

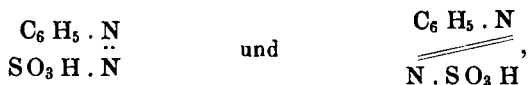
326. A. Hantzsch: Ueber stereoisomere Salze des Benzoldiazosulfonsäure.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Unter der Bezeichnung »Benzoldiazosulfonsäure« werde die dem bisher meist »Diazobenzolkaliumsulfit« genannten Salze zu Grunde liegende Säure von der Constitution $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3H$ verstanden; der von Paal (Ber. 27, 1245) vorgeschlagenen Bezeichnung als Benzolazosulfonsäure würde ich mich gern angeschlossen haben, wenn nicht das eine der beiden Isomeren gerade ausgesprochene »Diazo«-Reactionen zeigte.

Dass die Benzoldiazosulfonsäure in Form ihrer Salze in zwei stereoisomeren Configurationen auftritt, als

Benzolsyndiazosulfonsäure Benzolantidiazosulfonsäure



ist in der vorangehenden Abhandlung ebenso dargethan worden, wie die grundlegende Bedeutung dieser Thatsache für die Stereochemie der Diazokörper. Diese Mittheilung enthält also nur das — bereits im stereochemischen Sinne beleuchtete — experimentelle Material.



Dieses Salz entsteht primär aus Kaliumsulfit und Syndiazobenzolnitrat, also ohne Aenderung der Configuration; es ist wegen seiner unten angegebenen Eigenschaften nur in kleinen Mengen und am besten unter folgenden Bedingungen zu erhalten:

Diazobenzolnitrat, aus je 1 g Anilin, 4 g 50procentiger Salpetersäure und 1 g Natriumnitrit in Lösung bereitet, wird schnell in eine eiskalte, überschüssige Pottasche enthaltende Lösung von neutralem Kaliumsulfit eingetragen; letztere soll auch nach stattgefundener Reaction noch stark alkalisch sein, widrigenfalls nicht das rothe, sondern das gelbe Salz entsteht. Der sofort ausfallende rothgelbe Krystallbrei wird rasch abgesogen und dreimal mit Eiswasser ausgewaschen, ohne Rücksicht auf den hierbei durch die Löslichkeit des Salzes eintretenden Verlust. Auf der Thonplatte in dünner Schicht ausgebreitet, ist das Salz in wenigen Minuten lufttrocken; es bildet so eine blättrige, intensiv orange gefärbte Krystallmasse, die sich mit ähnlicher Farbe anfangs in Wasser völlig klar und leicht auflöst. Diese orangefarbenen Blättchen sind aber sehr wenig beständig; am besten halten sie sich auf der ursprünglichen Thonplatte — wohl weil sie über diesem relativ noch feuchten Object weniger rasch ver-

witern — im günstigsten Falle aber auch so höchstens einige Stunden. Auf dem Uhrglase schreitet diese Zersetzung viel rascher und im Exsiccator rapid fort. Wie sich durch Verfolgung dieses Vorganges auf der Wage gezeigt hat, hält sich das Salz überhaupt nur so lange unzersetzt, als es sein Molekül-Krystallwasser noch nicht völlig verloren hat. Im Augenblicke, in dem es wasserfrei wird, verliert es seine reine Orangefarbe, wird bräunlich, riecht nach Schwefeldioxyd und wird unter beschleunigter Gewichtsabnahme endlich dunkelbraun. Sehr häufig — aber immer nur im Augenblicke der eben vollendeten Verwitterung — entzündet es sich sogar von selbst unter Explosion. Sowie deutliche Bräunung eingetreten, ist die Explosibilität verschwunden; es hinterbleibt schliesslich anscheinend ein rother Azofarbstoff, der vielleicht durch Kuppelung des noch unzersetzten Salzes mit dem durch seine Zersetzung gebildeten Phenol entstanden ist.

Diese Eigenschaften machen das Salz zur Analyse wenig geeignet; unter den folgenden Bedingungen kann man jedoch die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3 K + H_2O$, also die Isomerie dieses neuen Salzes mit dem Strecker'schen, analytisch bestätigen:

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren frisch bereitete Salz verliert nach einigen Minuten das mechanisch anhaftende Wasser, was man besonders daran erkennen kann, dass es einen helleren Glanz annimmt. Diese Partien werden abgehoben und unzerkleinert sehr rasch — wegen der nunmehr rapid beginnenden Verwitterung — gewogen. Zur Krystallwasserbestimmung wird die nicht zerriebene Substanz über Phosphorpentoxyd stehen gelassen und so lange beobachtet, bis das Salz eben eine schwache, aber deutlich erkennbare Verfärbung von Gelb in Bräunlich zeigt. Dieser Umschlag tritt innerhalb weniger Minuten ein. Eine genau so behandelte Probe zeigte den berechneten Wasser- und, nach Verglühen mit Schwefelsäure, den berechneten Kaliumgehalt:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 N_2 SO_3 + H_2O$.

Ber. Procente: H_2O 7.44, K 16.11,
Gef. » » 7.42 u. 7.95, » 16.3 u. 16.22.

Dieses »Synsalz« hat also mit der Configuration des ursprünglichen Syndiazochlorids zugleich dessen Zersetzlichkeit, aber auch die Fähigkeit, Azofarbstoffe zu bilden, beibehalten. Es kuppelt augenblicklich und intensiv mit jeder alkalischen Phenollösung und ist auch sonst in jeder Hinsicht eine echte Diazoverbindung, giebt z. B. auch beim Kochen mit Wasser reichlich Phenol.

Benzolantidiazosulfonsaures Kalium, $C_6H_5 \cdot \overset{N}{\underset{N}{\parallel}} \cdot SO_3 K$

Die anfangs völlig klare, dunkelgelbe Lösung des reinen Synsalzes färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich hell-

gelb und scheidet alsbald das secundäre Antisalz in körnigen Krystallen ab. Diese Umwandlung vollzieht sich fast völlig glatt; selbstverständlich wird sie durch Erwärmen beschleunigt. Seiner Charakteristik durch Strecker und E. Fischer und Paal ist nur, zum Unterschiede von dem neuen Isomeren, hinzuzufügen, dass es erheblich schwerer löslich ist, in dichten Körnern ausfällt, hellgelbe Farbe besitzt und, bei gewöhnlicher Temperatur völlig stabil, beim Erhitzen nur schwach versprüht. Mit alkalischen Phenolen giebt es nicht die geringste Farbenreaction, beim Kochen mit Wasser anscheinend viel weniger Phenol, als das primäre Salz.

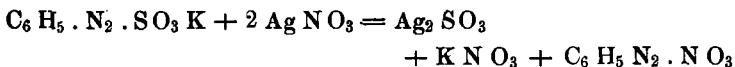
Gegen Reductionsmittel verhalten sich die beiden Salze nicht wesentlich verschieden; nur ist immer, z. B. bei der Behandlung mit Zinkstaub, bei dem primären Syndiazosalz eine mehr oder minder deutliche Stickstoffentwicklung zu beobachten, die bei dem secundären Salz stets ausbleibt. Auch verharzt ersteres bei der Behandlung mit Bromwasser partiell, was das secundäre Salz ebenfalls nicht thut.

Auch die meisten anderen Salze der Benzoldiazosulfonsäure existiren in den zwei stereoisomeren Formen. Ein charakteristischer Unterschied der beiden Säuren tritt gegen Chlorbaryum zu Tage: Das Barytsalz der Synsäure scheidet sich rasch als eine mikrokrySTALLINISCHE gelbe Fällung ab, die sich in Salzsäure klar löst; die Lösung des Antikaliumsalses wird durch Chlorbaryum nicht gefällt.

Dafür ist das Silbersalz der Antisäure durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; es scheidet sich in schönen, stark glänzenden, gelben Nadeln, beim Stehen langsam, beim Reiben rasch ab.

Eigenthümlich ist endlich das Verhalten des Syn-Kaliumsalses gegen Silber, Blei und Kupfersalze. Silber und Blei werden augenblicklich, jedoch nicht gelb, sondern rein weiss gefällt; der Verdacht, es danach nicht mehr mit den Salzen der unzersetzten Syndiazosulfonsäure zu thun zu haben, hat sich bestätigt: diese Fällungen sind nichts anderes als Silber-, bezw. Bleisulfit. Die schon beim Kaliumsals der Säure hervortretende Leichtigkeit, schweflige Säure zu verlieren, entwickelt sich bei diesen Metallsalzen zu einer spontanen intramolecularen Zersetzung.

Hierbei entsteht im Sinne der Gleichung:



quantitativ Diazobenzolnitrat. Der Diazo-Charakter des Salzes ist also auch dadurch scharf ausgeprägt. Ebenso tritt derselbe, und fast noch auffallender, im Verhalten gegen Kupfersalze zu Tage.

Während die neutrale Lösung der Antisäure sich durch Kupfervitriol nur grün färbt, im Uebrigen aber unverändert bleibt, entwickelt

die Syssäure unter gleichen Bedingungen aus der nur momentan klaren grünen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig und anscheinend quantitativ Stickstoff: dieses Salz scheint sich also auch in diesem Punkte wie die echten Syndiazobenzolsalze zu verhalten: es zeigt die Sandmeyer'sche Reaction.

Bei dieser Arbeit hatte ich mich der vortrefflichen Unterstützung des Hrn. Dr. H. Wislicenus zu erfreuen; ich danke ihm für seinen Beistand aufs Beste.

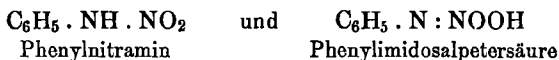
Würzburg, im Juni 1894.

327. A. Hantzsch: Zur Constitution der Diazobenzolsäure.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die von Bamberger mit Ueberwindung ausserordentlicher experimenteller Schwierigkeiten auf verschiedensten Wegen gewonnene »Diazobenzolsäure« steht hinsichtlich ihrer Bildung und hinsichtlich der Frage nach ihrer Constitution in so engem Zusammenhang mit der Stereochemie der Diazoverbindungen, dass ich mir wohl gestatten darf, die Natur dieser Verbindung von den von mir entwickelten Gesichtspunkten aus zu beleuchten. Ich habe diesen Gegenstand nur deshalb in einem gesonderten Artikel behandelt, weil er, in die Haupt-Abhandlung eingeschaltet, deren Uebersichtlichkeit beeinträchtigt haben würde.

Bamberger zieht von den zahlreichen möglichen Structurformeln für die Diazobenzolsäure $C_6H_5N_2O_3H$ deren zwei in Betracht:



und entscheidet sich, hauptsächlich deshalb, weil die Diazobenzolsäure das directe Oxydationsproduct des »Isodiazobenzols« ist, für die erstere Auffassung, die in seinen späteren Abhandlungen immer bestimmtere Gestalt annimmt. Danach würde dieses Oxydationsproduct des Isodiazobenzols allerdings aus »Phenylnitrosamin« $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$ als »Phenylnitramin« $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ höchst einfach entstehen; oder richtiger, seine Bildung würde höchst einfach formulirt werden können. Allein abgesehen davon, dass die Basis dieser Anschauung nach der inzwischen ermittelten Natur der Isodiazoverbindungen nicht mehr feststeht, lassen sich gegen die »Phenylnitraminformel« der Diazobenzolsäure, bezw. gegen die ihrem Kalisalz zugeschriebene Formel $C_6H_5NK \cdot NO_2$ ganz dieselben principiellen Bedenken geltend machen, welche gegen die Phenylnitrosaminformel des Isodiazobenzols bezw. seines Kali-