

6. Diazoniumacetatlösungen zersetzen sich umso abnormer, je mehr das betreffende Acetat hydrolysiert, je schwächer also das betreffende Diazoniumhydrat ist; Natriumchlorid wirkt dieser Zersetzung von Nitrodiazoniumlösungen entgegen.

7. Salpetrige Säure zerstört Diazolösungen langsam, aber nicht katalytisch, sondern durch aktive Beteiligung an der Zersetzung.

### 558. A. Hantzsch: Über J. C. Cains Theorien der Diazoverbindungen und Ammoniumsalze.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Vor einiger Zeit hat Hr. J. C. Cain in seiner »Chemistry of the Diazocompounds«<sup>1)</sup> fast sämtliche bisher wohl allgemein angenommenen Konstitutionsformeln der verschiedenen Gruppen der Diazokörper durch neue, teilweise sehr eigenartige Formeln ersetzt und dabei auch angeblich meine Theorie der Diazoverbindungen als völlig »unnötig« erwiesen. Da Hr. Cain den »unvollständigen Stand der Diazochemie« beklagt, aber diese Behauptung weder begründet noch selbst einen experimentellen Beitrag zur Vervollständigung des Standes der Diazochemie beibringt, so glaube ich auf Grund meiner langjährigen Beschäftigung mit den Diazoverbindungen doch berechtigt und sogar verpflichtet zu sein, den Stand der Diazochemie und Hrn. Cains Theorie der Diazoverbindungen kurz zu charakterisieren, zumal letztere durch ein Referat von C. A. Bischoff<sup>2)</sup> einem größeren Leserkreise zugänglich gemacht worden ist.

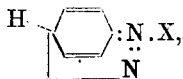
Darauf, daß Hr. Cain in der Einleitung seines Buches die ziemlich allgemeine Annahme meiner Theorie der Diazokörper teilweise mehr auf persönliche als auf sachliche Ursachen zurückführen will, habe ich natürlich nicht einzugehen, sondern nur zu berichtigen, daß Hr. Eibner, dessen »Geschichte der aromatischen Diazoverbindungen« durchaus im Sinne meiner Theorie gehalten ist, nicht, wie Hr. Cain deshalb anzunehmen scheint, ein »ehemaliger Schüler« von mir ist, und daß seine eben zitierte Arbeit nicht im geringsten von mir beeinflusst worden ist.

Hr. Cain verwirft zunächst die allgemein angenommene Blomstrandsche Formel der Benzoldiazoniumsalze; nachdem er zuerst<sup>3)</sup> die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} \text{Cl}$  aufgestellt, sich aber inzwischen wohl

<sup>1)</sup> London, Edward Arnold, 1908; vergl. auch Journ. Chem. Soc. **91**, 1049.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1908, Nr. 32, S. 413.    <sup>3)</sup> Chem. News **90**, 52.

selbst von ihrer Unhaltbarkeit überzeugt hat, ersetzt er sie neuerdings durch die folgende Strukturformel

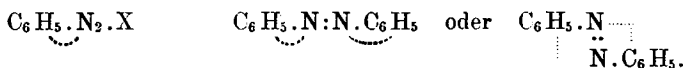


nach der diese Salze also gar keine echten Benzolderivate, sondern Hydrobenzolderivate wären. Tatsächlich sind aber die Benzoldiazoniumsalze nach ihrem ganzen Verhalten, was allgemein bekannt ist, echte Benzolderivate. Der nach Cain in ihnen anzunehmende ungesättigte Ring wird weder durch Halogene<sup>1)</sup>, noch durch Oxydation noch durch Reduktion verändert — er ist also tatsächlich nicht vorhanden. Insbesondere sollte ein Gebilde obiger Art, dessen beide Stickstoffatome durch wirkliche Valenzbindungen an zwei verschiedene (*para*)-Kohlenstoffatome des Benzolkerns gebunden wären, bei der Reduktion unbedingt *p*-Phenylendiamin liefern. Da aber, wie allbekannt, hierbei Phenylhydrazin entsteht, ist Cains Formel auch deshalb unhaltbar<sup>2)</sup>. Wenn Hr. Cain ferner zur Stütze seiner Formel auf die Tatsache hinweist, daß bisher nur aromatische und nicht aliphatische Diazoniumsalze isoliert worden sind, so könnte man mit gleichem Rechte wegen der ebenso bekannten Tatsache, daß zwar Azobenzol ganz stabil, Azomethan aber nicht isolierbar ist, die übliche Azobenzol-Formel für unrichtig halten. Man wird höchstens Folgendes annehmen können: Falls der Benzolrest bei Diazo- und Azokörpern eine wesentliche Rolle spielt, so kann er nur als ungesättigter Komplex mit der ebenfalls ungesättigten Diazo- und Azogruppe durch seine

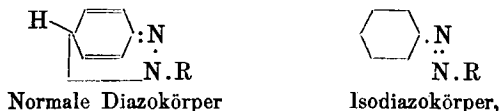
<sup>1)</sup> Bei diesem Absatz möchte ich mit Bezug auf eine Publikation von C. Bülow (diese Berichte 41, 2608 [1908]) darauf aufmerksam machen, daß die Einwirkungsprodukte von Halogenen auf Diazoniumhaloidsalze zuerst von mir als Diazoniumtribaloide erwiesen worden sind. (Diese Berichte 26, 2754 [1893]).

<sup>2)</sup> Die Bedeutung dieser Tatsache haben inzwischen auch G. T. Morgan und F. Micklethwait (Trans. Chem. Soc. 1908, 616) anerkannt; sie hat ersteren zu einer Modifikation der vorher von ihm angenommenen (Journ. Chem. Soc. 91, 1311) Cainschen Formeln veranlaßt: es ist aber zu bemerken, daß Hrn. Morgans Modifikationen von Cains Formel (l. c., S. 617), wonach der dreiwertige Stoff der Diazoniumsalze mit einer Valenz zwischen einem *para*- und einem *ortho*-Kohlenstoffatom hin- und herschwingen soll ein strukturelles Unikum bedeutet, durch das die oben hervorgehobene Schwierigkeit nicht einmal beseitigt wird; denn derartige desmotrope Formen sollten bei der Reduktion natürlich auch Gemische von *o*- und *p*-Phenylendiamin liefern. Oder, wenn Hr. Morgan seine neuen Formeln nicht als wirkliche Strukturformeln angesehen wissen will, so müssen sie eben doch von der alten Strukturformel der Diazoniumsalze abgeleitet werden, die somit auch von Hrn. Morgan angenommen werden muß.

Residualaffinität, aber ohne strukturelle Änderung in Beziehung treten; oder mit anderen Worten: die üblichen Strukturformeln der Diazoniumsalze und der Azoverbindungen sind beizubehalten, und höchstens etwa folgendermaßen weiter zu entwickeln:



Hr. Cain will ferner die normalen und die Isodiazoverbindungen folgendermaßen formulieren:



also die Stereoisomerie der Diazokörper durch eine sonst nie aufgefunde neue Art von Strukturisomerie ersetzen. Danach wären nur die Isodiazokörper echte Azoverbindungen und echte Benzolderivate, die normalen Diazokörper aber, gleich den Diazoniumsalzen, Hydrobenzolderivate. Tatsächlich verhalten sich aber auch die normalen Diazokörper gleich allen anderen Diazokörpern nie wie Hydrobenzolderivate, sondern wie echte benzoide Formen. Sie verhalten sich ferner nicht, wie sie es nach den obigen Formeln tun sollten, chemisch sehr abweichend von den Isodiazokörpern, sondern reagieren umgekehrt, wie dies von mir gegenüber allen gegenteiligen Behauptungen nachgewiesen worden ist, in allen wesentlichen Punkten (bei der Reduktion und Oxydation, bei der Anlagerung von Benzolsulfinsäure usw.) genau so wie die Isodiazokörper<sup>1)</sup>. Der einzige wesentliche Unterschied besteht in der größeren Labilität und Reaktionsgeschwindigkeit der normalen Diazokörper, und gerade dieser qualitative Unterschied wird durch ihre Auffassung als Synkörper befriedigend erklärt. So ist auch die für die normalen Diazokörper typische Diazospaltung:  $\text{Ar.N}_2\text{R} \rightarrow \text{ArR} + \text{N}_2$ , nur mit meiner Synformel, nicht aber mit

<sup>1)</sup> Aus demselben Grunde ist auch die nach H. Eulers Ansicht nicht definitiv ausgeschlossene Isonitrilformel der Syndiazocyanide  $\text{Ar.N:N.NC}$  (Arkiv f. Kemi 2, 1 [1906]) doch ausgeschlossen. Denn wenn die Syncyanide Isonitrile, und nur die Anticyanide echte Nitrile  $\text{Ar.N:N.CN}$  wären, dürften erstere nicht mit größerer Geschwindigkeit als letztere in Derivate der Nitrile  $\text{Ar.N:N.C}\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$  oder durch Benzolsulfinsäure noch rascher als letztere in die farblosen Hydrazoderivate  $\text{Ar.NH.N(SO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{).CN}$  übergehen, weil diese Prozesse nur für die Isokörper eine Anlagerung, für die normalen Verbindungen außerdem aber noch eine strukturelle Umlagerung bedeuten würden, die mit der bekannten Spaltung der Isonitrile durch Säuren unvereinbar ist.

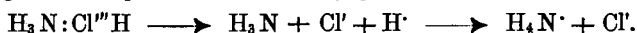
Cains Formel erklärlich, nach der eher das Umgekehrte zu erwarten wäre.

Endlich besitzen, wie Hr. Dobbie<sup>1)</sup> bereits gefunden hat, isomere Diazocyanide sehr ähnliche Absorptionsspektren, wie sie bekanntlich nur sehr ähnlichen Stereoisomeren, nicht aber den nach Cain sehr verschiedenen Strukturisomeren zukommen können. Die genauere optische Untersuchung der Diazokörper, die teils von den Herren Baly und Desch, teils im Einverständnis mit ihnen hier weitergeführt werden soll, wird übrigens auch Gelegenheit geben, die alte, von allen Diazochemikern aufgegebene, aber von Hrn. Cain wieder angewandte Nitrosaminformel der Isodiazotate  $\text{Ar.NMe.NO}$  nochmals kritisch zu behandeln.

Hrn. Cains Formeln der Diazoverbindungen sind also unhaltbar. Dasselbe gilt auch für seine Theorie der Ammoniumverbindungen, wonach im Salmiak dreiwertiges Chlor und im Ammoniumhydrat vierwertiger Sauerstoff vorhanden sein soll, entsprechend den Formeln

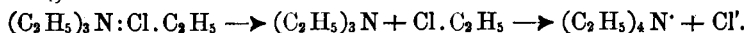


und die Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{Cl}^-$  in einer wäßrigen Salmiaklösung durch die folgende komplizierte Umsetzung gebildet werden sollen:



Diese Annahme ist im Widerspruch sowohl mit den Prinzipien der Elektrochemie als auch mit denen der Strukturchemie; der Kürze wegen sei die Unrichtigkeit dieser Formeln nur auf letzterem Wege dargetan:

Nach Hrn. Cain sollte Tetraäthyl-ammoniumchlorid die Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}:\text{Cl}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  besitzen und müßte folgendermaßen in wäßriger Lösung verändert werden:



Da sich aber die angeblich primären Spaltungsprodukte, Triäthylamin und Chloräthyl, bekanntlich nur äußerst langsam bei niedriger Temperatur auch bei Anwesenheit von Wasser vereinigen, so müßten sie beim Lösen des festen Salzes unbedingt nachgewiesen werden können, und die Bildung der Ionen müßte ein bequemes verfolgbares Zeitphänomen sein. Da keines von beiden der Fall ist, vielmehr auch alle Tetralkylammoniumsalze genau wie die einfachen Ammonium- und Alkalisalze momentan ionisiert werden, sind die obigen Annahmen unhaltbar.

Hrn. Cains Theorie der Ammoniumsalze ist also mit den einfachsten Tatsachen ebenso in Widerspruch, wie seine Theorie der Diazokörper.

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 21, 75 [1905].

Ob der Autor derartiger Theorien berechtigt ist, »the somewhat authoritative tone in Hantzsch's papers« zu beanstanden, und am Schlusse seiner Broschüre zu behaupten: »the stereochemistry of Diazocompounds appears to be rendered unnecessary«, kann ich nach dem Obigen auf sich beruhen lassen.

### 559. E. H. Riesenfeld: Höhere Oxydationsprodukte des Chroms.

#### 4. Mitteilung: Über Chromtetroxyd-Verbindungen.

[Aus dem Chem. Universitätslaborat. (Philosoph. Abteilung) Freiburg i. Br.]  
(Eingeg. am 1. Oktober 1908; vorgetr. in der Sitzung am 12. Oktober 1908 vom Verfasser.)

In der vorigen Mitteilung über die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Chromsäure immer nur eine der Überchromsäuren, aber niemals Chromtetroxyd (auch Überchromsäureanhydrid genannt) entsteht. Es lag somit die Vermutung nahe, daß Chromtetroxyd nicht zu den eigentlichen Perchromaten gehört, sondern als ein zwischen den Perchromaten und Chromaten stehendes Reduktionsprodukt der Perchromate aufzufassen ist. Damit steht im Einklang, daß die Perchromate und die Chromtetroxydderivate beim Versetzen mit Säure ein verschiedenes Verhalten zeigen. Die wäßrige Lösung der Perchromate färbt sich beim Versetzen mit verdünnten Säuren augenblicklich lasurblau, die der Tetroxydverbindungen rotviolett. Gemeinsam ist beiden Verbindungsklassen hingegen die Reaktion, daß, wenn ihre wäßrige Lösung mit Äther überschichtet wird, sich dieser auf Zusatz einer starken Säure blauviolett färbt, und daß sich in ihm Überchromsäure analytisch nachweisen läßt<sup>2)</sup>.

Am Schlusse der vorigen Mitteilung<sup>3)</sup> wurde aber darauf hingewiesen, daß bei der Zersetzung der Chromtetroxydverbindungen durch Säuren Wasserstoffsperoxyd entsteht. Es lag daher die Möglichkeit vor, daß die beim Überschichten der wäßrigen Lösung mit Äther beobachtete Blaufärbung von Perchromsäure herrührt, die erst indirekt aus den Zersetzungsprodukten von Chromtetroxyd, Wasserstoffsperoxyd und Chromsäure gebildet wird. Da nun in der vorigen Mitteilung gleichzeitig festgestellt wurde, daß mit der H<sup>+</sup>-Konzentration

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2826 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 3383 [1905]

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 4073 [1905].