

den Klassen von amphoteren Elektrolyten eine Veränderung des Ionenzustandes mit einer Veränderung der Constitution Hand in Hand geht. Hierauf muss in der anschliessend folgenden Notiz nochmals Bezug genommen werden.

164. A. Hantzsch: Zur Isomerie der Diazotate.

(Eingegangen am 7. März 1904.)

In einer gleichbetitelten Notiz¹⁾ glaubt Hr. Bamberger zu seiner inzwischen von ihm selbst aufgegebenen Ansicht²⁾, dass die Normaldiazotate Diazoniummetallsalze seien, zurückkehren zu dürfen; aus der »ganz neuen und unerwarteten Thatsache, dass das Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren nicht nur für Pseudosäuren, sondern auch für manche amphotere Elektrolyse zutreffen kann,« wird gefolgert, dass auch »das Diazoniumhydrat als amphoterer Elektrolyt sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze zu bilden vermag.« Wie in der vorangehenden Notiz gezeigt worden ist, ist diese Prämisse unrichtig, und somit auch die Consequenz hinfällig. Die aus meinen Untersuchungen abgeleiteten, auch für Hrn. Bamberger bis dahin »maassgebenden Gründe für seinen Meinungswechsel«, wonach (Ann. d. Chem. 313, 98) ausdrücklich zugegeben wird, dass »eine Base von der Affinitätsgrösse des Diazoniumhydroxyds nicht zugleich Säure, sondern nur Pseudosäure sein kann,« bleiben also nach wie vor in vollem Umfange bestehen. Damit ist natürlich auch Bamberger's

Diazoniumformel der Normaldiazotate $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{OMe}$ nach wie vor un-

haltbar und jede weitere Widerlegung derselben überflüssig. Trotzdem sei bei dieser Gelegenheit ausgeführt, dass gerade das Verhalten und die Natur der amphoteren Elektrolyte einschliesslich der Kakodylsäure mit Bamberger's Annahme nicht vereinbar ist, wonach in den Metallsalzen des Diazobenzols $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{OMe}$ dasselbe structurell unveränderte Diazonium als Anion vorhanden sei, das in den Säuresalzen des Diazobenzols $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{X}$ von mir als Kation nachgewiesen worden ist, und dass gerade die Beziehungen zwischen »amphoteren Anionen und Kationen« zu der in meiner Syndiazoformel enthaltenen Annahme führen, dass die Normaldiazotate eben nicht mehr unverändertes, sondern (zu Syndiazo) isomerisirtes »Pseudo«-Diazonium enthalten.

Nach Bamberger's Auffassung würden beim Uebergang der Diazoniumsalze in Normaldiazotate die sehr stark positiven, zum

¹⁾ Diese Berichte 36, 4054 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. 313, 98.

Theil den Alkali-Ionen vergleichbaren Diazonium-Kationen durch einfache Addition von Sauerstoff, ohne jede sonstige constitutive Aenderung, zu Diazonium-Anionen werden. Ein derartig einfacher Fall ist bei keinem einzigen anderen amphoteren Elektrolyten nachgewiesen. So verwandeln sich selbst viel weniger positive Metallkationen, wie Zn und Sn nicht durch einfache Addition von Sauerstoff (oder Hydroxyl) in die Anionen ZnO_2^{--} und SnO_2^{--} (oder $Zn\langle\begin{smallmatrix} OH \\ O \end{smallmatrix}\rangle$ und $Sn\langle\begin{smallmatrix} OH \\ O \end{smallmatrix}\rangle$), sondern es findet entweder, wie bei der Bildung der Zink-Anionen, gleichzeitig eine Polymerisation zu einer sehr schwach sauren »Polyzinksäure« statt, oder es erfolgt, wie bei der Bildung der Zinn-Anionen eine intramolekulare Umlagerung unter Valenzwechsel zu einer Zinn-ameisensäure bezw. deren Ionen¹⁾. So ist auch nach Zawadzki das Anion der Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO_2$ (wie in der vorangehenden Arbeit dargethan) nicht durch einfache Addition von Sauerstoff aus dem Kation der Kakodylsäure hervorgegangen, da dieses Kation nicht der Formel $(CH_3)_2AsO$, sondern der hydratischen Formel $(CH_3)_2As(OH)_2$ entsprechen wird²⁾.

Das Gemeinsame und Wesentliche bei diesen ganz verschiedenen Körpergruppen zugehörigen amphoteren Elektrolyten ist eben dieselbe Eigenthümlichkeit, die sie mit den Pseudosäuren und Pseudobasen verbindet: Eine intramolekulare Veränderung bei der Ionenbildung, die im Einzelnen sehr verschiedenartig sein kann, aber, was gegenüber Bamberger's Auffassung der Normaldiazotate immer wieder zu betonen ist, bei starken Elektrolyten niemals durch einfachen Zutritt oder Austritt eines Sauerstoffatoms ohne constitutive Veränderung erfolgt.

Nach alledem können die Diazonium-Kationen, die an positiver Natur alle diese Kationen übertreffen, nicht durch einfache Sauerstoffaddition zu Diazonium-Anionen werden; d. i. die Normaldiazotate können nicht unveränderte Diazoniumverbindungen sein; vielmehr werden die Diazonium-Kationen wie alle anderen amphoteren Elektro-

¹⁾ Hantzsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289.

²⁾ Relativ am geringsten sind diese chemischen Veränderungen bei den Aminosäuren. Aber gerade dann erzeugen diese schon an sich minimal leitenden Stoffe sowohl sehr schwach positive Kationen als auch sehr schwach negative Anionen, was von Bredig und Winkelblech, die diese Verhältnisse eingehend untersucht haben (Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 546), selbst hervorgehoben wird. Solche Verhältnisse kommen natürlich für die Diazosalze nicht in Betracht.

Auf die nur erst bei der Correctur bekannt gewordene neueste Arbeit J. Walker's über amphotere Elektrolyte (Proc. Roy. Soc. 73, 155 und Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 187) kann hier nur verwiesen werden.

tyte bei der Anionenbildung constitutiv umgewandelt und zwar isomerisirt; die Normaldiazotate sind also Syndiazokörper.

Betont werden muss übrigens, dass ausser dem einzigen, von Bamberger discutirten Grunde noch vier andere gewichtige Thatsachen mit der Diazoniumformel der Normaldiazotate unvereinbar sind. Erstens die abnorme Hydrolyse der Normaldiazotate ¹⁾, aus der hervorgeht, dass von den primären hydrolytischen Spaltproducten der Normaldiazotate ($C_6H_5.N_2.ONa + HOH \rightarrow Na.OH + C_6H_5.N_2.OH$) das »Normaldiazohydrat« wieder einen Elektrolyten liefert, der nur durch intramolekulare Umlagerung (in Diazoniumhydrat) entstanden sein kann; zweitens die Umlagerung aller echten Ammoniumhydrate mit Doppelbildung am Ammoniumstickstoff in »Pseudoammoniumbasen« unter dem Einflusse von Alkalien, woraus folgt, dass auch Diazoniumhydrat durch Alkali analog erst zu »Pseudodiazoniumhydrat«- d. i. zu Syndiazohydrat umgelagert wird und nur als solches Alkalisalze bildet ²⁾; drittens das chemisch wesentlich gleichartige Verhalten von Normal- und Iso-Diazotaten (bei der Reduction zu Hydrazinen ³⁾, bei der Oxydation zu Phenylnitraminen ⁴⁾ und bei der Acylierung zu acyilirten Säureaniliden ⁵⁾; viertens die Existenz der normalen Diazo-cyanide und Diazosulfonate, welche keine Diazonium-, sondern nur Syndiazo-Verbindungen sein können, und die somit für die ihnen ganz analogen, normalen Diazotate ebenfalls nicht die Diazonium-, sondern die Syndiazo-Formel verlangen.

Es sei hiermit nur constatirt, dass Hr. Bamberger alle diese mit seiner Auffassung unvereinbaren Thatsachen niemals einer Beachtung gewürdigt hat.

Bei dieser Gelegenheit sind auch noch zwei andere Angaben über Diazokörper richtig zu stellen. In der neuesten (sechsten) Auflage seiner Praxis des organischen Chemikers« führt Gattermann (auf Seite 201) die Diazoniumformel der Normaldiazotate als gleichberechtigt mit der Synformel sogar an erster Stelle an, obgleich diese Formel beim Erscheinen dieses Buches von Bamberger selbst ausdrücklich aufgegeben worden war. Sodann sollen nach den Angaben im Jahrbuch der Chemie 1902, S. 153 die »Resultate von H. Euler⁶⁾ über die Spaltung der Diazoniumsalze nicht für die Syndiazohypothese von Hantzsch sprechen«. Auch dies ist zu berichtigen. In dieser Arbeit wird zunächst gezeigt — worin ich Hrn. Euler übrigens

¹⁾ Hantzsch und Davidson, diese Berichte 31, 1612 [1898].

²⁾ Hantzsch und Kalb, diese Berichte 32, 3190 [1899], sowie Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278 [1900].

³⁾ Diese Berichte 30, 339 [1897].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 1720 [1899].

⁵⁾ Diese Berichte 30, 621 [1897].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 325, 292.

völlig beipflichte — dass sich die Diazoniumsalze in saurer Lösung durch Wasser als solche zersetzen, ohne dass, wie ich früher annahm, in dieser sauren Lösung vorher ein spontan sich zersetzendes Syndiazohydrat entsteht. Allein mit der »Syndiazohypothese«, die auf der Existenz und dem Verhalten der in alkalischer Lösung gebildeten normalen Diazotate, Diazosulfonate und Diazocyanide basirt ist, hat der Zerfall der Diazoniumsalze nicht das geringste zu thun. Nach Hrn. Euler (l. c., S. 300) soll es allerdings auch mit meiner Auffassung nicht recht vereinbar sein, dass einerseits Syndiazohydrate und Syndiazohaloide äusserst unbeständig und nur indirect nachweisbar sind, andererseits Syndiazocyanide viel stabiler und im freien Zustand isolirbar sind; denn nach Euler's Ansicht sollten sich die normalen Diazocyanide, gerade weil in ihnen die Synform viel begünstigter sei als in den Diazohaloiden, umgekehrt viel rascher zersetzen. Hierbei ist aber der gewaltige chemische Unterschied zwischen Cyan und Halogen ausser Acht gelassen worden. Bekanntlich haftet das Cyan am Stickstoff sehr fest, das Halogen äusserst locker, wie denn Cyanamid $H_2N.CN$ sehr beständig, dagegen die analoge Halogenverbindung $H_2N.Cl$ wegen ihrer Unbeständigkeit garnicht isolirbar und jedenfalls wie alle Chlorstickstoffe explosiv ist. Dieser spezifische Unterschied zwischen CN und Cl erklärt es vollständig, dass Syndiazocyanide $Ar.N:N.CN$ viel stabiler sind als Syndiazohaloide $Ar.N:N.(Cl, Br, J)$, sodass auch dieses Verhalten mit der Syndiazohypothese nicht nach Euler im Widerspruch steht, sondern vollkommen mit ihr harmonirt.

165. Franz Kunckell und Karl Arthur Stahel:
Ueber das Isoamenyl-Benzol und -Toluol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. März 1904.)

Schramm¹⁾ erhielt durch die Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Isoamylbenzol, welches auf $150-155^0$ erhitzt wurde, unter Bildung des Dibromamenylbenzols und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure das Isoamenylbenzol, $C_6H_3:CH:CH.CH(CH_3)_2$, als eine farblose, bei $200.5-201.5^0$ siedende Flüssigkeit. Nach dem, von dem Ersteren von uns angegebenen Verfahren²⁾ gelangten wir auf folgende Weise leicht zu demselben ungesättigten Kohlenwasserstoff.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 393.

²⁾ Diese Berichte 36, 771, 774, 2235 [1903].