

Auch auf Verbindungen, welche mehrfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung enthalten, wirkt Diazomethan ein. Phenylisocyanat liefert ein öliges Product.

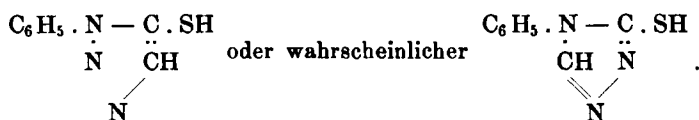
Phenylsenföf dagegen eine aus Alkohol oder Aceton in silberglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 172.5°. Nach der Analyse:

Ber. für  $C_8H_7N_3S$ .

Procente: N 23.7, S 18.1

Gef. » » 23.9, » 18.3

fand Addition statt. Das Product ist eine schwache Säure, vielleicht ein Triazolderivat:



Für die Thiophenolnatur spricht die Bildung eines Quecksilbersalzes mit alkoholischer Sublimatlösung.

Andere die Gruppe C:N enthaltende Substanzen, wie die stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Benzaldehydes, Benzalanilin, Benzalazin u. s. w. blieben unverändert. Auch bei Benzonitril konnte keine Reaction beobachtet werden, Phenylcarbylamin ist noch zweifelhaft. Die Azogruppe zeigte sich, wie die Existenz des monomolecularen Diazomethans im Voraus vermuthen liess, indifferent, Azobenzol und Stickoxydul wurden nicht angegriffen. Stickoxyd gab, was hier erwähnt sei, geringe Mengen eines festen Reactionsproductes, welches, unlöslich in Lösungsmitteln, durch Wasser zerlegt wird und edle Metallsalze reducirt.

Bei vorstehenden Versuchen hat mich Hr. Dr. Loose auf's Eifrigste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

### 178. H. v. Pechmann: Ueber Benzolsulfinsäurederivate des Diazobenzols.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Kürzlich hat Hantzsch gefunden, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Alkalisulfit vor dem von E. Fischer entdeckten gelben beständigen benzoldiazosulfonsauren Salz ein oranges labiles Salz von der nämlichen Zusammensetzung entsteht, welches sich alsbald in das gelbe Salz umlagert. Hantzsch betrachtet die beiden Ver-

bindungen als structuridentisch und stereoisomer. Der vielseitige Widerspruch, welchen diese Anschauung bekanntlich findet, entspringt zum Theil der nicht widerlegten Möglichkeit, dass die Verschiedenheit der beiden Salze durch die Structur der mit dem Diazobenzol verbundenen schwefligen Säure hervorgerufen wird. Zur Entscheidung der Frage verdienen daher die Verbindungen des Diazobenzols mit möglichst einfach constituirten Körpern den Vorzug, während namentlich Substanzen, welche wie Cyanwasserstoff, Cyansäure u. a. tautomer reagiren können, weniger geeignet erscheinen.

Vor mehreren Jahren hat W. Koenigs<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Diazobenzol auf Benzolsulfinsäure in essigsaurer Lösung das prächtig krystallisirende sogenannte benzolsulfinsäure Diazobenzol,  $C_6H_5N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , dargestellt, welches sowohl in seiner Structur als in seiner relativen Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren dem benzoldiazosulfonsauren Kalium,  $C_6H_5N:N \cdot SO_3K$ , von E. Fischer gleicht. Jene Verbindung erscheint nun einerseits ebenso befähigt zur Bildung stereoisomerer Formen wie die Benzoldiazosulfonsäure, andererseits ist die Zahl der möglichen Structurformeln auf ein Minimum beschränkt, weil die Benzolsulfinsäure nur in einer Form reagiren kann. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend habe ich die Versuche von Koenigs unter wechselnden Bedingungen unter besonderer Rücksichtnahme auf die Bildung einer isomeren Verbindung wiederholt. Das Auftreten einer solchen würde, wenn man von der neuerdings von Bamberger<sup>2)</sup> wieder aufgegriffenen Blomstrand-Strecker-Erlenmeyer'schen Diazobenzolformel absieht, die Existenz stereoisomerer Diazoverbindungen höchst wahrscheinlich machen.

Bei der Ausführung des Versuches ergab sich zunächst, dass, wie übrigens vorauszusehen, Benzolsulfinsäure im Gegensatz zur schwefligen Säure in einer Lösung, welche freies Alkali enthält, mit Diazobenzol nicht kuppelt. Dagegen tritt Vereinigung ein sowohl in stark mineral-saurer als in überschüssiges Alkalicarbonat enthaltender Lösung. Unter keinen Bedingungen wurde aber die Bildung einer anderen als der von Koenigs entdeckten Verbindung wahrgenommen.

Da die Festigkeitsverhältnisse aromatischer Substanzen durch eine in der Parastellung befindliche Nitrogruppe begünstigt werden, schien trotz jenes negativen Resultates die Existenz des

Benzolsulfo-*p*-nitrodiazobenzols,  $NO_2 \cdot C_6H_4N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , in zwei isomeren Formen nicht ausgeschlossen. Der Versuch bestätigte aber diese Voraussetzung nicht. Die Vereinigung der Componenten verläuft am glattesten in essigsaurer Lösung, etwas langsamer in stark salzsaurer und in überschüssiges Alkalicarbonat enthaltender Lösung und führt unter allen Bedingungen zu dem nämlichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1532.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 444.

Product, einem gelbrothen Niederschlag, welcher aus kaltem Chloroform beim Verdunsten oder aus der heissgesättigten Lösung in demselben Lösungsmittel in granatrothen, zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt  $136^{\circ}$ , wobei in der Regel Verpuffung eintritt. Die Schwefel- und die 1. Stickstoffbestimmung wurden mit einem in salzsaurer, die 2. Stickstoffbestimmung einem in Gegenwart von überschüssigem Alkalicarbonat dargestellten Präparat ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_3SO_4$ .

Procente: N 14.4, S 11.0.

Gef. » » 14.3, 14.4, » 11.0.

Schwer löslich in organischen Solventien. Die Lösung in kaltem Chloroform erstarrt, mit überschüssigem Brom versetzt, im Laufe von 24 Stunden zu den rothen Nadeln des *p*-Nitrodiazobenzolperbromides, welches an der Luft ohne Veränderung der Form unter Bromabgabe in gelbes Diazobromid übergeht.

Charakteristisch ist folgende Reaction: Erhitzt man das Sulfo-derivat mit alkoholischem Kali, so entsteht eine grüne Lösung, aus welcher sich schon beim Kochen ein Kalisalz in rothen Prismen abscheidet.

Die vorstehenden Versuche sprechen nicht für die Hantzsch'sche Hypothese von der Raumisomerie der beiden benzoldiazosulfonsauren Salze.

Hrn. Dr. A. Loose habe ich für seine Unterstützung bei der Ausführung vorstehender Versuche bestens zu danken.

### 179. H. v. Pechmann: Ueber das Verhalten aromatischer Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien.

[Aus dem chemischen Laborat. d. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Einige am Diazomethan gemachte Beobachtungen, worüber später berichtet wird, erweckten die Vermuthung, dass die Diazogruppe ebenso wie nach Spiegel <sup>1)</sup> die Azogruppe die Fähigkeit besitzt, mit schwefligsauren Alkalien Additionsproducte einzugehen, welche beim Kochen mit Säuren in Schwefelsäure und ein Hydrazin zerfallen:



Dahin zielende sowohl in der aromatischen als in der Fettreihe — in dieser vorläufig nur im Reagensglas — angestellte Versuche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1479.