

Identität dieses Oxydationsproductes mit dem aus Tropin durch Behandeln mit Chromsäure gewonnenen Anidoketon vollkommen sicher zu stellen, habe ich nicht nur die Base selbst, sondern auch sämtliche, in meiner Arbeit »Ueber das Tropinon« beschriebenen Derivate <sup>1)</sup> verglichen und hierdurch die Uebereinstimmung des Tropinons beider Herkunft constatirt.

Das Oxim krystallisirte aus Petroläther in feinen Prismen vom Schmp. <sup>2)</sup> 111—112°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}N_2O$ .

Procente: C 62.34, H 9.09, N 18.18.

Gef. » » 62.18, » 9.20, » 18.43.

### 167. A. Hantzsch und Benno Hirsch: Ueber intramolekulare Umlagerungen von Diazoniumrhodaniden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. März.)

Diazorhodanide sind bisher noch nicht beschrieben worden; man erhält sie durch Umsetzen von Diazoniumsalzen mit Rhodankalium. Die einfacheren Diazorhodanide sind gleich den meisten übrigen Diazoniumsalzen in Wasser sehr löslich und müssen deshalb durch Doppelzersetzung in alkoholischer Lösung gewonnen werden. Erst halogenreichere Diazorhodanide z. B. die aus Tribromdiazoniumsalzen, lassen sich bei ihrer geringeren Löslichkeit auch direct durch Doppelzersetzung aus wässriger Lösung fällen. Diese Rhodanide sind in all ihren Eigenschaften den echten Diazoniumsalzen ähnlich und von den in 2 Stereoisomeren existirenden Diazocyaniden verschieden — sie sind also Diazoniumrhodanide.

Das einfache Benzoldiazoniumrhodanid,  $C_6H_5N_2 \cdot SCN$ , ist sehr unbeständig. Dagegen sind unter den halogenisirten Diazorhodaniden auch relativ haltbarere zu finden. Dieselben zeigen jedoch die Neigung zu einer höchst merkwürdigen Atomverschiebung:

Bei halogenisirten Diazorhodaniden vertauscht der ursprünglich am Diazostickstoff gebundene ionisirbare Rhodanrest unter Umständen sehr leicht mit einem im Benzolkern enthaltenen Halogenatom seinen Platz:

<sup>1)</sup> Ich möchte hier erwähnen, dass der l. c. angegebene Zers.-P. von Tropinonchlorhydrat nicht recht scharf und nicht zur Charakterisirung geeignet ist.

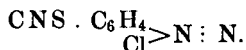
<sup>2)</sup> Ciamician und Silber finden (diese Berichte 29, 491) den Schmp. des Tropinonoxims bei 115—116°, wie sie ja auch für Adipinsäure den Schmp. 153—153.5° (corr.) angeben, während ich letzteren zu verschiedenen Malen um 4° niedriger (in Uebereinstimmung mit anderen Autoren) gefunden habe.

Es entstehen also aus Halogendiazoniumrhodaniden sehr leicht Rhodandiazoniumhaloide, also z. B. aus

*p*-Chlordiazoniumrhodanid



*p*-Rhodandiazoniumchlorid



Diese Umlagerung ist deshalb so bemerkenswerth und eigenthümlich, weil sie ein im Benzolkern gebundenes Halogen betrifft, welches doch in der Regel sehr fest fixirt erscheint; hier wird also schon bei gewöhnlicher Temperatur dieses Halogen herausgenommen und dafür Rhodan substituiert.

Die Umlagerung erfolgt je nach der Natur der Diazoniumrhodanide mit verschiedener Geschwindigkeit. So z. B. bei reinem Chlordiazoniumrhodanid weder in rein wässriger noch in alkoholischer Lösung, wohl aber bei Anwesenheit geringer Mengen von Salzsäure. Alsdann vollzieht sie sich namentlich in alkoholischer Lösung sehr rasch. Bei gewissen halogenreicheren Diazoniumrhodaniden ist die Umlagerungstendenz noch mehr gesteigert.

Die beiden structur-isomeren Salze unterscheiden sich dadurch, dass die ursprünglichen halogenisirten Diazoniumrhodanide stärker gefärbt und weitaus explosiver sind als die durch Umlagerung erzeugten rhodanirten Diazoniumhaloide. Es scheint danach geradezu, als ob die Explosibilität in diesen Fällen durch die Neigung zu der erwähnten intramolekularen Atomverschiebung hervorgerufen oder wenigstens begünstigt werde.

#### Experimentelles.

Benzoldiazoniumrhodanid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{NCS}$ .

Zu einer kalt bereiteten, absolut alkoholischen Lösung von Diazoniumchlorid fügt man unter starker Abkühlung die ebenfalls kalte absolut alkoholische Lösung der berechneten Menge von Rhodankalium. Augenblicklich fällt die quantitative Menge von Kaliumchlorid aus. Aus dem Filtrat scheidet sich bei der Temperatur der Eismischung und bei starkem Umrühren durch Zusatz von sehr viel absolutem Aether das Diazoniumrhodanid in Form einer dunkelgelben Masse aus. Dieses Diazoniumrhodanid ist so explosiv, dass man es nicht filtriren kann; wenigstens explodirte es jedes Mal beim Versuche direct auf dem noch feuchten Filter. Daher liess man es im Kältegemisch im Becherglas absitzen und decantirte schnell die obere Flüssigkeit ab, das Herausnehmen aus dem Kältegemisch möglichst vermeidend. Man wusch in derselben Weise noch mehrmals mit absolutem Aether aus und entfernte denselben beim letzten Male so viel als möglich. Aus dem gelben, auf dem Boden des Becherglases fest sitzenden Rhodanid wurde sofort eine wässrige Lösung bereitet, diese zum

Gefrieren gebracht und hierauf der noch mechanisch adhärende Aether abgegossen.

Die wässrige Lösung giebt starke Rhodanreaction und kuppelt mit alkalischen  $\beta$ -Naphthol sofort und sehr stark. Sie ist im Gegensatz zu dem sehr unbeständigen festen Rhodanid recht beständig. Sie kuppelt selbst noch nach tagelangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Immerhin zersetzt sie sich langsam in typischer Weise nach der Gleichung:



Denn der Rückstand des ätherischen Extracts gab beim Lösen in Wasser einerseits durch Bromwasser eine Fällung von Tribromphenol, andererseits mit Eisenchlorid die Rhodanreaction <sup>1)</sup>.

Da das Salz im festen Zustand nicht analysirbar ist, wurde wenigstens das Verhältniss vom Diazostickstoff zum Rhodanrest in der frisch bereiteten Lösung bestimmt.

Analyse: 20 ccm einer solchen Lösung verbrauchten 4.4 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung = 0.02552 SCN. Ferner gaben weitere 20 ccm derselben Lösung 11.6 ccm = 0.0133 mg Diazostickstoff bei 18° und 756 mm Druck. Die Diazostickstoffbestimmung wurde nach den in einer früheren Mittheilung <sup>2)</sup> enthaltenen Angaben ausgeführt.

$$\text{Ber. für } \frac{\text{SCN}}{\text{N} : \text{N}} = 2.08. \qquad \text{Gef. 1.91.}$$

Zur Darstellung des *p*-Chlordiazoniumrhodanids geht man, um die Umlagerung durch Säure zu vermeiden, von reinem neutralen *p*-Chlordiazoniumchlorid aus.

Gegenüber den früheren erfolglosen Versuchen, dasselbe frei von Salzsäure zu erhalten <sup>3)</sup>, ist seine Darstellung jetzt geglückt: Es werden 7.4 g trocknes salzsaures *p*-Chloranilin mit wenig absolutem Alkohol überschichtet, darauf zwei Blasen trockne Salzsäure eingeleitet; alsdann 10 g Amylnitrit allmählich unter Schütteln hinzugefügt, und bei zu starkem Erwärmen durch Eiswasser gekühlt, wobei auch das vorher

<sup>1)</sup> Es scheint noch nicht bekannt zu sein, dass Rhodanwasserstoffsäure sich leicht in Aether löst. Der Rückstand des Aetherextracts einer mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Rhodanlösung giebt ebenfalls starke Reaction mit Eisenchlorid.

<sup>2)</sup> Die Ermittlung dieses Verhältnisses kann keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da bei der Bestimmung des Diazostickstoffs noch ein anderes sehr schwer durch Alkali absorbirbares Gas auftrat, anscheinend Kohlenoxysulfid (und vielleicht Schwefelwasserstoff). Um dieses durch Kalilauge zu absorbiren, musste mindestens  $1\frac{1}{2}$  Stunden fortwährend Kalilauge von dem oberen Reservoir des Schiff'schen Apparates in das graduirte Rohr desselben eingeleitet werden, bis endlich das Volumen constant blieb.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1741.

noch ungelöste salzsaure Chloranilin in Lösung geht. Alsdann wird das Chlordiazoniumchlorid durch einen grossen Ueberschuss von Aether gefällt, und zwar als ein erst nach längerem Rühren erstarrendes Oel. Dieses Salz musste noch 3 Mal in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Aether gefällt und gewaschen werden, bis es vollkommen neutral reagirte, und damit gleichzeitig rein war.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.29.

Gef. » » 19.99.

Dieses sehr hygroskopische Salz begann stets bei 60° zusammen zu sintern und bei 70° unter Blasenbildung sich zu zersetzen.

Es ist darauf aufmerksam zu machen, dass die Anwesenheit einer grösseren Menge Salzsäure in der alkoholischen Lösung des salzsauren Chloranilins stets ein sauer reagirendes Salz ergab, welches auch zufolge der Analyse immer einige Procente mehr Chlor enthielt, als die Analyse verlangt. Vielleicht ist dieser Ueberschuss von Salzsäure nicht mechanisch adhärirend, sondern chemisch gebunden, wofür auch verschiedene Anzeichen sprechen, was zu ermitteln aber einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleibt. Andererseits ergab reines salzsaures Chloranilin, direct mit Amylnitrit, ohne Einleiten von Salzsäuregas behandelt, ein vielleicht wegen unvollständiger Diazotirung sauer reagirendes Salz, das erst nach öfters wiederholtem Umlösen gemäss der obigen Vorschrift neutral wurde.

*p*-Chlordiazoniumrhodanid,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCS} > \text{N} : \text{N}$ .

Es wird genau wie gewöhnliches Diazoniumrhodanid gewonnen. Das durch Vermischen der beiden alkoholischen Lösungen ausgeschiedene Kaliumchlorid wird abfiltrirt, und aus dem Filtrat durch absoluten Aether das Rhodanid als dunkelgelbe Masse ausgefällt. Dasselbe lässt sich absaugen, ohne sich zu zersetzen, und wird nur, um es vor Feuchtigkeit zu schützen, zweckmässig, durch einen cylindrischen Trichter filtrirt, den man durch ein Chlorcalciumrohr vor der directen Berührung mit Luft möglichst abschliesst.

Dieses Rhodanid lässt sich auch bei etwa 0° auf Thon abpressen, kräftig reiben und annähernd trocken machen, ohne dass es explodirt. Wohl aber verpuffte es zweimal beim Versuch, es im Exsiccator völlig zu trocknen.

Dadurch erklärt es sich auch, dass das bei etwa 0° dargestellte, abgepresste Salz, in eiskalter Lösung mit Silbernitrat gefällt, bei der Wägung des Niederschlags einen etwas zu niedrigen Rhodangehalt ergab.

Analyse: Ber. Procente: SCN 29.37.

Gef. » » 28.25.

*p*-Chlordiazoniumrhodanid löst sich nicht nur in Eisessig und absolutem Alkohol sehr schwer, sondern auch erst in grösseren

Mengen gewöhnlichen Alkohols auf. Auch von Wasser wird es nicht so leicht aufgenommen, als die gewöhnlichen Diazohaloide. Es reagiert neutral und kuppelt mit alkalischem  $\beta$ -Naphthol sehr stark und sofort.

Im festen Zustand zersetzt es sich anscheinend sehr rasch. Eine Probe, welche im Exsiccator nicht explodiert war, löste sich nach einigen Stunden in Wasser nicht mehr klar und ergab bei der Analyse einen Fehlbetrag von etwa 10 pCt. Rhodan.

*p*-Rhodandiazoniumchlorid,  $\text{NCS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ .

Die Umlagerung des Chlordiazoniumrhodanids in Rhodandiazoniumchlorid vollzieht sich am glattesten, wenn man frisch bereitetes Rhodanid in gewöhnlichem Alkohol, der mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt ist, löst. Fügt man alsdann zu der vollständig klaren Lösung genügende Mengen Aether, so fällt sofort das Umlagerungsproduct und zwar fast quantitativ aus. Die Rhodanreaction ist vollständig verschwunden.

*p*-Rhodandiazoniumchlorid bildet schwach gelblich gefärbte Blättchen; es ist wenig hygroscopisch und an der Luft ohne merkliche Zersetzung haltbar. Seine Lösung ist wie die aller auch farbiger Diazoniumsalze mit farblosen Ionen, völlig farblos und reagiert neutral.

Das neue Salz beginnt bei  $104^\circ$  etwas zusammenzusintern und explodiert bei  $110$ — $114^\circ$ . Der Explosionspunkt bleibt auch nach nochmaligem Umlösen im Alkohol und Füllen mit Aether constant. Zum Unterschiede vom isomeren, viel intensiver gelb gefärbten Chlordiazoniumrhodanid löst sich das Rhodandiazoniumchlorid sehr leicht in Wasser und Eisessig, ziemlich in gewöhnlichem Alkohol und schwer, obgleich nicht ganz unerheblich in absolutem Alkohol.

Beim Aufbewahren zersetzt sich das feste Salz ebenfalls im Unterschied zum isomeren, sehr unbeständigen Chlordiazoniumrhodanid sehr langsam, riecht dabei aber doch nach Chlorrhodanbenzol; auch giebt ein mehrere Tage aufbewahrtes Salz beim Lösen in Wasser eine gelbe Trübung.

Analyse: Ber. Procente: Cl 17.98, S 16.20.

Gef. » » 17.92, » 16.27.

*p*-Chlorrhodanbenzol,  $(1)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SCN}(4)$ .

Aehnlich wie Thurnauer<sup>1)</sup> aus Diazoniumsalzen durch eine Lösung von Kaliumkupferrhodanid aromatische Rhodanide erhielt, entsteht aus Rhodandiazoniumchlorid und Kupferchlorür *p*-Chlorrhodanbenzol.

Durch Zufügen von salzsaurer Kupferchlorürlösung zu der Lösung des Salzes entsteht unter Schäumen eine dunkelbraune Masse, welche nach dem Filtriren mit Wasserdampf behandelt wird. Alsdann geht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 770.

das *p*-Chlorrhodanbenzol in Gestalt weisser Nadeln über. Dieselben sind, wenn man, was unbedingt erforderlich, von reinem Salz ausgegangen ist, fast rein, lassen sich aus Alkohol umkrystallisiren und schmelzen constant bei 35—36°, bleiben geschmolzen meist ziemlich lang flüssig und erstarren meist erst wieder durch Berührung mit einem Platindraht.

1.6 g reines Ausgangsproduct ergaben eine Ausbeute von 0.5 g Chlorrhodanbenzol.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.91, S 18.88.

Gef. » » 20.32, » 19.43.

Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Wie schon Thurnauer für seine öligen Rhodanide bemerkt, besitzt auch dies erste im festen Zustande erhaltene Rhodanid der Benzolreihe einen zwar viel schwächeren, aber doch die Augen sehr angreifenden Geruch. Ebenso bewirkt es auf der Gesichtshaut ein heftiges Brennen.

Die Versuche über die Diazoniumrhodanide werden fortgesetzt und sollen darthun, ob und in welcher Weise die aufgefundenen merkwürdige Atomwanderung durch die Zahl, Natur und Stellung der im Benzol vorhandenen Gruppen beeinflusst wird. Wir haben die vorliegende Arbeit nur mit Rücksicht auf die gelegentlich von Hrn. Bamberger<sup>1)</sup> gemachte Bemerkung schon jetzt veröffentlicht, dass Tribromdiazobenzolsalze durch Rhodankalium gefällt werden. Auch über das Tribromrhodanid und seine Umlagerung wird demnächst weiter berichtet werden.

Nachschrift von A. Hantzsch und D. Gerilowski. Das soeben erschienene Heft der Berichte enthält verschiedene anscheinend vernichtende Angriffe des Hrn. Bamberger gegen unsere Versuche und Beweisführungen. Das einzige, von uns selbst gleichzeitig (diese Berichte 19, 752) berichtigte Versehen ausnehmend, werden wir umgehend einwurfsfrei nachweisen, dass sich nicht Hr. Hantzsch, sondern Hr. Bamberger »so grob getäuscht hat« und zwar in Folge falscher sogen. Controlrechnungen und falsch angestellter Versuche.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 456. Anlässlich dieser und ähnlicher Fällungen sagt Hr. Bamberger: »diese Erscheinungen erinnern gewiss nicht an Kaliumsalze«. Selbstverständlich habe ich meine bewiesenen Behauptungen, dass das Diazonium ein zusammengesetztes Alkalimetall ist, niemals so verstanden wissen wollen, als ob die Diazoniumsalze, geschweige denn die Halogensubstituirten, in all ihren Eigenschaften den Kaliumsalzen gleichen müssten. Dies zu erwarten, wäre geradezu widersinnig.