

Zur Statik und Dynamik der Stickstoffverbindungen.

Von

Arthur Hantzsch in Würzburg.

Die gegenwärtig herrschenden Vorstellungen über den Aufbau der Molekeln aus Atomen und über ihr Verhalten bei chemischen Veränderungen sind ganz vorwiegend auf dem Gebiete der organischen Chemie entstanden und weiterentwickelt worden. Durch zahlreiche glatte Bildungen und Zersetzungen der Kohlenstoffverbindungen ist die von vornherein einfachste Annahme bestätigt worden, dass bei chemischen Reaktionen an dieselbe Stelle der Molekel, an welcher sich das austretende Atom befand, auch das eintretende Atom gebunden werde, gewissermassen die hierdurch entstandene Lücke ausfüllend. Die ausserordentlichen Erfolge dieses Prinzips der Konstitutionsbestimmung durch die rein chemischen Methoden der Analyse und Synthese haben bekanntlich zur Entwicklung der Lehre von der chemischen Struktur sehr wesentlich beigetragen, die ihrerseits wieder durch die Uebereinstimmung zwischen den nach ihr möglichen und den wirklich vorhandenen Isomerien bestätigt wurde.

Indessen zeigt sich die begrenzte Gültigkeit dieses Prinzips und die Unsicherheit seiner Methode schon bisweilen bei den sogen. ungesättigten Kohlenstoffverbindungen; eine Thatsache, die hier freilich meist durch die Annahme von „Atomverschiebungen“ umschrieben wird. Derartige Abweichungen treten um so häufiger auf, je mehr sich die Umsetzungen nicht ausschliesslich oder doch vorwiegend am Kohlenstoffatom, sondern an anderen Atomen abspielen. Wie bekannt, versagt dieses Prinzip bei den sogen. tautomeren Substanzen, welche mindestens im Sinne zweier verschiedener Strukturformeln reagieren; es lässt uns endlich fast stets im Stich bei den Versuchen

zur Konstitutionsbestimmung aller nicht von vornherein eindeutigen anorganischen Verbindungen.

Allein trotzdem ist die Annahme noch weitverbreitet, dass man die Anordnung der Atome auch in derartigen Molekeln nur durch das Studium ihrer Reaktionen und chemischen Veränderungen bestimmen, ja sogar beweisen könne.

Wie schwach und hinfällig ein auf solch' einseitiger Grundlage konstruiertes wissenschaftliches Gebäude unter Umständen sein kann, dafür liefert die Chemie gewisser stickstoffhaltiger Molekeln ein besonders instruktives Beispiel. Die hierbei gewonnenen Einblicke in die Statik und Dynamik stickstoffhaltiger Molekeln zeigen zugleich, auf welchem Wege gewisse Atomlagerungen und Atomverschiebungen überhaupt nur ermittelt werden können. Allerdings bietet die Erklärung des Verhaltens gerade der einfachsten anorganischen Stickstoffverbindungen, z. B. der Beziehungen zwischen Ammoniak- und Ammoniumverbindungen, die Natur der Stickoxyde, die Frage nach der wirklichen Konstitution der Salpetersäure u. s. w. auch jetzt noch unüberwundene Schwierigkeiten. Aber für verschiedene formell kompliziertere, kohlenstoffhaltige und deshalb noch halb „organische“ Stickstoffverbindungen ist das Problem wenigstens seiner definitiven Lösung sehr nahe geführt worden.

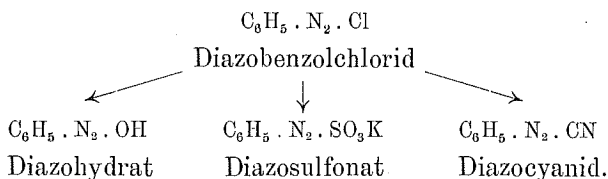
Dies gilt in erster Linie von der Chemie der Diazoverbindungen. Diazo- (Doppelstickstoff-) Verbindungen enthalten (mit Ausnahme gewisser Spezialfälle) die Atomgruppe $C-N_2X$; in dieser ist die Bindung $C-N-N$ unveränderlich, die Gruppe X dagegen mehr oder minder beweglich und daher ihrer Natur und Stellung nach veränderlich. Es handelte sich also zunächst um die Ermittlung der Gleichgewichtslagen dieser aus 4 Atomen bzw. Atomgruppen bestehenden Komplexe, und sodann um den wahren Verlauf ihrer chemischen Reaktionen, ihrer Umlagerungen und Zersetzungen.

Diese Verhältnisse sind vorzugsweise an den Diazobenzolverbindungen $C_6H_5 \cdot N_2X$ studiert worden. Es sollen deshalb der Einfachheit halber nur diese letzteren, bzw. deren Formeln den folgenden Entwicklungen zu Grunde gelegt werden; auch dann, wenn die Erscheinungen thatsächlich an komplizierten, z. B. substituierten Diazoverbindungen nachgewiesen worden sind.

Von den Diazobenzolverbindungen sind die wichtigsten: die Säuresalze des Diazobenzols $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot \bar{X}$, z. B. sogen. Diazobenzolchlorid $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$; die Diazotrihaloide, z. B. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br_3$, die Metallsalze des Diazobenzols oder Diazotate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OMe$, die Diazosulfonsäuren bezw. die Diazosulfonate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3Me$, und die Diazocyanide $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN$; weiter die sogen. Diazoamidverbindungen (Diazoanilide) $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NHC_6H_5$, Diazoäther $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OCH_3$, Diazothioäther $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SC_6H_5$ u. s. w. Die Diazocyanide bilden endlich den Uebergang zu der zweiten Gruppe der Doppelstickstoffverbindungen, deren Natur hier gleichfalls in Betracht kommt, zu den Azoverbindungen, mit der beiderseits an Kohlenstoff gebundenen Gruppe $C - N_2 - C$; hierher gehört das Azobenzol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ und seine technisch hochwichtigen Abkömmlinge, die Azofarbstoffe, wie Oxyazobenzol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OH$, Amidoazobenzol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4NH_2$, u. s. w.

Bezüglich der Konstitution der Diazokörper standen sich lange Zeit zwei Anschauungen gegenüber: Blomstrand nahm für die Säuresalze des Diazobenzols wegen ihrer Aehnlichkeit mit Ammoniumsalzen ($R_4 \overset{v}{N} \cdot Cl$) die den letzteren nachgebildete Ammoniumformel $C_6H_5 \cdot \overset{v}{N} \cdot Cl$ an, welche Erlenmeyer und Strecker

auch auf andere Diazoverbindungen übertrugen. Kekulé befürwortete andererseits die Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$ für alle Diazoverbindungen, und zwar gerade gemäss dem für die Kohlenstoffkörper gültigen Prinzipie der Konstitutionsbestimmung. Wie Methylchlorid $CH_3 \cdot Cl$ durch Kalihydrat $K \cdot OH$ in Methylalkohol $CH_3 \cdot OH$, durch Kaliumsulfid $K \cdot SO_3K$ in Methylsulfonat $CH_3 \cdot SO_3K$, durch Kaliumcyanid $K \cdot CN$ in Methylcyanid $CH_3 \cdot CN$ übergeführt wird, so lassen sich die analogen Verwandlungen mit Diazobenzolchlorid und Kaliumhydrat, Kaliumsulfid und Kaliumcyanid ebenso, meist sogar leichter und glatter, realisieren:

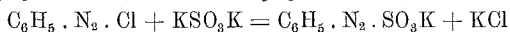
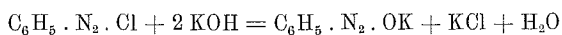


Da nun von diesen aus Diazochlorid erhaltenen Verbindungen wenigstens einige, z. B. die Diazosulfonate, unzweifelhaft die Konstitution $C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3K$ besitzen, so wurde gemäss dem damals wohl berechtigten, weil einfachsten Prinzipie der Konstitutionsbestimmung durch chemische Reaktionen, allen Diazokörpern, also auch dem Diazobenzolchlorid, die analoge Konstitution $C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl$ zugeschrieben.

Diese Anschauung gelangte zu fast allgemeiner Geltung; nur in einem Punkte schien sie neuerdings modifiziert oder erweitert werden zu müssen, und zwar wiederum auf Grund des Prinzips, aus der Natur der Umwandlungsprodukte auf die Natur des ursprünglichen Körpers zu schliessen. Da gewisse Diazohydrate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$ in sekundäre Nitrosamine, $C_6H_5 \cdot NR \cdot NO$ übergehen, so wurden diese Diazohydrate überhaupt nicht für Hydrate, sondern für die ihnen isomeren primären Nitrosamine $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$ gehalten.

Diese komplizierten und einander teilweise widersprechenden Anschauungen glaube ich durch meine Untersuchungen geklärt und teilweise durch eine andere Auffassung ersetzt zu haben; gleichzeitig wird gezeigt werden, dass die Konstitution von Molekeln mit mehrdeutiger Atomgruppierung nicht allein durch das Studium ihrer Dynamik, d. i. der rein chemischen Reaktionen, sondern nur unter gleichzeitiger Berücksichtigung ihrer statischen Eigenschaften, also durch physikalische Methoden, und endlich womöglich unter Berücksichtigung von Isomerieverhältnissen bestimmt werden kann.

Hieraus ergibt sich alsdann, dass durch das eintretende Radikal sehr häufig nicht dieselbe Stelle besetzt wird, welche das ausgetretene Radikal inne hatte. Denn von den oben angeführten, so leicht aus einander entstehenden Verbindungen $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$ (Diazobenzolchlorid), $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK$ (gewöhnliches Diazobenzolkalium) und $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$ (gewöhnliches Diazobenzolsulfonat) ist erwiesenermassen keine der anderen analog gebaut, sondern entspricht entweder einem strukturell oder einem räumlich verschiedenen Typus. Die scheinbar einfach zu formulierenden Reaktionen:



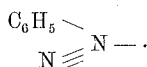
verlaufen also in Wirklichkeit durchaus nicht im Sinne eines einfachen Platzwechsels und Gruppenaustausches.

Auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen und neu entdeckter Isomeren hat man nicht weniger als drei verschiedene Diazotypen zu unterscheiden; und zwar zwei Typen von verschiedener Struktur (Konstitution) und bei dem einen Typus weiterhin noch zwei Untertypen von verschiedener räumlicher Atomgruppierung (Konfiguration).

I. Verbindungen von der Strukturformel $C_6H_5 \cdot \overset{\dots}{N} \cdot X$; Diazo-

N

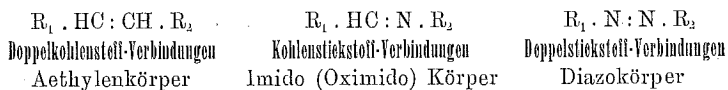
niumsalze; umfassend alle sogen. Säuresalze des Diazobenzols und die Diazotrihaloide; gemäss der Auffassung Blomstrands den Ammoniumsalzen vergleichbar und zufolge meiner Untersuchungen ihres elektrischen Leitvermögens und auch ihres gesamten chemischen Verhaltens (Natur der Trihaloide) den Ammoniumsalzen $R_4N \cdot X$, oder mit anderen Worten, den Alkalisalzen vollständig entsprechend. Der Atomkomplex $C_6H_5N_2$ ist hier von gleich stark positivem Charakter wie ein Alkalimetall, er muss also dem Tetramethylammonium $(CH_3)_4\overset{V}{N}$ analog als Benzoldiazonium konstituiert sein:



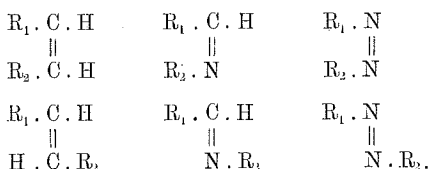
II. Verbindungen von der Strukturformel $C_6H_5 \cdot N : N : N \cdot R$; Eigentliche Diazoverbindungen; alle übrigen Glieder umfassend; der Kekulé'schen Strukturformel entsprechend und daher einerseits den Azokörpern ($C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$), andererseits aber auch besonders in Form ihrer Hydrate $C_6H_5 \cdot (N) : N \cdot OH$ den Oximen $C_6H_5 \cdot (CH) : N \cdot OH$ formell und auch hinsichtlich des Verhaltens vergleichbar.

Isomerie zwischen Diazoniumsalzen und Diazokörpern ist bisher nicht aufgefunden worden; wohl aber Isomerie innerhalb der eigentlichen Diazokörper. Wieder habe ich durch Kombination physikalischer und chemischer Methoden nachweisen können, dass die von Schraube entdeckten zwei Reihen der Diazotate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK$ und die von mir auf Grund theoretischer Vorstellungen entdeckten zwei Reihen der Diazosulfonate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$ und der Diazocyanide $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN$ auf den Diazotypus bezogen und identische Struktur $C_6H_5 \cdot N : N \cdot (OK, SO_3K, CN)$ besitzen müssen. Ferner, dass sie

in derselben Art von einander verschieden sind, wie die in je zwei stereoisomeren Formen existierenden Aethylenkörper und Oxime; dass sie also als stereoisomere Diazokörper das dritte Glied einer durch Substitution von $(\text{CH})'''$ durch N''' aus einander ableitbaren genetischen Reihe bilden.



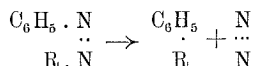
Jede dieser Gruppen weist danach zwei Raumisomere von den folgenden Konfigurationen auf:



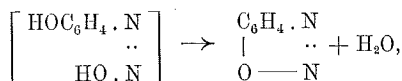
Man hat also innerhalb der eigentlichen Diazokörper zu unterscheiden.

1. Syndiazokörper $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ \vdots \\ \text{R} \cdot \text{N} \end{matrix}$; mit Nachbarstellung der an

die beiden Stickstoffatome gebundenen Gruppen und daher gekennzeichnet durch direkten intramolekularen Zerfall, die sogen. typische Diazospaltung:



weiterhin bei günstiger Beschaffenheit der beiden benachbarten Gruppen gekennzeichnet durch intramolekulare Anhydridbildung:

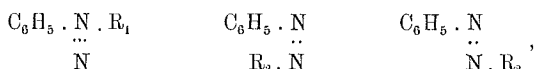


ferner leicht erkennbar durch direkten Uebergang in Azofarbstoffe vermittels Phenolen (Kuppelung); endlich direkt aus Diazoniumsalzen (durch Kali, Kaliumsulfid, Kaliumcyanid) entstehend; also die primär gebildeten Isomeren, aber gegenüber den Antidiazokörpern die unbeständigen, labilen Isomeren darstellend.

2. Antidiazokörper $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \cdot \text{R} \end{matrix}$; mit Gegenstellung der an die beiden Stickstoffatome gebundenen Gruppen; gekennzeichnet

durch den Mangel oder das Zurücktreten der eben erwähnten Eigenschaften, also nicht oder wenigstens nicht direkt intramolekular in $C_6H_5R + N_2$ zerfallend, was durch die Gegenstellung der Gruppen C_6H_5 und R ausgedrückt wird; nicht oder wenigstens schwieriger durch Phenole in Azofarbstoffe überführbar; ferner aus Diazoniumsalzen nur indirekt, d. i. nur durch Umlagerung der primär gebildeten Syndiazokörper sekundär gebildet, also im Vergleich zu letzteren die stabile Reihe darstellend, was durch die grössere Symmetrie der Antiformel gegenüber der unsymmetrischen Synformel ausgedrückt wird.

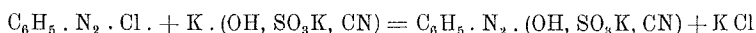
Es bestehen also nicht weniger als drei Gleichgewichtslagen der Doppelstickstoff-Molekeln von der Form $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot R$:



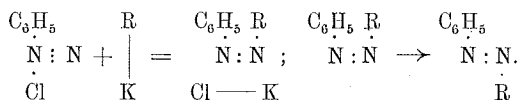
während für die formell analogen Kohlenstoff-Molekeln $C_6H_5 \cdot C_2 \cdot X$ nur eine einzige Gleichgewichtslage besteht, worauf später nochmals eingegangen werden wird.

Aber auch die gegenseitigen Uebergänge dieser drei Typen zeigen einen wesentlichen Gegensatz zwischen der Dynamik der Stickstoff-Molekeln und der der Kohlenstoff-Molekeln.

Die Umwandlungen der gesättigten Kohlenstoffverbindungen sind Substitutionsvorgänge, die der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen vorwiegend Additionsvorgänge. Die obigen Umsetzungen der Diazoniumsalze erfolgen nun trotz der Formulierung

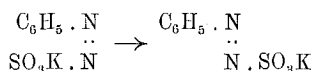


sicher nicht als Substitutionen, aber auch nicht als direkt nachweisbare Additionen. Die eingeführten Gruppen treten nicht an das vorher mit Chlor verbundene erste Stickstoffatom, sondern scheinbar direkt an das zweite Stickstoffatom, also an eine ganz andere Stelle der Molekel. Die primäre Umwandlung von Diazoniumsalz in Syndiazokörper und die sekundäre Umlagerung in Antiazokörper lässt sich nur folgendermassen formulieren:



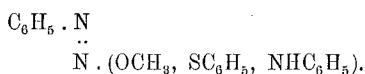
Bemerkenswert sind einige Betrachtungen über die chemische Geschwindigkeit dieser Umwandlungen.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit der ersten Phase (Diazonium in Syndiazo) ist so ausserordentlich gross, dass sie nur mit der bekannten Reaktion zwischen Elektrolyten (Umsetzungen zweier Salze in wässriger Lösung) verglichen werden kann und sich bisher jeder direkten Messung entzogen hat. Die Umlagerungsgeschwindigkeit der zweiten Phase (Syn- in Anti-Diazo) ist anscheinend stets geringer, wechselt aber je nach der Natur der Gruppe R sehr bedeutend. Sie ist bisweilen direkt zu bestimmen, so z. B. bei der Umwandlung der Syndiazosulfonate in die Antidiazosulfonate:

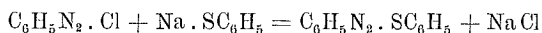


Häufig ist sie schon so gesteigert, dass die Syndiazoverbindung nur eben noch nachgewiesen, aber nicht mehr fixiert werden kann. Vielfach verläuft aber auch die Isomerisation von Syn in Anti mit einer ausserordentlichen, durch die gewöhnlichen Hilfsmittel nicht messbaren Geschwindigkeit. Denn bei der Reaktion von Diazoniumchlorid mit Thiophenolnatrium $\text{Na} \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$, mit Benzolsulfinsäure $\text{H} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vielleicht auch mit Anilin u. s. w. ist statt der in obigen Fällen nachweisbaren, wenn auch leicht veränderlichen Synverbindung überhaupt nur die Antiverbindung zu beobachten. Das heisst zugleich mit anderen Worten:

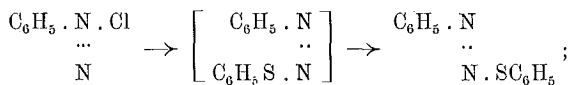
Es giebt zahlreiche nicht stereoisomere Diazokörper. Diese nur in einer einzigen Form existierenden Verbindungen sind fast ausschliesslich Antidiazokörper; dahin gehören die Diazoether, Diazothioether, Diazoamidverbindungen, u. s. w.



Bei diesen empirisch aufs einfachste zu formulierenden Umsetzungen von Diazoniumsalzen zu Antidiazokörpern, z. B.:



durchläuft also die stickstoffhaltige Molekel thatsächlich sogar drei Phasen mit ausserordentlicher Geschwindigkeit:



zugleich ein deutliches Beispiel dafür darbietend, dass die Atomgruppierung so leicht veränderlicher Verbindungen nicht durch chemische Reaktionen allein ermittelt werden kann.

Eigentümlich ist bei den genannten Atomverschiebungen die Rolle der Syndiazokörper. Als Mittelglieder zwischen den säurestabilen Diazoniumsalzen und den alkalistabilen Antidiazokörpern bedeuten die Syndiazokörper labile, bisweilen überhaupt nicht fixierbare Uebergangsphasen; sie sind die Durchgangspunkte einerseits zu den stereoisomeren Antikörpern, anderseits zu den strukturverschiedenen Diazoniumsalzen. Dem entspricht auch ihr Verhalten. So z. B. isomerisieren sich die Syndiazocyanide meist langsam von selbst zu den Antidiazocyaniden; sie werden aber auch leicht (durch Quecksilberchlorid) in die ursprünglichen Diazoniumsalze zurückverwandelt.

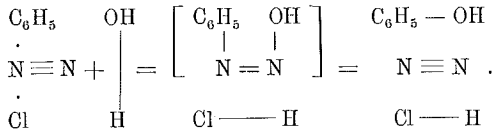
Die sehr eigentümlichen und wichtigen, bisher aber nur ungenügend erklärten Zersetzungen der Diazokörper unter Abscheidung des Diazostickstoffs erscheinen von dem jetzt gewonnenen Standpunkte aus ebenfalls in einem neuen Lichte. Auch diese Vorgänge sind bisher meist nur empirisch als direkte Zersetzungen formuliert worden:



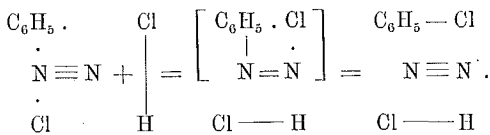
Thatsächlich verlaufen sie auf diese einfachste Weise direkt nur bei den Syndiazokörpern (s. Seite 191). Am häufigsten beobachtet und deshalb anscheinend normal, tritt diese Spaltung indess bei den Diazoniumsalzen durch Berührung mit einem zweiten Stoff (Wasser, Alkohol, Essigsäure u. s. w.) ein. Aber gerade hier zerfällt nicht die Diazoniumverbindung als solche; vielmehr wird durch Reaktion dieses zweiten Stoffes H R ($\text{H} \cdot \text{OH}$, $\text{H} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{H} \cdot \text{OCOCH}_3$ u. s. w.) analog wie durch K R ($\text{K} \cdot \text{OH}$, $\text{K} \cdot \text{CN}$, $\text{K} \cdot \text{SO}_3\text{K}$) zuerst ein Syndiazokörper erzeugt, der aber infolge der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen (Säuren) spontan zerfällt. Aus der Reihe meiner systematisch durchgeführten Versuche zum Nachweis dieser Thatsache seien nur zwei Beispiele ausgewählt:

Diazoniumchlorid liefert mit der berechneten Menge Wasser zersetzt rund 50% Phenol und 50% Chlorbenzol. Diese Reaktion

ist nur folgendermassen verständlich: Das Phenol ist das Zersetzungsprodukt des durch Wasseranlagerung primär gebildeten, spontan zerfallenden Syndiazohydrats:

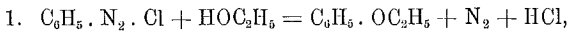


Das Chlorbenzol ist das Reaktionsprodukt der hierbei frei werdenden Salzsäure auf das noch unveränderte Diazoniumchlorid:

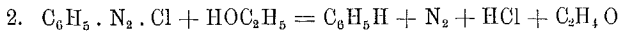


Mit zunehmender Wassermenge nimmt dementsprechend auch die Menge des Phenols auf Kosten der des Chlorbenzols immer mehr zu.

Alkohol liefert je nach der Natur des Diazoniumsalzes teils (meist untergeordnet) Phenolaether:

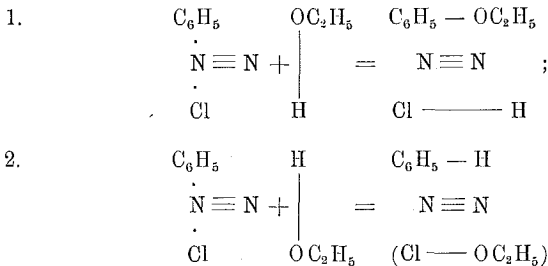


teils (meist vorwiegend) nach der bekannten, eigentümlichen empirischen Gleichung:



neben Aldehyd den Stammkohlenwasserstoff.

Thatsächlich kann der Eingriff des Alkohols als eines unsymmetrisch substituierten Wassers in zweierlei Sinne erfolgen:



wodurch die ohnedem unerklärliche, scheinbar reduzierende Wirkung des Alkohols und seine Verwandlung in Aldehyd auf die spontane Zersetzung von Unterchlorigsäureaether zurückgeführt wird.

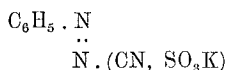
Die Details dieser noch unveröffentlichten Untersuchung stimmen mit dieser Erklärung aufs beste überein.

Auch die Tautomerie gewisser Diazoverbindungen kann von dem nunmehr gewonnenen Standpunkte aus eindeutig beurteilt werden.

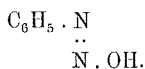
Das früher als „Isodiazobenzolhydrat“ $C_6H_5N_2OH$ bezeichnete Isomere des normalen Diazobenzolhydrates wurde zuerst wegen seiner Umsetzung zu sekundären Nitrosaminen, also durch Analyse, für das dem Diazohydrat $C_6H_5.N:N.OH$ strukturisomere Phenylnitrosamin $C_6H_5.NH.NO$ gehalten, später umgekehrt durch Synthese (aus $C_6H_5.N:O + H_2N.OH$) angeblich doch als ein Diazohydrat erwiesen. Thatsächlich ist das eine wie das andere auf rein chemischem Wege unbeweisbar. Auch hier sind erstens physikalische Methoden und zweitens Isomerieverhältnisse massgebend.

Erstens sind zufolge kryoskopischer und elektrischer Untersuchungen über die Salze beider isomeren Reihen $C_6H_5.N_2.ONa$ die ihnen zu Grunde liegenden beiden Hydrate $C_6H_5.N_2.OH$ annähernd gleich stark, und nur in dem Grade verschieden, wie stereoisomere Säuren der Oxim- und Aethylenreihe. Im Besonderen ist sogar das Isohydrat stärker sauer als das normale Hydrat, was bereits gegen die Nitrosamin-Natur des Isohydrates spricht, da ein Nitrosoanilin $C_6H_5.NH.NO$ wohl kaum eine stärkere Säure sein kann, als ein Diazohydrat $C_6H_5.N:N.OH$, welches die in allen Stickstoffsäuren vorhandene Gruppe $N.OH$ enthält.

Zweitens verhält sich das fragliche Isohydrat zu dem normalen Hydrat wie das Anticyanid oder das Antisulfonat

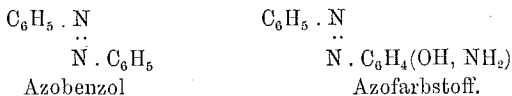


zu dem stereoisomeren Syncyanid oder Synsulfonat; folglich ist auch das Isohydrat strukturell nicht ein Nitrosamin, sondern eine Diazoverbindung und ferner sterisch eine Antiverbindung; es ist also Antidiazobenzolhydrat:

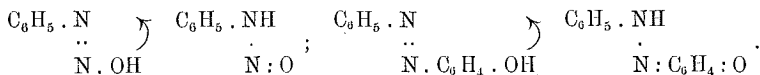


Die Nitrosaminformel hat demnach nur die Bedeutung einer Nebenform; die zu Nitrosaminen führenden Prozesse sind danach, wie die obigen Umsetzungen des Diazoniumchlorids, nicht als einfache Substitutionen zu deuten.

Ueber die Natur der Azokörper und Azofarbstoffe lässt sich folgendes aussagen: Wie fast alle nur in einer einzigen Form bekannten und stabilen Doppelstickstoffkörper werden auch die sehr beständigen Azokörper die Antikonfiguration besitzen:

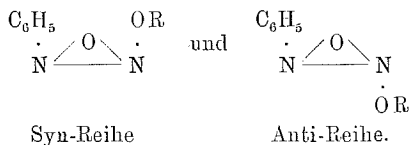


Zudem sind von den in zwei Isomeren bekannten Diazocyaniden, welche bereits die Azogruppe C.N:N.C enthalten, die Antiformen dem Azobenzol weit ähnlicher als die Synformen. Auch die eigentümliche Tautomerie der Azofarbstoffe entspricht der Tautomerie des Antidiazobenzolhydrats. Dieselbe ist in beiden Fällen auf eine gleich gerichtete Neigung des beweglichen Wasserstoffs zurückzuführen, bei gewissen Metamorphosen seine Stelle gemäss der folgenden Symbole zu verändern:



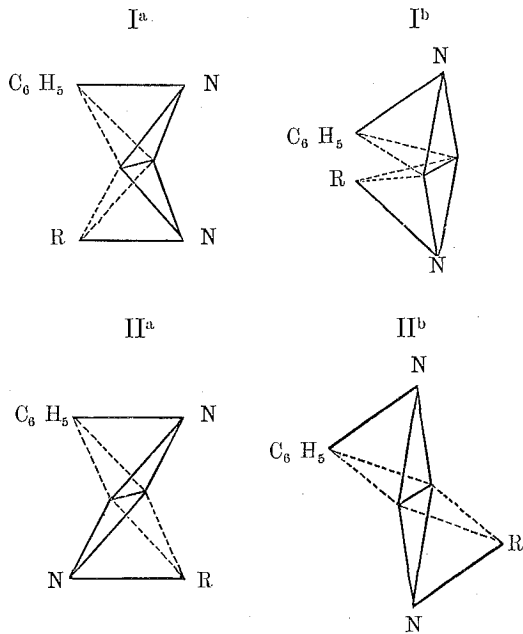
Der tautomeren Nitrosaminformel des Antidiazohydrates entspricht also die tautomere Chinonimid-Formel des Antiazofarbstoffs.

Analoge Betrachtungen gelten auch für alle anderen sogen. tautomeren Stickstoffverbindungen. Namentlich für die den beiden stereoisomeren Diazohydraten $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ vergleichbaren zwei isomeren Verbindungen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$. Auf Grund von Bildung und Zersetzung soll die eine als „primäres Nitramin“ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ erwiesen sein; die andere wird als „Nitrosohydroxylamin“ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NOH} \cdot \text{NO}$ angesehen. Ohne hier auf Einzelheiten eingehen zu wollen, so kann doch angegeben werden, dass wieder durch Berücksichtigung von Isomeren und durch ihren physikalischen Vergleich mindestens einige hierher gehörige Körper Stereoisomere sind von den Konfigurationen:



Die bisherigen Symbole für Syn- und Antiverbindungen drücken nur aus, dass die beiden Gruppen C_6H_5 und R zu den Doppel-

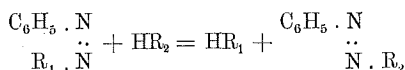
stickstoffatomen entweder in Nachbarstellung oder in Gegenstellung angeordnet sind. Die Labilität der Synreihe gegenüber der Stabilität der Antireihe wird dadurch befriedigend erklärt; denn erstere besitzen im Vergleich zu letzteren eine weniger symmetrische Atomgruppierung. Diese Symbole lassen sich jedoch im Sinne der für raumisomere Kohlenstoffverbindungen angenommenen und von A. Werner und mir auf die raumisomeren Oxime übertragenen Vorstellung besonders anschaulich darstellen. Denkt man sich, dass das Stickstoffatom seine drei Valenzen nach drei Ecken eines Tetraeders richte, und sich selbst in der vierten Tetraederecke befinde, so erscheinen Körper mit doppelter Stickstoffbindung als Doppeltetraeder mit einer gemeinsamen Kante. Da sich ferner die als gerichtete Kräfte veranschaulichten sogen. Valenzeinheiten nicht unter einem Winkel, sondern unter Ausgleich der dadurch erzeugten Spannungen geradlinig zu verbinden streben, so dürfte die Synstellung nicht in dem Zustande I^a des Modelles, sondern in der Form I^b im Gleichgewicht sein, während die analogen Symbole der Antistellung II^a und II^b , obgleich Nachbildungen von I^a und I^b , in jedem Fall identisch sind:



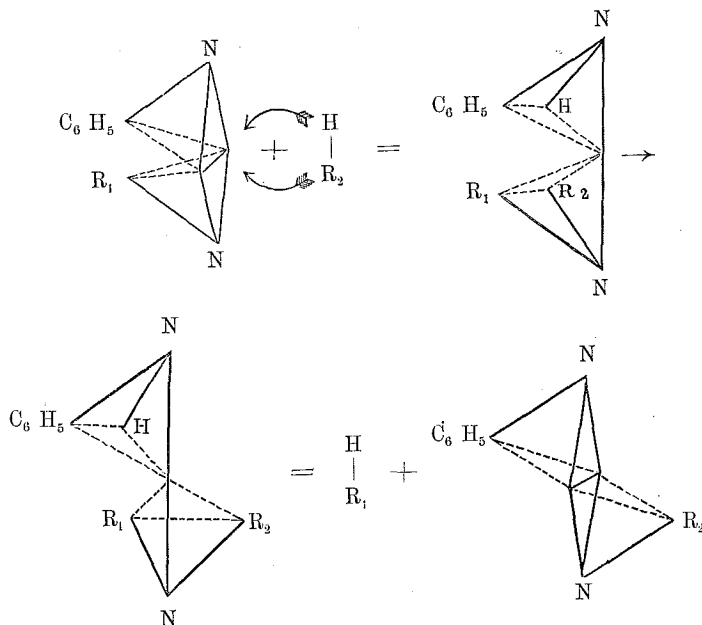
Die punktierten Linien haben als solche natürlich keine Bedeutung, sondern sollen nur die tetraëdrische Konfiguration dieser Molekeln deutlicher hervortreten lassen.

Das Symbol I^b der Synverbindungen veranschaulicht die namentlich im Unterschied von den analog konfigurierten Cis-Kohlenstoffverbindungen viel grössere räumliche Nähe der beiden Gruppen C₆H₅ und R, und damit die viel grössere Tendenz zum intramolekularen Zerfall (C₆H₅N₂R = C₆H₅R + N₂); das Symbol II ist zufolge der Identität a und b überhaupt nur in einem einzigen, nicht gespannten Zustand möglich, entsprechend der Stabilität der Antikörper.

Durch diese Symbole lassen sich auch die häufig beobachteten Uebergänge namentlich der Synkörper in Antikörper von anderer Konfiguration, gemäss dem Schema



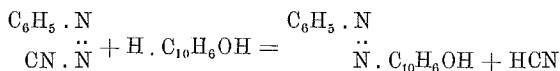
veranschaulichen. Sowohl Syn- als Antikörper werden Additionsprodukte liefern können; die ersteren als stärker gespannte Molekeln jedoch leichter als die letzteren. Der obige Vorgang erscheint danach am Modell analog den Entwicklungen von J. Wislicenus über die Uebergänge stereoisomerer Aethylenkörper etwa folgendermassen:



Die Synform dürfte also durch Addition von HR_2 aufgespalten, in eine andere Lage mit Nachbarstellung von H und R_1 gedreht und endlich unter Austritt von HR_2 in die Antiform verwandelt werden.

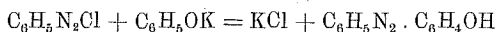
Zu dieser Art von Reaktionen gehört anscheinend auch die technisch hochwertige Bildung der Azofarbstoffe aus Diazokörpern, die sogen. Kuppelung.

Der einfachste hierher gehörige Vorgang ist die direkte Farbstoffbildung der Syndiazokörper. Dieselben erzeugen mit Phenolen direkt unter Konfigurationsänderung einen der Antireihe zugehörigen Azofarbstoff; Syndiazocyanid z. B. kuppelt sogar direkt mit freiem β -Naphthol:



welche Reaktion sich also ohne weiteres dem oben entwickelten Schema unterordnet.

In der Praxis werden bekanntlich die Azofarbstoffe fast stets aus Diazoniumsalzen durch Eintragen in eine alkalische Phenollösung dargestellt. Diese Vorgänge sind etwas komplizierter. Denn die Gleichung:

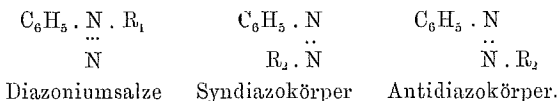


charakterisiert nur den Anfangs- und Endzustand des Systems; thatsächlich wird aus Diazoniumchlorid auch hier zuerst das Syndiazohydrat erzeugt werden, welches als solches kuppelt.

Die Antidiazokörper dürften deshalb nicht (oder wenigstens schwierig) kuppeln, weil sie sterisch bereits nach demselben Typus gebaut sind wie die Azofarbstoffe. Sie könnten also in diese letzteren nur unter Substitution übergehen, also durch einen Vorgang, welcher in der ganzen Chemie der Diazokörper völlig zurücktritt.

Die obigen Raumformeln haben natürlich nur relative Bedeutung, und sollen keineswegs die absolute Atomgruppierung veranschaulichen. Obgleich sie ferner auch auf der hypothetischen Basis über die Natur der Valenzen als gerichteter Einzelkräfte konstruiert sind, so haben sie dennoch einen hiervon unabhängigen und dauernden Inhalt: Derselbe charakterisiert zugleich den grossen Unterschied zwischen der Chemie des Stickstoffs und der des Kohlenstoffs.

In den gesättigten Kohlenstoffmolekeln (Methanderivaten) liegt das Kohlenstoffatom zentral; auch in den ungesättigten Kohlenstoffmolekeln (Aethylen-Acetylen-Benzolderivaten) ist diese Lage modifiziert erhalten geblieben; alle Kohlenstoffmolekeln sind also möglichst symmetrisch gebaut. Dem gegenüber liegt wenigstens bei allen in dieser Hinsicht erfolgreich untersuchten Stickstoffmolekeln das Stickstoffatom azentrisch; die Molekel wird dadurch auch dort asymmetrisch, wo die analog zusammengesetzte Kohlenstoffmolekel symmetrisch ist. Man hat es danach — um einen zwar privatim gebrauchten, aber treffenden Ausdruck des unvergesslichen Physiologen C. Ludwig gerade von der Stätte auch seines ehemaligen Wirkens in die Oeffentlichkeit zu bringen — bei Diazokörpern wie bei Oximen mit einem „schiefen“ Stickstoff zu thun. Schon aus diesem Umstande ergeben sich für gewisse Stickstoffverbindungen verschiedene Gleichgewichtslagen und zwar für die Molekeln von der Form $C_6H_5 \cdot N_2R$ eben nicht weniger als drei:



Diese Atomgruppierungen sind sämtlich asymmetrisch; die erste hinsichtlich ihrer Konstitution: das eine Stickstoffatom trägt beide Gruppen, das zweite geht leer aus. Die beiden anderen hinsichtlich ihrer Konfiguration: beide Stickstoffatome binden zwar je eine Gruppe, aber nicht in der neutralen Stellung $C_6H_5 \cdot N : N \cdot R$, sondern gewissermassen in zickzackförmiger Anordnung. Im Gegensatz hierzu sind die analogen Kohlenstoffmolekeln $C_6H_5 \cdot C_2R$ ohne Asymmetrie und ohne Isomerie. Die Form $C_6H_5 \cdot C \cdot R$ besteht nicht,



und die Form $C_6H_5 \cdot C : C \cdot R$ ist in dem Sinne als geradlinig zu bezeichnen, als die Mittelpunkte der vier Atome bezw. Atomgruppen aller Wahrscheinlichkeit nach in einer Geraden liegen.

Der mangelnden Symmetrie im statischen Zustande entspricht die eigentümliche Dynamik dieser Stickstoffmolekeln. Gegenüber dem glatten Reaktionsverlauf bei Kohlenstoffverbindungen treten Substitutionen völlig zurück; auch Additionen sind noch nicht direkt nachgewiesen; die eintretende Gruppe nimmt fast nie die Stelle der austretenden ein; die Stickstoffmolekeln sind durch ein bisweilen blitzartiges Ueberspringen von dem einen in den anderen Zustand

charakterisiert. Auch das noch völlig unaufgeklärte Verhalten der anorganischen Stickstoffverbindungen, die Beziehungen zwischen Ammoniak- und Ammoniumderivaten, die geradezu kontinuierlichen Uebergänge zwischen den Oxyden des Stickstoffs u. a. m. illustrieren wenigstens ebenfalls den Mangel eines stabilen Gleichgewichts der Stickstoffmolekeln im Unterschied zu den Kohlenstoffmolekeln. Zudem stellen sich erstere, wie bekannt, auch durch den Mangel einer bestimmten Valenz in Gegensatz zu den letzteren.

Endlich ein Wort über die Unterschiede beider Elemente hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Isomere zu bilden.

Für Kohlenstoffverbindungen ist die Strukturisomerie typisch; ihr gegenüber ist die Stereoisomerie untergeordnet. Für Stickstoffverbindungen ist, soweit sie nicht zugleich kohlenstoffhaltig sind, umgekehrt noch kein einziger Fall von Strukturisomerie sicher nachgewiesen, wohl aber zahlreiche Fälle von Stereoisomerie. Berücksichtigt man zugleich, dass nach A. Werners Untersuchungen für die rein anorganischen Verbindungen das gleiche gilt, so scheinen danach die durch verschiedene Verkettung der „Valenzeinheiten“ bei den übrigen Elementen konstruierbaren Molekeln überhaupt nicht reellen Formen zu entsprechen; diese Gebilde scheinen sich vielmehr spontan zu einem System mit einer einzigen strukturellen Gleichgewichtslage zu verschieben. Mit andern Worten, es scheinen von den vielen strukturell möglichen Atomgruppierungen nur einige wenige existenzfähig zu sein, welche aber verschiedene räumliche Stellung zu einander einnehmen und damit räumliche Isomerie veranlassen können. Danach wird wahrscheinlich die Strukturisomerie trotz ihrer ausserordentlichen Bedeutung für die bisherige theoretische Chemie, doch als eine specielle, für die Kohlenstoffverbindungen vorwiegend geltende Art der Isomerie erscheinen; die Stereoisomerie wird umgekehrt als die weiter verbreitete, allgemeinere Isomerieform erkannt werden. Dies erscheint mir auch nur natürlich. Denn die Strukturchemie beruht wenigstens zum Teil auf mehr oder minder speciellen Fiktionen über Valenz und Atomverkettung; die Stereochemie macht, besonders wenn die Valenz nur als eine Zahl betrachtet wird, im wesentlichen nur die eine notwendige Voraussetzung, dass wie alle übrigen Individuen, auch die chemischen Individuen, die Molekeln, dreidimensional sind.