

Rohprodukt im Soxhlet-Apparat damit behandelt, bis alles aus der Extraktionshülse herausgelöst ist. Schon während der Extraktion beginnt sich im Extraktionskolben das „Dihydro-*p*-oxybenzyl-fluoren“ in zu Büscheln vereinigten, weißen Nadeln auszuscheiden, während etwa vorhandenes unverändertes Ausgangsmaterial in der Mutterlauge verbleibt. „Dihydro-*p*-oxybenzyl-fluoren“ schmilzt bei 101.5–102° und hat den Charakter eines Phenols; es löst sich in heißer verd. Natronlauge klar auf.

0.1425 g Sbst.: 0.4584 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O. — 0.1400 g Sbst.: 0.4490 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.55, H 6.62. Gef. C 87.73, 87.47, H 6.70, 6.66.

### 191. A. Hantzsch: Über die Konstitution und die Reaktionen der isomeren Diazohydrate.

(Eingegangen am 28. März 1930.)

In einer Reihe gleichzeitig erschienener Veröffentlichungen wollen die Hrn. Angeli, Zvi Jolles und Bigiavi<sup>1)</sup> die von ersterem schon früher für die normalen Diazohydrate vorgeschlagene Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NO:NH trotz meiner inzwischen erhobenen Einwände<sup>2)</sup> aufrecht erhalten und durch die gleichzeitig publizierten thermischen Untersuchungen von W. Swietoslowski<sup>3)</sup> gestützt finden. Letzterer behauptet sogar in dieser seiner „Aufklärung der Stereochemie der Diazoverbindungen“, daß diese Isomerie überhaupt nicht als eine auf das asymmetrische Stickstoffatom begründete Stereoisomerie, sondern durch die Anwendung der Deformations-Theorie auf das Stickstoffatom zu erklären sei. Zu welchen widerspruchsvollen Konsequenzen diese Auffassungen führen, sei zunächst nur an zwei Beispielen dargetan.

Die normalen Diazohydrate würden, obgleich sie noch leichter als die im festen Zustande isolierbaren normalen Diazosulfonate und Diazocyanide spontan unter Abspaltung des Diazostickstoffs zerfallen, dennoch nach Angelis Formel Ar.NO:NH gar keine Diazoverbindungen, sondern Imino-nitroverbindungen sein; und andererseits sollen sie nach Swietoslowski sogar stabiler sein, als die Isohydrate, obgleich sie in wäßrigen Lösungen unter denselben Bedingungen spontan in Stickstoff und Phenole zerfallen, unter denen die Isohydrate vollständig intakt bleiben.

Da die genannten Autoren meine bisherigen kurzen Erwiderungen teils nicht genügend beachtet, teils mißverstanden haben, muß ich in folgendem ausführlicher nachweisen, daß meine Theorie der Diazoverbindungen durch die Versuche und die Schlußfolgerungen der oben genannten Autoren in keinem Punkte erschüttert wird.

Vor allem ist eine inkonsequente und irreführende Auffassung und Formulierung Angelis zu berichtigen, auf Grund deren er seine neue Formel aufgestellt hat. Das von ihm durch Oxydation des Azobenzol-carbonsäureamids, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N.CO.NH<sub>2</sub>, erhaltene Azoxy-amid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NO:N.CO.NH<sub>2</sub> liefert bei der Verseifung über die spontan zerfallende Säure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NO:N.COOH „eine Flüssigkeit, die die Reaktion des normalen Diazotats

<sup>1)</sup> B. 62, 1924—1928; 2099—2100; 2101—2102 [1929].    <sup>2)</sup> B. 62, 1235 [1929].

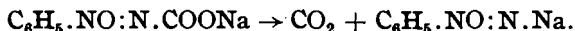
<sup>3)</sup> Bull. Acad. Polon. Sciences 1924, 359; B. 62, 2034—2040 [1929].

gibt“; er formuliert aber die Gleichung, ohne Rücksicht auf das für Verseifung notwendige Alkali, mit den freien Wasserstoffverbindungen, also nur mit Bezug auf das Diazohydrat:



Und trotz dieses offenbaren Widerspruchs zwischen seinen Worten und seinen Formeln weist er „ausdrücklich darauf hin, daß er sich immer auf die Diazohydrate und nicht etwa auf ihre Salze beziehe, was Hantzsch oft verwechselt“ (l. c., S. 1924); und obgleich er selbst früher die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{OMe}$  für die normalen Diazotate ausdrücklich anerkannt hat (l. c., S. 1924), erklärt er unmittelbar darauf (S. 1925), daß für diese Salze auch noch eine andere als die von Hantzsch verteidigte (!) Formel möglich ist“. Dies soll Cambi<sup>31)</sup> durch die (mir übrigens nicht recht verständliche) Ansicht „bewiesen“ haben, daß „bei den normalen Diazohydraten das mittelständige Stickstoffatom analog dem der Nitroverbindungen fungiert und das endständige wie Ammoniak-Stickstoff“, was für das Hydrat durch die Formel Angelis  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}:\text{NH}$  und für die Salze durch die auch von Angeli verworfene Formel Cambis  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}:\text{NH}$  ausgedrückt wird. Nur wegen dieser hierdurch hervorgerufenen Verwirrung mußte ich mich bei der Diskussion über diese wichtige Frage sowohl auf die Hydrate, als auch auf die Salze beziehen, ohne jedoch, wie es Angeli getan und mir vorgehalten hat, diese Begriffe bei der Formulierung zu verwechseln.

Daß bei dem Zerfall des Salzes der Azoxy-carbonsäure eine Lösung entsteht, die die Reaktionen des normalen Diazotats zeigt, beweist nicht das geringste für dessen Formulierung als Stickstoffsalz:



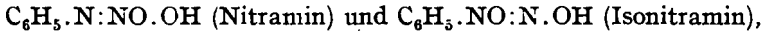
Denn Cambi hat die bekannte wichtige Tatsache nicht berücksichtigt, daß nach meinen zahlreichen Arbeiten in allen Alkalisalzen aller Sauerstoffsäuren das Metall stets an Sauerstoff gebunden ist, daß also aus Verbindungen mit der Gruppe  $\text{CO}\cdot\text{NH}$  oder  $\text{CH}\cdot\text{NO}_2$  als Pseudosäuren stets Salze der echten Säuren mit der Gruppe  $-\text{C}(\text{ONa}):\text{N}-$  oder  $\text{C}:\text{NO}_2\text{Na}$  entstehen. So müßte, selbst wenn die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}:\text{NH}$  und primär das obige Stickstoffsalz entstehen würde, letzteres spontan in das Sauerstoffsalz  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{ONa}):\text{N}$  übergehen, d. i. in ein Alkalisalz des Diazoniums, das aber wegen der stark positiven Natur des Diazoniums sofort in wäßriger Lösung zu Diazoniumhydrat und Natron hydrolysiert werden muß. Hierdurch entsteht also dieselbe normale Diazotat-Lösung ( $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH} + \text{NaOH}$ ), wie aus Diazoniumchlorid durch 2 Mol. Natron ohne eine anomale direkte Wanderung des Sauerstoffs.

• Daß die Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{OH}):\text{N}$  (Diazoniumhydrat),  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(:\text{O})\text{H}_2$  (nach Angeli = Phenyl-hydroxylamin) zu normalen Diazoderivaten führen, sei noch „ein weiterer Grund für die Annahme, daß auch in den normalen Diazohydraten, die sich bei der Reaktion gebildet haben, das Sauerstoffatom an das dem Ring benachbarte Stickstoffatom (gemäß der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}:\text{NH}$ ) gebunden ist.“ (l. c., S. 1927). Aber auch alle diese Reaktionen vollziehen sich nur in alkalischen Lösungen, bzw. durch Natrium-amid, führen also primär zum normalen Diazotat  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{ONa}$ , beweisen also ebenso wenig wie die vorher behandelte

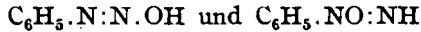
<sup>31)</sup> Atti. R. Accad. Lincei-[6] 5, I 837 [1927].

Reaktion die Formel  $C_6H_5.NO.NH$ , sondern sprechen vielmehr für die den Salzen analoge Formel  $C_6H_5.N:N.CH$ .

Angeli will seine Formel der normalen Diazohydrate  $C_6H_5.NO:NH$  auch dadurch stützen, daß die Isomerie zwischen den beiden Verbindungen von der empirischen Formel  $C_6H_5.N_2O_2H$ : Phenyl-nitramin oder Diazobenzolsäure und Phenyl-isonitramin oder Nitroso-phenyl-hydroxylamin<sup>4)</sup> von den Strukturformeln:



nur durch die verschiedene Bindung eines Sauerstoffatoms bedingt ist, und daß danach „logischerweise auch die beiden isomeren Diazohydrate (gemäß seinen Formeln) von der Struktur:



eine solche aufweisen könnten.“ Allein ein solcher Übergang zwischen Nitraminen und Isonitraminen, d. i. die Wanderung eines Sauerstoffatoms, findet gerade nach meinen zahlreichen Untersuchungen niemals statt, sondern nur bei den isomeren Nitro-azoxybenzolen, aber auch nur sehr schwierig. Gerade die Isomeren von der Formel  $C_6H_5.N_2O_2H$  sollten sich aber, da sie durch den anorganischen Komplex  $N_2O_2H$  den isomeren Diazohydraten mit dem Komplex  $N_2OH$  viel näher verwandt sind als den rein organischen Azoxybenzolen, analog wie die normalen Diazohydrate spontan isomerisieren. Ebenso sind bekanntlich die beiden einfachsten, rein anorganischen Isomeren von der Formel  $N_2O_2H_2$ , die untersalpetrige Säure  $HO.N:N.OH$  und das sogen. Nitramid von der Formel  $H_2N.NO_2$  oder  $HN:NO.OH$  scharf gesonderte Isomere, weil kein Sauerstoffatom des Nitramids an sein sauerstofffreies Stickstoffatom zu wandern vermag<sup>5)</sup>. Daraus folgt also logischerweise gerade umgekehrt, daß die Formel  $C_6H_5.NO:NH$  für das normale Diazohydrat dadurch, weil es sich spontan isomerisiert, nicht gestützt wird.

Die mir bekannte Umlagerung des einen Nitro-azoxybenzols in sein Isomeres (an die ich von Angeli nicht erinnert zu werden brauchte) vollzieht sich aber auch unter ganz anderen Bedingungen, nämlich durch Halogene, Halogenwasserstoffe oder in einer Lösung von Chromtrioxyd<sup>6)</sup>, und auch dann selbst beim Kochen nur langsam, also keineswegs nach Angeli (l. c., S. 1925) „leicht“. Auch deutet der Farbumschlag der roten Lösung

<sup>4)</sup> Daß nicht nur das Isonitramin, sondern auch das Nitramin zu Isodiazotat reduziert wird, habe ich nicht, wie Angeli (l. c., S. 1924, Anm.) sagt, durch Wiederholung seiner Versuche im Gegensatz zu meiner früheren Behauptung bestätigt; vielmehr habe ich durch meine mit Hrn. F. Bachmann ausgeführten Versuche einen in der Broschüre „Diazoverbindungen“, 1. Auflage 1902, vorhandenen Widerspruch beseitigt, woselbst Phenyl-nitramin nach S. 40 zu Syndiazotat, aber nach S. 41 zu Antidiazotat reduziert werden soll. Dieser mir allerdings erst jetzt aufgefallene Widerspruch ist also dahin erledigt worden, daß sowohl die ursprünglichen Versuche von E. Bamberger, als auch die späteren von Angeli bestätigt worden sind.

<sup>5)</sup> Diese Tatsache veranlaßt mich auch, meine Ansicht hiermit aufzugeben, A. 292, 341, daß das Nitramid, das wegen seiner Bildung aus einer unzweifelhaften Nitroverbindung beide Sauerstoffatome an einem Stickstoffatom trägt, derselben Strukturformel wie die untersalpetrige Säure entsprechen könnte, daß also die beiden Verbindungen stereoisomere Syn- und Anti-Diazohydrate  $HO.N$  und  $HO.N$  sein könnten. Auf die



Deutung dieser Isomerie durch Cambi (Gazz. chim. Ital. 59, 770 [1929]) werde ich erst später eingehen.

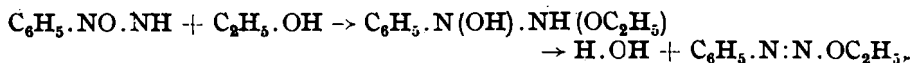
<sup>6)</sup> Atti R. Accad. Lincei [6] 5, I 819 [1927].

in grün sogar auf eine aktive Beteiligung des Chromtrioxyds an der Reaktion hin. Danach kann diese Reaktion gar nicht mit der nach Angeli glatt und spontan bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Umlagerung beim Übergang des Diazohydrats nach Angelis Formel  $C_6H_5.N(:O):NH$  in das normale Diazotat  $C_6H_5.N:N.ONa$  verglichen, also auch nicht als Stütze seiner Formel angeführt werden. Auch müßten bei deren Annahme alle typischen Reaktionen der normalen Diazohydrate viel komplizierter verlaufen und formuliert werden, als mit der Hydrat-Formel  $C_6H_5.N:N.OH$ .

Ebenso müßte bei der Bildung des normalen Diazohydrats aus dem normalen Diazotat nach Angeli:  $C_6H_5.N:N.ONa \rightarrow C_6H_5.N(:O):NH$  der dreiwertige Stickstoff in den fünfwertigen übergehen; was damit unvereinbar ist, daß dies niemals, sondern gerade das Umgekehrte stattfindet. So isomerisieren sich z. B. nach Meisenheimer<sup>7)</sup> Trialkylamin-oxyde  $(R)(R')(CH_3)_2N:O$  zu Dialkyl-methoxylaminen  $(R)(R')N.OCH_3$ .

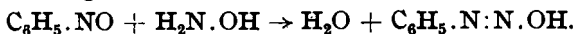
Die Kuppelungsreaktion der normalen Diazohydrate, die entsprechend ihrer üblichen Formel  $C_6H_5.N:N.OH$  ganz analog der der normalen Diazocyanide viel leichter als die der Isodiazohydrate und Isodiazocyanide verläuft, soll zwar nach Angeli mit der Formel  $C_6H_5.NO:NH$  „in voller Übereinstimmung stehen“. Dennoch wird der Verlauf dieser Reaktion, der hiernach ein ganz anderer als der normalen Diazocyanide sein mußte, von Angeli nicht formuliert, und kann auch mit seiner obigen Formel gar nicht einfach formuliert werden.

Und wenn nach Angeli die Diazo-äther nach seiner Formel folgendermaßen entstehen sollen:



so ist diese Formulierung wohl mit mehr Recht als gekünstelt zu bezeichnen, als es nach Angeli meine Erklärung der Bildung und des Kuppelungsvermögens der Diazo-äther sein soll. Daß nach ihm auch zwischen der Konstitution der Diazo-äther als Antiverbindungen und ihrem Kuppelungsvermögen ein „direkter Widerspruch“ bestehen soll, beruht auf einem Mißverständnis, auf dessen Aufklärung ich aber wohl deshalb verzichten kann, weil dies für die vorliegenden Fragen unwesentlich ist.

Aber auch Phenyl-hydroxylamin und Hydroxylamin sollen den Formeln  $C_6H_5.H_2N:O$  und  $H_3N:O$  entsprechen. Allein mit diesen sind die meisten typischen Reaktionen schon deshalb unvereinbar, weil sie auch mit Methoxylamin  $H_2N.OCH_3$  ebenso verlaufen und in fast allen Fällen unter Umlagerung verlaufen müßten. So müßte die Bildung von normalem Diazohydrat aus Nitroso-benzol und Hydroxylamin, die nach der bisher allgemein anerkannten Gleichung:

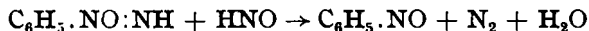


zu dessen Hydroxylformel führt, nach Angeli eine sehr komplizierte Umlagerungs-Reaktion sein. Und obgleich er dieselbe, mit seiner Formel  $H_3N:O$  nicht einmal formuliert, soll doch durch diesen der Bildung von Oximen ganz analogen Prozeß seine Formel  $C_6H_5.NO:NH$  gestützt werden — was wohl nicht nur mir unverständlich ist. Übrigens ist hierzu sachlich zu berichtigen, daß nicht nach Angeli nur 50% normales Diazohydrat, sondern

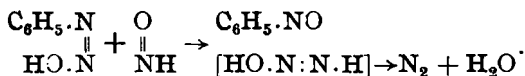
<sup>7)</sup> B. 52, 1667 [1919], 55, 513 [1922].

nach E. Bamberger rund 70% gebildet werden, was von mir erwartungsgemäß bestätigt wurde.

Ebenso soll die Sonderreaktion des normalen Diazohydrats, das nach Angeli durch Nitroxyl in Nitroso-benzol verwandelt wird, nach der von ihm folgendermaßen formulierten Gleichung:



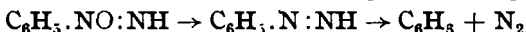
eine neue Stütze seiner Formel sein, „weil es fast unmöglich ist, sie mittels der von anderen Autoren vorgeschlagenen Schemata zu verstehen“<sup>8)</sup>. Abgesehen davon, daß Nitroxyl auch hier in einer alkalischen Lösung erzeugt wird, also das Diazotat entsteht, ist der Prozeß sehr einfach mit Hilfe der wirklichen Diazohydrat-Formel zu formulieren:



Diese Formulierung hat sogar den Vorzug vor der Angelis, daß sie eine einfache Beziehung zwischen normalem Diazohydrat und Nitroso-benzol zum Ausdruck bringt: Wie aus Nitroso-benzol durch Hydroxylamin normales Diazohydrat entsteht, so wird aus letzterem durch Oxydation wieder Nitroso-benzol zurückgebildet.

Wenn aber Angeli sogar die Strukturformel der unterchlorigen Säure Cl.O.H durch die seiner Normal-Diazohydrat-Formel Ar.NO:NH ähnliche Formel (Cl.H)O ersetzen will, so muß daran erinnert werden, daß sie schon nach der von K. Schäfer und Niggemann<sup>9)</sup> erwiesenen optischen Identität der Säure mit ihren Estern Cl.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> unrichtig ist. Dasselbe gilt auch für die von Angeli für das Wasserstoffperoxyd vorgeschlagene analoge Formel (H<sub>2</sub>O)O, was aber hier nicht weiter ausgeführt werden soll.

Zu berichtigen ist auch Angelis Ansicht, daß normale und Isodiazohydrate sich bei der Reduktion „durchaus verschieden verhalten“, und daß dies mit seiner Formel gut übereinstimme. Völlig verschieden verhalten sich erstere bekanntlich nur gegen alkalische Stannolösungen. Da aber in ihnen Diazotate vorhanden sind, deren Strukturformel Ar.N:N.OMe auch Angeli anerkennt, kann hieraus keine Stütze für seine Formel Ar.NO:NH abgeleitet werden. Aber auch die Formulierung ihres Überganges in Benzol:



kann logisch durch Annahme einer aktiven Beteiligung der Zinnverbindung erklärt werden, weil die Reduktion eben nur durch diese erfolgt: Wie die Diazohaloide mit den Haloiden des ungesättigten Kupfers als Synverbindungen spontan zerfallende komplexe Salze bilden, so wird auch nur das normale Diazohydrat als Synverbindung mit der ungesättigten Stannoverbindung primär eine instabile komplexe Verbindung erzeugen, in der einerseits das Stannosalz zu Stannisalz oxydiert und andererseits der Benzolrest zu Benzol reduziert wird. Ebenso wenig kann durch Angelis Vergleich der Reduktion der normalen Diazohydrate zu Benzol und der gleichfalls zu Benzol führenden Zersetzung des Benzolazo-carbonsäure-amids, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NO:N.CO.NH<sub>2</sub>, „sogar bewiesen werden, daß, im Unterschied zu den Isodiazohydraten, bei den normalen Diazohydraten das Sauerstoffatom ähnlich

<sup>8)</sup> B. 62, 2100 [1929].

<sup>9)</sup> Ztschr. Elektrochem. 21, 181 [1915]; Ztschr. physikal. Chem. 93, 312 [1919].

dem einer Nitrogruppe an ein fünfwertiges Stickstoffatom gebunden ist<sup>10)</sup>. Denn gegenüber dieser unbewiesenen Behauptung ist zu betonen: durch die Formel  $C_6H_5.NO:NH$  können gerade die typischsten und wichtigsten Reaktionen, durch welche sich alle übrigen normalen Diazoverbindungen mit der Gruppe  $-N=N-$  von den Isodiazoverbindungen unterscheiden, nicht einfach erklärt und formuliert werden; nämlich diejenigen Reaktionen, die allgemein als beweiskräftig für die Bestimmung der Konfiguration aller Stereoisomeren angesehen werden: daß sie als *cis*- oder *syn*-Verbindungen leichter als die *trans*- oder *anti*-Isomeren bzw. sogar ausschließlich in zwei kleinere Moleküle zerfallen. Dies gilt erstens für die spontane Anhydrierung der *o*-Thio-diazophenol-Hydrate in die ringförmigen Diazosulfide<sup>11)</sup> und der *o*-Methyl-diazohydrate in Indazole<sup>12)</sup> — die sämtlich nur aus den echten Hydraten durch Anhydrierung entstehen können.

Vor allem aber gilt dies für die typischste Diazoreaktion, den intramolekularen Zerfall unter Abspaltung des Diazostickstoffs  $Ar.N_2.X \rightarrow Ar.X + N_2$  und  $Ar.N_2.OH \rightarrow Ar.OH + N_2$ , der nach dem von mir gelieferten Nachweis<sup>13)</sup> nur den *Syn*-Diazoverbindungen und speziell den normalen Hydraten zukommt, die danach also *Syn*-Hydrate  $Ar.N$  sein müssen.



Angeli hat, wie bereits oben erwähnt, diese einfachsten und wichtigsten Vorgänge mit Hilfe seiner Formel überhaupt nicht formuliert, sondern hierzu nur geäußert<sup>14)</sup> „nach Hantzsch würden die Verbindungen dieser Formel ( $C_6H_5.NO:NH$ ) keine Diazohydrate mehr sein; aber der Unterschied liegt in diesem Falle nur im Namen“. Allein der Unterschied liegt sowohl im Namen (wie denn diese Stoffe auch von Bigiavi [l. c., S. 2101] als Imino-nitro-benzole bezeichnet werden), als auch in ihrem Verhalten, da sie chemisch als Nitro-benzol-Derivate reagieren. Damit kommen wir zum Kernpunkt der strittigen Frage, d. i. zur richtigen Deutung der Reaktionen, die nach Angeli für seine Formel beweiskräftig sein sollen. Zuzufolge der wichtigen Beobachtung von Pieroni und Giannini<sup>15)</sup>, die von Dr. E. Strasser wegen ihrer großen Bedeutung nachgeprüft und erwartungsgemäß bestätigt worden ist, zersetzen sich Azoxycarbonsäure-ester und sein *p*-Chlor- und Brom-Derivat bei der Verseifung unter Abspaltung von Carbonat und Alkohol glatt in Nitro-benzol bzw. Chlor- oder Brom-nitro-benzol und Ammoniak. Die aus der Azoxysäure  $C_6H_5.NO:N.COOH$  nach Abspaltung von Kohlendioxyd entstehende Verbindung reagiert also als Imino-nitro-benzol:  $C_6H_5.NO:NH + H_2O \rightarrow NH_3 + C_6H_5.NO_2$  und nicht wie ein Diazohydrat. Und da kein normales Diazohydrat bzw. Diazotat in Nitro-benzol übergeht, vielmehr alle diese Lösungen in Stickstoff und Phenole zerfallen, so ist der in dieser Lösung vorhandene Stoff von der Formel  $C_6H_5.NO:NH$  kein normales Diazohydrat und überhaupt keine Diazoverbindung und damit diese Ansicht Angelis auch hiernach unhaltbar. Denn daß aus ihm bei Anwesenheit von  $\beta$ -Naphthol der Azofarbstoff entsteht, beweist ebensowenig, daß er eine normale Diazoverbindung ist, da danach auch Anti-diazoäther oder Nitrophenyl-nitrosamin, weil sie leicht kuppeln, normale Diazoverbindungen sein müßten. Ob diese Reaktionen unter intermediärer

<sup>10)</sup> B. 62, 1925 [1929].

<sup>11)</sup> P. Jacobson, A. 277, 209 [1893].

<sup>12)</sup> E. Bamberger, A. 305, 289 [1899].

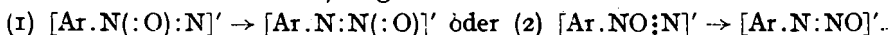
<sup>13)</sup> B. 27, 1702 [1894].

<sup>14)</sup> B. 62, 1925 [1929].

<sup>15)</sup> Gazz. chim. Ital. 54, 162 [1924].

Bildung von Diazoniumhydrat bzw. normalem Diazotat oder von anderen Zwischenprodukten verlaufen, ist nicht zu entscheiden, aber auch für die vorliegende Frage ohne Bedeutung.

Die Isomerisation der normalen Diazohydrate zu Isodiazohydraten, die ganz analog der der Diazocyanide und Diazosulfonate verläuft, aber nach Angeli ganz anders verlaufen müßte, wird von seinem Mitarbeiter Cambi<sup>16)</sup> folgendermaßen formuliert:



Diese beiden Formulierungen sind schon deshalb ausgeschlossen, weil sie, abgesehen von der ganz unwahrscheinlichen Wanderung des Sauerstoffs, in Ionen ausgedrückt sind, sich also in erster Linie auf die Diazotate beziehen; vor allem aber deshalb, weil nach der Formulierung (1) in den Alkalisalzen  $[\text{Ar.NO:N}]'\text{Me}$  das Metall an Stickstoff gebunden wäre, was Angeli selbst für unrichtig hält, und weil nach der Formulierung (2) das stark positive Diazoniumhydrat als Säure fungieren und Alkalisalze von der Formel  $\text{Ar.N}(\text{:N}).\text{OMe}$  bilden müßte, was ich als nicht möglich erwiesen habe<sup>17)</sup>.

Die von Cambi für die normalen Diazotate vorgeschlagene Formel  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NK:NO}$  ist übrigens der bei Entdeckung der Isodiazotate vorgeschlagenen Formel  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NK.NO}$  für die Isodiazotate überaus ähnlich, weil hiernach beide Stickstoffsalze wären. Allein, daß letztere Formel damals verteidigt wurde, war begreiflich; nicht aber, daß eine ähnliche Formel nach Aufklärung der Diazo-Isomeren für möglich gehalten wird. Dasselbe gilt dafür, daß Bigiavi und Cambi<sup>18)</sup> sogar die von allen Seiten anerkannte Hydroxylformel des Isodiazohydrats  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.OH}$  anzweifeln, weil aus untergeordneten chemischen Reaktionen folgern sollte, daß „die Isodiazohydrat-Formel  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N}(\text{:O}).\text{H}$  die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung rechtfertigt“, die aber als die Formel einer Pseudosäure schon dadurch widerlegt ist, daß nach meinen Arbeiten die Isodiazohydrate echte Säuren sind. Die obige Formel soll auch durch die allbekannte und selbstverständliche, aber als Beweismaterial völlig unverständliche Tatsache gestützt werden, daß nur freie salpetrige Säure reagiert, nicht aber deren Salze. Derartige Behauptungen bestätigen natürlich nur besonders deutlich, daß aus rein chemischen Reaktionen tautomerer Verbindungen die unhaltbarsten Schlüsse gezogen werden können.

Endlich beruft sich Angeli auch auf die thermischen Untersuchungen von W. Swietoslawski<sup>19)</sup>, indem er sagt, ich solle „behauptet haben“ (was ich aber niemals getan habe), daß „die Isomerisation des Diazoniums (?) zu Isohydrat eine exotherme Reaktion“ sei; auch solle „die Isomerisation des normalen Diazohydrats zu Isodiazohydrat von einer Wärmebindung begleitet sein“. Auch dies wird in folgendem als unrichtig erwiesen werden.

W. Swietoslawski's „Aufklärung der Stereochemie der Diazoverbindungen“ muß jetzt ausführlicher als in meinen letzten kurzen Bemerkungen<sup>20)</sup> behandelt werden, weil ihr Autor dieselben zum Teil mißverstanden hat, vor allem aber die wesentlichsten Ergebnisse meiner früheren Arbeiten, die mit seinen Schlußfolgerungen unvereinbar sind, übersehen

<sup>16)</sup> B. 61, 2081 [1928].

<sup>17)</sup> B. 37, 1084 [1904].

<sup>18)</sup> B. 62, 2102 [1929]; Rend. Accad. Lincei [6] 5, I, 837 [1923].

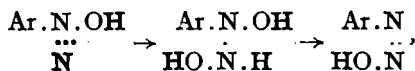
<sup>19)</sup> Bull. Acad. Polon. Sciences 1924, 369; B. 62, 1034 [1929].

<sup>20)</sup> B. 62, 1240—1241 [1929].

oder nicht beachtet, dennoch aber sogar die ganze Stereochemie des Stickstoffs abgelehnt hat.

Nach seinen 640 genauen calorimetrischen Messungen, deren Resultate meist aus einer ganzen Reihe thermischer Gleichungen abgeleitet werden, soll „der Stereoisomerisationsprozeß des normalen (syn-)Hydrats in die entsprechende Iso(anti-)Verbindung unter Wärmeaufnahme vor sich gehen“ und von den beiden Diazohydraten „die Isoverbindung die weniger stabile sein“ (l. c., S. 2036). Diese Behauptungen sind unvereinbar mit der von mir vor 32 Jahren nachgewiesenen Tatsache<sup>21)</sup>, daß von den zwei Diazohydraten aus Sulfanilsäure umgekehrt das normale Hydrat weniger stabil ist, da es schon bei 0° spontan rasch in Stickstoff und phenol-sulfonsaures Salz zerfällt, das Isohydrat dagegen völlig unverändert bleibt. Ebenso sind verschiedene Isohydrate aus den Isodiazotaten im festen Zustande isoliert worden, was Swietoslawski selbst bestätigt (l. c. S. 2037), freie normale Diazohydrate aber wegen ihrer Instabilität überhaupt nicht isolierbar. Aus obigen Behauptungen Swietoslawskis ist also nur umgekehrt zu folgern, daß die Schlußfolgerungen aus seinen thermischen Messungen trotz deren Genauigkeit nicht richtig sind, und zwar deshalb, weil hierbei gewisse chemische Reaktionen und deren Wärmeeffekte von ihm nicht berücksichtigt worden sind. Dies wird in folgendem nachgewiesen werden.

Die aus Diazoniumsalzen und Natron oder Baryt nach dem Schema (Ar.N<sub>2</sub>.Cl + NaOH) oder (Ar.N<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>H + Ba(OH)<sub>2</sub>) hergestellten wäßrigen, sog. normalen Diazolösungen Ar.N<sub>2</sub>.OH sind Systeme von komplizierter Zusammensetzung. Sie enthalten als scharf definierte Hauptkomponenten dissoziierte Diazoniumhydrate [Ar.N(:N)]' + OH', deren Konzentrationen von mir am genauesten durch Leitfähigkeits-Bestimmungen ermittelt worden sind, und vielleicht noch in sehr geringer Konzentration undissoziierte Diazoniumhydrate. Die restierenden Anteile sind von mir deshalb als normale Diazohydrate Ar.N:N.OH bezeichnet worden, weil sie die typische Diazospaltung Ar.N<sub>2</sub>.OH → Ar.OH + N<sub>2</sub> zeigen; sie könnten aber untergeordnet noch Diazonium-Diazotate [Ar.N<sub>2</sub>.O]' [N<sub>2</sub>.Ar]', entsprechend den Messungen Swietoslawskis enthalten. Aber jedenfalls werden die Hauptkomponenten hydratisiert sein, und zwar die normalen Diazohydrate deshalb stärker als die Isohydrate, weil die normalen Diazotate im festen Zustande mehr Krystallwasser binden als die Isodiazotate, was Swietoslawski auch anerkannt hat (l. c., S. 2035), nachdem ich ihn darauf aufmerksam gemacht hatte<sup>22)</sup>. Vor allem aber ist von ihm bei diesen thermischen Berechnungen das beim Übergang der Diazoniumhydrate in normale Diazohydrate notwendig anzunehmende Zwischenglied übersehen worden, das selbst ein hydratisches Anlagerungsprodukt ist:



dessen Existenz in der Reihe der Thio-diazoverbindungen durch die Isolierung von Additionsprodukten von Schwefelwasserstoff an gewisse Hydrosulfide

Ar.N:N.SH von der Formel  $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \text{HS} \end{array} \text{N} - \text{N} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \text{H} \end{array}$  erwiesen worden ist<sup>23)</sup>

<sup>21)</sup> B. 29, 1059 [1896].

<sup>22)</sup> B. 62, 1235 [1929].

<sup>23)</sup> A. Hantzsch, B. 28, 3249 [1895]; E. Bamberger, B. 29, 272 [1896].



Danach dürfen die sehr geringen negativen Wärmeeffekte beim Übergang normaler in Iso-diazohydrat-Lösungen nicht von Angeli als Stütze seiner Auffassung herangezogen werden, daß in ersteren die hypothetische Verbindung  $\text{Ar.NO:NH}$  an Stelle des Hydrats  $\text{Ar.N:N.OH}$  vorhanden sei, weil von ihm damit die Existenz der Verbindung  $\text{Ar.N(OH).NH(OH)}$  nicht berücksichtigt worden ist. Und wenn er sich hierbei auf Swietoslawskis Begründung bezieht, so wird in folgendem auch die Unhaltbarkeit dieser Behauptung erwiesen werden.

Swietoslawski bestätigt zwar das Resultat meiner Untersuchungen thermisch im allgemeinen, daß die aus 1 Mol. Diazoniumsalz und 1 Mol. Natron entstehenden Lösungen Gleichgewichte zwischen Diazoniumhydraten und normalen Diazohydraten enthalten, deren Lage von der Natur der Substituenten im Benzolrest wesentlich beeinflußt wird (allerdings ohne dies zu erwähnen), will aber einzig für die Lösungen des *p*-Brom-derivats  $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$  eine Sonderstellung nachgewiesen haben, da er (l. c., S. 2039) wörtlich behauptet, „daß die Reaktion zwischen  $\text{NaOH}$  und *p*- $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.Cl}$  unter den Bedingungen der thermochemischen Untersuchung zur praktisch quantitativen Ausscheidung der freien Diazoniumbase (d. i. genauer zu deren wäßrigen Lösung) führt“, und „daß die Diazoniumbase  $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$  im Unterschied zu den anderen Basen keiner sofortigen Isomerisation unterliegt“ und endlich „daß sich aus den 17 untersuchten Aminen das *p*-Bromderivat als das einzige ergab, bei welchem die erwähnten Komplikationen (partielle Isomerisation zum normalen Diazohydrat) nicht auftreten“.

Demgegenüber habe ich durch meine ausführlichen und zahlreichen elektrischen und kryoskopischen Messungen, sowie durch Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeiten verschiedener Lösungen ( $\text{Ar.N}_2\text{.Cl} + \text{NaOH}$ ) folgendes festgestellt<sup>24)</sup>:

1) Alle diese Systeme stellen zufolge meiner Leitfähigkeits-Bestimmungen die Gleichgewichte (Diazoniumhydrate  $\rightleftharpoons$  normale Diazohydrate) mit nicht meßbarer Geschwindigkeit ein.

2) Die Lösungen der Hydrate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.OH}$ , *p*- $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$  und  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N}_2\text{.OH}$  enthalten sämtlich außer Diazoniumhydraten in erheblicher, aber wechselnder Konzentration normale Diazohydrate, und von letzteren um so mehr, je mehr der positive Charakter der Reste  $\text{Ar.N}_2$  durch die negativen Bromatome geschwächt wird<sup>25)</sup>, da die Leitfähigkeiten in dieser Richtung abnehmen, wie die aus letzteren berechneten Affinitäts-Konstanten (K) zahlenmäßig beweisen:

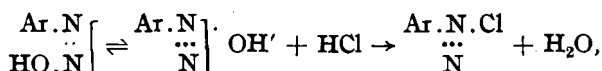
$$\begin{aligned} \text{K bei } 0^\circ: \text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.OH} &= 0.123; \text{ } p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH} = 0.0149; \\ \text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N}_2\text{.OH} &= 0.0136. \end{aligned}$$

Das Monobromhydrat nimmt also keineswegs, wie Swietoslawski behauptet, eine Ausnahmestellung, sondern, wie zu erwarten, völlig normal eine Mittelstellung zwischen dem brom-freien und dem Dibrom-Hydrat ein. Alle diese Lösungen enthalten also Gleichgewichte  $\text{Ar.N}_2\text{.OH} \rightleftharpoons [\text{Ar.N}_2]^+\text{OH}'$ , deren Lage ebenso wie die der Gleichgewichte des Ammoniaks und der wäßrigen Amin-Lösungen  $\text{R}_3\text{N} \dots \text{H.OH} \rightleftharpoons [\text{R}_3\text{NH}]^+\text{OH}'$  durch Halogene und negative

<sup>24)</sup> B. 31, 340—348, 1612—1648 [1898], 33, 2148—2158 [1900].

<sup>25)</sup> B. 33, 2148 [1900].

Radikale auf die linke Seite der nicht dissoziierten Hydrate verschoben wird. Daß die Lösung von  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  nach Swietoslawski nur das Diazoniumhydrat  $[\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2]^+ \text{OH}^-$  enthalten soll, wird auch dadurch widerlegt, daß nach meinen Messungen die Lösungen des Anisol- und Pseudocumol-Derivats  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  fast ebensogut leiten, wie die der quaternären Ammoniumbasen  $\text{R}_4\text{N} \cdot \text{OH}$  und die der Alkalien, deren Leitfähigkeiten deshalb viel größer und deren Affinitäts-Konstanten unbestimmbar groß sind, weil sie nur die völlig ionisierten Diazoniumhydrate  $[\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2]^+ \text{OH}^-$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2]^+ \text{OH}^-$  enthalten<sup>26)</sup>. Da dies alles für die Lösung des Hydrats  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  nicht gilt, kann sie also nicht nach Swietoslawski nur das Diazoniumhydrat enthalten; sie enthält sogar, wie ich aus meinen Leitfähigkeits-Bestimmungen berechnet habe, nur rund 15% Diazoniumhydrat, also etwa 85% normales Diazohydrat. Danach ist auch die thermische Hauptreaktion von  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  mit  $\text{HCl}$  nicht nach Swietoslawski eine Neutralisationswärme, sondern die Umwandlungswärme des normalen Diazohydrats in das Diazoniumsalz. Und daß nach den thermischen Messungen gerade nur die Lösung von  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  mit Salzsäure eine ebenso große Wärmetönung ergibt, beweist also für die Streitfrage gar nichts, sondern nur, daß in Swietoslawskis thermischen Berechnungen und zahlreichen Gleichungen doch gewisse thermisch nicht indifferente Vorgänge, wie der eben hervorgehobene und die oben erwähnten Hydratationen, nicht enthalten sind. Und wie die Neutralisationswärmen wäßriger Lösungen von Ammoniak und Aminen, d. i. der Vorgänge  $[\text{NR}_3 \dots \text{H} \cdot \text{OH}] \rightleftharpoons [\text{NR}_3\text{H}]^+ \text{OH}^- + \text{HCl} \rightarrow [\text{NR}_3\text{H}]^+ \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  viel geringer sind als die der Vorgänge  $[\text{NR}_4]^+ \text{OH}^- + \text{HCl} \rightarrow [\text{NR}_4]^+ \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  wegen der negativen Umwandlungswärmen von  $(\text{NR}_3 \dots \text{H} \cdot \text{OH})$  in  $[\text{NR}_3\text{H}]^+ \text{OH}^-$ , so wird ähnliches auch für die formell analogen „normalen Diazohydrat-Lösungen“ gelten, d. i. für deren sog. „Neutralisationswärmen“:



obgleich die Umwandlungswärme der Diazohydrate in Diazoniumhydrate zufolge aller hierauf bezüglicher physikochemischen Messungen sehr viel geringer sein muß.

Außerdem hat Swietoslawski leider bei seinen zahlreichen Messungen<sup>27)</sup> vielfach die zugehörigen Temperaturen nicht genau angegeben. Dies wäre um so nötiger gewesen, als bekanntlich schon durch geringe Veränderungen der Temperatur erhebliche thermische Effekte durch Veränderungen der Hydratationsgrade der gelösten Stoffe erzeugt werden können, die bei seinen Berechnungen nicht berücksichtigt worden sind. So wird z. B. die starke Abnahme der Neutralisationswärmen von 14,7 cal. bei 0° auf 13,7 cal. bei

<sup>26)</sup> Die Lösungen dieser beiden Diazoniumbasen können aber auch keine merklichen Mengen von Diazonium-Diazotaten  $[\text{Ar} \cdot \text{N}_2]^+ [\text{O} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Ar}]^-$  enthalten; denn dann müßten sie merklich schlechter leiten, als die der Alkalien, weil das Anion dieser Salze  $[\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O}]^-$  sicher viel langsamer wandert, als das Hydroxyl der Alkalien und der völlig dissoziierten Diazoniumhydrate. Danach ist es keineswegs nach Swietoslawski „bewiesen“, daß er diese Salze in den Lösungen von  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  nachgewiesen habe. Das Diazotat dieser viel schwächeren Diazoniumbase müßte außerdem sehr stark hydrolysiert sein.

<sup>27)</sup> B. 43, 1479—1488, 1488—1495, 1767 [1910], 44, 2429 [1911].

18° wohl hauptsächlich durch Abnahme des Hydratationsgrades der Ionen hervorgerufen werden<sup>28)</sup>).

Die Isomerisation der Isodiazohydrate zu primären Nitrosaminen  $\text{Ar.N:N.OH} \rightarrow \text{Ar.NH.NO}$  soll nach den Messungen Swietoslawskis thermisch gleich Null sein; allerdings mit dem Vorbehalt, oder besser, der Einschränkung, daß die einzelnen Radikale Ar hierauf „einen entscheidenden Einfluß ausüben können“. Dies ist nach meinen früheren, von Swietoslawski aber nicht zitierten Untersuchungen selbstverständlich. Die thermischen Effekte der Reaktionen zwischen den Isodiazotaten  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.ONa}$ ,  $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.ONa}$ ,  $p\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.ONa}$  und  $\text{NaO}_3\text{S.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.ONa}$  und wäßrigen Säuren müssen deshalb verschieden sein, weil, wie ich festgestellt habe, die Stabilität der verschiedenen Isodiazohydrate, also ihre Tendenz zur Umlagerung in Nitrosamine, ganz verschieden ist, was Swietoslawski wieder als eine neue Beobachtung darstellt. Unrichtig sind aber seine Angaben über das Verhalten des  $p$ -Nitro-derivats  $\text{NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$ . Die primäre Fällung aus dem Salz soll nach ihm nur „höchstwahrscheinlich aus dem Isohydrat bestehen“; vor allem aber müsse er „behaupten, daß der von Hantzsch und Engler beschriebene Fall des Auftretens von  $p\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.NH.NO}$  in meinen Untersuchungen keine Bestätigung fand“. Ich habe dagegen in meinen eingehenden chemischen und physikochemischen Untersuchungen<sup>29)</sup> an verschiedenen Diazoverbindungen und auch an dem  $p$ -Nitro-derivat sowohl die Existenz der freien farblosen Isodiazohydrate als auch der freien gelben Nitrosamine festgestellt, vor allem auch nachgewiesen, daß erstere die für echte Säuren charakteristischen Reaktionen zeigen, und daß die isomeren Nitrosamine als Pseudosäuren dieselben Reaktionen nicht zeigen, daß aber alle, einschließlich des Nitro-derivats, durch Alkalien in die Salze der Isodiazohydrate zurückverwandelt werden. Das Nitro-derivat ist allerdings am unbeständigsten, was ich durch den rapiden Rückgang der Leitfähigkeit seiner wäßrigen Lösung deutlicher als Swietoslawski festgestellt habe<sup>30)</sup>. Es erleidet aber, wie ich ebenfalls nachgewiesen habe<sup>31)</sup>, beim Lösen in Benzol die nach Swietoslawski „tiefgreifende Umwandlung“ unter Zersetzung nur bei gewöhnlicher Temperatur, nicht aber unter Kühlung, da aus seiner vorsichtig dargestellten Benzol-Lösung durch Alkalien fast quantitativ das Isodiazotat regeneriert wird. Unrichtig ist also auch die Behauptung Swietoslawskis, er habe in dem Falle, in welchem nach Hantzsch und Engler die tautomere Umlagerung von  $i\text{-}p\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$  in das betreffende Nitrosamin stattfinden sollte, festgestellt, daß die genannte Substanz beim Auflösen in Benzol nicht in die Nitrosamin-Form übergeht“. Die von ihm gemessene, beträchtliche Wärmeentwicklung bei diesem Lösungsvorgang ist also nicht nur nach seiner Deutung eine Zersetzungswärme, sondern auch eine Isomerisationswärme von  $\text{NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$  zu dem nach ihm nicht existierenden Nitrosamin  $\text{NO}_2\text{.C}_6\text{H}_5\text{.NH.NO}$ ; wie denn auch das farblose Isodiazohydrat durch Toluol und Chloroform bei 0° ohne Stickstoff-Entwicklung als gelbes Nitrosamin gelöst wird. Unrichtig ist

<sup>28)</sup> Wie unempfindlich die thermischen Messungen gegenüber den elektrischen Messungen sind, zeigt sich bekanntlich auch darin, daß die Neutralisationswärmen der sehr starken Salzsäure und der schwachen Essigsäure fast gleich sind. Deshalb können auch die Neutralisationswärmen der sehr starken Alkalien und die der schwachen Basen wie  $\text{Ar.N}_2\text{.OH}$  und speziell  $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$  nur wenig verschieden sein.

<sup>29)</sup> B. 32, 1703—1716 [1899], 33, 2155 [1900], 35, 2964—2978 [1902], 45, 3036—3040 [1912].

<sup>30)</sup> B. 33, 2156 [1900].

<sup>31)</sup> B. 35, 2977 [1902].

endlich auch die Behauptung Swietoslawskis, daß die Nichtexistenz des Nitro-nitrosamins durch die Nichtexistenz des Tribrom-nitrosamins, d. i. durch dessen spontanen Zerfall in Bromwasserstoff und Dibrom-chinon-diazid bestätigt werde; denn er hat wieder eine meiner Arbeiten<sup>32)</sup> nicht beachtet, in der trotz dieser Tatsache die Existenz der anderen primären Nitrosamine und gerade auch die des *p*-Nitro-derivats sicher festgestellt ist.

Und wenn Swietoslawski das Ergebnis dieses „Hauptproblems“ seiner Untersuchungen mit den Worten schließt: „ich muß daher behaupten, daß der von Hantzsch und Engler beschriebene Fall des Auftretens von  $p\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}$  in meinen Untersuchungen keine Bestätigung fand“ (l. c., S. 2037), so wird auch durch diese Behauptung nur wieder bestätigt, daß seine sehr genauen thermischen Messungen an Diazolösungen, soweit sie meinen Untersuchungen widersprechen, keine Beweiskraft besitzen.

Nummehr ist noch die nach Angeli und Swietoslawski sehr wichtige Frage nach dem Aciditätsgrade der isomeren Diazohydrate  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$  im Vergleich zu dem der isomeren Benzaldoxime,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ , zu behandeln. Wenn Angeli sagt<sup>33)</sup>, daß der Aciditätsgrad der normalen Diazohydrate von Hantzsch nicht bestimmt werden konnte, so liegt das nicht, wie es hiernach aufgefaßt werden muß, an meinem Unvermögen, diese Aufgabe zu lösen, sondern an dem Unvermögen, eine sog. normale Diazohydrat-Lösung rein darzustellen und chemisch zu definieren. Dennoch habe ich diese wichtige Frage zwar nur qualitativ, aber doch indirekt längst gelöst durch den elektrochemischen Vergleich der Hydrolyse der isomeren Diazotate aus Sulfanilsäure,  $\text{NaO}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{ONa}$ , wonach „die normale Diazogruppe annähernd dieselbe Stärke besitzt, wie die Isodiazogruppe<sup>34)</sup>, und „der normale Diazokomplex etwas, aber nicht sehr bedeutend, schwächer ist als der Isodiazokomplex<sup>35)</sup>. Da nun aber das eine Benzaldoxim rund 10-mal so stark ist als das Isomere, so ist der Unterschied der Acidität innerhalb dieser Aldoxime viel größer als innerhalb der beiden Diazohydrate, und die ganze Frage hiernach von untergeordneter Bedeutung. Aber vor allem beruht Angelis Annahme, daß das Syndiazohydrat hinsichtlich seiner Acidität der Synform des Benzaldoxims ähnlicher sein sollte, tatsächlich aber der Antiform ähnlicher sei, auf einer Verwechslung der Nomenklatur der stereoisomeren Benzaldoxime, die in folgendem geklärt werden muß.

Nach dem Prinzip, von zwei stereoisomeren Oximen und Diazoverbindungen die leichter bzw. ausschließlich intramolar zerfallende Reihe als „Syn“-Verbindungen, die stabilere Reihe also als „Anti“-Verbindungen zu bezeichnen, habe ich in meinem Grundriß der Stereochemie<sup>36)</sup> und natürlich auch in allen meinen Arbeiten das direkt in Wasser und Benzonnitril zerfallende, instabilere Benzaldoxim, weil dessen Aldehyd-Wasserstoff dem Hydroxyl benachbart ist, als Benz-Synaldoxim (4) (also nicht als Synbenzaldoxim) bezeichnet und sein stabileres Isomere (2) Benz-Antialdoxim genannt. Hiernach gelten für die isomeren Diazohydrate und Benzaldoxime folgende Formeln und Bezeichnungen:

1. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$	2. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{CH}}$	3. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$	4. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{CH}}$
$\text{HO}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$	$\text{HO}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$	$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\cdot\text{OH}$	$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\cdot\text{OH}$
Syn-Diazohydrat	Benz-Antialdoxim	Anti-Diazohydrat	Benz-Synaldoxim

<sup>32)</sup> B. 45, 3036—3040 [1912].

<sup>33)</sup> C. 1929, II 2322; Atti R. Accad. Lincei Rend. [6] 9, 933.

<sup>34)</sup> B. 28, 2009 [1895].

<sup>35)</sup> B. 29, 748 [1896].

<sup>36)</sup> 2. Aufl., 1904, S. 121.

so daß also die intramolar zerfallenden „Syn“-Verbindungen (1) und (4) sich hinsichtlich ihrer Konfiguration nicht entsprechen.

Diese Bezeichnungen sind leider in der später (1921) erschienenen Broschüre „Die Diazoverbindungen“ von mir auf S. 7 und S. 44 versehentlich verwechselt, aber doch auf S. 39 richtig angewendet worden. Letzteres hat Angeli begreiflicherweise übersehen. Nach dieser Richtigstellung ist aber sowohl mein Versuch, diese nicht vorhandene Unstimmigkeit auf andere Weise zu erklären<sup>37)</sup> als auch die hierdurch veranlaßte Erwiderung Angelis<sup>38)</sup> als gegenstandslos erledigt.

Swietoslawski glaubt endlich sogar, die nicht erst von ihm, sondern von mir längst erwiesene Analogie zwischen Oximen und Diazoverbindungen, die zur Theorie des asymmetrischen Stickstoffatoms geführt hat, besser durch eine Theorie der Deformation des Stickstoffatoms erklärt und damit die Stereochemie der Oxime und Diazoverbindungen erledigt zu haben. Obgleich dies schon von J. Meisenheimer<sup>39)</sup> abgelehnt worden ist, möchte ich doch feststellen, daß diese Deformations-Theorie der Stickstoffverbindungen auf die nächst verwandte *cis-trans*-Isomerie der Kohlenstoffverbindungen nicht übertragen, oder nur durch eine sehr eigenartige Deformation des Kohlenstoffatoms erklärt werden kann, und daß diese Theorie alle gemeinsamen Eigenschaften und Übergänge dieser drei nahe verwandten Gruppen von Isomeren nicht einfach und anschaulich zu verdeutlichen, geschweige denn didaktisch zu entwickeln vermag, wie dies durch die Stereochemie möglich ist.

In kurzer Zusammenfassung: Die aus rein chemischen Versuchen und Analogie-Schlüssen abgeleiteten Formeln von Angeli, Zvi Jolles, Bigiavi und Cambi für die normalen und Iso-Diazohydrate und -Diazotate sind teils direkt, teils indirekt als unhaltbar erwiesen worden; die Konstitution tautomerer und isomerer Verbindungen mit anorganischen Atomkomplexen kann, wie es sich stets und auch hier gezeigt hat, auf rein chemischem Wege nicht bestimmt werden.

Ebenso wird durch die calorimetrischen Messungen Swietoslawskis andererseits nur bestätigt, daß auch eine einzige physikalische Methode zu unrichtigen Schlüssen führt, wenn, wie dies vom Autor geschehen ist, keine Rücksicht auf das chemische Verhalten der betr. Stoffe genommen wird.

Die Konstitution und Konfiguration der isomeren Diazohydrate und Diazotate bleibt also unberührt von diesen vermeintlichen Einwänden so bestehen, wie sie mit Hilfe chemischer und physikalischer Methoden von mir festgestellt worden ist.

Schließlich haben aber Angeli und Swietoslawski mir vorgehalten, daß ich „wahrscheinlich die Arbeit des letzteren nicht genau durchgesehen habe“. Dies ist allerdings richtig; aber nur deshalb, weil ich dieselbe Ende 1918 wegen Einstellung des Verkehrs mit Polen trotz meines Bemühens nicht erhalten und auch neuerdings nicht entleihen konnte. Wohl aber ist es sehr zu beanstanden, daß Swietoslawski in meine allgemein zugänglichen Arbeiten und wohl ziemlich bekannten Broschüren über die Diazo-

<sup>37)</sup> B. 62, 1240 [1929].

<sup>38)</sup> B. 62, 1925—1926 [1929].

<sup>39)</sup> A. 469, 143 [1929].

<sup>40)</sup> B. 62, 1926 [1929].

verbindungen so wenig Einsicht genommen hat, daß er lediglich deshalb meine Diazo-Arbeiten unrichtig kritisiert, bzw. für unrichtig erklärt hat; was sogar von der Kritik meiner physikochemischen Arbeiten durch ihn als Physikochemiker gilt.

Hrn. Dr. Emmerich Strasser statue ich für seine Mitwirkung, besonders bei der kritischen Durchsicht der sehr umfangreichen und teilweise widerspruchsvollen Literatur meinen besten Dank ab.

---

### 192. T. Reichstein: Notiz.

(Eingegangen am 28. März 1930.)

Von Hrn. J. Riukes werde ich freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß der in meiner Arbeit über Furyl-essigsäure<sup>1)</sup> nebenbei erwähnte Furyl-acetaldehyd von ihm auf anderem Wege bereits früher erhalten wurde<sup>2)</sup>, was ich leider übersehen habe.

<sup>1)</sup> B. 63, 749 [1930].    <sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 39, 204 [1920].

---

### Berichtigungen.

Jahrg. 63, Heft 1, S. 98, 98 mm v. o. lies „199.50“ statt „99.50“.

Jahrg. 63, Heft 4, S. 944, 62 mm v. o. und S. 949, 49 mm v. o. lies „[ $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-vinyl]-essigsäure“ statt „ $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-acrylsäure“.