

630. A. Hantzsch und H. Freese:
 Ueber Thiodiazoverbindungen.

(Eingegangen am 27. December.)

Zu dieser bisher nur äusserst dürftig bekannten Unterklasse der Diazokörper werden in der vorliegenden Abhandlung zwei Beiträge geliefert; der erste Theil der Arbeit handelt von den Thiodiazoäthern, und speciell von den Thiodiazophenyläthern, $R \cdot N : N \cdot S C_6 H_5$; der zweite Theil enthält Mittheilungen über einige merkwürdige Verbindungen, welche höchst wahrscheinlich als Derivate der bisher noch nicht isolirten Diazosulphhydrate, $R \cdot N : N \cdot SH$, aufzufassen sind: es sind dies die Producte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ortho- und Para-Diazophenol.

A. Ueber Thiodiazoäther.

Während die Diazometallsalze, die Diazosulfonate und die Diazocyanide in zwei Stereoisomeren bestehen, existiren andere Diazoverbindungen bisher nur in einer einzigen Form. Hierher gehören die Diazoäther, deren erster Repräsentant, der *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther bekanntlich durch v. Pechmann¹⁾ dargestellt wurde, während andere Diazoäther später von Bamberger²⁾ erhalten worden sind. Ueber die Natur der Diazoäther ist lebhaft debattirt worden. Es genüge hier daran zu erinnern, dass dieselben von dem Einen von uns bereits bei Entwicklung der Stereochemie der Diazoverbindungen als »Iso« diazoäther, d. i. sterisch als Antidiazoäther aufgefasst³⁾ wurden, während Bamberger dieselben im Gegensatz hierzu anfangs für normale gehalten hat, später jedoch zu der von ihm bekämpften Ansicht wenigstens in dem Sinne übergegangen ist, dass er, die sterische Auffassung vermeidend, die Diazoäther ebenfalls für Isodiazoverbindungen⁴⁾ hält. Da inzwischen die Isoreihe mit völliger Sicherheit sterisch als Antireihe nachgewiesen worden ist, so besteht jetzt wohl kein Widerspruch mehr gegen ihre Auffassung als Antidiazoäther,



Immerhin ist ein strenger Beweis für diese Auffassung deshalb noch nicht erbracht worden, weil alle Versuche zur Darstellung der isomeren Diazoäther gescheitert sind — jedenfalls wegen der spontanen Zersetzung dieser vermuthlichen Syndiazoäther, welche sich vielleicht unter anderem vollziehen könnte nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 27, 572.

²⁾ Diese Berichte 28, 225.

³⁾ Diese Berichte 27, 1702.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 447 Anm. 1, 829.

Aus diesem Grunde gingen wir zur Untersuchung der Thiodiazoäther, $R \cdot N : N \cdot SB$ über, in der Hoffnung, hier vielleicht zu stabileren Körpern zu gelangen, und die Existenz zweier Isomeren in Gestalt der Syn- und Anticonfiguration nachzuweisen.

Von Thiodiazoäthern sind bisher nur zwei bekannt; der eine ist von Stadler aus Diazosulfanilsäure und Aethylmercaptan, der andere von Ziegler und Graebe aus Diazoanthranilsäure und Phenylmercaptan erhalten worden. Wir haben auf ganz ähnliche Weise und zwar ausschliesslich aus Phenylmercaptan, durch dessen Einwirkung in alkalischer Lösung auf Diazoniumsalze zahlreiche Diazothiophenyläther dargestellt und eingehend untersucht:



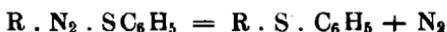
Der einfachste Diazobenzolthiophenyläther, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S \cdot C_6H_5$, ist allerdings ähnlich dem einfachsten Diazobenzolcyanid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN$, nur schwierig fassbar und daher nicht eingehend untersucht. Gut charakterisirt sind jedoch auch hier wie bei den Cyaniden die *p*-halogenisirten, nitrirten und sulfurirten Producte. So wurden dargestellt: *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther sowie *o-p*-Dichlordiazobenzolthiophenyläther; endlich der dem Thioäther Stadler's analoge Thiophenyläther der Diazosulfanilsäure.

Schwieriger fassbar sind ausser dem einfachen Diazobenzolthiophenyläther auch die Aether aus *p*-Jod-, *o*-Chlor-, *o-p*-Dijod- und Tribromdiazoniumsalzen, welche deshalb nicht scharf charakterisirt werden konnten.

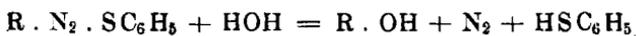
Die oben zuerst berührten Thiodiazoäther sind, wenn einmal isolirt, relativ beständige Körper, namentlich im Vergleich mit den sehr zersetzlichen, z. Th. sogar explosiven Sauerstoffdiazooäthern. Es sind grösstentheils feste, umkrystallisirbare und meist wenigstens gegen $0^{\circ} C$ haltbare Substanzen von ausgesprochen gelber Körperfarbe. Mit Naphtolen bilden sie weder in freiem Zustande noch bei Anwesenheit von Alkali Farbstoffe. Nur der Thiophenyläther der Diazosulfanilsäure zeigt gegenüber alkalischem β -Naphtol schwache Kupplung. Alle Thiodiazoäther sind gegen Alkali stabil, und werden auch von verdünnten Säuren nicht angegriffen — mit Ausnahme des Diazosulfanilsäurederivates —, sondern nur durch concentrirte wässrige Säuren in Phenylmercaptan und Diazoniumsalze gespalten. Mit trockenem Salzsäuregas bilden sie Anlagerungsproducte, wie viele Körper mit sogen. Doppelbindung, z. B. die Fuchsine¹⁾; dieselben verlieren ihre Salzsäure äusserst leicht und regeneriren dabei den unveränderten (also nicht einen isomerisirten) Diazoäther. Beim Erhitzen für sich zerfallen alle Thiodiazoäther unter Explosion und Stickstoffentwick-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2223; 27, 1701.

lung. Das Gleiche geschieht beim Erwärmen in wässriger Suspension, wobei jedoch nicht glatt nach der Gleichung:



das entsprechende Phenylsulfid, sondern gleichzeitig stets eine gewisse Menge Phenyldisulfid entsteht. Das Auftreten des letzteren lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass ein anderer Theil des Thioäthers durch das Wasser zu Diazohydrat (bezw. Phenol und Stickstoff) und Phenylmercaptan verseift wird:



worauf das Mercaptan durch den Luftsauerstoff zu Phenyldisulfid oxydirt wird.

Die Existenz stereoisomerer Thiodiazoäther hat sich trotz eifrigen Suchens noch nicht mit Sicherheit nachweisen lassen. Für die bisher nur in einer Form bekannten Thiodiazoäther ist jedoch mit noch grösserer Wahrscheinlichkeit als für die Sauerstoffäther die Anticonfiguration anzunehmen,



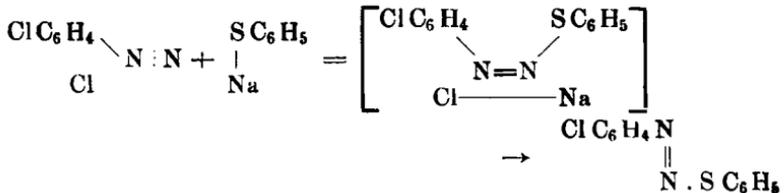
denn wie erwähnt, können diese Schwefeläther geradezu als beständig bezeichnet werden im Vergleich zu den meist explosiven Sauerstoffäthern. Zudem bilden sie weder mit alkoholischen noch alkalischen Naphtolen Farbstoffe¹⁾. Gänzlichliches Ausbleiben der Kupplungen dürfte aber, selbst wenn keine Isomerie vorliegt, ein entschiedenes Kennzeichen für den Antidiazotypus sein, da nach den bisherigen Beobachtungen zwar die Farbstoffbildung bei manchen Antidiazoverbindungen, z. B. beim *p*-Nitroantidiazobenzolnatrium eintritt, aber bei keiner bisher bekannten Syndiazoverbindung ausbleibt.

Von der Existenz eines labilen Synthioäthers wurden nur in einem einzigen Falle, nämlich bei dem Producte aus *p*-Chlordiazoniumchlorid Andeutungen wahrgenommen. Hierbei entsteht nämlich primär ein Product von so grosser Zersetzlichkeit, dass dasselbe bereits in feuchtem Zustande bisweilen explodirt. Da der einmal isolirte *p*-Chlordiazobenzolthiophenyläther relativ sehr beständig ist, dürfte dies primäre Reactionsproduct unter aller Reserve aus dem isomeren Synthioäther bestehen bezw. dasselbe vielleicht wenigstens enthalten.

Obleich darnach die Thioäther der Syn-Reihe, gleich den Sauerstoffäthern kaum isolirbar sind, so werden doch, da in allen

¹⁾ Dass einige Thiodiazoäther, so namentlich das Diazosulfanilsäurederivat, obgleich stets sehr träge und untergeordnet, Kupplung zeigen, dürfte auf die oben nachgewiesene hydrolytische Spaltung durch Wasser zurückzuführen sein, wonach also z. B. aus dem Diazosulfanilsäurethioäther etwas (kuppelnde) Diazosulfanilsäure regenerirt wird.

Fällen aus Diazoniumsalzen nothwendiger Weise zuerst Syndiazoverbindungen entstehen müssen, auch hier durch Natriumphenylmercaptid zuerst Synthiodiazoäther sich bilden; diese werden erst, obgleich nahezu spontan zu den Antiäthern isomerisirt:



Diese Formulirung ist erstens nach den Beweisen von Hantzsch über die Natur der Säuresalze des Diazobenzols und der labilen Diazoverbindungen die einzig mögliche; sie ist aber auch geradezu in Uebereinstimmung mit den Thatsachen; wenn man die Reaction der Diazoniumsalze gegen KOH, K₂SO₃, KCN mit der Reaction der Diazoniumsalze gegen Na.SC₆H₅ vergleicht:

Die ersten drei Substanzen erzeugen nachweislich zuerst Syndiazoverbindungen, nämlich Syndiazotate, Syndiazosulfonate, und Syndiazocyanide. Allein die meisten derselben sind schon hier äusserst labil, und lassen sich nur unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, und selbst dann nicht einmal unter allen Umständen erhalten, sondern entziehen sich bisweilen ihrer Isolirung durch spontane Isomerisation. Diese Tendenz zur Umlagerung in die Antiform ist darnach bei den Thiodiazoäthern so gesteigert, dass sich bei ihnen nur noch einige Spuren von der ephemeren Existenz der Synthiodiazoäther nachweisen lassen.

Experimentelles.

Für die Darstellung des Phenylmercaptans haben wir die Methode von Leuckart¹⁾ allen andern überlegen gefunden.

Dieselbe besteht bekanntlich in der Ueberführung der Diazoniumsalze durch Xanthogenate in Xanthogensäurediazoäther, Zersetzung derselben und Verseifung der so entstandenen Dithiokohlensäureäther mit Alkali. Nur ist dringend vor dem zu raschen Mischen des Diazoniumsalzes und des xanthogensauren Kalis namentlich gerade auch bei tiefer Temperatur zu warnen, da sich sonst bisweilen grössere Mengen Diazoxanthogensäureester anfangs unzersetzt ansammeln, um aldann plötzlich selbst in der noch kühlen Flüssigkeit äusserst heftig zu explodiren, was uns bei unseren Versuchen zweimal vorgekommen ist.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 41, 184.

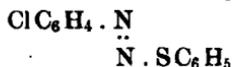
Die meisten Thiodiazoäther entstehen nur in alkalischer Lösung. Meistens trägt man die mit Natriumnitrit diazotirte Lösung des betreffenden Anilinsalzes — reine Diazoniumchloride zu verwenden ist nicht unbedingt nöthig, aber von Vortheil — sofort nach dem Abstumpfen mit Sodalösung in die alkalische Auflösung des Phenylmercaptans ein. Das Eintragen der Flüssigkeiten kann jedoch auch in umgekehrter Richtung erfolgen, ohne auf die Ausbeute einen nennenswerthen Einfluss auszuüben.

Diazobenzolthiophenyläther.

Man trägt die concentrirt-wässrige Lösung von 1 g Diazoniumchlorid in eine stark alkalische Auflösung von 0.8 g Phenylmercaptan ein; die häufig beobachtete Gasentwicklung kann man durch Anwendung von mehr Alkali und Erniedrigen der Temperatur bis gegen -5° C. einschränken, aber nicht gänzlich vermeiden. Das ausgeschiedene Oel wird alsdann mit Wasser aufgenommen, zur Entfernung etwa vorhandenen überschüssigen Phenylmercaptans mehrmals mit verdünntem Alkali gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers in einem im Kältegemisch befindlichen Exsiccator hinterbleibt ein selbst bei -5° C. nicht erstarrendes Oel. Da dasselbe nicht rein zu erhalten war, so konnte es nicht durch die Analyse, sondern nur durch seine Eigenschaften als Diazobenzolthiophenyläther charakterisirt werden.

Das Oel entwickelt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen unter lebhafter Verpuffung Stickstoff. Mit alkalischer oder alkoholischer β -Naphthollösung kuppelt es nicht; erst bei schwachem Erwärmen färbt sich die Lösung spurenweise röthlich. Auch nach dem Schütteln der ätherischen Lösung des Diazobenzolthiophenyläthers mit verdünnter Salzsäure zeigte weder die saure Flüssigkeit, noch der rückständige Aether irgend welche Kuppelungserscheinungen; erst conc. Salzsäure spaltet ihn langsam unter Bildung einer kuppelnden Lösung von Diazoniumchlorid und Entwicklung des Geruchs nach Phenylmercaptan.

Anti-*p*-Chlordiazobenzolthiophenyläther,



Man diazotirt 1 g *p*-Chloranilin in verdünnter Salzsäure mit 0.6 g Natriumnitrit, versetzt die so erhaltene Lösung des *p*-Chlordiazoniumchlorids mit Soda unter Kühlung bis zur alkalischen Reaction und trägt alsdann eine stark alkalische Lösung von 0.89 g Phenylmercaptan ein. Trotz der ca. 0° C. betragenden Temperatur lässt die Lösung, die jetzt unter theilweiser Ausscheidung gelber Partikelchen eine trübgelbe Farbe angenommen hat, eine schwache

Stickstoffentwicklung wahrnehmen. Die nun folgenden Operationen zur Verarbeitung der Reactionsflüssigkeit werden in der gleichen Weise, wie dies ausführlich beim Diazobenzolthiophenyläther beschrieben, vorgenommen. Die aus dem Aetherextract erhaltenen Krystalle des anti-*p*-Chlordiazobenzolthiophenyläthers werden nach nochmaligem Auflösen in absolutem Aether durch Verdunsten bei 0° in schönen, gelben Blättchen vom Schmp. 60—62° C. gewonnen. Die Ausbente ist vorzüglich. Man erhält 84 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für C₁₂H₉N₂SCl.

Procente: C 57.95, H 3.62, S 12.88, Cl 14.28.

Gef. » » 57.58, 57.57, » 3.90, 3.83, » 13.22, » 14.40.

p-Chlordiazobenzolthiophenyläther krystallisirt in schönen, gelben rechteckigen Tafeln: dieselben wurden bis zu einer Grösse von 1/2 cm Länge und 1/4 cm Breite erhalten; er löst sich leicht in Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol; doch wird seine Löslichkeit in letzterem durch schwaches Erwärmen bedeutend erhöht. Aus Benzol krystallisirt er in blumenkohlartigen Aggregaten.

Beständig ist der Thiodiazoäther nur bei Temperaturen, die wenig über 0° liegen; bei höherer Temperatur zersetzt er sich allmählich unter Stickstoffentwicklung und Phenyldisulfidgeruch. Auf dem Platinblech, aber auch bereits beim Erhitzen mit Wasser verpufft er lebhaft.

Die alkoholische Lösung kuppelt weder an sich, noch bei Anwesenheit von Alkali mit β -Naphthol; nur beim Erwärmen ist eine minimale Farbstoffbildung zu beobachten.

Gegen Eisessig verhält sich der Thiodiazoäther anders als die Sauerstoffäther. Während letztere hierbei sehr rasch zu kuppelndem Diazoniumacetat verseift werden, ist diese Umwandlung beim Thiodiazoäther nicht möglich. Derselbe wird von Eisessig nur schwierig gelöst, aber auch nur schwierig zersetzt. Aus der in der Kälte durch längeres Schütteln erhaltenen Lösung lässt sich auf Zusatz von Wasser das unveränderte Ausgangsproduct wieder ausfällen. Bei mehrstündiger Einwirkung von Eisessig wird die anfangs gelbe Lösung stark gebräunt, und alsdann auf Zusatz von Wasser ölig gefällt. Der mit Kaliumcarbonat gewaschene Aether-Auszug hinterlässt ein dunkelbraunes Oel von angenehm aromatisch esterartigem Geruch, welches weder kuppelt noch verpufft. Auch die wässrig-essigsäure Lösung kuppelte nicht. Eine weitere Untersuchung war also nicht von Interesse.

Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird der Thiodiazoäther auch nach mehrtägiger Berührung nicht angegriffen; von concentrirter Salzsäure wird er langsam gelöst unter Bildung von *p*-Chlordiazoniumchlorid und Ausscheidung von Phenylmeraptan, welches allmählich zu Phenyldisulfid oxydirt wird.



Natriumäthylat löst den Thiodiazoäther schon in der Kälte ziemlich rasch und zwar anscheinend unverändert auf; erst beim Erhitzen wird Stickstoff entwickelt und ein äusserst penetrant riechendes Oel gebildet, welches nicht weiter untersucht wurde.

Beim Erwärmen mit Alkohol entwickelt der Thiodiazoäther Stickstoff. Beim Verdunsten im Exsiccator hinterbleibt ein von Krystallen durchsetztes Oel, welches im Wesentlichen aus *p*-Chlorphenylsulfid bestehen dürfte. Die nebenbei, aber nur in geringen Mengen auftretenden farblosen Prismen konnten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihren Schmelzpunkt von 60—61° mit Phenyldisulfid identificirt werden, welches im vorliegenden Falle nur als Oxydationsproduct des durch partielle Verseifung entstandenen Mercaptans gebildet sein kann.

Lässt man, wie bereits oben angedeutet, die Reaction von Natriumphenylmercaptid auf *p*-Chlordiazoniumchlorid bei so niedriger Temperatur vor sich gehen, dass die Lösungen partiell ausgefroren sind, so zeigt das primär entstandene Reactionsproduct in mehrfacher Hinsicht ein von dem eben beschriebenen Anti-Thiodiazoäther abweichendes Verhalten. Es entsteht hierbei eine von festem Kochsalz durchsetzte Masse, die schon während des Filtrirens bei 0° C. und ebenso beim Aufstreichen auf die Thonplatte selbst unter 0° C. unter Stickstoffentwicklung verschmiert und sich einmal sogar unter Explosion in feuchtem Zustande zersetzte. Ob dieses so labile, niedrig schmelzende, primär gebildete Product wirklich aus Syn-Thiodiazoäther besteht, muss dahingestellt bleiben, da alle Versuche auch nur zur annähernden Reinigung theils an seiner Zersetzlichkeit, theils an seiner Umwandlung in den gewöhnlichen Thiodiazoäther scheiterten, der z. B. schon beim Krystallisiren aus Ligroïn bei 0° C. erhalten wurde. Auch ist hervorzuheben, dass Kupplungen in keinem Falle beobachtet wurden.

Bei Anwendung von Diazoniumnitrat statt des Chlorids zeigte sich der so erhaltene Aether trotz der Leichtlöslichkeit des Natriumnitrats ebenfalls nicht völlig frei von anorganischem Salz, während er sich im übrigen wie das aus dem *p*-Chlordiazoniumchlorid gewonnene labile Product verhielt.

Auch der Versuch, den Antiäther durch trockne Salzsäure in den vielleicht säurebeständigen Synäther umzulagern, war erfolglos, und erwies nur die relativ grosse Beständigkeit des ersteren. Leitet man nämlich in die kalt gesättigte absolut ätherische Lösung des Anti-*p*-chlordiazobenzolthiophenyläthers trocknes Salzsäuregas unter Eiskühlung anhaltend ein, so krystallisirt nach einiger Zeit ein Salzsäureadditionsproduct in rubinrothen, grün fluorescirenden Blättchen aus. Dasselbe verliert indessen seine Salzsäure beim Sammeln auf einer Thonplatte und liefert sehr bald den ursprünglichen Thioäther vom Schmelzpunkt 60—61° zurück.

Lässt man bei der Einwirkung der Salzsäure die Temperatur höher als 0° C. steigen, so spaltet sich der Aether wie durch wässrige Salzsäure in *p*-Chlordiazoniumchlorid und Phenylmercaptan.

p-Bromdiazobenzolthiophenyläther, $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$.

Auf die wässrige Lösung von *p*-Bromdiazoniumchlorid wirkt eine alkalische Auflösung von Phenylmercaptan zwar analog wie auf *p*-Chlordiazoniumchlorid, indess unter bedeutend lebhafterer Stickstoffentwicklung ein, sodass der *p*-Bromdiazobenzolthioäther etwas schwieriger und in geringerer Ausbeute, etwa zu 30 pCt der Theorie, erhalten wird.

Dieser Thioäther bildet dunkelrothbraune Blättchen vom Schmelzpunkt 44° C. und ist in allem übrigen dem *p*-Chlorthiodiazoäther sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{S}$.

Procente: Br 27.30, S 10.92.

Gef. » » 28.18, » 10.50.

p-Joddiazobenzolthiophenyläther

ist noch zersetzlicher, und besitzt einen noch tieferen Schmelzpunkt. Er scheidet sich zwar bei der Einwirkung des Phenylmercaptans auf das *p*-Joddiazoniumchlorid in fester Form in der partiell ausgefrorenen Lösung ab, bleibt jedoch nach dem Verdunsten des zur Aufnahme dienenden Aethers als ein Oel von explosiven Eigenschaften zurück, und wurde, da nicht zu reinigen, nicht näher untersucht.

Auffallender Weise lässt sich bei der Darstellung des Orthochlordiazobenzolthiophenyläthers im Gegensatz zu den entsprechenden Paraderivaten von einer Stickstoffentwicklung nichts beobachten. Dennoch liessen wir von der weiteren Bearbeitung auch dieses Aethers ab, da derselbe ebenfalls nur ölig zu erhalten war.

op-Dichlordiazobenzolthiophenyläther, $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$, aus 2.4-Dichloranilin auf analoge Weise erhalten und gereinigt, schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei $55-56^{\circ}$ C. und bildet goldgelbe Blättchen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$.

Procente: S 11.30, Cl 25.09.

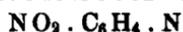
Gef. » » 11.64, 11.84, » 24.65, 24.84.

o-p-Dibromdiazobenzolthiophenyläther

aus 2.4-Dibromanilin konnte nur in halbfesten und deshalb unreinem Zustande erhalten werden; desgleichen erwiesen sich *o-p*-Dijoddiazobenzolthiophenyläther aus 2.4-Dijodanilin und symmetrischer Tribromdiazothioäther aus 2.4.6-Tribromanilin als schwierig zu reinigende Substanzen, die deshalb nicht näher untersucht wurden.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, zeigen die halogenisirten Thiodiazoäther eine seltene und deshalb besonders hervorgehobene Schmelzpunktsanomalie: Die Chlorderivate haben den höchsten, die Jodderivate den tiefsten Schmelzpunkt. Dies zeigt sich sowohl bei den mono- als auch bei den dihalogenisirten Thiodiazoäthern; so schmilzt das *p*-Chlorderivat bei 71—72°, das *p*-Bromderivat bei 44°, das *p*-Jodderivat anscheinend unter 0°. Von den dihalogenisirten Producten konnte sogar nur der *o-p*-Dichlordiazobenzolthiophenyläther fest und zwar vom Schmp. 55—56° C. erhalten werden, während die Dibrom- und Dijodderivat ölig blieben.

Anti-*p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther,



Fällt beim Eintragen der aus Paranitranilin erhaltene *n* Nitrodiazoniumchloridlösung in die alkalische Lösung der berechneten Menge Phenylmercaptan als dunkelbraune Masse aus, die nach dem Absaugen und vorsichtigem Umkrystallisiren aus lauwarmem Alkohol in schönen, goldgelben Blättchen vom Zersetzungspunkt 96—97° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$.

Procente: N 16.21, S 12.35.

Gef. » » 16.46, 16.25, » 12.13, 12.12.

Gleich wie der von Pechmann dargestellte *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther viel beständiger ist, als die übrigen später von Bamberger erhaltenen Sauerstoffäther, so ist auch der nitrirte Thioäther der beständigste Repräsentant dieser Klasse, was in beiden Fällen damit zusammenhängen dürfte, dass entsprechend der leichten Isomerisation der Nitrodiazotate und Nitrodiazocyanide zu den Antiformen, durch die Nitrogruppe auch hier die Anticonfiguration begünstigt wird und dadurch dem unter spontaner Rückbildung der Syn-Configuration vor sich gehenden Zerfall entgegengewirkt wird.

Der *p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther hält sich in reinem Zustande ziemlich lange, namentlich bei einer Temperatur gegen 0° C. Beim Erhitzen verpufft er lebhaft. Er ist leicht löslich in Benzol, Ligroin und Aether; in kaltem Alkohol löst er sich nur schwer, wohl aber in heissem, sodass man ihn hieraus umkrystallisiren kann. Gegen β -Naphtol verhält sich der Thioäther wie das *p*-Chlorderivat.

Die Versuche zur Darstellung des Syn-*p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläthers verliefen hier noch resultatloser als beim chlorirten Thioäther. Da alkalische Flüssigkeiten die Isomerisation der Syn-Verbindung in die Anti-Verbindung begünstigen, wurde das *p*-Nitrodiazoniumchlorid nicht mit alkalischem Phenylmercaptan zusammengebracht, sondern nach dem Abstumpfen der Salzsäure mit Natrium-

acetat, in die alkoholische Lösung von Phenylmercaptan eingetragen. Die jetzt stark getrübte, stets nach Phenylmercaptan riechende Flüssigkeit liess beim Eintragen in Eiswasser ein bald erstarrendes Oel ausfallen. Dasselbe gab unter keinen Umständen mit alkoholischem oder alkalischem β -Naphthol-Farbstoffe und liess sich leicht als ein nur etwas verunreinigter gewöhnlicher Nitrodiazobenzolthiophenyläther nachweisen. Auch bei Anwendung von reinem Nitrodiazoniumsalz wurden nur dieselben Beobachtungen gemacht.

Durch Einleiten von Salzsäure in die absolut ätherische Lösung erhält man, wie bereits beim *p*-Chloräther beschrieben, ein Salzsäureadditionsproduct¹⁾, und zwar rubinrothe Blättchen mit grüner Fluorescenz, die in der Lösung zwar haltbar sind, beim Absaugen aber sehr rasch den ursprünglichen Nitrodiazooäther vom Schmp. 96—97° C. regeneriren.

Die Einwirkung von Halogenen auf *p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläther wurde ebenfalls in der Absicht untersucht, die Bildung eines schwefelhaltigen Additionsproductes und vermitteltst desselben vielleicht eine Isomerisation zu erzielen; jedoch ohne Erfolg.

Brom wirkt nicht, wie zu erwarten, unter Bildung eines Additionsproductes ein, sondern zerlegt den Thioäther gänzlich; gleichviel, ob man die beiden Substanzen direct oder in absolut ätherischer Lösung auf einander wirken lässt, stets entsteht ein gelber Körper vom Schmp. 80° C., welcher in Aether und Wasser unlöslich ist, und wie durch die Nitroprussidnatriumreaction nachgewiesen wurde, keinen Schwefel enthält; es ist *p*-Nitrobenzoldiazoniumperbromid; denn aus *p*-Nitrodiazoniumbromid und Brom entsteht ganz dasselbe Product.

Durch Einwirkung von Jod auf die ätherische Lösung des Thioäthers lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol nur ein stickstofffreier, hochschmelzender Körper, der keine Diazoeigenschaften mehr besitzt und wohl *p*-Nitrojodbenzol sein dürfte.

Auch Chlorjod liefert ein ähnliches schwefelfreies Product vom Schmp. 150—156° C.

Antinitrodiazobenzolthiophenyläther aus Antinitrodiazobenzolnatrium.

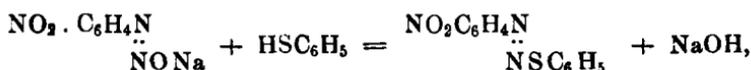
Erwärmt man die alkalische Lösung von Antinitrodiazobenzolnatrium (Nitrophenylnitrosaminnatrium) vorsichtig mit der berechneten Menge Phenylmercaptan in alkoholischer Verdünnung, so tritt alsbald

¹⁾ Mit Hilfe desselben lässt sich auch der aus der sauren Lösung erhaltene Thioäther, leicht rein d. i. frei von Phenyldisulfid gewinnen. Man löst das ölige Reactionsproduct in absolutem Aether auf, leitet Salzsäure ein und gewinnt den reinen Thioäther nach dem Absaugen des Additionsproductes durch die spontane Abspaltung der Salzsäure zu etwa 40 pCt. der Theorie.

eine Reaction ein, die sich von selbst vollendet. Unter starker Gelbfärbung der Lösung scheidet sich ein Oel ab, das auf die oben genannte Weise in ätherischer Lösung gewaschen und gereinigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 96° C. schmilzt, und auch im Uebrigen die Eigenschaften des Anti-*p*-Nitrodiazobenzolthiophenyläthers besitzt.

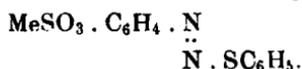
Das freie Anti-*p*-Nitrodiazobenzolhydrat, aus dem Natriumsalz durch Essigsäure erhalten, reagirt nicht mit Phenylmercaptan. Die ätherischen Lösungen beider Componenten bleiben intact, nur wird das Mercaptan zu Disulfid oxydirt, und das Antidiazohydrat in schmierige Massen verwandelt.

Ob diese etwas auffallende Reaction wirklich nach der einfachsten Gleichung:



oder, was wir für wahrscheinlicher halten, unter Bildung von Zwischenproducten verläuft, bleibe dahingestellt.

Salze des Diazosulfanilsäurethiophenyläthers,



Freies Phenylmercaptan reagirt auf Diazosulfanilsäure in alkalischer Lösung nur langsam, rascher bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis.

Diazosulfanilsäure wird in der Kälte in conc. Natronlauge gelöst und mit einer alkalischen Lösung der berechneten Menge von Phenylmercaptan versetzt, wobei man jedoch die Flüssigkeit stetig auf etwa 0° halten muss, widrigenfalls sie ziemlich lebhaft Stickstoff entwickelt. Filtrirt man alsdann die Lösung von etwaigen geringen Ausscheidungen ab, so krystallisirt bei längerem Stehen ebenfalls bei ca. 0° nach und nach das Natronsalz des Diazosulfanilsäurethiophenyläthers in schönen gelben Blättchen aus, welche, auf einem Filter gesammelt, und mit Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen, nach dem Trocknen im Exsiccator für die Analyse bereits genügend rein sind. Ausbeute etwa 80 pCt. der Theorie.

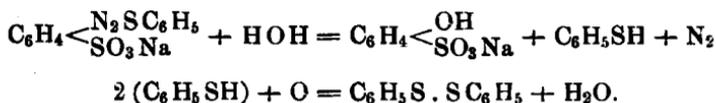
Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$.

Procente: S 20.25, Na 7.27.

Gef. » » 20.09, 20.52, » 7.26, 7.09.

Dieses Natronsalz des Thiophenyläthers ist erheblich beständiger als das Stadler'sche Salz des Thioäthyläthers; es hält sich im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut und anscheinend unverändert.

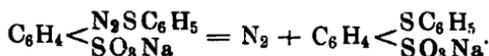
Auch die wässrige Auflösung ist wenigstens bei 0° beständig, zersetzt sich aber schon bei Zimmertemperatur verhältnissmässig rasch unter Entwicklung von Stickstoff und des Geruches nach Phenylmercaptan und sehr rasch beim Erhitzen. Gleichzeitig bildet sich als Oxydationsproduct des Phenylmercaptans Phenyldisulfid vom Schmp. 61°. Darnach erfolgt diese Zersetzung des Thioäthers nach der Gleichung:



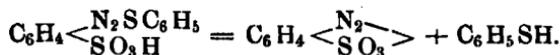
Die Menge des nach diesen Gleichungen zu erwartenden Phenyl-disulfids ist jedoch zufolge zweier quantitativer Versuche erheblich geringer:

0.3663 g bzw. 0.4443 g des Thioäthers wurden in 50 ccm Wasser gelöst. Alsbald begann die Stickstoffentwicklung unter lebhaftem Schäumen der Flüssigkeit. Nach 7 Tagen wurde das gebildete Disulfid filtrirt, mit Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung über Schwefelsäure eingedunstet. Der Rückstand wog 0.05 g bzw. 0.06 g; er betrug also nur 39.7 pCt. bzw. 39.2 pCt. der Theorie.

Der durch obige Gleichung wiedergegebene Verseifungsprocess erstreckt sich also günstigsten Falls kaum auf die Hälfte der gesammten Substanzmenge. Da das Filtrat vom Phenyl-disulfid auch beim anhaltenden Kochen klar bleibt, wird man demnach wohl anzunehmen haben, dass die andere Hälfte des Thioäthers als solcher die typische Diazospaltung erlitten hat und unter Stickstoffentwicklung in phenylsulfidsulfonsaures Natron übergegangen ist:



Die Versuche zur Gewinnung der freien Säure $\text{HSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$ blieben erfolglos. Beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure selbst im Unterschuss wird sofort Phenylmercaptan und Diazosulfanilsäure regenerirt:



In ähnlicher Weise scheint auch das Silbersalz zu zerfallen: Silbernitrat giebt einen braun-schwarzen Niederschlag, der sich nur partiell mit gelber Farbe in Ammoniak löst, aber grösstentheils (anscheinend als Silbermercaptid) zurückbleibt.

Das Verhalten der stereoisomeren Salze der Diazosulfanilsäure gegen Phenylmercaptan ist besonders deshalb bemerkenswerth, weil Synsalz und Antisalz wesentlich verschieden reagiren.

Nur das Symsalz, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \text{Na} \cdot \text{N}^{1)}$
 $\text{NaO} \cdot \ddot{\text{N}}$ liefert, wie zu erwarten,

das bereits beschriebene Salz des Thioäthers; dies folgt eigentlich schon aus der vorherigen Mittheilung, da ja Diazosulfanilsäure auch in stark alkalischer Lösung mit Phenylmercaptan reagirt und da diese Lösung eben das Symsalz enthält. Dagegen ist die völlige Indifferenz des Antisalzes, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \text{Na} \cdot \text{N}$
 $\ddot{\text{N}} \cdot \text{ONa}$ bemerkenswerth, welches auch nicht die geringste Menge des leicht zu isolirenden Thioäthersalzes bildet. Auch hier zeigt sich also die Synreihe als reactionsfähiger, die Antireihe als indifferentere.

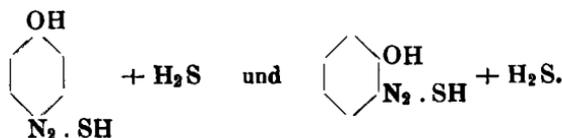
Auch eine Parallele zwischen dem Verhalten der Natriumverbindungen des Thiophenols und denen des gewöhnlichen Phenols zu ziehen, und damit auf die directe Farbstoffbildung der Syndiazoverbindungen einzugehen, liegt nahe. Indessen sollen diese Betrachtungen einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

B. Producte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazophenole.

Die Diazophenole erzeugen mit Phenylmercaptan in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung so zersetzliche Producte, dass von ihrer Untersuchung Abstand genommen wurde; allein sie liefern wider Erwarten und in gewissem Gegensatz zu den gewöhnlichen Diazosalzen mit Schwefelwasserstoff Substanzen, die allerdings auch sehr zersetzlich und kaum völlig rein zu erhalten sind, die aber doch wenigstens in fester Form kurze Zeit intact erhalten und analysirt werden können, was bei den Producten aus Diazoniumchlorid und Schwefelwasserstoff nach den von uns bestätigten Versuchen von Graebe und Mann²⁾ kaum möglich sein dürfte.

Die betreffenden Substanzen entstehen aus den wässrigen Lösungen der freien (nicht salzsauren) Diazophenole, und zwar sowohl aus Paradiazophenol als auch aus Orthodiazophenol.

Sie erscheinen, was allerdings nach den nicht scharf stimmenden Resultaten der Analyse nur unter Reserve angegeben werden kann, als Additionsproducte von Diazophenolsulphhydraten mit Schwefelwasserstoff



¹⁾ Hantzsch und Gerilowski, diese Berichte 28, 2002.

²⁾ Diese Berichte 15, 1683.

Die Darstellung erfolgt in der Ortho- und Parareihe gleichartig nach folgender Vorschrift:

Man bereitet sich durch Digestion der reinen Diazophenolchloride mit Silberoxyd in wässriger Lösung bei 0° eine Lösung der freien Diazophenole, was im Unterschiede von den, durch Silberoxyd nicht in gleicher Weise zersetzlichen, gewöhnlichen Diazoniumsalzen¹⁾ hier ohne Schwierigkeit gelingt. Man lässt diese Lösung zweckmässig partiell ausfrieren, kühlt sie auch noch äusserlich mit Eis, und leitet alsdann einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff ein. Hierdurch färbt sie sich nach einigen Minuten unter Trübung dunkelroth, und scheidet nach und nach einen rothen, bisweilen mikrokrySTALLINISCHEN Körper ab, der in Flöckchen die Flüssigkeit durchsetzt. Nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde ist die Flüssigkeit hellroth und völlig klar geworden. Alsdann verdrängt man den Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure, filtrirt und wäscht mehrmals mit Eiswasser aus. Die Menge der so erhaltenen Schwefeldiazoderivate beträgt zwei Drittel vom Gewichte der angewandten Diazophenolchloride.

Paradiazophenolsulphydrat-Schwefelwasserstoff,



ergab, auf diese Weise präparirt, und für die Analyse im Exsiccator bei 0° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}_2\text{N}_2$.

Procente: C 38.30, H 4.25, S 34.03, N 14.89.

Gef. » » 39.46, 39.49, » 4.67, » 34.85, 35.50, » 13.54, 13.27, 13.42,

welche Zahlen, abgesehen vom Fehlbetrage des Stickstoffs auf die obige Formel genügend genau stimmen, um so mehr, als die Substanz leicht Stickstoff verliert, sich durch Umkrystallisiren nicht reinigen lässt, und die obigen Analysen durchweg mit Substanz von verschiedener Darstellung ausgeführt worden sind. Unterlässt man es, den Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure zu verdrängen, so steigen die Zahlen für Schwefel fast um 4 pCt. über den berechneten Werth, während sich die übrigen Daten, namentlich der Stickstoff, verbessern. So wurde gefunden

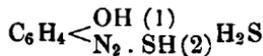
Procente: C 37.60, 37.95, H 4.90, 4.67, S 38.15, 38.32, N 14.17, 14.45.

Paradiazophenolsulphydrat-Schwefelwasserstoff bildet ein mikrokrySTALLINISCHES Aggregat tief rother Nadeln; es schmolz stets bei 74—75° unter Zersetzung, ist nur bei 0° einige Zeit haltbar, und zersetzt sich sogar in Berührung mit indifferenten Lösungsmitteln, wie Chloroform, Ligroin und namentlich mit Aether, indem sich Stickstoff entwickelt und Schwefel abscheidet. Die ätherische Lösung

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 28, 1748.

entwickelt ausserdem, jedoch nicht annähernd quantitativ, Schwefelwasserstoff. Weiter treten als Zersetzungsproducte anscheinend Phenole, nicht aber Thiohydrochinon, bezw. dessen Oxydationsproduct, Dioxydiphenyldisulfid auf, wenigstens konnten die letzteren Substanzen nicht nachgewiesen werden. Durch Lösen in kaltem Eisessig und Fällen mit Wasser, wodurch die Orthoverbindung gereinigt werden kann, liess sich die Paraverbindung nur unter erheblicher Zersetzung umkrystallisiren. Durch Säuren wird sie nur in concentrirtem Zustande angegriffen, aber selbst von verdünnten Alkalien und Ammoniak unter stürmischer Stickstoffentwicklung augenblicklich zersetzt.

Orthodiazophenolsulphydrat-Schwefelwasserstoff,



erwies sich, direct analysirt, erheblich unreiner; namentlich enthielt das Rohproduct stets sehr erhebliche Mengen von Schwefel beigemengt.

Es wurde bei Substanz von verschiedener Darstellung, bei 0° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gefunden:

Procente: C 36.70, 36.58, 38.00, H 3.43, 3.77, 3.99, S 44.67, 44.11, 44.21,
» N 12.51, 12.46, 13.19, 12.96.

Dagegen lässt sich das Orthoderivat unter genauer Einhaltung der folgenden Bedingungen leichter als das Paraderivat umkrystallisiren, wobei ein ziemlich beträchtlicher Rückstand von Schwefel entfernt wird: Man löst das Rohproduct in theilweise ausgefrorenem Eisessig, filtrirt unter Kühlung vom Schwefel ab, fügt tropfenweise Eiswasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, lässt einige Zeit bei 0° stehen, und erhält so dunkelrothe kleine Nadeln vom Zersetzungspunkte 69—70° (gegen 60—62° des Rohproducts). Nach dreimaliger Wiederholung dieser freilich verlustreichen Operation besass das Orthoderivat annähernd dieselbe Zusammensetzung wie das der Parareihe; doch liessen auch hier die Analysen an Genauigkeit zu wünschen übrig:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{OS}_2$

Procente: C 38.30, H 4.25, S 34.03, N 14.89.

Gef. » C 40.39, 39.39, H 5.36, 4.48, S 35.23, 34.13, N 15.43.

Löslichkeitsverhältnisse und Zersetzlichkeit, namentlich auch gegenüber alkalischen Flüssigkeiten, sind fast genau die des isomeren Paraderivates; Farbstoffbildung ist bei keinem dieser Diazosulphydrate zu beobachten. Dass dieselben sterisch der Antireihe angehören, ist zwar nicht nachzuweisen, aber namentlich auch mit Rücksicht auf andere demnächst zu publicirende Umsetzungen der Diazophenole sehr wahrscheinlich.