelfarbigem, sehr explosiven Tribromdiazorhodanide (und -Jodide) stehen.

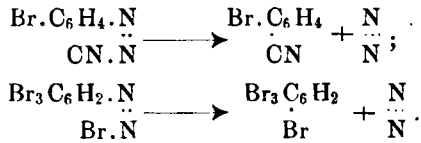
Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann das Verhalten der normalen Diazocyane herangezogen werden. Dieselben sind ausnahmslos farbig, auch in nichtdissociirend wirkenden Lösungsmitteln. Ferner lässt sich bei den Diazocyaniden nicht wie bei den Bromiden, Rhodaniden und Jodiden der eben nachgewiesene Einfluss der Substituenten auf die Farbintensität nachweisen. So ist beispielsweise Trimethyldiazocyanid ebenso intensiv roth, wie Tribromdiazocyanid; sie sind eben sämmtlich keine Salze, sondern organische Verbindungen vom Azotypus.

Die Diazochloride sind in diesem Punkte von den Diazocyaniden am weitesten entfernt; sie sind stets farblos, wie die zugehörigen Nitrate, gleichgültig, welche Substituenten im Benzolring vorhanden sind, und nicht explosibler als die Nitrate oder andere Sauerstoffsalze. Somit liegt hier kein Anlass vor, von der einfachsten und inzwischen allgemein angenommenen Auffassung abzuweichen, dass sie unter allen Umständen ammoniumähnliche Diazoniumchloride sind. Danach stellt Chlor stets den Diazoniumtypus, Cyan umgekehrt, wenigstens in festem und undissociirtem Zustand, stets den Syndiazotypus her. In wässriger Lösung bestehen aber die normalen Cyanide $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$ nachgewiesenermaassen als ein von der Natur des aromatischen Restes abhängiges Gleichgewicht von undissociirtem farbigem Syndiazocyanid und dissociirtem farblosem Diazoniumcyanid. Es ist nun höchst bemerkenswerth, dass dieselben Substituenten, welche im Moleküle der Diazocyanide das Gleichgewicht in wässriger Lösung zu Gunsten des Syndiazocyanids verschieben, also den Syntypus stabiler machen, ebenso im Moleküle der festen Diazo-Bromide, -Rhodanide und -Jodide die farbige Natur und Zersetzlichkeit derselben hervorrufen, bezw. verstärken. Bedenkt man andererseits, dass ein Syndiazo-Bromid oder -Jodid, $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} (\text{Br} \cdot \text{J})$ als Azokörper farbig und als eine dem Brom- oder Jod-Stickstoff ähnliche Verbindung explosiv sein sollte, und endlich als Syndiazokörper direct in Stickstoff und Halogenbenzole zerfallen müsste, so ergibt sich daraus der eingangs aufgestellte Satz, dass derartige farbige Diazo-Bromide und -Jodide feste Lösungen bezw. feste Gleichgewichte farbiger Syndiazohaloide und farbloser Diazoniumhaloide sind:



Danach werden die stets intensiver farbigen und zersetzlicheren Diazojodide auf eine bestimmte Menge Diazoniumhaloide eine grössere Menge Syndiazojodide, die zugehörigen Diazobromide eine geringere Menge Syndiazobromide enthalten. Und wie die Syndiazocyanide mit zunehmender Zahl von Halogenen im aromatischen Rest auch in wässriger Lösung in zunehmendem Maasse den Syndiazotypus conserviren, so wird bei den Diazohaloïden, die an sich im Gegensatz zu den Cyaniden den Diazoniumtypus begünstigen, durch dieselben Substituenten doch in zunehmendem Maasse immer mehr farbiges, explosives Syndiazohaloïd aus farblosem Diazoniumhaloïd gebildet werden. So wird das citronengelbe Monobromdiazobromid eine geringe Menge, das 2.4 Dibromdiazobromid etwas mehr, das 2.6-Dibromdiazobromid noch reichlichere Mengen von Syndiazobromiden enthalten. Ja, diejenigen Diazobromide, die wie Tribromdiazobromid an Farbintensität den Syndiazocyaniden

und an Explosibilität den Halogenstickstoffen fast vergleichbar sind, könnten überwiegend, wenn nicht ausschliesslich azoähnliche Halogenstickstoffe, d. i. Syndiazocyanide sein, zumal sie besonders leicht analog intramolekular zerfallen:



Nun zerfallen allerdings auch manche, namentlich die halogenreichen Diazochloride langsam spontan (nie aber unter Explosion) in Stickstoff und Halogenbenzole. Da nun die typische Diazospaltung nur den Syndiazokörpern, nicht aber den Diazoniumsalzen zukommt, und die Diazochloride doch Diazoniumchloride sind, so ist deren anscheinend directer, langsamer Zerfall darauf zurückzuführen, dass, wie bei keinem Syndiazocyanid die Tendenz zur Bildung von Diazoniumcyanid völlig verschwunden ist, so auch bei keinem Diazoniumchlorid die Tendenz zur Bildung einer, wenn auch minimalen Menge von Syndiazochlorid völlig verschwunden ist. Dieses wird sich also stets, wenn auch in kleiner Menge, bilden, aber im Momente der Bildung spontan zerfallen.

Nur durch diese Deutung des Vorganges ist auch die Zersetzlichkeit der Chloride gegenüber der grossen Beständigkeit der Nitrate verständlich, wonach z. B. Trichlordiazoniumchlorid ziemlich rasch zerfällt, Trichlordiazoniumnitrat aber fast unbegrenzt lange haltbar ist. Denn wenn die Neigung zur Abspaltung des Diazostickstoffs den Diazoniumsalzen als solchen zukäme, müssten die Nitrate umgekehrt unbeständiger sein als die Chloride, wie ja Ammoniumnitrat selbst leichter intramolekular zerfällt als Ammoniumchlorid.

Man gelangt also betr. der Natur der Diazohaloide, einschliesslich der Diazocyanide, zu folgender Anschauung:

Diazohaloide besitzen in dem einen extremen Fall der Diazochloride ausschliesslich den Diazoniumtypus, in dem anderen extremen Fall der Diazocyanide ausschliesslich den Syndiazotypus. Diazo-Bromide, -Rhodanide und -Jodide sind als Verbindungsglieder zwischen Chloriden und Cyaniden feste Gleichgewichte von farblosen Diazoniumhaloïden mit farbigen, zersetzlichen Syndiazohaloïden.

Dieses Gleichgewicht hängt in erster Linie von der Natur des Haloïds ab, wonach Bromide weniger, Jodide mehr Syndiazohaloïd enthalten, in zweiter Linie aber auch von der Natur des Benzolrestes und in dritter von der des Lösungsmittels. Positive Gruppen, wie Methyl und Methoxyl, begünstigen den Diazoniumtypus, negative Gruppen, wie Halogene im Benzolrest, den Syndiazotypus; disso-

ciirende Lösungsmittel begünstigen den salzähnlichen Diazoniumtypus, nicht dissociirende Lösungsmittel den azoähnlichen Syndiazotypus.

Bei Diazochloriden überwiegt die Tendenz des Chlors für den Diazoniumtypus so, dass alle Chloride unter allen Umständen ganz unabhängig von der Beschaffenheit des Benzolrestes farblose Diazoniumchloride sind. Syndiazochloride sind nur bei der spontanen Zersetzung in Stickstoff und Chlorbenzole als vorübergehende, aber sofort zerstörte Phase anzunehmen. Das Gleichgewicht ist also einseitig zu Gunsten des Diazoniumtypus verschoben.

Bei Diazobromiden, Diazorhodaniden und Diazojodiden besteht im festen Zustande eine mit dieser Reihenfolge wachsende Tendenz zur Herstellung des farbigen, zersetzlichen Syndiazotypus, welche durch Methyl und Methoxyl vermindert, durch Halogene im Benzolring vermehrt, aber in wässriger Lösung stets vernichtet wird. Das Gleichgewicht wird also im festen Zustande unter Mitwirkung der Halogene im Benzolring bei Bromiden weniger, bei Rhodaniden stärker, bei Jodiden am stärksten zu Gunsten des Syndiazotypus verschoben.

Bei Diazoeyaniden ist das Gleichgewicht im festen Zustand und in indifferenten Lösungsmitteln ausschliesslich zu Gunsten des Syndiazotypus verschoben, unabhängig von der Beschaffenheit des Benzolrestes. Die Cyanide sind als solche also ausschliesslich Syndiazokörper, jedoch mit einer von der Natur des Benzolrestes abhängigen Tendenz zur Ionisationsisomerie, also zur Herstellung eines Gleichgewichtes zwischen ionisirten Diazoniumcyaniden und undissoziirten Syndiazocyaniden, wobei wieder Methyl und Methoxyl die Menge des ionisirten Diazoniumsalzes, Halogene im Benzolkern die des unveränderten Syndiazokörpers vermehren.

347. Adalbert Engler: Antidiazonaphtalinsalze und Naphtylnitrosamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Anschluss an meine mit Hrn. Prof. Hantzsch veröffentlichte Arbeit über »Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine«¹⁾ trage ich einige Versuche nach, zu Folge deren die daselbst von uns erkannten Beziehungen zwischen den Antidiazometallsalzen der Benzolreihe und den zugehörigen Wasserstoffverbindungen, den primären Nitrosaminen, auch für die Naphtalinreihe bestehen, wenigstens für die β -Reihe des-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1703.