

Zur Diazofrage;

von

C. W. Blomstrand.

Auf einige Aufsätze während der letzten Jahre (1893—1895, dem Hauptinhalt nach in diesem Journal 1896, 53, 169) verweisend, worin ich meine schon vor langer Zeit ausgesprochene Auffassung der Griess'schen Diazosalze etwas näher zu begründen gesucht habe, erlaube ich mir dem, was in der letzten Zeit diese jetzt so viel besprochene Frage betreffend und zwar besonders in Bezug auf den seit einigen Jahren bis vor Kurzem unaufhaltsam fortgehenden Meinungsstreit zwischen den Diazochemikern, insbesondere Bamberger und Hantzsch, vorgekommen ist, einige Bemerkungen beizufügen, wenn auch nunmehr eigentlich nur von den seit Anfang 1894, also nach der Zeit des ersten der erwähnten Aufsätze, bekannt gewordenen Isomerien und den verschiedenen Ansichten über die Ursache derselben die Rede sein wird.

Die Einzelheiten dieses Meinungsstreites, worin sich die letzten Entwicklungsphasen der Diazochemie abspiegeln, sind jedermann bekannt und noch in frischer Erinnerung. Bevor ich meinerseits darauf eingehe, will ich einige vorläufige Bemerkungen mehr allgemeiner Natur vorausschicken.

Bezüglich der beiden um die neuere Diazochemie besonders verdienten Chemiker, zwischen denen der Meinungsstreit geführt worden ist, tritt schon darin ein Unterschied hervor, dass, während Hantzsch eigentlich erst durch die Erkennung der Existenz isomerer Formen veranlasst wurde, sich mehr speciell den experimentellen, sowie theoretischen Studien der Diazokörper zu widmen, um dadurch ein neues Feld für seine Stickstoffstereochemie zu gewinnen, Bamberger dagegen schon geraume Zeit vorher, um so zu sagen, ihrer selbst willen die Diazokörper und ihre vielerlei Reactionen in verschiedenen Richtungen experimentell studirt hatte (Heft 5 der Berichte dieses Jahres enthielt schon seine 26te Mittheilung über Diazokörper), ehe er (zuerst in seiner der Zahl nach 11ten Diazoabhandlung) Anlass fand, als Vertreter der Structurisomerie gegen Hantzsch aufzutreten, indem er in Bezug auf die von

Hantzsch selbst entdeckten Isomeren (die zuerst von Schraube und Schmidt erkannte Isomerie war schon anders erklärt) zunächst seine Aufgabe im Nachweise ihrer Nichtexistenz zu finden glaubte (das labile Diazoamidobenzol war irrthümlich angenommen, die Diazosulfonsäuren konnten im Sulfontheile verschieden constituirt sein), dann nach dem Zugeben ihrer Existenz sich nicht lange bedachte, in dem verschiedenen Baue des Distickstoffs als Diazo- oder Azo-, $\overset{\text{V}}{\text{N}}\overset{\text{III}}{\text{N}}$ oder $\overset{\text{III}}{\text{N}}\overset{\text{III}}{\text{N}}$, wie ich auch meinerseits gethan hatte, die Ursache der Isomerie zu suchen, und dann zur Begründung dieser Ansicht sehr eingehende Untersuchungen ausführte.

Sehr auffallend macht sich hierbei eine wesentliche Verschiedenheit auch darin geltend, dass, während Bamberger bei seiner Beweisführung, wie es von altersher geschehen ist, auf rein chemischem Wege operirt, Hantzsch dagegen (Ber. 1896, 1073) von der bestimmten Voraussetzung ausgeht, dass „rein chemische Reactionen für die Diazo- und für die Stickstoffverbindungen überhaupt in allen an sich zweifelhaften Fällen nicht das geringste beweisen,“ und demnach ausschliesslich den modernen physikalisch-chemischen Bestimmungsmethoden den Ausschlag überlässt.

Näher hierauf einzugehen, kann nicht in Frage kommen. Nur möchte ich bemerken, dass wohl doch die neue Form von Chemie, die auf Grundlage der neuentdeckten physikalischen Beziehungen eben im Begriffe ist, sich von der sonst gewöhnlichen immer mehr abzusondern, in jedem Falle nicht so scharf davon abgegrenzt oder damit so unvereinbar sein mag, wie man aus der oben citirten Aussage folgern sollte. Setzen wir so z. B. statt Ion das alte Radical, statt disso-cirbar das alte leicht beweglich und austauschbar, statt complex das alte gepaart u. s. w., so brauchen wir gewiss deshalb nicht die durchgreifende Bedeutung des erweiterten Wissens und Könnens, welches in den neuen Namen ausgesprochen liegt, zu übersehen, aber können doch wenigstens leichter zugeben, dass, wie die chemischen Begriffe, um deren nähere Fixirung es sich gehandelt hat, vom Grunde aus gar nicht neu sind, so auch, bezüglich Constitutionsfragen, wie die hier in Rede stehenden, Schlussfolgerungen aus der in alt-

herkömmlicher Weise gewonnenen Erfahrung, in Vergleich mit den aus den Ionenbestimmungen gezogenen Schlüssen, keineswegs ein für allemal werthlos oder von vornherein irreleitend sein müssen. Es kann wohl überhaupt auch hier nichts hindern, dass auf verschiedenen Wegen sich dasselbe Ziel, die Lösung der betreffenden Formelfrage, erreichen lässt, oder dass, was sich einerseits mit gutem Grunde annehmbar gezeigt hat, andererseits nur weiter bestätigt wird.

Ein sprechendes Beispiel dieser von Hantzsch doch wohl allzu weit getriebenen Unterschätzung der rein chemischen Erfahrung im Vergleich mit der neueren chemisch-physikalischen bietet sich schon in Betreff der Ammoniumformel des Diazochlorids, deren Annahme von den beiden am Meinungsstreite Theil nehmenden Chemikern als das wohl nicht am wenigsten wichtige erste Stadium desselben bezeichnet wird, und die schon deshalb wohl verdienen mag, auch hier mit einigen Worten in Erinnerung gebracht zu werden, ehe wir zu den noch rückständigen Theilen des Streites übergehen.

Es musste von selbst folgen, dass beim ersten Darlegen der Stereodiazothorie die Ammoniumformel der Diazochloride, als schon lange widerlegt betrachtet, nur ganz beiläufig erwähnt wurde und fast eben sowohl, dass sie, wiederum zuerst von V. Meyer zur Besprechung gestellt, dann auch in diesem besonders wichtigen Falle von Bamberger in Anwendung gebracht, entschieden bestritten und (im Aprilheft der Ber. 1895, S. 676) zum Gegenstand besonderer Widerlegung gemacht wurde. Dagegen musste man überrascht sein, dass sie mit einem Male (im Juliheft desselben Jahres S. 1734) als zweifellos gegeben angekündigt wurde, und zwar kaum anders, als ob etwas ganz Neues aufgefunden wäre. Etwa $\frac{3}{4}$ Jahr später (Ber. 1896, S. 1070) wird jedoch die Erklärung gegeben, indem sich der Verf. ausdrücklich gegen den Verdacht „verwahrt“, als hätte er „die von Bamberger empfohlene Formel angenommen.“ Es war also nicht nur der Name des Radicals neu (das sehr zweckmässige Diazonium statt des Azoniums Bamberger's oder des alten Azoammoniums). Auch die Formel des Radicals, wie sie von Hantzsch angewandt wurde, war etwas anderes, als die von Bamberger benutzte, weil in diesem Falle nur rein chemische Gründe, die ja für die Constitution

der Stickstoffverbindungen nichts beweisen sollen, in jenem dagegen chemisch-physikalische (die elektrolytisch ausgeführte Bestimmung des Dissociationsgrades und damit in zweiter Hand der Ammoniumähnlichkeit des Radicals) zu der Annahme der Formel geführt hatten; fast ganz so als wäre die Formel $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$ des in allem dem Chlorkalium entsprechenden Salmiaks selbst ohne jeden Sinn gewesen, bis endlich die Lösung des Salzes auf die Dissociation ihrer Ionen geprüft wurde.

Aber abgesehen hiervon, war ja schon mehr als 5 Jahre früher durch die von Goldschmidt¹⁾ auf kryoskopischem Wege ausgeführten Bestimmungen derselbe physikalische Nachweis der Ammoniumähnlichkeit gewonnen worden, oder, wie Hantzsch selbst etwa 4 Jahre später²⁾ die Ergebnisse dieser Versuche ausdrückt, von Goldschmidt bewiesen, dass „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ sich wie ein ionisirbares Metall verhält, hierin dem Ammonium vergleichbar, wie denn auch Diazosalze in wässriger Lösung annähernd so stark, wie Alkalisalze, dissociirt sind.“ Das ammoniumähnliche Metall war also schon da, aber deshalb nicht die Ammoniumformel des Diazochlorids, die ja sogar noch etwas später, wie schon früher bemerkt, gegen Chemiker, wie V. Meyer und Bamberger, im Interesse der Stereotheorie ausführlich von neuem widerlegt wurde. Dass somit die Bestimmung der Dissociation mit den unmittelbaren Konsequenzen davon volle 5 Jahre brauchte, um zu einigen Schlussfolgerungen bezüglich der Constitution Anlass zu geben, kann wohl nur darauf beruht haben, dass die Spaltung in die Ionen RNN und Cl , mag sie auch ganz leicht geschehen, gar nichts über den Bau des im Chloride wirkenden Diazocomplexes $\text{RNN}^{\text{V III}}$ oder $\text{RNN}^{\text{III III}}$ aussagen kann, insofern man nicht im Voraus auf rein chemischem Wege zu der Ueberzeugung gekommen ist, dass von den zwei Formen des Stickstoffs nur die fünfwerthig wirkende vollkommene Salze eines basischen Radicals geben kann.

Den sehr nahen Zusammenhang dieser besonderen Ammoniumfrage mit den verschiedenen Ansichten über die allgemein chemischen Verbindungsgesetze, vor allem die Valenz

¹⁾ Ber. 1890, 3220.

²⁾ Das. 1894, 3534.

betreffend, zeigt schon der flüchtigste Blick auf die nur ganz allmählich vor sich gehende Entwicklung derselben, so wie ich auch meinerseits, wenn nicht dieser nahe Zusammenhang bestanden hätte, nie darauf gekommen wäre, über die Chemie der Diazokörper eine eigene Meinung auszusprechen.

Wenn ich also zur Zeit des Meinungsstreites über den Vorzug der sog. Ammoniak- oder Ammoniumtheorie vom Standpunkte der leitenden Grundsätze der älteren Chemie, nach welchen ein Kalium vertretendes Ammonium und demnach auch nach neuerer Ausdrucksweise ein fünfwerthiger Stickstoff nackte Thatsache war, als augenfälliges Beispiel der Ammoniumkörper auch das Diazochlorid in Betracht ziehen wollte, so war nichts anderes von Nöthen, als die Beantwortung der einfachen Frage: ist das Diazochlorid ein Salz, wie der Salmiak, oder verhält es sich eher wie die sonst bekannten reinen Ammoniakderivate? Mit der Frage war auch die Antwort gegeben. Für Zweifel über den ammoniumähnlichen Bau gab es keinen Raum, und nichts hinderte, im Diazochlorid einen entscheidenden Beweis für die Ammoniumformel des Salmiaks (d. h. für die Ammoniumtheorie überhaupt) zu sehen, während auch andere Chemiker, für welche die Diazoformel an sich die Hauptsache war, aus ähnlichen Gründen zu ähnlichem Schlusse kamen. Ganz anders natürlich, wenn nach damaliger Auffassung des Valenzbegriffes ein fünfwerthiger Stickstoff unmöglich war. Eine Frage, wie die erwähnte, als Constitutionsfrage gefasst, wäre damals meinungslos gewesen. Dass sie lange Zeit auch dann ausblieb, als allmählich das Ammonium des Salmiaks und seiner gewöhnlichen Derivate sich wiederum geltend machte, ist aus mehreren gemeinschaftlich wirkenden Gründen leicht erklärlich. Für den gewöhnlichen, rein praktischen Gebrauch der Diazokörper war es ganz ohne Bedeutung, ob sie, noch unverändert, die beiden Stickstoffatome so oder so an einander gebunden enthalten. Die in Allem sonst so glücklich gefundene Azoformel genügte völlig, um den vor Allem wichtigen gewöhnlichen Zersetzungsreactionen Ausdruck zu geben, und, wenn sich ausnahmsweise die Kritik mit der Ammoniumformel beschäftigte, so brauchte es nicht, wie aus den Aussagen von Strecker, Kolbe u. a. zu folgen schien, über die wohl kaum zweifelhafte Entscheidung hinauszugehen,

ob die Griess'schen Diazokörper entweder sämmtlich Ammonium- oder, wie bisher angenommen, sämmtlich Ammoniakkörper seien, während es sich eigentlich nur darum handelte, dass sie zum Theil das eine, zum Theil das andere sind. Kam so noch dazu, dass ja immer hier bei gleichzeitiger Gegenwart von mehr als einem Stickstoffatome die Verhältnisse so verwickelt waren, dass bei noch vorhandener Ungewissheit über die dabei obwaltenden Gesetze die Fähigkeit des NN, auch bei Dreiwerthigkeit der beiden Atome Salze zu geben, nicht von vornherein ausgeschlossen zu sein brauchte, und dies um so eher, solange doch zumeist, wie sich auch sehr leicht erklärt, der volle Glauben noch fehlte an den, ja lange Zeit gänzlich geleugneten, in letzter Hand über die Salzbildung, sowie über den Wechsel der Valenz bestimmenden elektrochemischen Gegensatz, bis er schliesslich mit einem Male, wenn auch auf ganz neuem Wege und in ganz neuer Form, wiederum in vollstem Maasse zur Geltung kam und in Vielem die Verhältnisse sich ganz anders als vormalig gestalten liess — kurz, die Frage blieb aus und wäre vielleicht noch länger ausgeblieben, wenn nicht zuletzt der Hantzsch-Bamberger'sche Isomeriestreit eingetreten wäre und den näheren Bau des Diazocomplexes selbst in vollem Ernste zum Gegenstand der Prüfung gemacht hätte. Bamberger stellte die Frage: ist das Diazochlorid ein Salz nach dem Muster des Ammoniumchlorids, und fand gleich die Antwort, ganz wie sie zur Zeit meinerseits gesucht und gefunden war, und zwar um so eher, weil er auch die volle Neutralität nachgewiesen hatte. Hantzsch, welcher mit seiner neuen Erklärung der Labilität eine solche Frage viel weniger vom Standpunkte seiner Theorie nöthig hatte, warf sie doch zuletzt auch auf, holte aber die Antwort, allerdings auf einem nicht von vornherein nothwendigen Umwege, aus der neuen Fundgrube der physikalischen Bestimmungsmethoden und meinte deshalb, etwas ganz Neues oder in jedem Falle das erste Mal wirklich Beweisendes gefunden zu haben, ohne recht zu bedenken, dass er wohl doch nie auf diesem Wege allein zu den „veränderten Valenzzeichen“ gekommen wäre, wenn er nicht auch in diesem besonderen Falle die rein chemische Annahme zu der seinigen gemacht hätte, dass, wie im Ammoniumchloride selbst, so auch

überhaupt in den wahren Salzen basischer Stickstoffverbindungen nur der fünfwerthige Stickstoff chemisch thätig ist, während es wohl immer ohne jedes Bedenken als Thatsache gelten darf, dass der am Ammoniumstickstoff als Substituent wirkende dreiwertige Stickstoff im Hauptsächlichen ganz denselben einfachen Gesetzen unterworfen ist, wie der Wasserstoff selbst.

Ohne zwingenden Grund scheint deshalb auch Hantzsch in der Stärke des Diazoradicals den fast alleinigen „Inhalt“ der Ammoniumformel desselben suchen zu wollen.¹⁾ So müssen wohl immer z. B. das gewöhnliche Anilinchlorid, so wie etwa das Oxyphenyldiazochlorid, nach den Formeln $C_6H_5 \cdot H_3\overset{V}{N} \cdot Cl$ und $HOC_6H_4 \cdot NN \cdot Cl$, als Derivate des Ammoniumchlorids aufgefasst werden, weil sie, gleich wie dieses, Salze eines Stickstoffradicals sind, und nicht, weil die Radicale darin genau ebenso stark sind, wie das Ammonium. Das sehr Interessante in der relativen Stärke des gewöhnlichen Diazoradicals braucht gar nicht deshalb übersehen zu werden, und wird es wohl im Folgenden Anlass geben, darauf zurückzukommen.

Es bliebe also jedenfalls, soviel ich sehen kann, in dieser besonderen Frage immer die Hauptsache, dass die durchgreifende Bedeutung der wechselnden Sättigungscapacität überhaupt und, den Stickstoff insbesondere betreffend, seiner beiden unter sich ganz verschiedenen Formen, des fünf- und des dreiwertigen, mit Wasserstoff radicalbildenden und nicht radicalbildenden, zur vollen Anerkennung gelangt, und dies auch, wenn man, wie Hantzsch²⁾, „die Vorstellung von gesonderten Valenzeinheiten“ für „wenig fruchtbar“ gehalten hat.

Mit diesen beiläufigen Bemerkungen war keineswegs bezweckt, das für die endliche Entscheidung der Frage ihrerseits immer sehr werthvolle in den von Hantzsch vollständiger als vormals ausgeführten physikalischen Bestimmungen des Diazoradicals in irgend einer Weise zu schmälern, sowie ich auch damit gar nicht gesagt haben will, dass er nicht auch in rein chemischer Hinsicht die Kenntnisse davon erweitert hat, wie

¹⁾ Ber. 1896, 1070.

²⁾ Das. 1894, 1717.

durch die zuerst von ihm dargestellten Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, womit die schon lange vorher von P. Griess selbst durch die Doppelsalze mit Platin- und Goldchlorid nachgewiesene Analogie mit Ammonium und Kalium weiter bestätigt wird. Eine ungemein grosse Bedeutung liegt eben darin, dass zuletzt auch Hantzsch, dessen ganze, schon in den näheren Details durchgeführte neue Diazotheorie auf der Grundlage der Azoformeln aufgebaut war, des vorherigen Widerspruches ungeachtet, gleich wie vor ihm Bamberger und Goldschmidt, zu der veränderten Formulierung gekommen ist.

In jedem Falle haben sich also nunmehr die beiden an dem Meinungsstreite beteiligten Chemiker darüber völlig geeinigt, dass die gewöhnlichen Griess'schen Diazosalze gar nichts mehr mit der Stereotheorie zu thun haben. Um so weniger abgethan ist die Streitfrage geblieben, ob die neu entdeckten labilen Isomeren stabiler Azokörper stereo- oder structur-chemisch erklärt werden sollen, oder nach dem jetzigen Stand der Dinge näher bestimmt, entweder als Azokörper der Synform, wie die Theorie von Hantzsch mit absoluter Gewissheit fordert, oder nach der von Bamberger, wie auch meinerseits, befolgten Auffassung am wahrscheinlichsten als Diazokörper desselben Baues, wie die Säuresalze.

Gehen wir also zu den insbesondere die Isomerie betreffenden Fragen über.

Was vor Allem, meiner Auffassung nach¹⁾, den aromatischen Diazokörpern ein ganz besonderes Interesse verleiht, ist der so ungemein scharf hervortretende, für die Chemie im Ganzen bezeichnende Unterschied zwischen Salz- und Paarungsbindung, indem die zwei im Complexe enthaltenen Stickstoffatome nicht nur an sich befähigt, sondern wegen der leichten Beweglichkeit auch sogleich fertig sind, je nach den von Aussen wirkenden Impulsen, den für die eine oder andere Bindungsart gehörigen Dienst zu leisten.

Es braucht wohl kaum besonders bemerkt zu werden, dass ich zum Unterschiede von der Salzbindung zwischen zwei

¹⁾ Vergl. z. B. dies. Journ. [2] 53, 173.

elektrochemisch entgegengesetzten und leicht von einander trennbaren Radicalen mit Paarungsbindung¹⁾ die Bindung innerhalb des Radicals (die zum Aufbau desselben dienende oder, wenn nicht mehr von eigentlichen Radicalen die Rede sein kann, die sonst nach ähnlichen Gesetzen wirkende) verstehe, wie etwa rücksichtlich der seit lange bekannten Diazokörper:



in jenen (mit $\overset{\text{V}}{\text{NN}}$) der fünfwerthig wirkende Anilinstickstoff salzbildend, in diesen (mit $\overset{\text{III}}{\text{NN}}$) der dreierwerthige Nitritstickstoff einerseits mit ebenfalls dreierwerthigem Stickstoff, andererseits mit sechswerthigem Schwefel paarend wirkt. Bekanntlich sind aus naheliegenden Gründen die Diazosalze labil, die mit dem an sich sehr beständigen Doppelatome Stickstoff gepaarten Azokörper, je nach der Stärke der Paarung, stabil.

Dass bei den durch P. Griess und seine Nachfolger bekannten aromatischen Diazokörpern ein solcher allgemeiner Unterschied obwaltet, ist nunmehr auch von Hantzsch gegeben worden. Die Labilität der Diazosalze wird nicht mehr durch die Synstellung eines Azokörpers erklärt.

Es fragt sich nun, ob nicht auch bei den von Hantzsch entdeckten isomeren Diazokörpern mit einer ungemein entschieden labilen Form neben der stabilen sich ganz ähnliche Verhält-

¹⁾ Natürlich ist es an sich ganz gleichgültig, ob man dem Namen nach, wie ich es der etwas grösseren Einfachheit wegen gethan habe, das alte Wort „gepaart“ oder das dem Gerhardtschen „Copulé“ mehr entsprechende „gekuppelt“ (schwedisch „kopplad“) vorzieht. Der Sinn des Wortes wäre jedenfalls im Hauptsächlichen der von Berzelius beabsichtigte, wenn auch immer nach der streng atomistischen Structurchemie näher präcisirt, als die Bindung zwischen mehrwerthigen, gemeinschaftlich als Grundlagen für Radicale oder (wie es zum Unterschiede von Wasserstoff und Sauerstoff, als activ, heissen könnte) als passive Radicalbilder dienenden Grundstoffen, wie $\overset{\text{IV}}{\text{C}}.\overset{\text{IV}}{\text{C}}, \overset{\text{IV}}{\text{C}}.\overset{\text{VI}}{\text{S}}, \overset{\text{III}}{\text{N}}.\overset{\text{IV}}{\text{C}}, \overset{\text{III}}{\text{N}}.\overset{\text{III}}{\text{N}}, \overset{\text{III}}{\text{N}}.\overset{\text{VI}}{\text{S}}$ u. s. w. Der dem Kohlenstoff genau entsprechende, nur etwas schwächer bindende dreierwerthige Stickstoff ist natürlich hier immer das eine der Paarungsglieder.

nisse geltend machen, indem nur ein und derselbe Complex entweder mit dem fünfwerthig wirkenden Anilinstickstoff salzbildend, oder mit dem dreiwerthigen Nitritstickstoff paarend wirkt, während Hantzsch in diesem besonderen Falle fortwährend, um die Labilität zu erklären, die Synstellung bei Azo- (und also auch Paarungs-)bindung in beiden Fällen beansprucht.

Aber ausser dieser Klasse von Isomeren, wobei sich der Unterschied zwischen Salz- und Paarungsbindung von selbst zur Erklärung der Isomerie darbietet, kennen wir eine Reihe von Isomeren oder die Salze mit Alkalien, also am nächsten eine Art Verbindungen des Diazocomplexes mit zweiwerthigem Sauerstoff, bei welchen ein ähnlicher Unterschied sich nicht annehmen lässt und dem zu Folge nicht mehr der Vergleich mit anderen Diazokörpern, sondern nur ein genaues Studium der Zersetzungsreactionen die wichtigsten Aufschlüsse bieten kann.

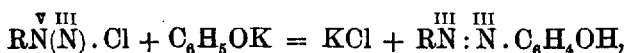
Es liegt also nahe auf der Hand, die hier fraglichen Isomeren in diese zwei wesentlich verschiedenen Hauptklassen zu vertheilen.

A) Isomere Diazoverbindungen mit paarungsfähigen Grundstoffen.

Nach bis jetzt gewonnener Erfahrung gehörten hierzu der vierwerthige Kohlenstoff, der dreiwerthige Stickstoff und der sechswerthige Schwefel, $\overset{\text{IV}}{\text{C}}, \overset{\text{III}}{\text{N}}, \overset{\text{VI}}{\text{S}}$. Nur ein dreiwerthig wirkender Stickstoff des Diazocomplexes kann mit diesen Grundstoffen in strengerem Sinne des Wortes paarend wirken, wenn es auch immer Fälle geben muss, wobei die Salzbindung des fünfwerthigen Stickstoffs am ehesten als Paarungsbindung für den Aufbau eines Radicals aufzufassen wäre.

a) Kohlenstoff, Diazocyanid.

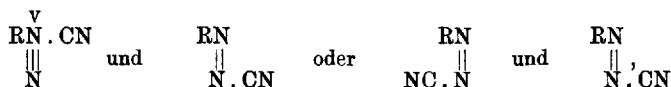
Bekanntlich ist Kohlenstoff hierin typisch. Wo es Gelegenheit für die Diazogruppe giebt, sich damit zu paaren, geht das Diazosalz sehr leicht in einen sehr stabilen Azokörper über, wie z. B.



ohne Rücksicht darauf, dass deshalb ein Wasserstoffatom des Phenols seinen Platz räumen muss.

Nach der Theorie von Hantzsch sollen nun diese typischen Azokörper auch labil auftreten können. Structurchemisch wäre eine solche Isomerie nur dann möglich, wenn der Kohlenstoffcomplex negativ genug ist, um als Haloid gewöhnliches Diazosalz zu geben. Das Cyanid¹⁾, wobei dies eintrifft, bietet auch, wie ich schon früher hervorgehoben habe²⁾, unter den zahllosen Kohlenstoffazokörpern den einzigen sicher bekannten Fall einer labilen Nebenform.

Unter den zwei Möglichkeiten:



wäre also jedenfalls die Structurisomerie (nach den zwei ersten Formeln) von vornherein am ehesten zu erwarten.

Der „geradezu spontane“ Uebergang des immer an sich sehr unbeständigen Cyansalzes in die dem Nitrile $\text{H}_3\overset{\text{IV}}{\text{C}} \cdot \text{CN}$ entsprechende, stabile Azoform erklärt sich darnach von selbst, sowie überhaupt die Eigenschaften (die leichte Kuppelung u. s. w.), welche die mit dem chemischen Begriffe eines Kohlenstoffazokörpers wohl nur äusserst schwierig vereinbare, „ausserordentliche Labilität“ begleiten.

Zum besonderen Beweis, dass beide Formen Azokörper sind, werden (a. a. O. S. 669), als „Analogien mit Azobenzol, die farbige Beschaffenheit, ihre physikalischen Eigenschaften, sowie die Flüchtigkeit mit Wasserdampf“ angeführt. Von letzterwähnter Eigenschaft heisst es jedoch ausdrücklich, dass „die labile Form sich in diesem Falle der directen Prüfung entzieht, weil sie sich vorher in die stabile umlagert.“ Das aller Beweglichkeit ungeachtet „nicht einmal dissociirbare Cyan“ erklärt sich wohl ebenso natürlich in derselben Weise. „Die Schmelzpunkte liegen nicht weit aus einander“ (S. 666), aber doch so weit, wie bei 29° und 105°, 28°, 29° und 86°, was allerdings keine so geringe Verschiedenheit zu sein scheint. Dass, wie besonders hervorgehoben wird, auch die labile Form

¹⁾ Ber. 1895, 667.

²⁾ Dies. Journ. [2] 53, 189.

schwer löslich in Wasser und gefärbt ist, kann wohl jetzt weniger auffallen, da auch Jodkalium in Lösungen der Diazochloride gefärbte Fällungen giebt, z. B. in derjenigen des bi-jodirten Chlorids „selbst in starker Verdünnung blutroth wie Quecksilberjodid“ (S. 684) und da ja nunmehr die Jodide als Diazoniumsalze gelten dürfen, während es zur Zeit ihrer Beschreibung eben die Aufgabe war, diese Auffassung zu widerlegen. Kann das Jodid eines an sich farblosen Diazokörpers blutrother, sowie auch z. B. das Rhodanid stark gelber Farbe sein, so wäre wohl auch das schwächere Gefärbtsein eines Cyanides nicht ausgeschlossen.

Das Merkmal der labilen Form, Doppelsalz mit Quecksilbercyanid geben zu können (S. 673), wäre wohl immer eher ein Beweis für als gegen die Salzformel dieses Cyanides.

Ganz anderer Art sind natürlich die Additionsprodukte der stabilen Form, wie die mit Wasser direct entstehenden Amide der merkwürdigen Azocarbonsäuren; überhaupt nach den gewöhnlichen Nitrilreactionen.

Dass bei den Oxybenzoldiazocyaniden,



nur die stabile Form sich erhalten lässt¹⁾, erklärt sich structurchemisch sehr einfach, indem das Salz fehlt wegen der Schwächung der Base, während der Einfluss dieser Schwächung stereochemisch in jedem Falle schwieriger zu verstehen ist.²⁾

¹⁾ Ber. 1896, 1527.

²⁾ In Bezug auf diese neuerdings erschienene Arbeit über die interessanten Diazophenole benutze ich die Gelegenheit, zu bemerken, dass meine früher (z. B. dies. Journ. [2] 53, 177) ausgesprochene Auffassung dieser Körperklasse sich dadurch in Allem zu bestätigen scheint.

D. h. die Anhydride wären Betainsalze $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{NN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$, — sogar nicht ganz sicher mit Abrechnung der Orthokörper, bei welchen die Ringbildung

$\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}=\text{N}$ zu erwarten sein könnte („freies Orthodiazophenol zeigt im

Wesentlichen die Eigenschaften der Paraverbindung,“ d. h. kuppelt leicht mit β -Naphtol u. s. w., a. a. O. 1531) — und zwar, wie es von selbst zu folgen scheint, um so entschiedener, je mehr negativ substituirt die Phenole sind. Darauf passt sehr wohl, dass sie nicht dissociirt werden (die Ionenzahl = 1), während Hantzsch daraus den für seinen jetzigen Standpunkt wenigstens gar nicht nothwendigen Schluss zieht, dass „mit

Was wir durch die schönen Untersuchungen von Hantzsch über die sehr interessanten Diazocyanide kennen, scheint mir also insgesamt dafür zu sprechen, dass sie am wahrscheinlichsten structurchemisch, als Diazo- und Azokörper, verschieden sind.

b) Dreiwerthiger Stickstoff.

Von dem dreiwerthigen Stickstoffe kann hier ganz abgesehen werden, da die labile Form seiner stabilen Azoverbindung, $\text{RNN}^{\text{III}}\text{N}^{\text{III}}\text{N}^{\text{III}}\text{HR}$, unter den Umständen, da sie entstehen sollte, nicht entsteht. Immer möglich, dass $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ein für alle Mal, wie ich mir von Anfang an vorstellen musste, zu wenig negativ ist, um das Chlor eines Ammoniumchlorids zu ersetzen, und deshalb immer nur paarend wirkt, insofern nicht die labile Form an der Entstehung schmieriger Zersetzungsprodukte bei zu geringer Verdünnung Schuld hat.

c) Sechswerthiger Schwefel, Diazosulfonsäure.

Der sechswerthige Schwefel ist bekanntlich besonders interessant, als wohl der eigentliche Urheber des Paarungsbegriffs zum Unterschied von Salz, wie ihn Berzelius

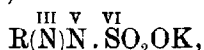
Eintritt negativer Gruppen der Diazoniumtypus immer unbegünstigter und der Syndiazotypus schliesslich allein stabil wird“ (S. 1526). Dass die Anhydride anders gefärbt sind, als die Salze mit den gewöhnlichen Säuren, möchte wohl nicht von vornherein den Ammoniumbau ausschliessen. Uebrigens ist sehr interessant, bei Hantzsch jetzt hier Ausdrücke zu finden, wie z. B. (S. 1525) über „das Schwanken zwischen dem drei- und fünfwerthigen Zustande“ (früher jeder Wahrscheinlichkeit entbehrend) und überhaupt ganz, wie nach der Ausdrucksweise meinerseits, die Wahl beschränkt auf Azo- und Diazo-(Syndiazo- und Diazonium), da es die Umstände hier mit sich bringen, dass die Antiform ganz ihren Dienst versagt. Da öfters hier nach beiden Ansichten eine grössere Stabilität (wegen Ringbildung oder wegen starker Säure) zu erwarten ist, kann natürlich auch die Wahl ziemlich beliebig sein. Die Kuppelungsfähigkeit unter Einfluss von Alkali wäre jedoch immer bei einer normal fünfgliedrigen Kette weniger zu erwarten. Anders bei den Thiophenolen, wobei die

Ringbindung in der Orthostellung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{N}$ ganz zweifellos ist. Die Schwefelsalze sind viel weniger haltbar als die Sauerstoffsalze. (Vergl. im Folgenden.)

von Anfang an annahm. Die Benzidschwefelsäure Mitscherlich's (1835) kann ja noch immer als Typus für die sogenannten Sulfonsäuren und die gepaarten Körper überhaupt gelten. Wie $\overset{\text{IV}}{\text{C}}$ an $\overset{\text{VI}}{\text{S}}$, giebt doch auch $\overset{\text{III}}{\text{N}}$ an $\overset{\text{VI}}{\text{S}}$ in $\text{H}_2\text{N}.\overset{\text{III}}{\text{SO}}_2.\text{OH}$ eine ganz normal gepaarte, wenn auch nicht ganz so beständige Säure.

Die davon abgeleitete Azosäure $\text{RN}:\overset{\text{III}}{\text{N}}.\overset{\text{VI}}{\text{SO}}_2.\text{OH}$ ist also ebenfalls völlig normal gepaart.

Aber auch z. B. das Silbersulfid doppelsalz mit Kalium bedenken wir uns nicht, nach der Formel $\text{Ag}.\overset{\text{VI}}{\text{SO}}_2.\text{OK}$ zu schreiben, also geradezu als silbersulfonsaures Kalium mit dem Metall an $\overset{\text{VI}}{\text{S}}$ gebunden oder als Theil des Radicals gegen K und der damit folgenden eigenthümlichen Beständigkeit wegen, wenn man so lieber will, damit gepaart. In jedem Falle wäre dann nichts natürlicher, als die Existenz des Salzes



worin statt des einfachen Silbers ein complexes Silber eingeht, wenn auch dieses Salz weit labiler sein muss, weil nur die gelindeste Atombewegung von Nöthen ist, um in das ganz normal gepaarte, viel beständigere Kaliumsalz $\text{RN}:\overset{\text{III}}{\text{N}}.\overset{\text{III}}{\text{SO}}_2\text{OK}$ überzugehen, also ganz wie beim Uebergange des wahren Cyanides in die Nitrilform.

Unter Vergleich mit dem quecksilbersulfonsauren Salze wird von Hantzsch¹⁾ kryoskopisch nachgewiesen, dass das labile Salz, wie das stabile, nur zwei Ionen giebt. Es wäre dadurch bewiesen, dass das gegen Kalium negative Glied des Diazoniumsulfonsalzes, gleichwie dasjenige des Quecksilber- und wohl auch des ebenfalls alkalibeständigen Silbersulfonsalzes, sich nicht freiwillig zersetzt, indem eben das Kalium mit seinem gewaltigen Streben zur Salzbildung dem Ganzen zur Stütze dient.

„Die grosse Isomerisationsgeschwindigkeit des labilen zum stabilen“²⁾, die mit Silbernitrat fast augenblickliche Fällung von Silbersulfid, die leichte Zersetzung durch Säuren, Jod und nascenten Sauerstoff, die Explosivität, leichte Kuppelung u. s. w.,

¹⁾ Ber. 1894, 1527.

²⁾ Das. S. 3541.

alles dies passt sehr wohl auf ein Diazosalz, aber sehr schlecht auf ein in Allem normal gepaartes Azosalz. Kurz, auch hier wäre die Isomerie unbedingt am wahrscheinlichsten structurchemisch zu erklären.

Ich würde also, wenn wirklich dem so ist, völlig im Rechte gewesen sein, wenn ich bei Kenntnissnahme von der Existenz der Hantzsch'schen Isomere darin einen neuen sehr wichtigen Beweis für die Ammoniumformel der Griess'schen Diazosalze zu finden glaubte. Ganz anders in Bezug auf die unter allen Isomeriefällen zuerst entdeckten beiden Diazosalze mit Alkalien, weil dabei gar nicht unumgänglich nöthig war, zur structurchemischen Erklärung der Isomerie den Unterschied zwischen Diazo- und Azo- in Anspruch zu nehmen.

B) Isomere Diazoverbindungen mit Sauerstoff Diazosalze mit Alkalien.

Die von vornherein ausgeprägte Vorliebe zur Paarungsbinding an dem Nitritstickstoff findet sich hier gar nicht, wie bei den erwähnten mehrwerthigen Grundstoffen C, N, S. Der zweiwerthige, als Amphid wirkende Sauerstoff ist für den fünfwerthigen Stickstoff ebenso gut, wie für den dreiwerthigen, vielleicht noch besser geeignet.

Die Verhältnisse gestalten sich also hier ganz anders als in den früher berührten Fällen.

Wie mit dieser, Anfang 1894 von Schraube und Schmidt erkannten Isomerie bei den schon von Griess selbst entdeckten Alkalidiazotaten der im Vorigen erwähnte Meinungsstreit seinen ersten Anfang nahm, so ist sie bekanntlich auch für die letzte Phase desselben das fast ausschliesslich Bezeichnende gewesen.

Es geht schon daraus hinreichend hervor, welche ungemein grosse Schwierigkeiten die eben auf diesen Fall von Isomerie bezüglichen Fragen dargeboten haben, sowie auch andererseits, dass wir fast alles, was uns zur Lösung derselben bis jetzt zur Kenntniss gekommen ist, diesem oft erwähnten Meinungsstreite zu verdanken haben.

In Bezug auf den jetzigen Stand der Dinge mag nur daran erinnert werden, dass, während Hantzsch hierbei seine stereochemische Auffassung ganz unverändert festhält, also

mit der für beide Formen des Kaliumsalzes gemeinschaftlichen Azoformel, RN:NOK , Bamberger dagegen jetzt auch hier neben einander Diazo- und Azobindung annimmt, also nach den Formeln $\overset{\text{V}}{\text{RN}}\text{:}\overset{\text{III}}{\text{NOK}}$ und $\overset{\text{III}}{\text{RN}}\text{:}\overset{\text{III}}{\text{NOK}}$, statt der von den Entdeckern selbst vorgeschlagenen und früher auch von ihm angenommenen Azo- und Nitrosoformeln, $\overset{\text{III}}{\text{RN}}\text{:}\overset{\text{III}}{\text{NOK}}$ und $\overset{\text{III}}{\text{RNK}}\text{.}\overset{\text{III}}{\text{NO}}$.

Rücksichtlich der Werthschätzung der rein chemischen und der physikalisch-chemischen Beweismittel gilt natürlich auch hier, und zwar ganz besonders, das früher darüber Bemerkte.

Seitens Hantzsch gestaltet sich also die Frage äusserst einfach. Die beiden Formen der Salze müssen beide Azokörper sein. Ein Anderes wäre ungereimt. Es giebt aber dann keine Möglichkeit, sie anders als stereochemisch durch Syn- und Anti- zu erklären.

Die experimentellen Gründe wären:

Das Diazochlorid wird in Lösung fast ganz, wie KCl und NH_4Cl , dissociirt. Das Diazo-Ion (RNN) ist also „genau ebenso stark wie Kalium und Ammonium“. Ein Kaliumsalz desselben wäre also undenkbar. Wie ein Silbersalz AgOK nicht existirt, so ein solches ebenso wenig.

Die Diazosulfanilsäure, jetzt als Betain des Diazoniums anerkannt, giebt mit 1 Mol. KOH ein Kaliumsalz, das in verdünnter Lösung in 2 Ionen zerfällt, ganz, wie die Theorie fordert.

Mit 2 Mol. KOH entsteht das gesättigte Salz, also einerseits Sulfonsalz, andererseits ein wegen der leichten Darstellung besonders studirter Fall von dem hier fraglichen labilen Diazokaliumsalze. Es giebt dissociirt 3 Ionen, also ebenfalls ganz nach der Azotheorie.

Wäre immer noch Diazonium vorhanden, so würde nach Berechnung jenes Salz 3, dieses bis zu 5 Ionen geben.

Es wäre wohl dies Beweis genug für die Azoformel der labilen, sowie der stabilen Form. Anders zu denken, wäre ja „ebenso absurd, als wenn KOH als Säure auftreten könnte“, kurz, „geradezu den elektrochemischen Gegensatz läugnen.“

Und dennoch muss ich auch meinestheils, der ich mich doch von Anfang an nur des elektrochemischen Gegensatzes und der damit zusammenhängenden Valenzfragen wegen mit den Diazokörpern beschäftigt habe, mit Bamberger der Ammoniumformel für die labile Form den Vorzug geben, wie ich es auch von vornherein¹⁾, wenn auch viel mehr zweifelhaft als jetzt, gethan habe.

Die Gründe für die Möglichkeit, sogar viel grössere Wahrscheinlichkeit der Ammoniumbindung bei der labilen Form sind theils mehr allgemeiner Natur, theils die in der letzten Zeit gewonnenen, mehr ins Detail gehenden, rein experimentellen Beweise.

So wäre zunächst die Bemerkung sehr nahe liegend, dass doch vielleicht der Lehrsatz der neueren Chemie, dass Basen, deren Salze ähnlich dissociirt werden, genau dieselbe Stärke haben, nicht so ganz streng nach dem Worte zu nehmen sei. Das seit lange auf rein chemischem Wege erkannte Vermögen der nämlichen Basen, die Säuren auf Lackmus u. s. w. wirkungslos zu machen oder, wie daraus folgt, zu neutralisiren, hat ja eigentlich ganz dasselbe zu erkennen gegeben, ohne dass man daraus den Schluss gezogen hat, dass bezüglich der Stärke gar kein Unterschied obwaltet, oder dass z. B. das Silberoxyd genau ebenso stark ist, wie das gewaltig kaustische und heftig auf Säuren wirkende Cäsiumoxyd. Die relative Stärke wäre wohl überhaupt an sich ein allzu vager Begriff, um nicht am ehesten aus der Summe der verschiedenen Verwandtschaftserscheinungen, je nach der Beschaffenheit des Radicals, so gut es gehen kann, hergeleitet zu werden. Dass übrigens ein Positives, insofern es sich nicht gerade an der äussersten Grenze befindet, gegen ein stark Positives negativ wirken kann, und umgekehrt, ist ja von selbst gegebene Regel einer jeden elektrochemischen Auffassung, wie es z. B. durch die Löslichkeit des Zinks in Kalihydrat unter Bildung von Kaliumzinkat fast ebenso augenfällig, wie durch die hier fragliche Erscheinung, angezeigt wird.

Aber es handelt sich hier um eine wahre Ammoniumbase, um eine Umkehrung des Ammoniumchlorids, und so weit kann es doch nicht kommen.

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 53, 179.

Es ist, ehe wir näher auf die Frage eingehen, noch ein anderer Umstand mehr allgemeiner Natur wohl zu bemerken.

Die Sauerstoffsalze überhaupt — und von solchen ist ja hier die Rede — mit ihren entsprechenden Basen und Säuren sind ja Verbindungen des amphogenen Sauerstoffs mit zwei verschiedenen Gliedern, wie, neben H.O.H , z. B. K.O.H , K.O.NO_2 , H.O.NO_2 , in welchen nach der jetzt endlich wiederum scharf durchgeführten Theilung nach zwei der Sauerstoff zweifellos dem negativen Theile angehört, also nach den näher ausgeführten Formeln:



Natürlich ebenso auch hier.

Um eine Umkehrung des stark positiven Ammoniums zum negativen oder um Ueberführung von RNN.Cl zu RNN.K handelt es sich also gar nicht. Die zwei entgegengesetzten Salze entsprechen ja den Formeln:



also mit ganz verschiedenen Radicalen oder, wie es jetzt heisst, Ionen.¹⁾

Wäre nicht das rechts geschriebene stärker negativ, so würde der Sauerstoff seinen gewöhnlichen Dienst gänzlich versagen.

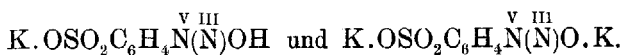
Es wäre also die Möglichkeit gar nicht von vornherein ausgeschlossen, dass allein der Zutritt von Sauerstoff ohne jede

¹⁾ Es wären wohl auch vor Allem vom Standpunkte der streng durchgeführten Ionenchemie diese Verhältnisse nicht unberücksichtigt zu lassen, während sie doch vollständig verdeckt werden, wenn, wie es aus nahe liegenden Gründen, und so auch seitens Hantzsch, fast immer geschieht, mit den Salzformeln, z. B. RNN.OK , $\text{K.SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NN.OK}$ u. s. w., geschrieben, der Sauerstoff zum Metalle geführt wird. Natürlich liegt für gewöhnlich gar kein Gewicht auf der genaueren Bezeichnung (streng consequent würde man sonst beim zweiten Salze die Formel



erwarten). Es können doch immer Fälle vorkommen, wobei der Platz des Sauerstoffs keineswegs bedeutungslos ist. Ohne Rücksicht hierauf passt in jedem Falle die gewöhnliche Schreibweise am besten für die Stereoformeln, indem danach nicht K, sondern OK das leicht Bewegliche wird, wie es doch, streng genommen, wohl keineswegs der Fall ist.

weitere Veränderung des Complexes das somit neu entstehende Radical hinreichend negativ machen kann, um gegen Metalle haloïdähnlich zu wirken, und schon dieses Umstandes wegen wäre es wenigstens nicht ungereimt, wenn wir bei den im Vorigen (S. 320) erwähnten Sulfondiazosalzen, mag es auch nur ganz vorläufig geschehen, die unveränderte Ammoniumformel annehmen nach den Formeln:



Es bietet sich dann von selbst zur Beantwortung die Frage rücksichtlich der experimentell gefundenen Ionenzahlen, worin Hantzsch den entscheidenden Beweis für die Azobindung findet.

Was also zunächst das Monosalz (das durch Alkali gelöste Betaïnsalz) betrifft, so wäre wohl auch bei solcher Schreib- und Auffassungsweise kein anderes Gegensatzverhältniss anzunehmen, als zwischen K und dem übrigen als Ganzes wirkend, und dem zu Folge auch dieselbe Ionenzahl (2), wie beim Azosalze mit $\overset{\text{III}}{\text{N}}\overset{\text{III}}{\text{N}}$, vorauszusetzen, indem wohl immer in Bezug auf den Theil $\overset{\text{V}}{\underset{\text{III}}{\text{N}}}(\text{N})\text{OH}$ aus demselben Grunde eine weniger vollständige Uebereinstimmung mit dem KOH, als im einfachen Hydrate $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{V}}{\underset{\text{III}}{\text{N}}}(\text{N}).\text{OH}$, zu erwarten wäre. Ein entschiedener Einfluss des Sulfontheiles ist wohl kaum zu bezweifeln.¹⁾

Im Disalze dagegen, worin unter Mitwirkung des Kaliums der Hydroxylsauerstoff dem Stickstoff (vielleicht auch räumlich) näher getreten ist, um damit einen Theil des gegen Kalium wirkenden Radicales zu bilden, wird durch die Dissociation (in 3 Ionen) nur etwas bestimmter, als schon durch die chemischen Eigenschaften des Salzes, angezeigt, dass auch auf der Stickstoffseite eine wirkliche, wenn auch schwache Säure vorliegt. Ueber den Bau des NN wird natürlich unmittelbar dadurch gar nichts ausgesagt, und somit auch die mit der Formel gemachte Annahme weder widerlegt, noch über den Bereich des nur Möglichen geführt. Andere rein chemische Gründe müssen unerlässlich zu Rathe gezogen werden.

¹⁾ Vergl. Bamberger, z. B. Ber. 1896, 1066.

Dass, um beiläufig in diesem Zusammenhange auch dies zu erwähnen, das Hydrokaliumsalz, $\text{KOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NNOH}$, leichter als die freie Säure (das immer relativ beständige Betäinsalz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{.NN} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}$, einer sehr starken Säure) unter Stickstoffabgabe zersetzt wird, ist an sich natürlich¹⁾ und der besondere Nachweis davon²⁾ ziemlich überflüssig. Was aber eigentlich bewiesen werden soll, ist ja nur die fortwährende Gültigkeit des meinerseits (a. a. O.) so wie von Bamberger³⁾ bestrittenen Postulates, dass (a. a. O.) „nicht die Verbindungen des Diazoniumtypus, sondern die des Syndiazotypus direct im Sinne der typischen Diazospaltung (unter Verlust von N_2) zerfallen.“ (Der leichte Zerfall des Monosalzes wäre also ein besonderer Beweis für die sonst eben durch ihre Beständigkeit ausgezeichnete Azobindung.) Ich bemerke dazu nur, dass allerdings im ersten Stadium der Stereodiazotheorie mit den aromatischen Diazokörpern insgesamt als Azoverbindungen des dreiwertigen Stickstoffs dieses Postulat von selbst gegeben war. Labile Form und Synform waren ja dann eindeutig, was labil war, Chlorid und Sulfat, ebenso wohl wie Cyanid und Sulfonsalz, ein für alle Mal durch die Synstellung erklärt. Um aber auch nach Anerkennung des Diazoniumtypus neben dem Syndiazotypus (Azotypus) dasselbe Postulat fortwährend aufrecht zu halten, sind allerdings kräftigere Beweise nothwendig, als der Nachweis, dass ein Diazoniumbetäinsalz beständiger ist, als das durch KOH hydratisirte, weil darin, bei Annahme von Azobindung, OH in der Nähe von C_6H_4 (links) geschrieben werden kann. Hantzsch hat ja selbst experimentell nachgewiesen, dass es z. B. für das Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, „besonders charakteristisch“ ist, direct (in trockenem Zustande) in $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{Cl}$ und NN zu zerfallen. Was übrigens die besondere Streitfrage betrifft wegen des Verhaltens des gesättigten Salzes (des Sulfondiazosalzes) gegen Salzsäure, so ist ja Hantzsch⁴⁾ jetzt darüber mit Bamberger einig geworden, wenn auch immer unter er-

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 53, 190.

²⁾ Z. B. Ber. 1896, 1063. ³⁾ Das. S. 569. ⁴⁾ Das. 1896, 1065.

neuter Betonung „des Unvermögens rein chemischer Reactionen“ über die Natur der Diazotate irgend etwas zu beweisen.

Aber — um zur Hauptfrage zurückzukommen — die gewöhnliche chemische Erfahrung scheint allerdings sehr verschieden gegen die Berechtigung dieser Annahme von fort-dauernder Ammoniumbindung zu sprechen, weil weder bei den einwerthigen Metallen, noch bei der grossen Menge sonstiger Ammoniumradicale dergleichen Sauerstoffsalze, wie K.OAg , K.ONH_4 u. s. w., bekannt sind.

Wegen des Fehlens von genauer entsprechenden Analogen würden also die Metalldiazoniumsalze eine vollkommene Ausnahmestellung einnehmen, was freilich Anlass giebt, starke Bedenken gegen ihre Annahme zu erregen, zu deren voller Hebung allerdings kräftig überzeugende Beweise anderer Art erfordert werden, dass dessen ungeachtet die fraglichen Salze wirklich dem Ammoniumtypus angehören.

Und solche, wie es mir scheinen muss, wirklich überzeugende Beweise für die Fortdauer der Ammoniumbindung in den labilen Alkalidiazotaten sind durch die in der letzten Zeit von Bamberger ausgeführten, in jeder Hinsicht höchst verdienstvollen Arbeiten geliefert worden.¹⁾

Besondere Beweise für den Ammoniumbau der labilen Diazotate.

1. Das stabile Diazotat wird leicht durch Natrium-Amalgam zu Phenylhydrazin reducirt, das labile wird nicht angegriffen. (A. a. O. S. 473.)

Es scheint mir dies ein zwingender Grund zur Annahme der fraglichen Structurisomerie zu sein.

$\overset{\text{V}}{\text{R}}\overset{\text{III}}{\text{N}}(\text{N})\text{O} \cdot \text{K}$ muss, solange es noch unzersetzt, d. h. noch nicht isomerisirt ist — und das Alkali des Amalgams ist keine Ursache dazu — unangegriffen bleiben. Keines der Stickstoffatome kann etwas aufnehmen. Jedes ist nach den Forderungen seiner besonderen Rolle völlig gesättigt. Zum geraden

¹⁾ Vergl. Ber. 1896, 446 ff.

Austausch von N gegen H_3 kann das Alkali nicht erregen.¹⁾
Jede Einwirkung bleibt aus.

Anders bei $RN:\overset{III}{NO}.\overset{III}{K}$, worin die Stickstoffkette schon gegeben ist und nichts hindern kann, dass unter einfachem Ersatz von einer Sauerstoff- und drei Stickstoffeinheiten gegen $4H$ neben KOH das Hydrazin $RNH.\overset{III}{NH}.\overset{III}{NH_2}$ entsteht.

Mit den Stereoformeln von Hantzsch, bei ausschliesslicher Azobindung lässt sich das verschiedene Verhalten in keiner Weise vereinigen. Beide Formen müssten reducirbar sein, und zwar die Synform, die nicht reducirt wird, unbedingt am leichtesten.

Auch nach der Formel Schraube's $RNK.NO$ wäre leicht vorsichgehende Reduction zu erwarten.

Wirkt neben Wasserstoff eine Säure statt Alkali, so wird natürlich die Reaction beiderseits ganz dieselbe.²⁾

Spätere Bemerkung. Bei der ganz besonderen Bedeutung, die ich dieser Reaction zuerkennen musste, habe ich nicht umhin gekonnt, das Wünschenswerthe in der völlig gesicherten Allgemeingültigkeit derselben (die ursprünglichen Versuche betrafen nur die zwei Formen des Diazobenzolsalzes selbst) auszusprechen. Nach freundlichst gelieferter brieflicher

¹⁾ Vergl. z. B. dies. Journ. [2] 53, 182. Hierbei könnte Anlass sein, an die ganz verschiedene Einwirkung zu erinnern, welche das Alkali je nach seiner Beschaffenheit auf das Diazochlorid ausübt, indem es in freiem Zustande Diazotat, dagegen, durch Kohlensäure oder Alkyl geschwächt, diazosubstituirtes Anilin ergiebt. Eine Anilinbildung im hier fraglichen Falle durch Verdrängung des Stickstoffs aus dem schon fertigen Alkalisalze hätte mit dieser Reaction gar nichts zu thun.

²⁾ In beiden Fällen entstände mit HCl Diazochlorid. Dass aber das Chlorid des Diazoniums, z. B. mit Salzsäure und Zinnchlorür, sehr leicht zu Phenylhydrazin reducirt wird, widerspricht augenscheinlich in keiner Weise der Unthätigkeit des Reduktionsmittels auf den als Säure wirkenden Diazoniumkörper in alkalischer Lösung. Die Reaction selbst betreffend auf die citirte Abhandl. S. 176 verweisend (s. den Druckfehler mit Cl an $\overset{III}{N}$ statt an $\overset{V}{N}$), bemerke ich nur, dass immer die Gegenwart der starken Säure sowie auch des Zinnsalzes die Entstehung der vollkommenen Base $RNH.NH_2$ wesentlich erleichtern muss. Die Säuren rufen Basen, die Basen Säuren hervor, oder, wie es von Alters her geheissen hat, prädisponiren zu ihrer Bildung und steigern nur, im Ueberschuss vorhanden, die Haltbarkeit des gebildeten Salzes.

Nachricht (27. Juni) ist über die Reaction bestätigende weitere Versuche Folgendes mitgetheilt worden:

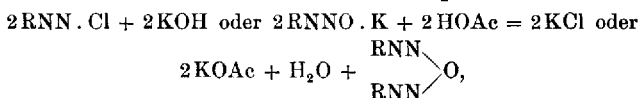
„Ich habe auch *p*-Chlor- und *p*-Brom- (normales und Iso-) diazobenzolkalium reducirt. Aus den beiden Isosalzen erhielt ich ohne Weiteres 53%—75% *p*-Chlor- und *p*-Bromphenylhydrazin, aus den beiden normalen gar kein oder ganz geringe Mengen der betreffenden Hydrazine. Der Unterschied ist frappant.

Etwas anders verhielt sich normales und isodiazosulfanilsaures Salz, insofern hier auch das normale Phenylhydrazinsulfonsäure lieferte, allerdings sehr viel weniger als das Isosalz; ersteres gab etwa 30%, letzteres etwa 70%. Diese Zahlen zeigen auch einen grossen Unterschied, aber merkwürdig ist, dass das sulfurirte, normale Diazotat so viel Hydrazin entstehen lässt.“

Die Allgemeingültigkeit des bei den beiden Formen so wesentlich verschiedenen Verhaltens ist also ausser jedem Zweifel gestellt. Dass es bei der Diazosulfonsäure weniger scharf hervortritt, ist augenscheinlich wiederum ein Beweis für den modificirenden Einfluss des Sulfontheiles. Die Isomerisirung zu Azosulfonsäure geht unter den obwaltenden Umständen hier leichter als sonst vor sich, vielleicht einfach darauf beruhend, dass, um so zu sagen, mit Sulfonsalz zusammengekuppelt, das Diazosalz nicht wie sonst den alleinigen Schwerpunkt für den schützenden Einfluss des von Aussen wirkenden Alkalis ausmacht.¹⁾

2. Bei gehöriger Vorsicht und Uebung kann aus Diazochlorid und Kalihydrat oder aus normalem Kaliumdiazotat und Essigsäure eine gelbe Fällung des Diazooxydes erhalten werden. (A. a. O. S. 450, 457, 464.)

Dass in beiden Fällen derselbe Körper entsteht:



zeugt sehr entschieden für den ähnlichen Bau des an Cl und OK gebundenen Diazocomplexes, also in beiden Fällen für wahre Diazo-(Ammonium-)bindung. Dass sie nicht, wie

¹⁾ Vergl. z. B. Bamberger, a. a. O. S. 454.

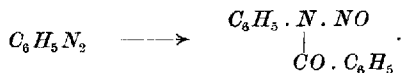
Hantzsch annimmt (S. 1074), Hydroxylaminanhydride sind, beweist ferner die beispiellose Explosivität, die gewaltsame Reaction mit Benzol u. s. w. und übrigens der wichtige Umstand, dass die stabilen Azosalze mit Essigsäure farblose Hydrate geben, die sich in allem als gewöhnliche Säuren verhalten.

Dass somit unlösliche, gefärbte Anhydride (statt farbloser Hydrate) entstehen, weist andererseits schon darauf hin, dass wir uns in einer Reihe von den Metallen ähnlichen Körpern befinden, die, von den entschieden basischen Eigenschaften abgesehen, nicht dem Kalium, sondern den schweren Metallen, Ag, Hg u. s. w., ähnlich sind, also, wie wohl Bamberger mit vollem Recht annimmt, ganz anderer Art, als die eigentlichen Alkalimetalle, was auch zu gleicher Zeit durch das Vorhandensein von aus Lösung fällbaren bis zu blutrothen Jodiden, gelbgefärbten Rhodaniden u. s. w., neben den intensiv gelben Oxyden, unverkennbar angezeigt wird.

Mit der Fähigkeit, auch mit positiven Metallen Sauerstoffsalze zu geben, ist noch eine Verschiedenheit von Kalium hinzugekommen, zu welcher sonst nicht ein völlig entsprechendes Gegenstück bekannt geworden ist, ohne dass wir deshalb ein solches Verhalten für unmöglich erklären können.

Zur Ergänzung der bemerkenswerthen Ergebnisse der citirten Abhandlung sind mir vom Urheber derselben einige spätere Beobachtungen brieflich mitgetheilt und hier zur Verfügung gestellt worden. Ich lasse die Mittheilung wörtlich folgen:

„Normales Diazobenzolkalium giebt, mit Benzoylchlorid + NaOH, geschüttelt, Nitrosobenzanilid.¹⁾

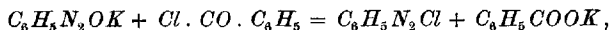


(Ebenso mit Acetanhydrid + NaOH Nitrosoacetanilid.)

Isodiazobenzolkalium giebt nun, in gleicher Weise behandelt, keine nitrosirte Säureanilide, sondern verwandelt sich bei dieser Reaction (in fortwährend stark alkalischer Lösung) in normales

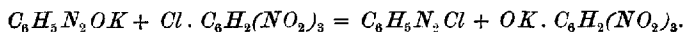
¹⁾ Vergl. v. Pechmann, Ber. 27, 651.

Diazotat. Ich glaube, man muss diese merkwürdige Thatsache so erklären: es entsteht zunächst Diazobenzolchlorid:



welches dann sofort durch das Alkali zu normalem Diazotat wird. Ich glaube diese Erklärung ist aus folgendem Grunde zutreffend.

Bringt man äquimolekulare Mengen Isodiazobenzolkalium + Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung bei 5° zusammen, so entsteht pikrinsaures Kali und Diazobenzolchlorid:



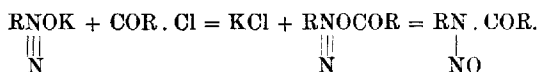
Jedenfalls ist hier wieder ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Diazotaten festgestellt.“

Also kurz gefasst, als wichtiger neuer Beweis:

3. Mit Benzoylchlorid + NaOH giebt das normale Diazotat Nitrosobenzanilid, das Isosalz wird in normales Diazotat verwandelt.

Ich erlaube mir die sehr interessanten Reactionen etwas näher zu verfolgen.

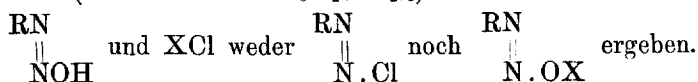
Der auffallende Unterschied beruht augenscheinlich in erster Linie darauf, dass nur bei dem normalen Salze ein gewöhnlicher doppelter Austausch vor sich gehen kann und muss, nach der Formel:



Dass die Säure eine organische ist, erklärt sehr natürlich die später folgende Umsetzung. Die Wahl zwischen Salzbildung der an sich ziemlich schwachen Säure mit $\overset{\text{V}}{\text{N}}$ und der viel festeren Paarungsbindung des Kohlenstofftheiles mit $\overset{\text{III}}{\text{N}}^1)$ kann kaum zweifelhaft sein.

¹⁾ In diesem Falle der Anilinstickstoff selbst, in gewöhnlicher Weise substituierende, einwerthige Radicale bindend, also eine Reaction ganz anderer Art, als die für die Diazokörper speciell bezeichnende Paarung (Kuppelung) an dem Nitritstickstoff. Auch wäre man wohl hier schon ausser dem Bereiche der eigentlichen Diazokörper, mit drei- oder zum mindesten zweifacher Stickstoffbindung.

Beim Isosalze dagegen giebt es keinen Raum für doppelten Austausch, weil dabei unmittelbar keine Salze entstehen können, indem ($X = \text{COR}$ oder $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$):



Das Streben nach Salzbildung wird unbedingt am besten befriedigt, wenn sich die in Bewegung gesetzten Atome so ord-

nen, dass neben einander $\begin{array}{c} \text{RN} \cdot \text{Cl} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$ und $\text{K} \cdot \text{OX}$, beide vollkommene Salze, entstehen.

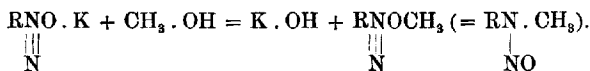
Wenn auch bis auf Weiteres nur als Beweis für die sehr wesentliche Verschiedenheit der beiden Formen von Alkalisalzen, so ist ferner die wichtige Beobachtung Bamberger's (S. 448) zu erwähnen, wonach

die normalen Alkalisalze momentan mit Alkoholen Diazoester erzeugen, die Isosalze dagegen nicht.

Ueber den näheren Bau der mit Sicherheit nur in einer Form bekannten Diazoester ist man immer noch nicht zur Einigung gekommen. Hantzsch¹⁾ nimmt sie für Isokörper und dann „mit völliger Sicherheit“ als zu der Antireihe gehörend an, Bamberger erklärt jetzt (S. 448) die Annahme für ungenau, dass auch er sie für Isokörper gehalten, und bleibt dabei stehen, dass „ein abschliessendes Urtheil sich noch immer nicht fällen lässt.“

Es scheint mir jedoch, dass auch bei dem jetzt thatsächlich Gegebenen die Verhältnisse nicht so ganz im Unklaren liegen.

Nach der hier fraglichen Auffassung wäre der zu erwartende Reactionsverlauf:



Das immer sehr eigenthümliche Verhalten, dass Alkohol direct mit dem Kaliumsalze einer Säure den Ester derselben entstehen lässt, muss augenscheinlich darin seinen natürlichen Grund haben, dass noch mehr das Alkalisalz selbst eine Ausnahmestellung einnimmt. CH_3 passt für die eigenthümliche

¹⁾ Ber. 1895, 3237.

Säure besser als K. Beim Oximsalze finden sich die entsprechenden Verhältnisse nicht. Zur Einwirkung giebt es keinen Anlass.

Viel merkwürdiger ist jedenfalls, dass die so nahe liegende Umsetzung in Nitrosomethylanilin nicht erfolgt und dass auch das Isosilbersalz mit CH_3J denselben, schon an dem intensiven Geruch leicht erkennbaren Ester ergiebt.¹⁾

Das Diazoniummethyloxyd, $\text{RN}(\text{N})^{\text{V}}\text{O}^{\text{III}}\text{CH}_3$ würde also hier im Vergleich mit den sonst möglichen, $\text{RN}^{\text{III}}\text{:N}^{\text{III}}\text{O}^{\text{III}}\text{CH}_3$ und $\text{RN}^{\text{III}}(\text{NO})\text{CH}_3$, besser als das erstere und bezüglich des letzteren wenigstens gut genug, um nicht ohne Weiteres in dasselbe überzugehen, den Ansprüchen des Fortbestehens entsprechen, und zwar wohl überhaupt als zu der Reihe der Oxyde gehörend, wie etwa $\text{H}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}\text{H}$, $\text{Ag}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}\text{Ag}$, $\text{C}_2\text{H}_5^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}\text{CH}_3$, $\text{RNN}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}\text{NNR}$ u. s. w., worin die Wirkungsart des Sauerstoffs als Verbindungsglied zwischen zwei wenig verschiedenen Radicalen besonders deutlich hervortritt. (Zum Schreiben nach zwei Gliedern, wie etwa $\text{R}^{\text{V}}\text{NN}^{\text{V}}\text{OCH}_3$ liegt hier eigentlich kein Anlass vor.²⁾ Das gemischte Oxyd wäre überhaupt eine völlig normale Verbindungsform, worin sich also, immer vorausgesetzt, dass keine mehr störenden Impulse von Aussen einwirken, von vornherein kein besonderes Streben geltend macht, durch Umsetzung der Atome in eine andere überzugehen, oder, mit anderen Worten, der amphogene Sauerstoff wäre wirklich für den fünfwerthigen radicalbildenden Stickstoff besser passend als für den dreiwertigen³⁾, während dagegen, um nach den Ergebnissen

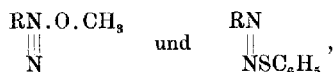
¹⁾ Bamberger, Ber. 1895, 227.

²⁾ Das Wasser selbst leitet ja nicht; also $\text{H}^{\text{V}}\text{O}^{\text{V}}\text{H}$, nicht $\text{H}^{\text{V}}\text{OH}$.

³⁾ Da, wie es hierbei wohl zu bemerken ist, die fragliche Reaction ganz spontan („momentan und in der Kälte“) vor sich geht, und zwar mit einem Reagens (dem Alkohol selbst), das sonst keine Einwirkung ausübt, so kann es gar nicht Wunder nehmen, dass der Bau des Ganzen so bleibt, wie er von Anfang an war, während die andere Form zu der Reaction ganz unfähig ist. Viel mehr beweist für den eigenthümlichen

Vorzug der Oxydbindung mit N^{V} vor der eigentlichen Esterbindung mit N^{III} , dass nach der gewöhnlichen Estermethode mit Metallsalz und Alkyl-

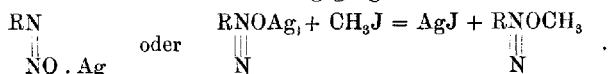
von Hantzsch's¹⁾ Untersuchungen über die Thiophenyläther zu urtheilen, bei dem in jedem Falle viel weniger verschieden amphogen wirkenden Schwefel bei weitem leichter die sich eher ganz wie eine Art Paarung an $\overset{\text{II}}{\text{S}}$ verhaltende Azobindung eintritt, also nach den Formeln:



wobei, von der Verschiedenheit der Alkyle abgesehen, darin wenigstens der Vergleich seinen vollen Werth hat, dass in beiden Fällen nicht mehr als eine Form erhalten worden ist.

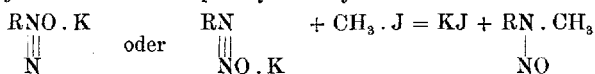
Gegen diese Annahme, dass die Sauerstoffalkyläther, der hier fraglichen Entstehungsweise wegen, wahre Diazo-

jodid die Silbersalze ohne Unterschied dasselbe, hier als Oxyd bezeichnete, Produkt geben, mag dann bei der Isoform die Umsetzung zur normalen (Oxydform) beim Eintritt des Methyles oder, wie immer möglich, schon im Silbersalze selbst vor sich gegangen sein:



Dass es andererseits hierbei bleibt, kann nur darauf beruhen, dass wegen der ganz besonderen Verwandtschaft des Jodes zu Silber die Reaction mit ganz ausnehmender Leichtigkeit und, so zu sagen, ohne jede Anstrengung verläuft. Anders, wenn mit dem Alkalisalze, wohl vor Allem bei Ueberschuss des dem Salze zum Schutz dienenden Alkalis, bei erhöhter Temperatur operirt wird, da sich von Anfang an das Verbindungsstreben der Atome so, wie es für dieselben am natürlichsten ist, geltend machen kann, während das einmal gebildete Oxyd viel leichter in anderer Weise

gänzlich zersetzt wird. C paart sich an $\overset{\text{III}}{\text{N}}$ und der Sauerstoff wirkt nicht mehr amphogen, sondern als Radicalbilder (oder, wie es immer heissen kann, paarend) mit dem zweiten Stickstoffatome, d. h., wie es scheint, auch hier ohne Unterschied für die beiden Salzformen, entsteht z. B. mit Methyljodid das Nitrosophenylmethylanilid nach der Formel:



Dass Schraube und Schmidt in dieser Weise mit dem Isosalze aus dem zuerst erhaltenen leicht zersetzbaren Nitrosokörper bis 80 % Methylanilin erhielten, war bekanntlich der nahe liegende Grund, das neuentdeckte, stabilere Salz nach der Formel $\text{RNK} \cdot \text{NO}$, oder als Nitrosophenylammoniumsalz, zu schreiben.

¹⁾ Ber. 1895, 3237.

(Diazonium-)körper sind, sprechen auch in keiner Weise die Eigenschaften derselben, indem sie alle¹⁾ „explosiv und spontan zersetzbar sind, mit Phenolen momentan Azofarbstoffe geben und mit Alkalien ausserordentlich leicht verseift werden unter Entstehung normaler Alkalisalze“, während, um des Vergleiches wegen auch diese zu nennen (nach Hantzsch, a. a. O. S. 3238) die Thiophenyläther „mit Phenolen keine Farbstoffe geben, an sich relativ beständig und gegen Alkali stabil sind“, was alles ebenso entschieden für Azo-, wie das Obige für Diazobindung zu sprechen scheint. Die leichte Verseifung im vorigen Falle wäre als umgekehrter Akt der Massenwirkung wiederum ein Beweis für die leichte Atombeweglichkeit des Ammoniumkörpers im Gegensatz zu der viel festeren Bindung des Azostickstoffs.

Es würde also jedenfalls das, was uns bis jetzt über die merkwürdigen Diazoalkylester bekannt ist, in keiner Weise dem Ammoniumbau der sog. normalen Alkalisalze widersprechen, eher sogar, meiner Ansicht nach, als bestimmter Beweis dafür gelten können.

Als gewissermassen auch ein Beweis für die fragliche Structurisomerie, wenn auch weniger augenfällig als die vorher angeführten, könnte auch die Beobachtung von Hantzsch erwähnt werden, wonach der Uebergang vom Diazochlorid zum normalen Diazotate, und umgekehrt, „mit unmessbarer Geschwindigkeit erfolgt“.²⁾

¹⁾ Nach Bamberger, Ber. 1895, 226.

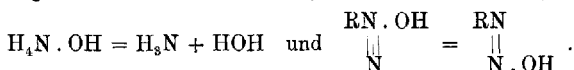
²⁾ Da ich wohl sonst keinen Anlass finden werde, mehr, als schon im Vorigen geschehen ist, die besondere Abhandlung (Ber. 1896, 1067ff.) über das neue Diazonium in Betracht zu ziehen, so benutze ich den hier ganz zufällig gegebenen, um die Bemerkung zu machen, dass wohl doch mit dem Vergleiche (S. 1072) zwischen Ammonium und Diazonium in Bezug auf das Verhalten der Chloride zum Alkali und den diesbezüglichen Schlussfolgerungen, nicht das gewonnen ist, was damit beabsichtigt worden ist. So heisst es ungefähr: Weil nach unseren Arbeiten die normalen Diazotate die Configuration der Synazokörper „besitzen, so folgt betreffs der Umwandlung des Diazoniums durch Hydroxylionen“, dass, gleichwie Ammoniumchlorid in Ammoniak und Wasser zerfällt, so auch Diazoniumchlorid Syndiazohydrat ergeben muss. Die Reactionen, wovon die Rede ist, sind also, mit den von Hantzsch weggelassenen Ammoniumhydraten ganz einfach (d. h. ohne Rücksicht auf in beiden

Es bleibt uns nur noch übrig, die Eigenthümlichkeiten im Baue des Azoammoniums etwas schärfer hervorzuheben, um sie in Zusammenhang mit den Eigenthümlichkeiten in der chemischen Thätigkeit näher in Betracht zu ziehen.

Augenscheinlich ist Hantzsch¹⁾ völlig im Rechte, wenn er die Stärke des Phenyl Diazoniums mit seiner Eigenschaft als quaternär zusammenstellt, sowie bezüglich des, wenn auch nur sehr flüchtig berührten, übrigens schon vor dem von Bamberger²⁾ hervorgehobenen Vergleiches mit dem sog. Jodonium.

^{III}JRHCl (R, wie immer im Vorigen, = C₆H₅) existirt nicht. ^{III}JR₂Cl ist ein vollkommenes Salz. Das Ammonium in ^vNRH₃.Cl ist ganz schwach, in ^vNR(^IN)^{III}Cl viel entschiedener basisch. Für die Fähigkeit, als basisches Radical zu wirken, scheint es ganz besonders wichtig zu sein, dass die dafür unbedingt nöthige höhere Sättigungsstufe des als Grundlage dienenden Elementes völlig gesichert ist. Der Wasserstoff ist zu leicht beweglich. ^{III}JH₂Cl bleibt unter allen Umständen ^IJH + HCl. ^vNH₄Cl spaltet sich

Fällen entsprechendes oben und unten, links und rechts) ausgeschrieben:



Dass die Zersetzungsreactionen an sich ganz verschiedener Art sind, zeigt der erste Blick auf die Formeln. Dass Ammoniumhydrat sehr leicht die Ammoniakspaltung erleidet, ist thatsächlich gegeben, aber deshalb keineswegs seine Nichtexistenz. Dass Diazoniumhydrat durch Verschiebung gewisser Atome in Azohydrat übergehen kann, lässt sich wohl schon auch als einfache Thatsache betrachten, aber daraus folgt ebenso wenig, dass es nicht existirt, ohne Rücksicht darauf, dass es, frei gemacht, gleichwie z. B. das Silberhydrat, sehr leicht Wasser verliert. Es bleibt wohl immer noch zur endgültigen Beantwortung die Frage übrig, ob wirklich bewiesen worden ist, dass Diazoniumchlorid mit 2 Mol. KOH augenblicklich Chlorkalium und Kalium-Synacetat ergibt, oder überhaupt, ob wirklich „thatsächlich“ (S. 1067) und nicht nur theoretisch denkbar neben den stabilen Diazokörpern zwei Reihen labiler Diazonium- und Synazo-, also insgesamt drei Klassen „bestehen“.

¹⁾ Ber. 1896, 1069.

²⁾ Dies. Journ. [2] 51, 590.

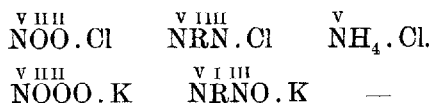
bei erhöhter Temperatur in $\overset{\text{III}}{\text{NH}_3} + \text{HCl}$. Tritt das stark bindende Phenyl nur theilweise statt Wasserstoff ein, wie beim Anilinchloride $\overset{\text{V}}{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_3 \cdot \text{Cl}$, so macht es hierin keinen Unterschied und trägt nur zur Schwächung des Positiven bei. $\overset{\text{V}}{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ wäre, wenn es sich darstellen liesse, gewiss ein entschieden basisches Radical. Wie bei Jod binär, ist bei Stickstoff quaternär das Endziel des Verbindungsstrebens in diesem besonderen Falle.

Aber das Diazonium besitzt eben diesbezüglich den unterschiedenen Vorzug vor allen anderen quaternären Radicalen, wie z. B. dem Tetramethylammonium im Chloride $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$, dass die erwähnte Zersetzung unter Erniedrigung der Sättigungscapacität des Stickstoffs ein für alle Mal unmöglich ist, weil ein einfaches Atom eines Grundstoffs (N) auf einmal zwei der für die Dreiwerthigkeit und die eine der für die Fünfwerthigkeit bezeichnenden Valenzeinheiten des chemisch thätigen Stickstoffs bindet und demnach in keiner Weise eine gewöhnliche Ammoniakspaltung (nach $\text{NR}_3 + \text{RCl}$) zulässt¹⁾; dieselbe Eigenschaft also, welche mich von Anfang an veranlasste, in dem Diazochloride einen entscheidenden Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs zu sehen.

In diesem zu besonderer Vollkommenheit ausgebildeten Baue als quaternär könnte die ungewöhnliche Verbindungsfähigkeit sowohl des positiven Radicales an sich unter Einwirkung von Säuren, wie des durch Sauerstoff unter dem Einflusse von Alkalien negativ wirkenden Radicales, eine gewissermaassen genügende Erklärung finden.

Wie $\overset{\text{V}}{\text{N}}\overset{\text{I}}{\text{R}}\overset{\text{III}}{\text{N}} \cdot \text{Cl}$ dem $\overset{\text{V}}{\text{N}}\overset{\text{I}}{\text{H}}_4 \cdot \text{Cl}$, so entspricht $\overset{\text{V}}{\text{N}}\overset{\text{I}}{\text{R}}\overset{\text{III}}{\text{NO}} \cdot \text{K}$ dem $\overset{\text{V}}{\text{N}}\overset{\text{II}}{\text{OOO}} \cdot \text{K}$, oder dem Sauerstoffsalze des Nitryls NO_2 , wovon, was immer sehr bemerkenswerth ist, gleichwie von Diazonium, neben einander das sich allerdings leicht mit Wasser zersetzende Chlorid und das für die Sauerstoffsalze typische Kaliumsalz erhalten werden können, also nach dem allerdings sehr interessanten Schema:





Die Uebergangsstellung, sowohl des Phenyls, wie des dreiwerthigen Stickstoffs, zwischen dem entschieden Negativen und dem entschieden Positiven, wenn auch immer mit vorwiegender Neigung zum Negativen, scheint sie gemeinschaftlich unter dem Einflusse der verschiedenen Impulse für diese doppelte Rolle als Vertreter von Wasserstoff, sowie von Sauerstoff, von H_4 , so wie von O_2 , besonders geeignet zu machen.

Das Phenylazoammonium nimmt also allerdings hierin eine wirkliche Ausnahmestellung ein, aber, wie es aus Obigem folgt, nur im Vergleich mit dem Ammonium selbst und seinen unmittelbaren Derivaten, NH_4 bis NR_4 , nicht aber, wenn wir den Vergleich auch zum negativen Ammonium, dem Sauerstoffammonium NO_2 , ausdehnen, da sich der Phenylstickstoffkörper als Uebergangsglied zu erkennen giebt, welches in Bezug auf Verbindungsfähigkeit mit Cl sowohl, wie mit OK nicht mehr ohne Analogie ist und auch den elektrochemischen Eigenschaften nach die natürliche Uebergangsform zwischen den beiden Endgliedern abgiebt, in jeder Reihe, des Ammoniums sowie des Nitryls, das typische Glied darin, so gut es gehen kann, nachahmend.

Bezüglich des stabilen Salzes wäre nicht viel zu sagen. Die ihm entsprechende Säure nach der Formel des Salzes $\overset{\text{III}}{\text{RN}} : \overset{\text{III}}{\text{NO}} \cdot \text{K}$ wäre natürlich in Allem eine gewöhnliche Oximsäure, mit den beiden Stickstoffatomen in ganz gewöhnlicher Weise als Doppelatom wirkend.

Das Endergebniss dieser ganzen Darlegung wäre also, dass, je mehr umfassend und tiefer eindringend unsere Kenntnisse von den isomeren Diazokörpern geworden sind, sich nur um so mehr auch die Wahrscheinlichkeit gesteigert hat, dass sie nicht stereochemisch, sondern structurchemisch, also entweder als Diazo- oder Azo- (mit $\overset{\text{V}}{\text{N}} \overset{\text{III}}{\text{III}}$ oder $\overset{\text{III}}{\text{NN}}$) isomer sind, und zwar nicht nur diejenigen, bei welchen die Möglichkeit von Salz- und Paarungsbindung neben einander von vorn-

herein gegeben ist, sondern, Dank den hervorragenden Arbeiten Bamberger's, auch die Diazosalze mit Alkalien, bei welchen viel weniger Anlass gewesen ist, von vornherein eine derartige Isomerie zu erwarten.

Nach Bamberger's bestimmter Erklärung¹⁾ ist die Meinungscontroverse seinerseits beendet und sein letztes Wort in der Frage gesprochen worden. Sollte daraus folgen, dass auch seine experimentellen Arbeiten in diesem Gebiete aufhören werden, so wäre es allerdings ein schwierig zu ersetzender Verlust für die Wissenschaft. Es wird doch hoffentlich nicht dieser Fall eintreten. Dunkle Punkte giebt es allerdings immer noch genug, die auf Beleuchtung harren. Den Nachweis zu liefern, dass er thatsächlich als Sieger aus dem Kampfe gegangen ist, war mir von Anfang an die Hauptaufgabe dieser Darlegung und der alleinige Grund meines erneuten Auftretens die Diazokörper überhaupt betreffend.

Vorausgesetzt die allgemeinere Anerkennung, dass das Endresultat des Streites kein anderes gewesen ist, wäre also die Stereotheorie der Diazokörper auch in ihrer jetzigen Form, mit den Stereoformeln auf blosse Ausnahmefälle beschränkt, nicht mehr als haltbar zu erachten. Aber gewiss wird deshalb nicht der Werth der vielen schönen Entdeckungen, mit denen Hantzsch die Diazochemie bereichert hat, oder sein ganz besonderes Verdienst, zum völlig ernsthaften Suchen nach der Antwort auf die Frage: Wie sind die Diazokörper constituirt? angeregt zu haben, in irgend einer Weise verringert. Was er für seine Theorie leisten wollte, ist im grossen Ganzen wie in den Einzelheiten für die Wissenschaft nicht verloren gegangen. Von dem allgemeinen Standpunkte, welchen er von Anfang an annahm, bei ausschliesslicher Anwendung der Azoformeln, von einer Zeit herrührend, als noch ein dreiwertiger Stickstoff das allein Denkbare war, konnte es an sich keinen Grund geben für die Annahme, dass die sonst so augenfällige Analogie zwischen $\overset{\text{III}}{\text{R}}\text{N}:\overset{\text{III}}{\text{N}}.\text{OH}$ und $\text{R}.\overset{\text{III}}{\text{CH}}.\overset{\text{III}}{\text{N}}.\text{OH}$ (z. B. in den geschlossenen Ketten decken sich ja CH und N ganz vollständig) hier, bei der so ungemein leichten Beweglichkeit der Atome, wegen des ungestümen Strebens des CH vertretenden

¹⁾ Ber. 1896, 1390.

Stickstoffs, wo sich nur die Impulse dazu darbieten, fünfwerthig zu wirken, völlig verwischt werden soll. Anders, wenn wir von vornherein dieses Streben in den Vordergrund setzen, da es gar nicht Wunder nehmen kann, dass der Wechsel der Sättigungscapacität und damit fast aller anderen Eigenschaften des Grundstoffes ein Naturgesetz höheren Ranges ist, als das Vermögen, durch sterisch verschiedene Stellung im Complexe die Eigenschaften des Ganzen nach in seiner Weise bestimmten Regeln wechseln zu lassen.

Dass ich meinestheils mir nur deshalb zugetraut habe, mich über den Bau der Diazokörper auszusprechen, weil ich in ihnen ein in selten schlagender Weise sprechendes Beispiel für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs zu finden glaubte, brauche ich nicht hier zu wiederholen.

Die neuen Aufschlüsse über die durchgreifende Bedeutung dieser Fünfwerthigkeit in Bezug auf die Constitution der Diazokörper, welche mir durch die letzten Beobachtungen Bamberger's — die Endpunkte, um so zu sagen, der langen Reihe seiner vielen reichen Erfahrungen im Gebiete der Diazochemie — unverkennbar zur Kenntniss kamen, waren mir allzu überraschend und mussten mir allzu wichtig erscheinen, dass ich mich nicht aufgefordert fühlen sollte, bei dem vielleicht für längere Zeit eingetretenen Stillstande im Meinungstausche, für die immer noch, wohl entschiedener als jemals früher, bestrittene structur-chemische Auffassung der Diazoisomeren von meinem besonderen Standpunkte aus ein schlichtes Wort zu reden, sowie auch im nächsten Anschluss daran den Versuch zu machen, zur Deutung des Räthselhaften im Verbleiben dieser Fünfwerthigkeit, auch wo sie unter ähnlichen Umständen sonst ihren Dienst versagt, einen, wenn noch so geringfügigen Beitrag zu liefern.

Zuletzt bleibt nur noch übrig, die starken Bedenken wenigstens nicht ganz unerwähnt zu lassen, die ich in Bezug auf dieses ganze Vornehmen meinerseits in Folge davon zu überwinden gehabt habe, dass ich, obgleich eigentlich selbst nur Beobachter aus der Ferne, gegen einen Diazochemiker, wie Hantzsch, und seine auf jahrelange Arbeiten begründete theoretische Auffassung immerfort als Kritiker aufgetreten bin, eine Stellung zur ganzen Frage, die ich gewiss am liebsten

von vornherein vermieden hätte, aber wegen der Beschaffenheit der Aufgabe in keiner Weise vermeiden konnte. Der Vergleich der Ergebnisse der in Rede stehenden Diazoforschungen überhaupt mit den vorausgesetzten Forderungen der allgemeinen Verbindungsgesetze war mir wohl, wie sonst immer meinerseits, auch hier die Hauptsache. Um aber die Beweisführung einigermaassen vollständig zu machen, konnte nicht unterlassen werden, auch auf das mehr speciell für die entgegengesetzte Meinung Angeführte einzugehen.

Dass ich dennoch, dieser persönlichen Bedenken ungeachtet, dabei geblieben bin, mit der Abfassung dieses Aufsatzes meine Darlegungen im Gebiete der Diazochemie zu Ende zu führen, hat, abgesehen von den zunächst bestimmenden Gründen, nur auf der allerdings nicht entfernt liegenden Vorstellung beruht, dass es bei wissenschaftlichen Fragen, dermassen schwierig zu lösen, wie es die hier vorliegenden sind, rein sachlich nicht ohne Nutzen sein kann, dass sie von möglichst verschiedenen Standpunkten in Betracht gezogen werden. Das abschliessende Urtheil kann dadurch nur erleichtert werden.

In jedem Falle steht so viel fest, dass, noch mehr als es schon früher in hohem Grade der Fall war, durch diese Entdeckungen der letzten Zeit die Chemie der aromatischen Diazokörper für die ebenso schwierige, wie weit umfassende und in jeder Hinsicht bedeutungsvolle Chemie des Stickstoffs und damit für die Chemie überhaupt von ausnehmender Wichtigkeit geworden ist.

Lund, im Juni 1896.