Aehnliche Beziehungen zwischen der Konstitution und dem Verlauf chemischer Reaktionen, wie die hier beobachteten, werden wir später noch in großer Zahl kennen lernen, und zwar bei Verbindungen, die zur Bildung sterischer Isomeren nicht befähigt sind, so daß die entwickelten Tatsachen als Spezialfälle einer allgemeineren Erscheinung sich darstellen, die als Einfluß der Substituenten auf den Verlauf intramolekularer chemischer Reaktionen zusammengefaßt werden kann.

Teil III.

Die stereoisomeren Stickstoffverbindungen.

Erstes Kapitel.

Die geometrisch-isomeren Diazokörper.

I. Geschichtlicher Ueberblick.

Drei Gruppen von Diazoverbindungen treten in isomeren Formen auf, die höchstwahrscheinlich strukturidentisch sind. Diese drei Gruppen sind: 1) Diazotate (Metallsalze des Diazobenzolhydrats) $Ar \cdot N_2 \cdot OMe$, 2) Diazosulfonate $Ar \cdot N_2 \cdot SO_3Me$ und 3) Diazocyanide $Ar \cdot N_2 \cdot CN$.

Den ersten Anstoß zur eingehenden Untersuchung dieser Diazokörper gab die Entdeckung von C. Schraube und C. Schmidt, daß das von P. Griess aufgefundene Diazobenzolkalium durch Alkali in eine isomere Verbindung umgewandelt wird, die insofern keinen Diazocharakter mehr zeigt, als sie zur Bildung von Azofarbstoffen nicht mehr befähigt ist.

Beim p-Nitrodiazobenzolkalium konnten die erwähnten Forscher einen ähnlichen, noch viel leichteren Uebergang in ein isomeres, zur Kuppelung unfähiges Alkalisalz einer Isodiazoverbindung nachweisen und in diesem Falle sogar die freie Isodiazoverbindung isolieren. E. Bamberger, der diese Verbindungsgruppe gleichzeitig beobachtete, beschrieb kurz darauf das β-Isodiazonaphtalin. Die erwähnten Forscher betrachteten die neu aufgefundenen Verbindungen als Nitrosamine, resp. als Metallsalze der Nitrosamine:

$$C_6H_5 \cdot NK \cdot NO;\ O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO;\ C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NO;$$

und zwar hauptsächlich, weil durch Umsatz mit Alkyljodiden sekundäre Nitrosamine entstanden:

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NO \text{ und } O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NO.$$

Dieser Ansicht trat A. Hantzsch entgegen und zeigte, daß die Alkylierung nur den tautomeren Charakter der Isodiazokörper erkennen

lasse, nicht aber deren Konstitution, ähnlich wie dies bei zahlreichen Oximen der Fall ist, da die von V. PECHMANN durch Alkylierung der Silbersalze der Isodiazokörper gewonnenen Sauerstoffäther in unzweideutiger Weise beweisen, daß den Isodiazosaten die Formel:

$$Ar—N=N\cdot O\cdot Me$$

zukomme, wofür übrigens auch die allgemein beobachtete Tatsache spreche, daß die Metallatome in Salzen stets die negativere Bindestelle im Molekül bevorzugen, also eine Isomerie im Sinne folgender Formeln:

$$C_6H_5\cdot N=N\cdot OK \quad \text{und} \quad C_6H_5—N\begin{matrix}\diagup K\\ \diagdown NO\end{matrix}$$

unmöglich sei. HANTZSCH kam deshalb zur Ansicht, daß die normalen und die Isodiazokörper strukturell gleich zu formulieren sind.

Der Annahme stereoisomerer Diazokörper konnte er sofort eine wesentliche Stütze bieten durch die Auffindung isomerer Salze der Benzoldiazosulfonsäure. Er konnte nachweisen, daß bei der Einwirkung von neutralem Kaliumsulfit auf Diazoniumsalze zunächst eine labile Verbindung $C_6H_5\cdot N_2\cdot SO_2K + H_2O$ entsteht, die sich außerordentlich leicht in das bekannte, von STRECKER, E. FISCHER und PAAL untersuchte benzoldiazosulfonsaure Salz umwandelt. Endlich gelang es HANTZSCH auch, isomere Diazobenzolcyanide zu isolieren und damit einen neuen Beweis für seine Auffassung zu erbringen. Die emsige Forschung auf dem Gebiete der Diazochemie hat in der Folgezeit ergeben, daß die bis zur Auffindung der Isodiazoverbindungen den Diazosalzen allgemein zugesprochene Formel Ar—N=N—X kein richtiges Bild des Verhaltens dieser Verbindungen gibt, und man ist infolgedessen für diese Verbindungen auf die STRECKERsche Formel zurückgekommen. Den normalen und den Isodiazosalzen hat sich eine dritte Gruppe von Diazoverbindungen, strukturisomer mit den beiden ersteren zugesellt, die sogenannten Diazoniumsalze, die folgender Formel entsprechen:

$$\begin{matrix}Ar—N—X\\ \|\\ N\end{matrix}.$$

Die drei Gruppen strukturidentischer isomerer Diazoverbindungen enthalten in ihrer Konstitutionsformel die Doppelstickstoffgruppe —N=N—, welche als eine der Bedingungen für das Auftreten der Isomerie anzusehen ist, denn jegliche konstitutionelle Aenderung dieser Gruppe hat auch das Verschwinden der Isomerie zur Folge.

Die isomeren Stickstoffverbindungen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften etwa in gleichem Maße voneinander wie stereoisomere Oxime, nur daß sie sich noch leichter ineinander umwandeln als diese, die ihrerseits, wie wir gesehen haben, in der Regel eine geringere Stabilität als stereoisomere Aethylenverbindungen zeigen.

Bis jetzt hat man bei Verbindungen der Formel Ar—N=N—X immer nur zwei isomere Formen beobachtet, wodurch sich auch wieder eine Analogie zu den stereoisomeren Kohlenstoffstickstoff- und den Aethylenverbindungen ergibt.

Von A. Hantzsch ist die Hypothese aufgestellt worden, daß die isomeren Stickstoffverbindungen stereoisomer und durch folgende Raumformeln wiederzugeben seien:

$$\begin{array}{c} Ar-N \\ \| \\ X-N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} Ar-N \\ \| \\ N-X \end{array}.$$

Die Gründe, welche für diese Auffassung sprechen, werden wir im folgenden kennen lernen.

II. Strukturidentität der isomeren Diazoverbindungen.

Wie in allen ähnlichen Fällen, so hat man auch für die Diazokörper versucht, die Isomerie auf Strukturverschiedenheit zurückzuführen. Gegen die Annahme von Strukturverschiedenheit spricht aber zunächst das vollständig gleichartige Verhalten der Isomeren, welches von A. Hantzsch [1]) folgendermaßen charakterisiert wird.

Normale und Isodiazotate $Ar \cdot N_2 \cdot OMe$ sind farblose Salze, die beide in wässeriger Lösung die isomeren Anionen ArN_2O bilden, daneben aber noch hydrolysiert sind (die Normaldiazotate stärker, die Isodiazotate schwächer). Beide depolarisieren eine Wasserstoffelektrode nicht. Normale und Isodiazosulfonate $Ar \cdot N_2 \cdot SO_3Me$ sind farbige Salze, die beide in wässeriger Lösung in zwei Ionen zerfallen, und deren isomere Anionen $Ar \cdot N_2 \cdot SO_3$ farbig (gelb bis rotgelb) sind. Normale und Isodiazocyanide sind farbige, an sich indifferente und in allen indifferenten Lösungsmitteln lösliche, niedrig schmelzende, echte organische Verbindungen.

Auch die chemischen Veränderungen des Diazokomplexes verlaufen (solange derselbe nicht eliminiert wird) bei normalen Diazokörpern gleichartig wie bei Isodiazokörpern.

Beide Diazotate werden glatt zu Hydrazinen reduziert, durch Benzoylchlorid in benzoylierte Säureanilide und durch Oxydationsmittel in nitraminsaure Salze verwandelt. Aehnliches gilt von den isomeren Diazosulfonaten. Normale Diazocyanide werden nicht nur unter denselben Bedingungen wie Isodiazocyanide durch Aufspaltung der Cyangruppe in Diazoamide, Diazoimidoäther u. s. w. verwandelt, sondern sie vereinigen sich auch direkt, ohne sich vorher zu isomerisieren, genau wie die Isodiazocyanide und wie Azobenzol mit Benzolsulfinsäure zu farblosen Additionsprodukten vom Typus des Hydrazobenzols.

$$Ar \cdot N{=}N \cdot Ar + C_6H_5 \cdot SO_2H = \begin{array}{l} Ar \diagdown \\ \quad\; N-N \diagup \begin{array}{l} Ar \\ SO_2C_6H_5 \end{array} \\ H \diagup \end{array}$$

$$Ar-N{=}N-CN + C_6H_5 \cdot SO_2H = \begin{array}{l} Ar \diagdown \\ \quad\; N-N \diagup \begin{array}{l} CN \\ SO_2C_6H_5. \end{array} \\ H \diagup \end{array}$$

Die normalen Diazocyanide verhalten sich also wie echte Azokörper auch unter solchen Bedingungen, unter denen Umlagerung nachweislich ausgeschlossen ist.

Das gleichartige Verhalten der drei Verbindungsgruppen macht

1) Die Diazoverbindungen (S. 26) von A. Hantzsch, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 1902.

es wahrscheinlich, daß die Isomerie in allen drei Fällen auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist, die infolgedessen unabhängig sein muß von der Natur, resp. von der Konstitution der an ArN_2 gebundenen Reste. Hierdurch wird die Zahl der möglichen strukturellen Auflösungen wesentlich beschränkt, die wichtigsten derselben sind die folgenden:

$$1)\ Ar\cdot N{=}N\cdot X, \qquad 2)\ \begin{array}{c} Ar\cdot N\cdot X, \\ \| \\ N \end{array} \qquad 3)\ Ar\cdot N{\equiv}N\cdot X.$$

Wie A. Hantzsch gezeigt hat, findet das chemische Verhalten der normalen und der Isodiazokörper weder durch Formel 2 noch durch Formel 3 einen zweckentsprechenden Ausdruck; auch andere Formeln, die für einzelne Gruppen der in Isomeren auftretenden Stickstoffverbindungen, im besonderen für die Diazotate, aufgestellt wurden, wie die folgenden:

$$\begin{array}{c} Ar\cdot N{-}NO \\ | \\ Me \end{array}, \qquad \begin{array}{c} Ar{-}N{-}\!\!-\!\!N{-}Me \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}, \qquad \begin{array}{c} Ar{-}N{=}N{-}Me \\ \| \\ O \end{array},$$

können ein umfassendes Bild des Verhaltens der betreffenden Verbindungen nicht geben. Es bleibt deshalb für die Formulierung der normalen und der Isodiazoverbindungen nur Formel 1 zur Verfügung, die, weil zwei Isomere der betreffenden Verbindungen bestehen, in 2 Einzelformeln aufgelöst werden muß. Da strukturelle Verschiedenheiten nicht vorhanden sind, so müssen sich die Formeln durch verschiedenen räumlichen Bau unterscheiden, die Isomeren also Stereoisomere sein. Diese Ansicht ist von A. Hantzsch aufgestellt und in zahlreichen Arbeiten begründet worden.

III. Räumliche Vorstellungen der stereoisomeren Diazokörper.

Die für die isomeren Diazoverbindungen entwickelten räumlichen Vorstellungen schließen sich an die für raumisomere Aethylenverbindungen und Kohlenstoffstickstoffverbindungen entwickelten an; es wird angenommen, daß die an das Doppelstickstoffsystem —N=N— geketteten Radikale räumlich zwei verschiedene Stellungen zueinander einnehmen können, entweder Cis- oder Transstellung. Die Analogie mit den früher besprochenen geometrisch-isomeren Verbindungen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

$$\begin{array}{c} a{-}C{-}b \\ \| \\ a{-}C{-}b \end{array} \qquad \begin{array}{c} a{-}C{-}b \\ \| \\ b{-}C{-}a \end{array}$$

Geometrisch-isomere Aethylenverbindungen.

$$\begin{array}{c} a{-}C{-}b \\ \| \\ N{-}b \end{array} \qquad \begin{array}{c} a{-}C{-}b \\ \| \\ b{-}N \end{array}$$

Geometrisch-isomere Kohlenstoffstickstoffverbindungen.

$$\begin{array}{c} a{-}N \\ \| \\ N{-}b \end{array} \qquad \begin{array}{c} a{-}N \\ \| \\ b{-}N \end{array}$$

Geometrisch-isomere Diazokörper.

Die Diazokörper mit Cisstellung der beiden Gruppen hat A. HANTZSCH als Synformen, die damit isomeren als Antiformen bezeichnet; die Synkonfiguration entspricht den normalen, die Antikonfiguration den Isodiazokörpern.

IV. Uebersicht der bekannten Isomeriefälle.

Name	Syn	Anti
a) Aryl-Diazotate.		
Diazobenzolkalium [1])	nicht ganz rein	—
Diazobenzol-p-sulfonsaures Natrium [2])	+ 4 H_2O	ohne Wasser
Diazobenzol-o-sulfonsaures Kalium [3])	+ $^1/_2 H_2O$	+ $^1/_2$ H_2O
Diazoanisolkalium [4])	nicht ganz rein	—
Diazopseudocumolkalium [4])	" " "	—
b) Diazo-Sulfonate.		
p-Chlorbenzoldiazosulfonsaures Kalium [5])	+ 1 H_2O	ohne H_2O
p-Brombenzoldiazosulfonsaures Kalium [5])	+ 1 H_2O	—
o-Chlorbenzoldiazosulfonsaures Kalium [5])	—	—
m-Chlorbenzoldiazosulfonsaure Salze [6])	—	—
m-Brombenzoldiazosulfonsaure Salze [6])	—	—
p Toluoldiazosulfonsaure Salze [7])	nicht ganz rein	—
m-Toluoldiazosulfonsaure Salze [7])	" " "	—
p-Xyloldiazosulfonsaure Salze [7])	" " "	—
p-Cumoldiazosulfonsaure Salze [7])	" " "	—
Mesitylendiazosulfonsaure Salze [7])	" " "	—
o-Anisoldiazosulfonsaure Salze [8])	" " "	—
p-Jodbenzoldiazosulfonsaure Salze [8])	—	—
2, 4-Dijodbenzoldiazosulfonsaure Salze [8])	—	—
2, 4-Dibrombenzoldiazosulfonsaure Salze [8])	—	—
Dibrom-p-Toluoldiazosulfonsaure Salze [8])	—	—
Dibrom-o-Toluoldiazosulfonsaure Salze [8])	—	—

c) Diazocyanide.

Name	Syn Smp.	Anti Smp.
p-Chlordiazobenzolcyanid [9])	29°	105—106°
p-Nitrodiazobenzolcyanid [9])	28—29°	86°
p-Bromdiazobenzolcyanid [10])	42°	120—130°
p-Joddiazobenzolcyanid [10])	48°	152°
o-Bromdiazobenzolcyanid [10])	51°	107—108°
2, 4-Dibromdiazobenzolcyanid [10])	70—71°	141°
2, 4-Dichlordiazobenzolcyanid [10])	—	—
2, 4-Dijoddiazobenzolcyanid [10])	96°	186°

1) C. SCHRAUBE u. C. SCHMIDT, Berl. Ber. **27**, 517 (1894); E. BAMBERGER, Berl. Ber. **28**, 226 (1895).
2) A. HANTZSCH u. D. GERILOWSKY, Berl. Ber. **28**, 2002 (1895); **29**, 743 (1896).
3) D. GERILOWSKY, Berl. Ber. **29**, 1075 (1896).
4) A. HANTZSCH, Berl. Ber. **33**, 2158 (1900).
5) A. HANTZSCH, Berl. Ber. **27**, 3527 (1894); A. HANTZSCH u. M. SCHMIEDEL, Berl. Ber. **30**, 75 (1897).
6) A. HANTZSCH, Berl. Ber. **30**, 76, 342 (1897).
7) A. HANTZSCH u. M. SCHMIEDEL, Berl. Ber. **30**, 71 (1897).
8) A. HANTZSCH u. M. SCHMIEDEL, Berl. Ber. **30**, 71 (1897).
9) A. HANTZSCH u. O. W. SCHULZE, Berl. Ber. **28**, 666 (1895).
10) A. HANTZSCH u. K. DANZIGER, Berl. Ber. **30**, 2529 (1897).

Name	Syn Smp.	Anti Smp.
3, 4-Dibromdiazobenzolcyanid [1])	56—57°	100—101°
2, 5-Dibromdiazobenzolcyanid [1])	42—43°	122—123°
3, 5-Dibromdiazobenzolcyanid [1])	60°	85°
2, 4, 6-Tribromdiazobenzolcyanid [1])	59—60°	147°
2, 4, 5-Trichlordiazobenzolcyanid [1])	55°	100—101°
Monobromxyloldiazocyanid [1])	49—50°	64—65°
p-Methoxydiazobenzolcyanid [1]) [2]) [3]) (Anisoldiazocyanid)	50—51°	121—122°
α-Naphtalindiazocyanid [1])	57—58°	116°
β-Naphtalindiazocyanid [1])	51—52°	131°
ps-Cumoldiazocyanid [2])	—	—

Bildungsweisen der isomeren Diazoverbindungen.

Die Syndiazoverbindungen (normale) entstehen aus den Diazoniumsalzen, als primäre Produkte, bei der Einwirkung von Alkalihydroxyd, Silberoxyd, Kaliumsulfit oder Kaliumcyanid.

Die sich hierbei abspielende Reaktion ist durch folgende Formeln wiederzugeben:

$$\begin{array}{c} Ar-N-X \\ \| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} KOH \\ KSO_3K \\ KCN \end{array} = \begin{array}{c} KX \\ (NC, KO_3S) \end{array} + \begin{array}{c} Ar-N \\ \| \\ HO-N. \end{array}$$

Ueber den Mechanismus dieser Reaktion kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden; die Bildung der labilen Formen steht im Einklang mit der schon oft hervorgehobenen und allgemein zu beobachtenden Erscheinung, daß sich bei chemischen Umsätzen primär stets die unbeständigen Formen bilden, die sich dann sekundär in stabilere Isomere umlagern können.

So liegen die Verhältnisse auch bei den Diazokörpern; die labilen Syndiazokörper gehen, oftmals spontan, in anderen Fällen unter der Einwirkung bestimmter Reagenzien in die stabilen Isodiazokörper über.

Dieser Uebergang der labilen in die stabilen Formen wird durch folgende Formeln wiedergegeben:

$$\begin{array}{c} Ar-N \\ \| \\ (NC, KO_3S, KO)-N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} Ar-N \\ \| \\ N-(OK, SO_3K, CN). \end{array}$$

VI. Konfigurationsbestimmung.

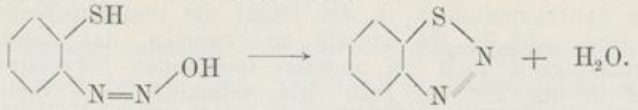
1. Bestimmungsmethoden.

a) Durch intramolekulare Ringschlüsse. Auch bei den Diazokörpern wird man den auf intramolekulare Ringschlüsse sich stützenden Konfigurationsbestimmungen die größte Bedeutung beimessen müssen, denn andere intramolekulare Reaktionen werden, wie bei Aethylen- und Kohlenstoffstickstoffverbindungen, unter Umständen in abnormer Weise verlaufen können.

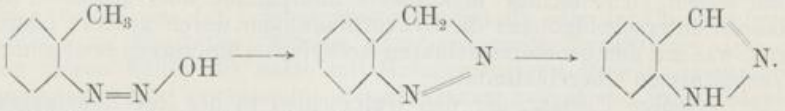
Man konstatiert nun, daß normale Diazokörper außerordentlich zum intramolekularen Ringschluß geneigt sind. Beispiele, die dies beweisen, hat A. Hantzsch zusammengestellt; es sind die folgenden:

1) A. Hantzsch u. K. Danziger, Berl. Ber. **30**, 2529 (1897).
2) A. Hantzsch, Berl. Ber. **33**, 2161 (1900).
3) H. Euler u. A. Hantzsch, Berl. Ber. **34**, 4166 (1901).

Nach JACOBSEN entstehen statt der Ortho-Thiodiazophenolhydrate unter Austritt von Wasser „Diazosulfide".

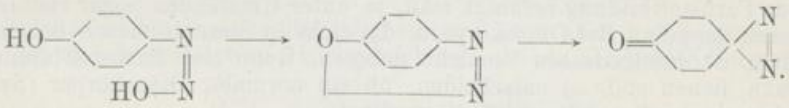


BAMBERGER hat gezeigt, daß orthomethylierte Diazohydrate in Indazole übergehen.



Es ist zu bemerken, daß bei diesen Reaktionen die Diazohydrate zwar nicht isoliert wurden, daß aber der Ringschluß nur auf sie zurückgeführt werden kann, weil derselbe in einer normalen Diazolösung vor sich geht, in der zwar Syndiazohydrat, aber kein Antidiazohydrat enthalten ist.

Die Bildung der sogenannten freien Diazophenole läßt sich nach A. HANTZSCH ebenfalls auf eine intermediäre Anhydridbildung zurückführen:



Diese intramolekularen Ringbildungen führen dazu, die normalen Diazokörper als Synverbindungen anzusprechen.

b) Durch intramolekulare Zersetzung. Die Konfigurationsbestimmung bei den Oximen beruht bekanntlich allgemein auf der Annahme, daß die in Synstellung befindlichen Gruppen leichter miteinander reagieren als die in Antistellung. Machen wir dieselbe Voraussetzung für die Diazokörper, so ist zu erwarten, daß Reaktionen, die im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:

$$Ar—N=N—X = N_2 + ArX,$$

in Synstellung leichter erfolgen werden als in Transstellung. Es ist nun für die Diazokörper charakteristisch, daß nur die normalen Isomeren direkt die oben erwähnte Spaltung zeigen, und mit demselben Rechte, mit dem man den Aldoximen, welche die Fähigkeit haben unter Bildung von Nitrilen zu zerfallen, die Synformel zuschreibt, wird man den normalen Diazokörpern die Synkonfiguration zuerteilen dürfen.

Als Beispiele der maßgebenden Spaltungsreaktionen seien die von A. HANTZSCH angeführten wiedergegeben:

Syndiazotat	Syndiazosulfat	Syndiazocyanid.
$KO_3S—C_6H_4—N$	$C_6H_5—N$	$Br·C_6H_4—N$
$\parallel$	$\parallel$	$\parallel$
$HO—N$	$KOSO_2—N$	$NC—N$
$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
$KO_3S—C_6H_4$	C_6H_5	$Br·C_6H_4$
$\vert$	$\vert$	$\vert$
OH	OK, SO_2	CN
$+ \equiv N$	$+ \equiv N$	$+ \equiv N.$

c) Durch graduell verschiedene Reaktionsfähigkeit. Auf Grund der unter a) und b) behandelten Tatsachen ergibt sich, daß die Synverbindungen in der Regel die reaktionsfähigeren Isomeren sind, und es ist deshalb zu erwarten, daß diese größere Reaktionsfähigkeit auch bei anderen Reaktionen hervortreten wird. Dies ist in der Tat der Fall. Die normalen „Syn-"Verbindungen sind z. B. explosibler als die isomeren Antiverbindungen; sie werden ferner leichter zu Hydrazinen reduziert und zu Nitraminen oxydiert und lassen sich leichter in acylierte Säureamide überführen. Physikalisch unterscheiden sich die Synverbindungen durch größere Löslichkeit, was mit den bei stereoisomeren Aethylenverbindungen beobachteten Verhältnissen übereinstimmt.

Derjenige Umsatz, der den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der isomeren Diazokörper am schärfsten hervortreten läßt und deshalb für Konfigurationsbestimmungen sehr wertvoll wird, ist die Bildung von Azofarbstoffen, die sogenannte Kuppelungsreaktion. Sie vollzieht sich bei Syndiazokörpern stets rascher als bei Antidiazokörpern, so daß man die Isomeren mit Hülfe dieser Reaktion leicht unterscheiden kann. Es muß aber hervorgehoben werden, daß auch hier kein prinzipieller Gegensatz, sondern nur ein gradueller Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Isomeren besteht und infolgedessen auch Antidiazokörper zur Farbstoffbildung befähigt sind, ja unter Umständen sogar ziemlich rasch kuppeln. Bei Diazokörpern, die nicht in Stereoisomeren bekannt sind, ist infolgedessen Vorsicht geboten, wenn die Farbstoffbildung dazu dienen soll, zu entscheiden, ob ein normaler Diazokörper (Syn) oder ein Isodiazokörper (Anti) vorliegt.

2. Konfiguration von Diazoverbindungen ohne Stereoisomerie.

Nur wenige Gruppen von Diazokörpern zeigen Stereoisomerie und selbst in diesen Gruppen kennt man eine große Anzahl von Verbindungen, von denen nur eine Form aufgefunden wurde. In den meisten Fällen fehlen die Synformen, wie auf Grund ihrer großen Umlagerungsfähigkeit leicht verständlich ist. Immerhin sind auch einige Beispiele bekannt, wo nur die Syndiazokörper aufgefunden wurden, nämlich die Naphtalindiazosulfonate und das Pseudocumoldiazocyanid, welche alle Eigenschaften von Synkörpern aufweisen. Die zahlreichen anderen Gruppen von Diazokörpern, mit Ausnahme der Diazooxyde, gehören ihren Eigenschaften nach zur Antireihe.

VII. Gegenseitige Umwandlungen von Diazokörpern.

a) Uebergänge zwischen Syn- und Antidiazokörpern.

Daß Syn- und Antidiazokörper ineinander umwandelbar sind, ist schon hervorgehoben worden; anzuschließen bleibt noch, daß diese direkten Umwandlungen stets nur in einer Richtung vor sich gehen, d. h. bis jetzt hat man nur eine Umwandlung von Syn- in Anti-, nicht aber von Anti- in Synverbindungen beobachten können.

Die Umwandlung der Diazohydrate erfolgt in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Alkali; Diazosynsulfonate gehen in wässeriger, Diazocyanide in alkoholischer Lösung in die Antiverbindungen über. In den schon angeführten Fällen, wo eine direkte Umwandlung der

Synverbindungen nicht erfolgt, kann man durch Anlagerung von Benzolsulfinsäure und Wiederabspaltung derselben, die Umlagerung erreichen.

b) Uebergänge zwischen Syndiazo- und Diazoniumverbindungen.

Die nahen Beziehungen zwischen Syndiazoverbindungen und Diazoniumverbindungen treten in ihrer Fähigkeit zu Tage, sich gegenseitig ineinander umzuwandeln. Die bezüglichen Uebergänge schließen sich eng an die Verhältnisse an, die bei quaternären Ammoniumsalzen, vom Typus der Triphenylmethanfarbstoffe oder der Chinoloniumsalze u. s. w., konstatiert wurden. Ammoniumartig konstituiert sind in allen diesen Fällen die Salze mit Halogenwasserstoff- und Sauerstoffsäuren, im Sinne sogenannter Pseudoformen gebaut die freien Basen, die Cyanide und die Sulfite. Dasselbe ist der Fall bei den Diazokörpern, und eine Folge davon ist die Bildung wahrer Diazoverbindungen (Syn) aus Diazoniumsalzen, bei der Einwirkung von Alkali, Kaliumcyanid und Kaliumsulfit auf Diazoniumsalze.

Die im Sinne folgender Formel zu interpretierende Umlagerung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N-X \\ \| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} KOK \\ KCy \\ K_2SO_3 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5-N \\ \| \\ (KO_3S,\ Cy,\ KO)-N \end{array} + KX,$$

tritt aber nicht immer vollständig ein, sie kann auch nur partiell erfolgen und demzufolge zu Gleichgewichten zwischen den beiden Formen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N-X \\ \| \\ N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-N \\ \| \\ X-N \end{array}$$

führen.

Da die Umwandlung der Diazonium- in Syndiazoverbindungen im Prinzip einer Zurückdrängung des Dissoziationsgrades gleichkommt, so erscheint es verständlich, daß der Prozeß durch einen Ueberschuß der freien Ionengattungen im Sinne der Bildung der Syndiazokörper gefördert wird. Dementsprechend konstatiert man, daß Diazohydrat $(C_6H_5N_2)OH$, um so mehr als Diazoniumhydrat besteht, je weniger, aber um so mehr als Diazohydrat vorhanden ist, je mehr Alkali zugegen ist. Bei den Diazocyaniden ist ähnliches zu beobachten. In verdünnter wässeriger Lösung bestehen einzelne der Verbindungen z. B. Anisdiazocyanid, als dissozierte Diazoniumcyanide, und bilden infolgedessen farblose Lösungen, während konzentrierte Lösungen zum großen Teil unverändertes Syndiazocyanid enthalten. Daß die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen des Diazonium-, resp. des Diazotypus mit der Konstitution verschieden sein wird, ist verständlich; so findet man denn auch, daß andere Diazocyanide, z. B. Tribromphenylsyndiazocyanid, farbige Lösungen geben, und auch nach den sonstigen Eigenschaften der Lösung zu schließen, als solche unverändert gelöst sind.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß anscheinend auch einzelne Diazohaloide in festem Zustande zum Teil als Syndiazohaloide bestehen, nämlich diejenigen, die, trotzdem ihre Diazoniumionen farblos sind, dennoch eine Eigenfarbe besitzen. Man konstatiert ferner, daß diese Verbindungen um so explosibler sind, je stärker ihre Farbe entwickelt ist, was sich durch die Verwandtschaft solcher Syndiazohaloiden mit

Stickstoffhaloiden erklärt. A. HANTZSCH gibt diesbezüglich folgende Zusammenstellung:

Diazochloride	Diazobromide	Diazorhodanide	Diazojodide.
farblos	schwach farbig	stark farbig	intensiv farbig.
kaum explosiv	wenig explosiv	sehr explosiv	äußerst explosiv.

Solche farbige Diazohaloïde sind somit als feste Gleichgewichte von Diazoniumhaloiden und Syndiazohaloiden anzusehen.

Daß Syndiazoverbindungen durch Mineralsäuren quantitativ in Diazoniumsalze übergehen, entspricht dem charakteristischen Verhalten sämtlicher Pseudoammoniumverbindungen.

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffrestes Ar in ArN_2 hat einen wahrnehmbaren Einfluß auf die Konstitution der Diazogruppe. Durch den Eintritt von Alkylen wird der Diazoniumtypus, durch den Eintritt von Halogen der Syndiazotypus begünstigt, was sich am schärfsten, wie A. HANTZSCH hervorgehoben hat, im Verhalten von Trimethyl- und Tribromdiazoverbindungen ausprägt. Das Hydrat $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot OH$ ist in wässeriger Lösung fast so stark wie Alkalien, enthält also fast nur dissoziiertes Diazoniumhydrat, das entsprechende Cyanid ist fast vollständig als Diazoniumsalz vorhanden und das wenig gefärbte Bromid ist kaum explosiv. Dagegen ist Tribromdiazohydrat in wässeriger Lösung schwächer als Ammoniak, das Cyanid kaum zu Diazoniumionen isomerisiert und das Bromid intensiv gefärbt und stark explosiv. Interessant erscheint, daß die Diazoverbindungen des Anisols sich denjenigen des Trimethylbenzols anschließen. Die Diazokörper der methylärmeren und der halogenärmeren aromatischen Basen nehmen eine Zwischenstellung zwischen den soeben besprochenen ein, so daß die Stabilität des Diazoniumtypus graduell ab-, die Stabilität des Syndiazotypus graduell zunimmt, wenn man von den Trimethyldiazoverbindungen zu den Tribromdiazoverbindungen übergeht.

c) Uebergänge von Antidiazoverbindungen in Nitrosamine.

Während bei den Syndiazoverbindungen die Beziehungen zu den Diazoniumsalzen in den Vordergrund treten, zeigen Antiverbindungen ebenso nahe Beziehungen zu primären Nitrosaminen, mit dem Unterschiede allerdings, daß sich diese nur bei den Diazohydraten scharf nachweisen lassen.

Antidiazohydrate entstehen aus ihren Salzen durch Einwirkung von Säuren; sie sind schwache Säuren, d. h. in Lösung schwach elektrolytisch dissoziiert und haben die Eigenschaft, in indifferenten Lösungsmitteln mit Ammoniak Salze zu bilden. Sie sind aber in der Regel außerordentlich unbeständig und gehen in die neutralen, zum Unterschied von den farblosen Antidiazohydraten, gelb gefärbten Nitrosamine über:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—}N \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N\text{—}OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\text{—}NH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; NO. \end{array}$$

Antidiazohydrate und Nitrosamine gehen durch wässerige Säuren in Diazoniumsalze über; mit wasserfreiem HCl geben jedoch die Nitrosamine Additionsprodukte nach Art der Amine. Die Konstitution des aromatischen Restes scheint insofern auf den Uebergang von Antidiazoverbindungen in Nitrosamine einzuwirken, als Halogensubstituenten die Bildung des Nitrosamins begünstigen; so entsteht

z. B. Tribromphenylnitrosamin direkt aus Diazoniumsalz und Natriumacetat in wässeriger Lösung.

d) Einfluß der Kohlenwasserstoffradikale auf die Konfiguration.

Die Natur des die Diazogruppe kettenden aromatischen Restes hat einen ausgeprägten Einfluß auf die Umwandlungsfähigkeit von Syn- in Antiformen. Dieser Einfluß macht sich bei den Diazohydraten in dem Sinne geltend, daß die Substitution von Wasserstoff durch Methyl eine Hemmung, die Substitution durch negative Radikale eine Beschleunigung hervorrufen. Dies ergibt sich aus folgenden, von A. Hantzsch mitgeteilten Beispielen. Trimethyl- und Anisolsyndiazotat isomerisieren sich nur sehr schwierig, gewöhnliches Phenylsyndiazotat rasch erst bei 100°, das p-Bromderivat beim Kochen; das Syndiazotat:

$$KO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OK$$

geht schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die Antiverbindung über, und die Tribrom- und p-Nitrodiazotate isomerisieren sich so rasch, daß die Synverbindungen nicht isoliert werden konnten. Bei Diazosulfonaten und Diazocyaniden stabilisieren Halogenatome die Synformen, bei den Cyaniden anscheinend mehr als bei den Sulfonaten. So sind m- und noch mehr o-halogenisierte Sulfonate der Synreihe relativ stabil und das Tribromsyndiazocyanid kann nur schwierig in die Antiverbindung übergeführt werden. Dagegen wirken Alkylreste lockernd auf die Synkonfigurationen der Sulfonate, denn diese sind noch zersetzlicher als das gewöhnliche Synsalz $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$. Die Nitrogruppe erleichtert in allen drei Gruppen von Isomeren den Uebergang der Syn- in die Antiformen.

Zweites Kapitel.

Die isomeren Ammoniumverbindungen.

Gewisse quaternäre Ammoniumsalze zeigen Isomerieerscheinungen, die man durch raumchemische Betrachtungen zu erklären gesucht hat und für die in neuerer Zeit A. Werner eine auf strukturchemischer Basis entwickelte Erklärung vorgeschlagen wurde; wir stellen im folgenden die Isomeriefälle und die daran geknüpften theoretischen Betrachtungen zusammen.

1. Ueber inaktive isomere Ammoniumsalze.

Den ersten genau untersuchten Isomeriefall verdanken wir J. A. Le Bel[1]), der folgende Tatsachen beobachtete.

Isobutyltrimethylammoniumchlorid gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure ein Chloroplatinat, welches in langen, stark doppelbrechenden Nadeln kristallisiert; beim Umkristallisieren dieser Nadeln erhält man Oktaëder, die regulären zwar sehr ähnlich, aber dennoch schwach doppelbrechend sind.

Sind die Oktaëder einmal gebildet, so kann man sie aus Salzsäure oder Aethylalkohol noch so oft umkristallisieren, ohne daß eine

1) C. r. **110**, 145 (1890).