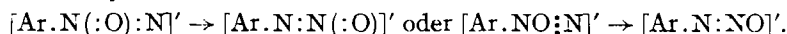


## 188. A. Hantzsch:

## Über die Konstitution der normalen Diazotate und Diazohydrate.

(Eingegangen am 18. März 1929.)

Vor kurzem hat I. Cambi mit L. Szegö<sup>1)</sup> in diesen Berichten nach seiner Meinung nachgewiesen, daß die normalen Diazotate nicht als *syn*-Verbindungen die Stereoisomeren der *anti*-Diazotate, sondern Strukturisomere der letzteren und gar keine Diazoverbindungen, sondern Nitroderivate seien. Ähnliches soll auch für die normalen Diazohydrate gelten. Diese Darlegungen sind zunächst insofern unklar und z. T. unrichtig, als die Autoren für die Diazotate Formeln von Diazohydraten und für die normalen Diazohydrate die folgenden tautomeren Formeln der Anionen  $[\text{Ar. N}(:\text{O}):\text{N}]'$  und  $[\text{Ar. NO}:\text{N}]'$  eingesetzt haben, die gar keine Wasserstoffatome enthalten. Die Diazohydrate sind aber, wie ich nachgewiesen habe, gleich allen (starken oder schwachen) Säuren, Nicht-Elektrolyte mit strukturell an ein einziges Sauerstoff- oder Stickstoffatom fixierten Wasserstoffatomen und werden erst durch Addition von Wasser mehr oder minder vollständig als Hydroxoniumsalze gelöst<sup>2)</sup>. Die obigen Formeln sind also gegenstandslos und ebenso die Formulierung der Umwandlung der normalen Diazohydrate in Iso-Diazohydrate nach dem Schema:



Eine solche Umwandlung ist aber auch, wenn man sie auf die Diazotate, d. i. auf deren Anionen überträgt, deshalb ganz unwahrscheinlich, weil die hiernach anzunehmende Wanderung des Sauerstoffs nicht einmal zwischen den strukturisomeren Anionen der Diazobenzolsäure (des Phenylnitramins),  $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N:NO}_2]'$  und des Phenylisonitramins  $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO:NO}]'$  erfolgt, obgleich bekanntlich derartige Umlagerungen mit Zunahme der Sauerstoffatome begünstigt werden.

Die Autoren glauben ferner, gemäß dem Titel ihrer Arbeit „Absorptionsspektren und Konstitution der Diazotate“ die obigen Formeln durch die optische Methode bewiesen zu haben; vor allem dadurch, daß die Absorptionskurven der normalen Diazotate sich von denen der Iso-Diazotate durch das Fehlen eines Bandes unterscheiden, und daß erstere deshalb keine „Azstruktur“ besitzen sollen. Da diese Beobachtung schon vor 16 Jahren von Lifschitz und mir<sup>3)</sup> an den einzigen gut isolierbaren Diazotaten aus Diazosulfanilsäure gemacht und von Cambi und Szegö an den Diazotaten  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{ONa}$  und  $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{ONa}$  nur erwartungsgemäß bestätigt worden ist, enthält deren Arbeit also zunächst nichts prinzipiell Neues. Wir hätten also bereits damals selbst zu derselben Ansicht kommen müssen, wenn diese optische Differenz nicht, wie auch bereits daselbst bemerkt wurde, anders zu deuten wäre, und zwar auf Grund unserer eingehenden optischen Untersuchungen über die Spektren der Azo- und Diazoverbindungen. Danach ist

<sup>1)</sup> B. 61, 2081 [1928].

<sup>2)</sup> Dieser Nachweis der Nicht-Existenz freier Säuren mit freien  $\text{H}^+$ -Ionen ist chemisch von mir geliefert worden: 1. an der Salpetersäure, da sie nicht der Komplexformel  $[\text{NO}_3]\text{H}$ , sondern der Strukturformel  $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{OH}$  entspricht; 2. an der Nicht-Existenz freier Chlorosäuren wie  $[\text{PtCl}_4]\text{H}_2$ , die nur als Oxoniumsalze existieren, und 3. an der Perchlorsäure indirekt dadurch, daß diejenigen Metalle, die elektrochemisch in der Nähe des Wasserstoffs stehen, nicht echte Salze  $[\text{ClO}_4]\text{Me}$ , sondern Pseudosalze  $\text{ClO}_3\cdot\text{OMe}$  bilden.

<sup>3)</sup> B. 45, 3011 [1912].

die Licht-Absorption der Azogruppe in den Azoverbindungen  $R.N:N.R$  und gerade auch in den isomeren Diazoverbindungen  $Ar.N_2.SO_3H$ ,  $Ar.N_2.CN$  und  $Ar.N_2.OMe$  so außerordentlich stark variabel, daß aus deren Absorptionskurven überhaupt keine sicheren Schlüsse auf ihre Konstitution gezogen werden können. So ist die Gesamtabsorption des *syn*-Diazosulfonats (*o*) $Cl.C_6H_4.N_2.SO_3K$  nach der daselbst befindlichen Tafel IX erheblich und die des *syn*-Diazocyanids  $Br_3C_6H_2.N_2.CN$ , aber auch des „normalen“ *syn*-Diazotats aus Sulfanilsäure  $SO_3Na.C_6H_4.N_2.ONa$  viel schwächer, als die ihrer stabilen Isomeren der *anti*-Reihe, wie denn auch die *cis*-Zimtsäure merklich schwächer absorbiert als die *trans*-Säure; was darum auffallend erscheint, weil die energie-reicheren *syn*- bzw. *cis*-Isomeren eigentlich auch stärker absorbieren sollten, aber wohl davon herrührt, daß sie entsprechend ihrer viel größeren Löslichkeit auch eine größere Tendenz zur Solvat Bildung besitzen und in Form dieser gesättigteren Solvate auch durchlässiger sein werden. Jedenfalls verhalten sich also die normalen Diazotate auch optisch wie die unzweifelhaften *syn*-Verbindungen. Diese Verhältnisse sind in den Figuren 1 und 2 veranschaulicht. Man ersieht aus ihnen aber auch, daß das nach

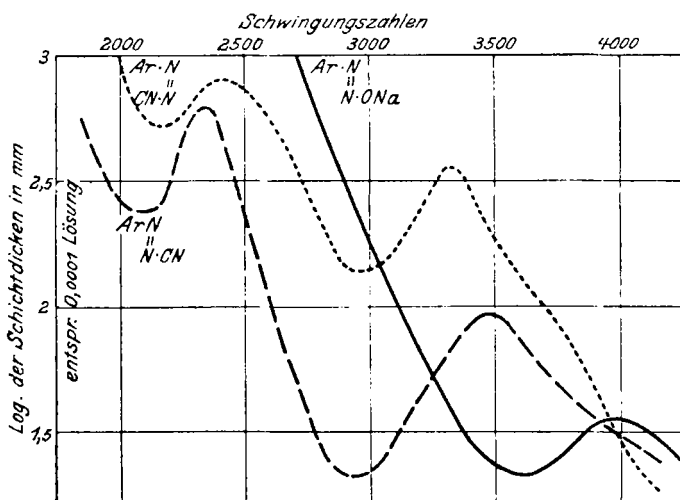


Fig. 1.

Cambi und Szegő für die Azostruktur angeblich entscheidende Ultraviolett-Band schon bei den *anti*-Verbindungen sehr variabel ist. So liegt das Maximum des Ultraviolett-Bandes beim Azobenzol bei etwa 3200, aber nach Fig. 1 beim *anti*-Diazotat erst bei etwa 3700 Schwingungszahlen. In diesem letzteren Gebiet liegen aber auch bereits die Absorptionskurven und insbesondere die Maxima der Bänder vieler einfacher Benzolderivate ohne Azogruppen, so z. B. des Dimethyl-anilins; denn dessen Maximum (s. Fig. 2) fällt sogar mit dem des *anti*-Diazotats in Fig. 1 fast zusammen. Dieses Ultraviolett-Band ist also gar nicht das der Azogruppe, sondern des mit den ungesättigten stickstoff-haltigen Gruppen  $N_2.N(CH_3)_2$ , bzw.  $N_2.ONa$  verbundenen Benzol-

restes<sup>4)</sup>. Und da die Absorptionskurve der *syn*-Diazotate noch höher liegt, als das der *anti*-Diazotate (s. Fig. 2) und ihr Azoband noch schwächer sein würde, wie sich aus dem Vergleich der isomeren Diazocyanide in Fig. 2

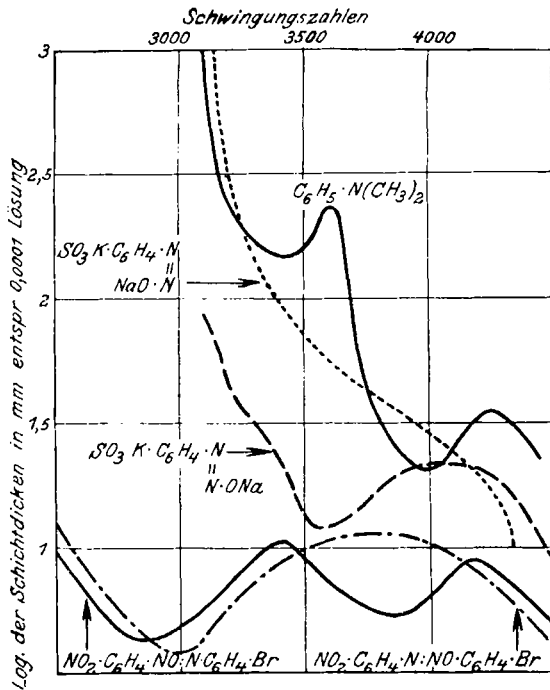


Fig. 2.

ergibt, so kann es deshalb nicht wahrgenommen werden, weil es von der stärkeren Absorption der Gruppe  $C_6H_5 \cdot N:$  überdeckt wird; eine Erscheinung, die bekanntlich für viele ähnliche Fälle nachgewiesen worden ist.

Durch die von Cambi und Szegö angeführten Kurven der einfachen *syn*- und *anti*-Diazotate  $C_6H_5 \cdot N_2OK$  und  $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2OK$  in stark alkalischen Lösungen wird dies nur bestätigt; denn das Band dieser *anti*-Salze ist eher noch etwas schwächer als das des *anti*-Salzes aus Diazo-sulfanilsäure; auch zeigt die Kurve dieser *syn*-Diazotate in demselben Spektralgebiet einen „Sprung“, der bekanntlich als Anzeichen eines „rudimentären“ Bandes zu deuten ist.

Die Behauptung von Cambi und Szegö „normale und Iso-Diazotate können unmöglich (!) Stereoisomere sein“, ist damit erledigt. Sie ist aber auch deshalb unzutreffend, weil unhaltbare Konsequenzen durch die Anwendung dieser „optischen Konstitutions-Bestimmung“ bei anderen Azoverbindungen entstehen, deren Spektren sich weit mehr von einander unterscheiden, als

<sup>4)</sup> Der Vorwurf von Cambi und Szegö, l. c. S. 2082, es sei „ganz unzulässig“, daß wir dieses Ultraviolett-Band allein der Azogruppe zugeschrieben hätten, beruht auf einem allerdings schwer begreiflichen Irrtum ihrerseits. Denn wir haben (l. c. S. 3020) nur darauf hingewiesen, daß durch dieses Band die optische Ähnlichkeit von Azobenzol,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ , mit Stilben,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ , angezeigt wird.

die der Diazotate. Um dies nur an einigen Stoffen zu erläutern, so könnte hiernach das Toluol-azo-dimethylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , kein Azokörper sein, weil ihm trotz seiner gelben Farbe das typische Absorptionsband der aliphatischen Azokörper  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{COOK} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{COOK}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHN}_2$ ,  $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{CN}_2$  u. a. vollkommen fehlt<sup>5)</sup>; und mit noch mehr Recht wäre nach diesen Autoren die chemisch sicher begründete Azoformel der Hyponitrite  $\text{KO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK}$  „unmöglich“, weil diese Salze überhaupt nicht mehr selektiv absorbieren. Bezüglich all' dieser Kurven sei auf die oben zitierte, mit J. Lifschitz ausgeführte Arbeit verwiesen.

Über die sehr große Veränderlichkeit des Spektrums der Azogruppe durch die mit ihr verbundenen Atome bzw. Atomgruppen läßt sich nur Folgendes in kurzer Zusammenfassung aussagen: Am wenigsten beeinflußt wird sie in der aliphatischen Reihe in Verbindung mit Kohlenstoff. Denn alle aliphatischen Verbindungen mit der Gruppe  $-\text{C}-\text{N}_2-\text{C}$  und mit der Gruppe  $>\text{CN}_2$  sind durch ein hochgelegenes Farbband charakterisiert, das allerdings auch von der Natur der Substituenten stark beeinflußt wird. In der aromatischen Reihe kommt außerdem noch ein tief liegendes Ultraviolett-Band hinzu, das jedenfalls durch den ungesättigten Benzolrest erzeugt wird. Durch Verbindung mit Sauerstoff und Stickstoff wird das „Azoband“ mehr oder minder stark geschwächt und sogar in den Hyponitriten vernichtet. Für das Ultraviolett-Band gilt dasselbe, aber in geringeren Grade.

Ähnliche optische Anomalien zeigt aber nach den Messungen von Cambi und Szegö auch die Azoxygruppe. Denn während fast alle Strukturisomeren Azoxybenzole sich optisch wenig unterscheiden, weist von den Isomeren  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} (: \text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$  und  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} (: \text{O}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$  das erstere nur ein einziges Band, das letztere aber zwei Bänder im Ultraviolett auf, wie auch Fig. 2 zeigt, auf der die Extinktions-Kurven Cambis durch Umrechnung als Schwingungs-Kurven dargestellt sind. Und da sich diese beiden Isomeren viel weniger unterscheiden, als *syn*- und *anti*-Diazotate, hätten diese Autoren selbst schließen müssen, daß bei sonstiger optischer Ähnlichkeit das Auftreten oder Verschwinden eines Bandes bei Azoverbindungen gar keine wesentliche, geschweige denn die fundamentale Bedeutung besitzt, die sie ihr bei den Diazotaten zulegen wollten.

Wie hiernach die aus optischen Versuchen abgeleitete Auffassung der normalen Alkali-Diazotate als Stickstoffsalze  $\text{Ar} \cdot \text{NO} : \text{NK}$  bzw.  $[\text{Ar} \cdot \text{NO} : \text{N}] \text{K}$  unhaltbar ist, so ist auch deren angebliche chemische Begründung hinfällig, daß auch von den Nitriten außer den Sauerstoffsalzen  $\text{ON} \cdot \text{O} \cdot \text{Me}$  oder  $[\text{NO}_2] \text{Me}$  auch Stickstoffsalze  $\text{Me} \cdot \text{NO}_2$  existieren. Denn solche Stickstoffsalze bilden nur gewisse Schwermetalle, vor allem das Quecksilber, niemals aber Alkalimetalle. Wie also die den Alkalinitriten isomeren Alkali-Stickstoffsalze  $\text{K} \cdot \text{NO}_2$  wegen der großen Affinität der Alkalimetalle zum Sauerstoff nicht bestehen, so können aus demselben Grunde auch nicht die Alkali-Diazotate  $\text{Ar} \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$  bestehen. Übrigens ist eine ganz ähnliche Formel bereits vor dem Nachweis der Stereoisomerie der Diazoverbindungen aufgestellt worden: Auch die „Iso-Diazotate“  $\text{Ar} \cdot \text{N}_2\text{OK}$  wurden zuerst als Stickstoffsalze vom Nitrosamin-Typus  $\text{Ar} \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$  angesehen, also ganz ähnlich formuliert, wie dies jetzt von Angeli und Cambi für die normalen Diazotate durch deren

<sup>5)</sup> B. 45, 3011ff. [1912].

ähnliche Formel  $\text{Ar.NK:NO}$  geschehen ist, während damals die Strukturformel der letzteren als Sauerstoffsalze  $\text{Ar.N:N.OK}$  als selbstverständlich angenommen worden war. Und wenn auch die Nitrosaminsalz-Formel der Iso-Diazotate von mir als unrichtig erwiesen wurde, so war doch deren Annahme wegen der einfachen Formulierung ihrer Alkylierung zu echten Nitrosaminen  $\text{Ar.N(CH}_3\text{).NO}$  (ohne Umlagerung) begreiflicher, als die jetzige Annahme, die Strukturformel von Stickstoffsalzen  $\text{Ar.NK:NO}$  den normalen Diazotaten zuzuerteilen. Denn nur deren Struktur-Formel als hydroxylhaltige Sauerstoffsalze  $\text{Ar.N:N.OK}$  stimmt überein: 1. mit ihrer Entstehung aus der Hydroxylverbindung Diazoniumhydrat  $\text{Ar.N}_2\text{OH}$ , 2. mit ihrer Synthese aus Hydroxylamin und Nitroso-benzol ( $\text{Ar.NO} + \text{H}_2\text{N.OH} \rightarrow \text{Ar.N:N.OH}$ ), 3. mit dem direkten spontanen Zerfall der *syn*-Diazohydrate in Stickstoff und Phenole, der von mir an der Diazo-sulfanilsäure nachgewiesen worden und dem Zerfall der *syn*-Diazocyanide in Stickstoff und Cyan-benzol ganz analog ist, und endlich auch mit der leichten und glatten Isomerisation der normalen Diazotate (bisweilen sogar im festen Zustande) bei gewöhnlicher Temperatur in die *anti*-Diazotate  $\text{Ar.N:N.OK}$ , ein Vorgang, der der Isomerisation der instabilen *syn*-Diazocyanide in die stabilen *anti*-Diazocyanide ganz analog ist. Alle diese Reaktionen wären mit der Formel der Stickstoffsalze  $\text{Ar.NK:NO}$  nur in komplizierter Weise durch strukturelle Umlagerung zu formulieren, und überhaupt nicht zu erklären.

Von der Behauptung von Cambi und Szegö, daß „keine andere Hypothese als die ihrige das Verhalten der normalen Diazotate besser erklären könnte“, ist also das Gegenteil richtig. So zeigen deren Arbeiten besonders deutlich, daß Konstitutions-Bestimmungen auf optischem Wege nur mit Vorsicht und Umsicht, sowie vor allem mit Rücksicht auf das chemische Verhalten der betr. Stoffe angestellt werden dürfen, ohnedem aber zu völlig unhaltbaren Schlüssen führen und höchstens zur Diskreditierung dieser Methode verleiten können. Ganz ähnlich hat sich auch v. Auwers schon vor 12 Jahren<sup>6)</sup> geäußert.

Mit obigen Darlegungen sind auch die neuerdings von A. Angeli<sup>7)</sup> zugunsten der von seinem Mitarbeiter Cambi erneut diskutierten Auffassung der normalen Diazotate als Salze vom Typus der Azoxyverbindungen nicht vereinbar. Deshalb brauchen nur noch die folgenden Punkte behandelt zu werden, die sich auf die Diazoäther und die normalen Diazohydrate beziehen.

Das Kupplungsvermögen kann zur Konfigurations-Bestimmung der Diazoäther deshalb nicht angewendet werden, weil diese Reaktion nur dann entscheidet, wenn zwei Isomere existieren, von denen das eine ausschließlich bzw. rascher als das andere Farbstoff bildet. Dies gilt aber für die nur in einer Form bekannten Diazoäther nicht.

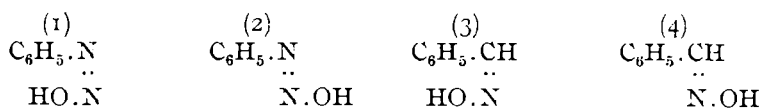
Doch stimmen auch die Kupplungs-Phänomene zu der Annahme, daß die normalen Hydrate  $\text{Ar.N}_2\text{OH}$  wirkliche Diazoverbindungen sind; denn da die *syn*-Diazocyanide rascher kuppeln, als die *anti*-Cyanide, wird auch das rasch kuppelnde normale Hydrat eine *syn*-Diazoverbindung sein, während eine Verbindung von der Formel  $\text{Ar.NO:NH}$ , die nicht einmal die Azogruppe enthält, langsamer kuppeln müßte, als das *anti*-Diazohydrat  $\text{Ar.N:N.OH}$ .

<sup>6)</sup> B. 50, 929 [1917].

<sup>7)</sup> Atti R. Accad. Lincei Rend. [6] 7, 699—705; C. 1928, II 1878.

Ist doch mit Hilfe der Azoxy-Formel auch der Kupplungs-Vorgang überhaupt nicht direkt formulierbar und verständlich.

Nicht zutreffend ist auch die Ansicht Angelis, daß das normale Diazohydrat deshalb nicht nach Formel I die stereoisomere *syn*-Form des *anti*-Diazohydrats (2) sein könne, weil ersteres eine schwächere Säure ist, als letzteres; es sollte nach seiner Auffassung deshalb stärker sauer sein, weil das dem *syn*-Hydrat (1) analoge Benzaldoxim (3) stärker sauer ist, als das dem *anti*-Diazohydrat (2) analoge Benzaldoxim (4):



Gegen diesen Vergleich ist Folgendes geltend zu machen: Die Diazohydrate, die sich formell von den Aldoximen durch Substitution von (CH)''' durch N''' ableiten, sind stärkere Säuren als die Benzaldoxime, weil der dreiwertige Stickstoff stärker acidifizierend wirkt, als die Gruppe (CH)'''; wie denn auch CNH stärker sauer ist als CH;CH, oder wie [CN]K ein viel stabileres Salz ist, als das durch Wasser total hydrolysierbare Salz CH;CK. Noch schwächer als (CH) ist aber der Benzolrest, denn CH;CK ist immerhin noch stabiler als C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>K. Auch in Verbindung mit Hydroxyl bleibt dieser Unterschied bestehen; denn C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.OH mit der Dissoziationskonstanten K = 1,3 × 10<sup>-10</sup> ist eine viel schwächere Säure, als HO.N:OH, deren Dissoziationskonstante etwa gleich der der Kohlensäure K = 3 × 10<sup>-7</sup> ist. Deshalb wird auch im *anti*-Diazohydrat (2) die Gruppe NOH durch den ihr benachbarten dreiwertigen Stickstoff stärker acidifiziert, als im *syn*-Diazohydrat durch die ihr benachbarte Gruppe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, wobei außerdem noch zu berücksichtigen ist, daß der Aciditätsgrad des normalen Diazohydrats bisher noch nicht bestimmt werden konnte.

Beachtenswerter scheint der gegen die übliche Stereoformel der normalen Diazohydrate erhobene Einwand Angelis zu sein, daß nach den thermischen Messungen von Swietoslawski<sup>8)</sup> die Isomerisation des normalen Diazohydrats zu dem Iso-Diazohydrat eine endotherme Reaktion sein soll. Denn da hiernach die normalen Hydrate im Gegensatz zu den normalen Diazocyaniden und Diazosulfonaten die stabileren Isomeren sein würden, soll dies nur durch Annahme der Formel Ar.NO:NK erklärt werden können.

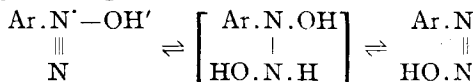
Dennoch kann diese Isomerisation in wäßriger Lösung endotherm sein, ohne mit den bisher angenommenen *syn*- und *anti*-Formeln im Widerspruch zu stehen. Denn die normalen Diazohydrate sind in wäßriger Lösung sicher stärker hydratisiert als die Iso-Diazohydrate, da alle normalen Diazoverbindungen leichter löslich sind als die Iso-Diazoverbindungen; wie denn auch die meisten normalen Diazotate im festen Zustand -- und deshalb wohl auch in Lösung -- im Unterschied zu den wasserfreien *anti*-Salzen Krystallwasser enthalten. So können die stärker hydratisierten *syn*-Diazoverbindungen bei ihrer Umwandlung in die *anti*-Formen in wäßriger Lösung infolge ihrer Dehydratation einen endothermen Effekt erzeugen.

Es ist aber vor allem von Swietoslawski nicht berücksichtigt worden, daß die *anti*-Diazohydrate Ar.N:N.OH in wäßriger Lösung mehr oder

<sup>8)</sup> Bull. int. Acad. pol., Math. Abt. 1924, 369; C. 1928, II 1878.

minder vollständig in primäre Nitrosamine übergehen<sup>10)</sup>, was A. Engler und ich<sup>9)</sup> nachgewiesen haben, so daß also die Wärme-Absorption auch durch diese Isomerisation hervorgerufen sein kann.

Außerdem können aber auch die Bestimmungen der Isomerisations-Wärme von Diazoniumbasen in normale Diazohydrate von Swietoslawski deshalb nicht richtig sein, weil beim Hinzufügen einer äquivalenten Menge Natronlauge zu einer Diazoniumsalz-Lösung nicht nur Diazoniumhydrat entsteht, sondern sich durch dessen partielle Isomerisation zu normalem Diazohydrat sofort folgendes Gleichgewicht einstellt, wie A. Engler und ich<sup>11)</sup> durch Leitfähigkeits-Messungen nachgewiesen haben:



So sind z. B. in den von Swietoslawski gemessenen Lösungen von  $\text{Br. C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{OH}$  nur ca. 15% Diazoniumbase, also ca. 85% als *syn*-Hydrat vorhanden. Und die für diese Isomerisationen gefundenen kleinen Werte von  $0.5 \pm 1$  Cal. liegen wohl innerhalb der Fehlergrenze, da verschiedene der von ihm nur für die *p*-Bromverbindung angegebenen Werte bis über 1 Cal. schwanken, wohl weil die Zersetzlichkeit der Verbindungen in den angewandten Konzentrationen schon erheblich ist.

Nach alledem führt der rein formale Vergleich der sehr stabilen und chemisch unveränderlichen Azoxyverbindungen mit den sehr instabilen und höchst veränderlichen Diazoverbindungen zu unhaltbaren Konsequenzen. Dies mußte trotz Anerkennung der ausgezeichneten Untersuchungen von A. Angeli doch nachgewiesen werden.

Nur ein hierfür unwesentlicher Widerspruch, auf den A. Angeli aufmerksam gemacht hat, sei zum Schluß berichtet. Während in meiner Stereochemie der Diazoverbindungen<sup>12)</sup> auf S. 59 richtig angegeben ist, daß bei der vorsichtigen Reduktion sowohl von Phenyl-nitroso-hydroxylamin als auch von der isomeren Diazobenzolsäure *anti*-Diazotate entstehen, ist auf S. 43 versehentlich angeführt, daß aus Diazobenzolsäuren Salzen *syn*-Diazotate hervorgehen. Daß dem nicht so ist, hat Hr. Fritz Bachmann durch mehrfach abgeänderte Versuche bestätigt. Aus Diazobenzolsäurem Ammonium wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid oder mit Aluminium-amalgam selbst unter 0° bei Anwesenheit von  $\beta$ -Naphthol niemals der Azofarbstoff direkt, sondern erst nach dem Ansäuern erhalten — ein Zeichen der Abwesenheit von Normal-Diazotaten. Stets entstand aber viel Phenyl-hydrazin, so daß wahrscheinlich das aus Diazobenzolsäure primär zu erwartende normale Diazotat sehr rasch weiter reduziert wird, da normale Diazotate rascher reagieren als ihre Isomeren. Übrigens könnte auch daraus, daß sich die Diazobenzolsäure nicht zu Normal-Diazotat reduziert, kein Beweis gegen die Stereoisomerie der beiden Isomeren abgeleitet werden.

<sup>9)</sup> B. **32**, 1703 [1899], **33**, 2188 [1900], **35**, 2964 [1902].

<sup>10)</sup> Wie leicht sich wäßrige Diazolösungen verändern können, geht auch aus folgendem Versuche hervor: Beim Versetzen einer wäßrigen *anti*-Diazotat-Lösung mit unterschüssiger Salzsäure wird ein Teil in *syn*-Diazohydrat verwandelt; denn eine solche Lösung gab nach dem Zusatz von viel Natronlauge, worin *anti*-Diazotate nicht kuppeln, mit  $\beta$ -Naphthol-natrium sofort den Azofarbstoff und zwar in einer Ausbeute von etwa 10%.

<sup>11)</sup> B. **33**, 2147 [1900].

<sup>12)</sup> Berlin, Verlag J. Springer (1921).