

verdünntes, bei den wenig sauren, normalen ist viel und concentrirtes erforderlich.

Auf dieselbe Ursache dürfte wohl die bekannte Erscheinung zurückzuführen sein, dass Diazosalze, welche Säureradiale enthalten (z. B. $C_6H_5N_2Cl$), bei Gegenwart hinreichender Mengen concentrirter Mineralsäure nicht kuppeln; es fehlt dann eben an Hydratmolekeln, welche in weniger sauren Lösungen vielleicht als Träger der Farbreaction vorausgesetzt werden dürfen.

Die im Vorhergehenden entwickelten Ansichten sind lediglich als vorläufiger Versuch zur Lösung der Diazofrage zu betrachten; ich weiss sehr wohl, dass — selbst wenn sich dieselben in Zukunft als zutreffend erweisen sollten — noch manche merkwürdige Erscheinung auf diesem Gebiete unerklärt bleibt.

Die hier vorgetragenen Ansichten sollen gelegentlich der Mittheilung weiterer experimenteller Facta ergänzt, eventuell auch modificirt — oder aber berichtigt werden.

Wie man sieht, bin ich mehr als je von der Zwecklosigkeit stereochemischer Betrachtungsweise auf dem Gebiet der bisher¹⁾ bekannten Diazoverbindungen überzeugt.

Zürich, 22. Februar 1895.

100. Felix Lengfeld: Ueber die Ester der Säure $H_2S_2O_3$ (Thionschwefligsäure?).

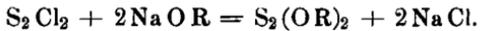
[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago.]
(Eingegangen am 11. März.)

Während einer Arbeit über die Einwirkung der anorganischen Chloride auf Natriumalkoholate habe ich Ester der Säure $H_2S_2O_3$ erhalten, und obwohl deren Studium noch nicht fertig ist, hat die Arbeit von Michaelis und Luxembourg über die entsprechenden Amide in dem soeben angelangten Hefte dieser Berichte²⁾ mich veranlasst, diese Mittheilung zu machen. Wird Einfach-Chlorschwefel in

¹⁾ Abgesehen von den isomeren Azofarbstoffen Hewitt's (diese Berichte 26, 2975), über welche man vorläufig noch nicht urtheilen kann und welche möglicherweise sterisch zu deuten sind. Das Nämliche gilt von isomeren (ebenfalls noch nicht genügend untersuchten) Azofarbstoffen, welche ich selbst inzwischen erhalten habe und später beschreiben werde. — Ich halte es für wahrscheinlich, dass sich den Diazo- und Isodiazohydraten und den beiden Diazosulfonaten in Zukunft weitere Beispiele desselben Isomerieverhältnisses $\left(\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N : N \\ X \end{array} \right.$ und $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$) anreihen werden.

²⁾ Diese Berichte 28, 165.

trockner Ligroïn-Lösung mit Natriumalkoholat behandelt, so findet die folgende Reaction statt:



Ich habe noch nicht bestimmt, ob die Constitution dieser Körper $S:S(OR)_2$ oder $ROS.SOR$ ist, aber hoffe es bald festzustellen. Friedel und Crafts¹⁾ haben nämlich gezeigt, dass Einfach-Chlorschwefel mit Benzol und Aluminiumchlorid Diphenylendisulfid, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$, giebt. Das wäre vielleicht am leichtesten zu erklären, wenn ein Zwischenproduct $(C_6H_5)_2S:S$ zuerst gebildet würde; dementsprechend hätte Einfach-Chlorschwefel die Constitution $S:S(Cl)_2$ und die Ester wären $S:S(OR)_2$, das heisst Ester einer thionschwefligen Säure, $S:S(OH)_2$. Ich glaube das Zwischenproduct in den Händen zu haben, aber habe es noch nicht analysirt.

Methylester, $S_2(OCH_3)_2$. 20 g Einfach-Schwefelchlorid wurden in 250 ccm Ligroïn (Siedepunkt 40—60°) gelöst, stark abgekühlt und mit 16 g trockenem Natriummethylat versetzt. Das Ende der Reaction wird angezeigt durch das Verschwinden der gelben Färbung der Lösung. Nach dem Filtriren wurde das Ligroïn abdestillirt; der Rückstand, ein gelbes Oel, wurde zwei Tage im Vacuum über Vaseline und Schwefelsäure stehen gelassen und dann der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 41—42° unter 23 mm Druck ging fast Alles über als sehr blassgelbes, fast farbloses Oel, das einen äusserst unangenehmen durchdringenden Geruch hatte und eine heftige Wirkung auf die Schleimhäute ausübte. In reinem Zustand bei Abschluss von Feuchtigkeit lässt sich die Substanz beliebig lange aufbewahren. Die Ausbeute ist beinahe die theoretische.

Analyse: Ber. Procente: S 50.79, C 19.05, H 4.76.
Gef. » » 50.56, » 18.90, » 4.96.

Aethylester, $S_2(OC_2H_5)_2$. Der Aethylester wird ebenso dargestellt wie der Methylester unter Anwendung von trockenem Natriumäthylat. Er bildet ein farbloses Oel mit stechendem Geruch und siedet bei 71—72° unter 28 mm Druck. Die Ausbeute ist nicht ganz so gut wie beim Methylester.

Analyse: Ber. Procente: S 41.56.
Gef. » » 41.10.

Die Untersuchung der Einwirkung von Natriumalkoholat auf anorganische Chloride, besonders die des Schwefels und Phosphors wird von mir fortgesetzt. Dr. Stieglitz und ich sind mit der Einwirkung von Schwefeldichlorid, (SCl_2) , auf Amine und Amide beschäftigt, in der Hoffnung, schliesslich so zu Hydrothiaminen, (NH_2SH) ,

¹⁾ Ann. chim. [6], 1, 530.

zu gelangen¹⁾. Wir hatten auch vorgehabt, diese Arbeit auf das Schwefelmonochlorid auszudehnen, aber da Michaelis und Luxembourg²⁾ eine ähnliche Untersuchung veröffentlicht haben, werden wir dies natürlich unterlassen. Die Arbeit mit Schwefeldichlorid wird fortgesetzt.

Chicago, 26. Februar 1895.

101. Ernst Täuber: Pyridazin (*o*-Pyrazin).

[Mittheilung aus dem technolog. Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das von mir vor einigen Jahren³⁾ dargestellte Phenazon enthält als mittleren Kern den Pyridazinring:



Es schien deshalb möglich, vom Phenazon aus zur Pyridazintetracarbonsäure, und von dieser vielleicht zum Pyridazin selbst zu gelangen, wenn sich die Oxydation des Phenazons, oder eines Substitutionsproductes desselben in geeigneter Weise bewerkstelligen liesse.

Nach meinen eigenen früheren Beobachtungen⁴⁾ waren Oxydationsversuche beim Phenazon selbst wenig aussichtsvoll, dagegen konnte man erwarten, dass ein Dioxyphenazon sich leichter angreifbar erweisen würde. Ich habe daher die Darstellung von symmetrischem Dioxyphenazon auf verschiedenen Wegen versucht, ohne indessen zum Ziele zu gelangen. Nach diesem Misserfolge prüfte ich noch einmal, was früher nur flüchtig geschehen war, die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf feinst vertheiltes Phenazon und fand, dass hierbei in der That eine Oxydation stattfindet. Ich muss also meine früheren Angaben⁵⁾ in diesem Punkte berichtigen.

Die Oxydation des Phenazons vollzieht sich nicht gerade rasch, aber ausserordentlich glatt, indem in quantitativer Ausbeute die Pyridazintetracarbonsäure erhalten wird.

Diese Säure habe ich in der Form eines schwer löslichen Dikaliumsalzes isolirt. Sie ist wenig beständig und verliert schon

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 15, 215.

²⁾ Diese Berichte 28, 165.

³⁾ Diese Berichte 24, 3081 ff.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3884 f.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 3885.