

Thompson, deren Einzelheiten mitgeteilt werden, noch besser; aus diesen ergeben sich nämlich für K bei 50° 0.000184 und 0.000181, doch führen Hantzsch und Thompson als Mittelwert aus fünf Versuchen die Zahl 0.00020 an.

Dieser Vergleich liefert den experimentellen Beweis für die von Hantzsch und Thompson, wie auch von mir selbst aufgestellte Behauptung, daß eine von salpetriger Säure vollkommen freie Diazolösung und eine solche, welche nur die geringen, zum Nachweis mittels Jodkalium-Stärke-Papiers eben erforderlichen Mengen dieser Säure enthält, sich in ganz gleicher Weise zersetzen; demgemäß erscheinen so geringe Mengen salpetriger Säure, wie sie in den auf gewöhnlichem Wege dargestellten Diazolösungen anzunehmen sind, ohne irgend welchen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung dieser Lösungen.

London, 31. Oktober 1908.

649. J. C. Cain:

Meine Theorie der Diazoverbindungen und Ammoniumsalze. (Eine Antwort an Hrn. Hantzsch.)

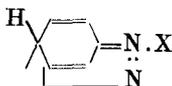
(Eingegangen am 3. November 1908.)

In seiner Kritik meiner Theorie der Diazoverbindungen und Ammoniumsalze führt Hr. Hantzsch¹⁾ zunächst einen Satz an, der sich bei Bischoff in der Besprechung meines Buches: »Chemistry of Diazocompounds« findet und in welchem ich mich angeblich über, den »unvollständigen Stand der Diazochemie« beklage. Der betreffende Satz enthält jedoch lediglich eine ungenaue Übersetzung des von mir gebrauchten Wortes »account«. Ferner würde ich es außerordentlich bedauern, wenn Hr. Hantzsch gegen irgend etwas, was ich über ihn in meinem Buch gesagt habe, Einwendungen erheben müßte; denn ich habe mich in dem erwähnten Werk ganz besonders bemüht, einen absolut unparteiischen Bericht über den augenblicklichen Stand der Diazochemie zu erstatten²⁾.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3532 [1908].

²⁾ In der Vorrede zu meinem Buch habe ich Hrn. Eibner als Schüler von Hantzsch bezeichnet, und zwar auf Grund der Eindrücke, die ich über ihn aus dem Studium der Literatur gewonnen hatte; ich bedaure, daß ich mich in dieser Hinsicht eines Irrtums schuldig gemacht habe.

Gegen meine Formel

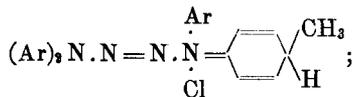


der Diazoverbindungen macht Hantzsch erst jetzt, d. h. nahezu anderthalb Jahr nach deren Veröffentlichung¹⁾, zwei Einwände geltend; von diesen besteht der eine darin, daß sich im Sinne meiner Auffassung die Diazoverbindungen von hydrierten Benzolkernen ableiten würden, während der zweite Einwand sich darauf bezieht, daß bei der Reduktion von in dieser Weise konstituierten Substanzen *p*-Phenylendiamin entstehen müßte.

Daß meine Formel die Diazoverbindungen vom *p*-Dihydrobenzol,



ableitet, ist vollkommen zutreffend, aber es ist das erste Mal, daß aus diesem Grunde chinoide Konfigurationen verworfen werden. In ganz gleicher Weise stellt nämlich das gewöhnliche *p*-Benzochinon ein Dihydrobenzol-Derivat dar; will Hr. Hantzsch nun seine Kritik auch auf dieses und auf Tausende von anderen chinoiden Verbindungen ausdehnen, die sich in der Literatur finden? Weiterhin sei daran erinnert, daß sich in dem gleichen Berichte-Heft (S. 3499) eine Abhandlung von Wieland findet, in welcher dieser chinoide Salze von nachstehender Formel beschreibt:



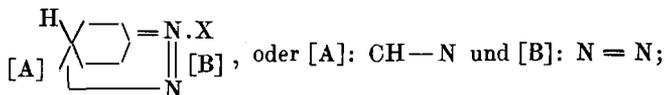
haben wir nunmehr eine Mitteilung von Hantzsch zu erwarten, in welcher er auch diese Formel aus dem Grunde verwirft, weil sie die betreffenden Verbindungen als Derivate des Dihydrobenzols erscheinen läßt?

Der Einwand, daß bei der Reduktion von Diazoverbindungen meiner Formulierung *p*-Phenylendiamin entstehen sollte, ist mir schon bei der Gelegenheit gemacht worden, als ich meine Theorie zum ersten Male bekannt gab; er konnte aber von mir schon damals erfolgreich widerlegt werden²⁾.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 1049 [1907].

²⁾ Proceed. Chem. Soc. **23**, 160 [1907].

In meiner Formel kommen zwei verschiedene, als A und B bezeichnete Bindungen vor:



nun hat aber Buchner¹⁾ gezeigt, daß sich die Gruppe $\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ in den Komplex $>\text{C}:\text{N}:\text{NH}$ verwandelt, woraus offensichtlich wird, daß die Bindung zwischen CH und N weniger fest ist als zwischen den beiden doppelt gebundenen Stickstoffatomen. Hieraus folgt, daß bei der Reduktion eines Diazosalzes zunächst die Bindung [A] aufgehoben werden wird, was die Entstehung von Phenylhydrazin und nicht von *p*-Phenylendiamin zur Folge haben muß. Diese theoretische Deduktion wird experimentell durch die wohlbekanntere Erfahrung gestützt, daß im Gegensatz zur CH.N-Bindung, die N:N-Bindung ganz außerordentlich fest ist und nur durch sehr energische Reduktionsmittel gelöst werden kann. Man darf deshalb nicht behaupten, daß die Wahrscheinlichkeit meiner Formel durch die soeben diskutierten Einwände verringert wird.

Hr. Hantzsch wendet dann weiter ein, daß wenn ich meine Formel aus dem Grunde aufrecht erhalte, weil sie eine Erklärung für die Tatsache bietet, daß nur aromatische und nicht auch aliphatische Diazoniumsalze bekannt sind, man alsdann mit gleichem Recht die gebräuchliche Formel für das Azobenzol deshalb verwerfen könnte, weil Azomethan bisher nicht isoliert worden ist. Diese beiden Fälle sind jedoch nicht mit einander vergleichbar, weil gar keine Schwierigkeit besteht, die Diazogruppe in aliphatische Komplexe einzuführen; unmöglich war es bisher nur, in dieser Reihe Diazoniumsalze zu gewinnen und dieses abweichende Verhalten plausibel zu erklären.

Der wichtigste Punkt in der ganzen Veröffentlichung von Hantzsch ist jedoch vielleicht sein Eingeständnis, daß er nach Jahren eifrigster Verteidigung der Blomstrandschen Diazoniumsalz-Formel nunmehr zu der Ansicht kommt, daß möglicherweise der ungesättigte Komplex des Benzolrestes in Beziehung zu der ebenfalls ungesättigten Diazogruppe treten kann; Hantzsch glaubt, daß dies durch die »Residual-Affinität« geschehen könnte, und stellt hierfür sogar eine Formel auf:



¹⁾ Diese Berichte **27**, 868, 877, 879 [1894]; vergl. auch Curtius, diese Berichte **29**, 767 [1896].

Durch diese Hypothese hat Hantzsch aber in Wirklichkeit einen erheblichen Schritt vorwärts in der Richtung zur Annahme meiner Theorie getan; denn während er seine Zuflucht zu dem etwas unbestimmten und gleichzeitig auch etwas veralteten Ausdruck der »Residual-Affinität« nimmt — einem Ausdruck, der im Gebrauch war, bevor die modernen Ideen von der Veränderlichkeit der Valenz uns in den Stand setzten, das durch definierte Bindungen auszudrücken, was man früher durch Annahme von »Residual-Affinitäten« erklären zu können glaubte, in Wirklichkeit aber eigentlich nicht erklärte —, so bestimmt meine Formel, genau genommen, nur die Richtung näher, in welcher diese »Residual-Affinität« wirken kann. Kurz, Hr. Hantzsch ist jetzt selbst der Ansicht, daß die ältere Diazoniumformel nicht ganz vollkommen ist!

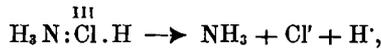
Meine Formel für die normalen Diazoverbindungen wird dann von Hantzsch ebenfalls kritisiert, weil auch sie Hydrobenzolderivate voraussetzen würde; doch läßt sich das oben angeführte Argument ebenso gut auch auf diesen Fall anwenden. Hr. Hantzsch beruft sich hierbei in seiner Kritik unter anderem auch auf eine Arbeit von Dobbie und Tinkler¹⁾, die zeigten, daß die sog. *syn*- und *anti*-Diazocyanide sehr ähnliche Absorptionsspektren besitzen, und er zieht aus dieser Beobachtung den Schluß, daß meine Formeln für die verschiedenen Konfigurationen hiermit nicht in Einklang zu bringen seien. Nun ist aber einerseits ziemlich sicher, daß die Substanzen, die Dobbie und Tinkler in Händen hatten, nicht die Isomeren in reinem Zustande darstellten, und andererseits kann Hr. Hantzsch — selbst wenn dies der Fall gewesen wäre — von mir nicht verlangen, daß ich meine Formeln aufgebe, weil auch er auf seine Theorie der *syn*- und *anti*-Isomerie nicht verzichtet hat, obwohl sich in derselben Mitteilung von Dobbie und Tinkler die Bemerkung findet, daß die Kalium-benzoldiazotate »Strukturisomere zu sein scheinen, und nicht, wie Hantzsch annimmt, *syn*- und *anti*-Modifikationen.« Weiterhin finden dann Dobbie und Tinkler noch, daß die *anti*-Verbindung dasselbe Spektrum hat wie das Phenyl-methyl-nitrosamin und weisen ihr deshalb die Formel $C_6H_5.NK.NO$ zu. Aus diesem Grunde ist es übrigens auch nicht völlig korrekt, diese Formel als »von allen Chemikern aufgegeben« zu bezeichnen.

Die Behauptung von Hantzsch, daß meine Theorie nicht länger aufrecht zu erhalten sei, ist demnach nicht zutreffend; denn diese Theorie erklärt, weshalb sich so leicht Stickstoff abspaltet, wenn die Lösung eines Diazoniumsalzes erwärmt wird; sie erklärt ferner, warum keine aliphatischen Diazoniumsalze bekannt sind, warum nur eine Ami-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 87, 273 [1905].

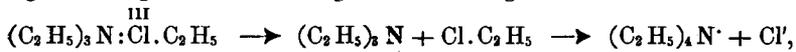
nogruppe in zahlreichen *p*-Diaminen diazotierbar ist und warum Diazoniumsalze nicht unter normalen Bedingungen entstehen können, wenn der Übergang in eine chinoid Modifikation unmöglich ist. Eine Theorie, welche alle diese Tatsachen nicht zu deuten vermag, ist meiner Auffassung nach als nicht ausreichend zu bezeichnen; andererseits kann aber eine Theorie wie die meine, welche über alle diese Tatsachen Licht verbreitet, nicht auf Grund solcher Argumente verworfen werden, wie sie von Hrn. Hantzsch ins Feld geführt worden sind.

Hr. Hantzsch hat dann noch die Aufmerksamkeit auf meine Theorie der Ammoniumsalze gelenkt, die ich bereits vor mehr als vier Jahren veröffentlicht habe. Obgleich er es bemängelt, daß die Gleichung:



auf Grund welcher die Ionen NH_4' und Cl' sich in Lösung bilden, im Widerspruch zu den Grundsätzen der Elektrochemie steht, so hat Hantzsch doch nicht einen dieser Grundsätze angeführt, die angeblich durch meine Theorie verletzt werden; vielmehr beschränkt er sich auf die Diskussion einer strukturechemischen Frage. Für den Zerfall

des Tetraäthyl-ammoniumchlorids, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}:\text{Cl}.\text{C}_2\text{H}_5$, in wäßriger Lösung stellt er die folgende Gleichung auf:



die von der obigen ganz verschieden ist, und argumentiert dann, daß, weil Triäthylamin und Äthylchlorid sich nur außerordentlich langsam mit einander verbinden, sie auch in der betreffenden wäßrigen Lösung nachweisbar sein müßten.

Der weiter oben für das Ammoniumchlorid gegebenen Gleichung entspricht logischer Weise aber nur die folgende Formulierung:



Die Bildung des Ions $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}'$ kann momentan vor sich gehen, und von einer separaten Bildung des Äthylchlorids braucht deshalb keine Rede zu sein. Ich vermag auch in dieser Gleichung nichts zu finden, was mit irgend einem Gesetz der Elektrochemie in Widerspruch stehen würde; hierzu kommt noch, daß in der Zwischenzeit dreiwertiges Chlor und vierwertiger Sauerstoff immer häufiger Eingang in chemische Formeln gefunden haben. Diese Tatsache erscheint mir als ein willkommener und zugleich befriedigender Beweis dafür, daß die von mir für meine Theorie verwerteten Prinzipien eine immer allgemeiner werdende Anerkennung gefunden haben.

London, 31. Oktober 1908.