

Diphenyl-*p*-tolyltetrazoliumchlorid, $\text{PhC} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NPh} \\ | \\ \diagdown \text{N:NTCl} \end{array}$.

Aus *h*-Phenyl- α -*p*-tolylformazylobenzol durch Oxydation mit Amylnitrit und Salzsäure¹⁾. Aus der alkoholischen Lösung durch Aether als langsam krystallisirendes Oel gefällt. Enthält 1 Mol. Krystallalkohol, das bei 105° entweicht. Schmp. 229°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Procente: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 11.5.

Gef. » » 11.4.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl}$.

Procente: Cl 10.2.

Gef. » » 10.1.

Benzolazodiphenyltetrazoliumchlorid, $\text{PhN:N.C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NPh} \\ | \\ \diagdown \text{N:NPhCl} \end{array}$.

Aus Benzolazoformazylobenzol mit Amylnitrit und Salzsäure. Braungelbe Prismen mit schwach violettem Reflex aus Alkohol-Aether. Schmp. 249° unter Zers. Leicht löslich in Wasser. Gegen Salze verhält sich die Lösung wie andere Tetrazoliumsalze. Die Lösung der freien Base ist gelbbraun.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{Cl}$.

Procente: Cl 9.8.

Gef. » » 9.6.

534. Eug. Bamberger: Ueber die stereomeren benzoldiazosulfonsauren Salze.

[XIV. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 29. October.)

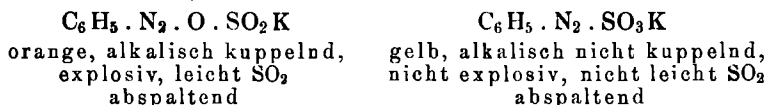
Ich wies schon neulich²⁾ darauf hin, dass das Verhalten dieser Salze, welche nach Hantzsch als



Synsalz (von Hantzsch)

Antisalz (von E. Fischer)

zu formuliren sind, in den Strukturformeln:



¹⁾ Ob dabei wie bei der Acetylirung der gemischten Formazyloverbindungen, diese Berichte 27, 1696, zwei Isomere entstehen, soll noch untersucht werden.

²⁾ Diese Berichte 27, 2586.

befriedigend ausgedrückt wird. Nachdem Hantzsch inzwischen auch von E. Fischer auf dieselben aufmerksam gemacht worden ist, hat er nachträglich¹⁾ begründet, warum er sie als ausgeschlossen betrachtet.

Erstens: Wären die Salze structurisomer, so bliebe es unerklärt — meint der Verfasser — warum das orange, labile eine echte Diazoverbindung, das gelbe, stabile eine Isodiazoverbindung ist. Denn die allbekanntesten Unterschiede isomerer Diazoverbindungen sind unabhängig von der Natur des X bei Körpern von der Formel $C_6H_5.N:N.X$; sie zeigen sich, ob $X = OH$, $= OMe$, $= SO_3K$. Sie sind unabhängig von der Constitution, müssen daher abhängig sein von der Configuration.

Das ist doch wohl ein Zirkelschluss. Wenn der Verfasser bereits von der Prämisse ausgeht, dass »diese Unterschiede unabhängig von der Constitution« sind, dann sind alle Versuche, ihm die Möglichkeit obiger Strukturformeln darzuthun, von vornherein aussichtslos.

Ich habe schon früher betont, dass bisher der Beweis der Zugehörigkeit des Fischer'schen diazobenzolsulfonsauren Kaliums zur Klasse der Isodiazokörper nicht erbracht ist. Ich füge nachträglich hinzu, dass auch seine Entstehungsbedingungen zum mindesten nicht zu Gunsten der Hantzsch'schen Auffassung sprechen: Alle bisher bekannten Isodiazokörper entstehen aus den normalen unter dem Einfluss alkalischer Agentien. Nach Hantzsch's Angabe verhindern aber gerade diese die Bildung von Fischer's Salz. Die Verhältnisse würden also hier gerade umgekehrt liegen wie bei allen bisher bekannten Vertretern der Isodiazoklasse.

Zweitens: »Diese Salze wären die ersten und einzigen Repräsentanten der bisher noch nirgends nachgewiesenen structurisomeren Salze, im Speziellen der bisher nirgends nachgewiesenen Salze der schwefligen Säure $R.SO_3Me$ resp. $R.O.SO_2Me$ u. s. w.«

Ein Blick in die Lehrbücher von Beilstein, v. Richter oder Bernthsen zeigt, dass diese isomeren²⁾ (alkylschwefligsauren und alkylsulfonsauren) Salze schon sehr lange (seit 27 Jahren) bekannt sind. Ihr Formelverhältniss entspricht genau dem von mir bei den »Diazosulfonaten« für möglich erklärten:



Auch in der Aethylreihe ist das erste Salz unbeständig, das zweite beständig und auch hier scheint sich jenes in dieses umzulagern. »Scheint« — denn diese Frage ist bisher nicht hinreichend experi-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2099. Eine ganz ähnliche Formel wie die meine hat auch Claus inzwischen empfohlen: $SO_2 \left\langle \begin{array}{l} O \\ K \end{array} \right. . N_2C_6H_5$. Journ. f. prakt. Chem. 50, 239.)

²⁾ Nach Nef (Ann. d. Chem. 280, 303) sind auch cyansaures und knallsaures Natrium structurisomere Salze.

mentell untersucht. Warlitz, der Entdecker des alkylschwefligsauren Kaliums, sagt: Beim Eindampfen oxydirt sich dasselbe zu äthylschwefelsaurem oder isomerisirt sich zu äthylsulfonsaurem. Zu Gunsten der Isomerisation spricht die Thatsache, dass bei vorsichtigem Arbeiten (in der Kälte) das labile äthylschwefligsaure, in der Hitze aber das stabile äthylsulfonsaure Salz erhalten wird. Die Analogie mit den »stereomeren Diazosulfonaten« ist deutlich.

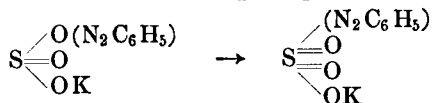
Drittens: »Die Einwirkung von K_2SO_3 — sagt Hantzsch — führt in allen analogen Fällen direct zu Sulfonsäuren und nie zu Sulfiten Somit werden aus Diazosalzen und Alkalisulfiten in alkalischer Lösung ebenfalls Sulfonsäuren und nicht Sulfit entstehen.«

Mich wundert, dass Hantzsch einen derartigen Einwand macht, der doch selbst feststellte, dass sein oranges Salz sich sehr schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur in das gelbe Sulfonat E. Fischer's umlagert. (Wie ausserordentlich rasch diese Isomerisation erfolgt, zeigen einige unten folgende Zahlen.) Kann er unter solchen Umständen die Isolirung eines Zwischenproducts $Alk.O.SO_2K$ überhaupt für möglich halten bei der Einwirkung von Kaliumsulfid auf Alkylhaloide, welche bei $100-130^{\circ}$ vorgenommen wird? Diese Unmöglichkeit geht direct hervor aus den Untersuchungen von Warlitz, welcher äthylschwefligsaures Kalium thatsächlich (aus schwefligsaurem Aethyl) dargestellt und seine »grosse Unbeständigkeit« wiederholt betont hat. Ohne Vermeidung höherer Temperatur wird dieses Salz überhaupt nicht erhalten, sondern statt seiner das isomere Aethylsulfonat.

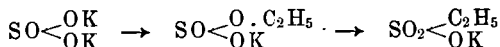
Selbst bei der Wechselwirkung zwischen Diazosalzen und Kaliumsulfid (bei 0° ausgeführt) hat sich die erste Reactionsphase (das orange Salz) bisher der Beobachtung entzogen, obwohl der Vorgang von einem Experimentator wie E. Fischer studirt worden ist. Wundert sich Hantzsch da wirklich, dass das entsprechende äthylschwefligsaure Salz durch Einwirkung von K_2SO_3 auf Jodäthyl (bei $100-130^{\circ}$!) nicht erhalten worden ist? ¹⁾

Viertens: Die Umlagerung des orangen in das gelbe Salz müsste sich — sagt Hantzsch — unter »einer ziemlich eingreifenden und bisher noch nirgends beobachteten Atomverschiebung« vollziehen.

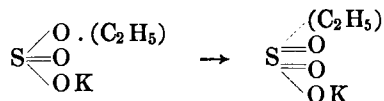
Mir scheint die von mir für möglich gehaltene Atomverschiebung



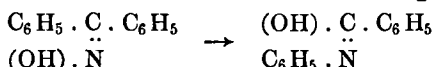
¹⁾ Nach obigen Ausführungen scheint die häufiger anzutreffende Schlussfolgerung »Kaliumsulfid giebt mit Alkylhaloid alkylsulfonsaures Salz; folglich ist es asymmetrisch« nicht bindend. Die Reaction könnte sehr wohl so verlaufen:



(die Wanderung des Radicals von O zum S) weder ziemlich »eingreifend« noch »bisher nirgends beobachtet«. Durch die erwähnten Untersuchungen von Warlitz ist die entsprechende Isomerisation in der Aethylreihe sehr wahrscheinlich gemacht:



Sind ferner die (gerade von Hantzsch so häufig geschilderten) Vorgänge, welche bei der Beckmann'schen Umlagerung stattfinden



und viele Andre (die ich nicht erst anzuführen brauche) weniger »tief eingreifend«?

Fünftens: Nach Hantzsch ist ferner »nicht erklärt durch die Structurverschiedenheit der Umstand, dass beide Salze farbig sind. Die farbige Natur sei mit der »Sulfonsäureformel«, aber nicht mit der »Sulfitformel« vereinbar; denn »alle echten Diazosalze farbloser Säuren sind ebenfalls farblos«.

»Die Farbe — sagt der Verfasser — ist mit der Sulfonsäureformel vereinbar, wonach die Verbindung ebenso als Azo- wie als Diazoverbindung erscheint«. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ die Formel eines Azokörpers und daher die Farbe? Hat Hantzsch vergessen, dass die wesentliche Atomgruppe der Azoverbindungen $\text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}$ ist?

Ich halte die Farbe mit dem Symbol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ ebenso gut und ebenso schlecht vereinbar wie mit dem Symbol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{K}$. Ueber die hier waltenden Beziehungen zwischen Farbe und Constitution weiss man zu wenig, um die erstere als Beweismaterial verwerthen zu können.

»Die orange Farbe — heisst es weiter — ist nicht mit der Sulfitformel vereinbar, denn alle echten Diazosalze farbloser Säuren sind farblos«. Aber gilt das nicht auch z. B. für die Bleisalze und ist nicht Jodblei dennoch gelb? Sind nicht Jodblei und Jodkalium analog constituirt und dennoch optisch ganz verschieden?

Ich halte die Farbe in dieser ganzen Frage für bedeutungslos ¹⁾.

Sechstens: »Von noch grösserer Beweiskraft scheint mir endlich der Umstand zu sein, dass das Verhalten des orange gefärbten Salzes nicht der eines Doppelsalzes der schwefligen Säure mit K und $(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ entspricht, wie dies gemäss der Formel . . . $\text{SO} < \begin{array}{l} \text{OK} \\ \text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ der Fall sein müsste: dieses Salz entsteht

¹⁾ Zum Beweis, wie unsicher ein Rückschluss von der Farbe auf die Constitution ist, führe ich als Beispiel Folgendes an: Diazoamidkörper sind gelb; ich versuchte schon vor Jahren — in der Vermuthung, dass reines Diazoamidobenzol farblos sei — ihm seine gelbe Farbe zu nehmen und überzeugte mich, dass dies nicht möglich ist. Es ist wirklich gelb. Diazoamido-

erstens in alkalischer Lösung und besteht zweitens auch ohne Zersetzung in Sulfit + $C_6H_5N_2OH$ in alkalischer Lösung. Alle echten Diazosalze (Sulfat, Nitrat) werden aber augenblicklich unter diesen Bedingungen in die Mineralsäure und Diazobenzol gespalten. So müsste auch das orange Salz, wenn es echtes Diazobenzolkaliumsulfit wäre, in schwefligsaures Salz und Diazobenzol zersetzt werden.«

Mit der Behauptung, ein Sulfit, $SO \left\langle \begin{matrix} O \\ N_2C_6H_5 \\ O \end{matrix} \right\rangle K$, könne nicht in alkalischer Lösung entstehen, verstösst Hantzsch doch wohl gegen einen Satz der allgemeinen Chemie; er vergisst, dass das Salz sich momentan als schwer lösliche Fällung ausscheidet und dass auch schwächere Basen stärkere deplaciren können, wenn die entstehenden Verbindungen Gelegenheit zur Ausscheidung haben.

Was die weitere Behauptung, das Salze bestehe als solches in alkalischer Lösung, betrifft, so fehlt für dieselbe in seinen bisherigen Abhandlungen die thatsächliche Unterlage. Ich halte es gleichwohl für möglich und nach den unten mitgetheilten Versuchen sogar für wahrscheinlich, dass das »Syn«-Salz in alkalischer Lösung unzerlegt existirt. Das würde auch mit der Sulfitformel vereinbar sein; denn ein diazobenzolschwefligsaures Kalium könnte in Form der beiden Ionen ($C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_2$) + (K) in alkalischer Lösung weiterbestehen ¹⁾.

Schlusswort: »Nach alledem können die beiden Salze meines Erachtens nicht den obigen Structurformeln entsprechen; sie müssen stereomer sein.«

Gegen dieses Muss protestire ich heute ebenso wie neulich.

Hantzsch hat sein »Syn«-Salz bisher so wenig charakterisirt, dass ich selbst einige Reagensglasversuche anzustellen für nöthig hielt, um die Berechtigung der Sulfitformel zu prüfen.

hydroisochinolin aber — obwohl ganz analog allen andern Diazoamidokörpern — ist farblos (Bamberger und Dieckmann, diese Berichte 26, 1210.)

Ferner: Führt man in die Seitenkette des Anilins die Gruppe ($N_2C_6H_5$) ein, so ist das entstehende Diazoamidobenzol, $C_6H_5 \cdot NH(N_2C_6H_5)$, intensiv gelb, führt man dieselbe Gruppe ein zweites Mal ein, so resultirt ein erheblich schwächer gelb gefärbter Körper $C_6H_5N(N_2C_6H_5)_2$. Wollte man in diesen Fällen von der Farbe auf die Constitution schliessen, so würde man Irrthümer begehen. Dass in anderen Fällen die Farbe ein wichtiger Fingerzeig für die Auffassung der Constitution sein kann, ist allgemein bekannt.

¹⁾ Hr. Prof. Ostwald, welchen ich um seine Meinung in Bezug auf die Ionisation eines Diazobenzolkaliumsulfits befragte, theilte mir darüber gütigst Folgendes mit: »Die Ionen eines solchen sind nach allen Analogieen nicht SO_3^- , K^+ und $N_2C_6H_5^+$ sondern nur $(C_6H_5N_2SO_3)^-$ und K^+ , d. h. es ist kein Salz mit 2 Kationen, sondern das Kaliumsalz einer complexen Säure. Welche Farbe deren Anion besitzt, ist a priori nicht zu sagen, jedenfalls braucht es nicht die Farbe des Ions ($C_6H_5N_2$) zu sein.«

Für diese spricht schon eine vom Entdecker angegebene Thatsache: sein Salz liefert mit Silbernitrat ein Gemisch von Silbersulfid, Diazobenzolnitrat und Kaliumnitrat.

Ich konnte mich leicht überzeugen, dass das von Hantzsch für diazobenzolsulfonsaures Kalium erklärte, orange Salz die Sulfidreactionen in typischer Weise, das »stereomere« gelbe Salz E. Fischer's dieselben aber garnicht zeigt. Das erstere verhält sich folgendermaassen:

1) Es entwickelt, bei gewöhnlicher Temperatur mit Säuren übergossen, momentan Schwefeldioxyd; dies wird nicht nur durch Mineralsäuren, sondern auch durch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Pikrinsäure etc. bewirkt. Das »Stereomere« zeigt diese Erscheinung nicht.

2) Fügt man zur wässrigen, mit Stärke versetzten Lösung des orangen Salzes Jodsolution, so sind erhebliche Mengen der letzteren nöthig, um bleibende Bläuung hervorzurufen. (Quantitative Bestimmung s. unten.) Die wässrige Lösung des »Stereomeren« wird durch den ersten Tropfen blau. Zusatz von Bicarbonat ist bei dem Versuch ohne Einfluss.

3) Die wässrige Lösung des orangen Salzes entfärbt Kaliumpermanganat momentan; die des »Stereomeren« wird durch den ersten Tropfen violett gefärbt. Der Versuch kann mit oder ohne Soda angestellt werden.

4) Schwarzes Kupferrhodanid wird durch die Lösung des orangen Salzes sofort zu weissem Rhodanür reducirt; durch das Stereomere wird es nicht verändert.

Was die Zusammensetzung des orangen Salzes betrifft, so habe ich schon in meiner letzten Kritik betont, dass ich an der Isomerie mit dem Salze E. Fischer's nicht zweifle, obwohl die von Hantzsch ausgeführten Analysen diese Isomerie nicht beweisen. Inzwischen ausgeführte Versuche haben mich überzeugt, wie berechtigt meine Zweifel an der Brauchbarkeit dieser Analysen waren. Es ist unmöglich, das Salz in einem Zustand abzuwägen, welcher irgend welche Garantie für die Einheitlichkeit seiner Zusammensetzung gewährt.

»Das frisch bereitete Salz — sagt Hantzsch — verliert nach einigen Minuten das mechanisch anhaftende Wasser, wobei es helleren Glanz annimmt. Diese Partien werden abgehoben und unzerkleinert sehr rasch — wegen der nunmehr rapid beginnenden Verwitterung — gewogen.«

Ich habe es niemals in solchem Zustand gewogen, weil ich mir sagte, dass ein frisch abgesaugter Krystallbrei — auf Thon gestrichen — nicht »nach einigen Minuten« analysentrocken ist. Das zeigte auch der Augenschein. Einzelne Partikeln — besonders am Rand — waren

etwas »heller glänzend«; aber dieselben konnten erstens nicht vollständig vom Uebrigen getrennt werden und boten zweitens keine Garantie für absolute Trockenheit.

»Zur Krystallwasserbestimmung — schreibt Hantzsch weiter vor — wird die nicht zerriebene Substanz über Phosphorperoxyd stehen gelassen und so lange beobachtet, bis das Salz eben eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare Verfärbung von Gelb in Bräunlich zeigt. Dieser Umschlag tritt innerhalb weniger Minuten ein etc.«

Kann man überzeugt sein, dass eine »nicht zerriebene« und nur »einige Minuten« auf Thon gestrichene Substanz nicht noch Feuchtigkeit einschliesst? Ich habe mich auch bemüht, dieselbe in dem Moment des »Bräunlichwerdens« zu überraschen, um sie dann sofort zu wägen — allein es war unmöglich, einen irgendwie definirbaren Moment festzustellen; überdies roch die Krystallmasse — sobald sie ein Mal »bräunlich« war — auch bereits nach Schwefeldioxyd; öfters war auch Schwefelwasserstoff durch den Geruch und durch Bleipapier nachweisbar.

Auf Grund fünfmaliger Wiederholung meiner Bemühungen muss ich erklären, dass eine brauchbare Analyse des orangen Salzes¹⁾ nach den Angaben von H a n t z s c h unausführbar ist.

Die Umlagerung des orangen in das gelbe Salz geht ausserordentlich rasch vor sich, so dass das erstere wahrscheinlich auch sofort nach dem Absaugen bereits Beimengungen des zweiten enthält. Dafür scheinen mir folgende Versuche zu sprechen:

0.2862 g des Hantzsch'schen Salzes wurden unmittelbar nach der Wägung in 12 ccm einer mit dem gleichen Volum Wasser, Bicarbonatlösung und Stärke versetzten Jodlösung eingetragen, schnell verrieben und sofort die Menge des zum Zurücktitriren nöthigen Thio-sulfats bestimmt. Die 12 ccm entsprachen 11.8258 einer $\frac{1}{10}$ normalen Jodlösung.

¹⁾ Die Darstellung desselben wurde stets in folgender Weise ausgeführt: 2 g Anilin wurden mit 6 ccm Salzsäure (36 pCt.) und wenigen Eistückchen versetzt und mit 1.7 g Natriumnitrit, gelöst in 6 — 10 ccm H₂O, diazotirt. Die Diazolösung wurde unter Eiskühlung eingetropft in eine Lösung, welche 60 ccm H₂O, 6 g K₂CO₃ und 5 g K₂SO₃ enthielt. Diese Concentrationsverhältnisse sind so gewählt, dass auch bei 0° keine Ausscheidung vom Sulfit etc. erfolgt. Das Hantzsch'sche Salz fällt sofort als steifer Krystallbrei aus. Es wurde scharf abgesaugt und 6 — 7 Mal mit Eiswasser gewaschen. (Anfangs war — wie Hantzsch es vorschreibt — Diazobenzolnitrat verwendet worden.) Ob das so dargestellte »Syn«-Salz nicht bereits mehr von dem Isomeren enthält, als das Präparat von Hantzsch, kann ich nicht bestimmt sagen, da letzterer keine Zahlenangaben bezüglich der Potasche und des Sulfits gemacht hat. Er schreibt nur vor, die Lösung soll zum Schluss noch »stark alkalisch« sein. Das war bei meinen Versuchen stets der Fall.

Durch Umrechnung ergibt sich, dass thatsächlich 11.248 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung verbraucht wurden, während sich 23.7 ccm berechnen, wenn man die Hantzsch'sche Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K + H_2O$ zu Grunde legt.

Ähnliche Resultate lieferten Versuche¹⁾ zur Bestimmung der von dem Salz zur Farbstoffbildung beschlagnahmten β -Naphtholmenge. 0.6428 g des orangen Salzes werden in 100 ccm einer Naphtollösung geschüttet, welche 1.2 g β -Naphthol und 1 g Kaliumhydroxyd enthielt. Durch Nachspülen des Salzes wurde die Lösung auf etwa 150 ccm verdünnt. Die Substanz wurde möglichst sorgfältig mit der Naphtollösung verrieben. Nach dreiviertelstündigem Stehen wurde der Farbstoff abgesaugt, ausgewaschen, bei 70—80° bis zur Constanz getrocknet und gewogen. Gefunden 0.1980 g; Berechnet 0.65 g. Die Abweichungen von der Theorie sind hier noch erheblicher als bei dem Jodversuch, wohl deswegen, weil der Kupplungsvorgang einige Zeit beansprucht, während welcher das noch nicht zur Farbbildung verwendete Salz sich isomerisirt. Die gefundenen Zahlen betragen also sowohl bei dem Jod- als bei dem Naphtolversuch erheblich weniger als die berechneten. Sie sinken rapid herab, wenn man das orange Salz nur kurze Zeit in Berührung mit Wasser lässt. Ursache dieser Erscheinung ist offenbar die schon von Hantzsch betonte, äusserst schnell verlaufende Isomerisation. Hier einige Zahlenbelege:

100 ccm einer Lösung des orangen Salzes, enthaltend 0.2167 g, welche 7 Minuten bei 0—5° gestanden hatten, verbrauchten 0.4562 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung, während sich unter obiger Voransetzung 18 ccm berechnen.

Ein zweiter Versuch, genau ebenso — nur bei Gegenwart von Natriumbicarbonat — ausgeführt, ergab fast die gleiche Zahl: 0.4273 ccm.

Als man die nämliche Lösung 20 Minuten stehen liess, war die Menge der verbrauchten Jodlösung auf 0.15 ccm zurückgegangen.

Was die Abwägung des Salzes betrifft, so hob ich bereits hervor, dass es mir nicht möglich war, dieselbe in einem den Anforderungen einer genauen Analyse entsprechenden Augenblick vorzunehmen. Das war aber für den vorliegenden Zweck insofern unnöthig, als es sich nur darum handelte, ein ungefähres Bild von der Schnelligkeit des Isomerisationsvorgangs zu erhalten. Ich verfuhr stets in der Weise,

¹⁾ Ich habe anfangs versucht, die Naphtolmenge titrimetisch zu bestimmen, bin aber davon zurückgekommen, weil (beim Zurücktitriren) der Moment beginnender Farbstoffbildung sehr schwer sicher zu bestimmen war und die einzelnen Versuche in Folge dessen unter einander nicht hinreichend übereinstimmende Werthe lieferten. Ich möchte damit kein ungünstiges Urtheil über die Methode aussprechen, denn die Ursache des Misserfolgs kann sehr wohl an mangelnder Uebung liegen.

dass das frisch abgesaugte und 6—8 Mal mit Eiswasser gründlich ausgewaschene Salz sofort auf Thon gestrichen, und unmittelbar darauf unter häufigem Umschäufeln zwischen wiederholt erneuerten Lagen Filtrirpapier abgepresst wurde, bis letzteres keine sichtbare Feuchtigkeit mehr aufnahm. Dann wurde sofort gewogen. Das Salz war wohl in diesem Zustand annähernd trocken, denn es verpuffte fast regelmässig im Wägegläschen während des Abwägens, so dass später zur Vermeidung dieses Uebelstandes der Boden des Gefässes mit einigen Tropfen Wasser bedeckt werden musste.

Die Schnelligkeit der Isomerisation ist offenbar in hohem Grade von der Wassermenge abhängig: eine frisch bereitete, concentrirte Lösung wurde in drei Theile getheilt; der eine blieb wie er war, der zweite wurde mit dem gleichen und der dritte mit dem dreifachen Volum Wasser versetzt. Die Kupplungsfähigkeit war nahezu verschwunden bei 1) nach 25 Minuten bei 2) nach 15 Minuten bei 3) nach 10 Minuten. Selbstredend wurde jedesmal nach dem Zusatz der alkalischen β -Naphthollösung soviel Wasser aufgefüllt, dass die Volumina annähernd gleich waren. Der Versuch — so ungenau er ist — zeigt gleichwohl deutlich den Einfluss der Verdünnung. —

Dass die Sulfitreactionen dem orangen Salz eigen sind, dem gelben aber nicht, scheint mir ein wichtiges Argument gegen die Annahme der Stereoimerie und ein ebensolches für die Sulfitformel des Hantzschschen Salzes zu sein. Für die letztere einen strengen Beweis erbracht zu haben, glaube ich indess nicht. Man könnte immer noch die Annahme machen, dass das Salz — wie sein Entdecker behauptet — ein Sulfonat ist und auch in wässriger Lösung als solches besteht, aber durch die Sulfitreagentien (Jod, Permanganat, Kupferrhodanid ...) sofort in Diazobenzol und schweflige Säure zerlegt wird. Die Vermuthung, dass es bereits in wässriger Lösung als Gemenge dieser beiden Componenten enthalten sei, ist deshalb zurückzuweisen, weil diese Lösung durch Säuren momentan entfärbt wird ¹⁾; dieselben zerlegen das Salz vermuthlich sofort in Schwefeldioxyd und Diazobenzol. Wäre es bereits vorher ein Gemenge, so würde die entfärbende Wirkung der Säuren unerklärt bleiben. Auch die Thatsache, dass das orange Salz — gleichviel ob Potasche zugegen ist oder nicht — kein Chlorsilber zu lösen vermag ¹⁾, während diese Fähigkeit anorganischen Sulfiten zu-

¹⁾ Nicht vollständig, weil stets etwas gelbes (Fischer'sches) Salz dabei ist. Aus dem oben angegebenen Grunde bewahren auch saure Lösungen des orangen Salzes die Kupplungsfähigkeit viel länger als neutrale, weil eben die Isomerisirung unmöglich gemacht ist.

¹⁾ Eine Mischung von Diazobenzolchlorid und Kaliumsulfid, in überschüssige Potasche gegossen, löst natürlich kein Chlorsilber, denn unter diesen Bedingungen entsteht eben eins der beiden Salze. Schüttelt man das

kommt, auch sie spricht gegen die Annahme, dass die wässrige Lösung Kaliumsulfit (resp. Hydrosulfit) enthalte. (Uebrigens erklärt ja Hantzsch selbst, dass sein Salz als solches in alkalischer Lösung bestehe).

Mit der Formel $\text{SO} < \begin{matrix} \text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{matrix}$ ist diese Erscheinung sehr wohl vereinbar, denn wenn die chloresilberlösende Eigenschaft der schwefligsauren Salze den (SO_3) -Ionen zukommt und wenn das orange Salz in $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3) + (\text{K})$ elektrolytisch dissociirt ist, so wird es auch kein complexes (lösliches) Silbersalz zu bilden vermögen; dass gerade die schweflige Säure mit Diazobenzol ein complexes Salz erzeugt, erscheint bei ihrer bekannten Neigung zur Bildung derartiger Salze nicht gerade merkwürdig.

Ich wiederhole noch einmal, was ich bereits am Schluss meiner letzten Kritik betonte: Die Möglichkeit der Stereoimerie der »benzoldiazosulfonsauren« Salze (und ebenso der Diazo- und Isodiazohydrate) ist unbestreitbar; ich halte diese Stereoimerie aber nicht gerade für wahrscheinlich und noch viel weniger für bewiesen.

Dass Stereoimerie bei Diazoverbindungen — gerade wie bei Oximen — überhaupt auftritt, ist durchaus nicht unwahrscheinlich. Nur glaube ich, dass die Stereoimeren ganz andere Beziehungen ihrer Eigenschaften aufweisen werden, als die von Hantzsch als räumlich Isomere erklärten Diazosulfonate — und Hydrate.

Bei obigen Versuchen erfreute ich mich der vortrefflichen Mitwirkung der HHrn. Dr. Meinberg und Böcking.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

535. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber die Aethylenester der Glycol- und Oxalsäure und die Anhydride α -halogenisirter Fettsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 25. October.)

Vor Kurzem¹⁾ erschien eine Abhandlung von D. Vorländer: »Ueber Aethylenester zweibasischer Säuren und Phenole«, in welcher angegeben ist, dass es dem Verfasser nicht gelungen ist, die Aethylenester der Malonsäure und Oxalsäure, welche bis jetzt nicht bekannt sind, aus den Silbersalzen darzustellen. Gleichzeitig hält D. Vor-

Hantzsch'sche Salz mit Kalilauge und Chloresilber, so werden von letzterem sehr geringe, aber immerhin deutlich nachweisbare Mengen gelöst. Streng genommen ist das orange Salz, wenn es die von mir empfohlene Formel besitzt, nicht als »Sulfit« zu bezeichnen; es ist ein (complexes) »Diazobenzolsulfit«.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 167.