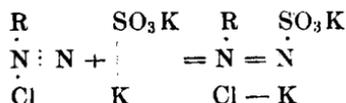


II. A. Hantzsch und M. Schmiedel: Weiteres über Diazosulfonate und über freie Diazosulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December.)

Wie bekannt, entstehen durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Diazoniumsalze zuerst im Sinne der Gleichung:



Syndiazosulfonate als primäre, labile, direct kuppelnde Formen, die meist leicht zersetzlich sind und entweder intramolekular zerfallen oder isomerisirt werden zu den stereoisomeren Antidiazosulfonaten

$\text{R} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$; letztere sind mit den schon längst bekannten Diazosulfonaten

identisch, und gegenüber der neu entdeckten Reihe stabil; sie kuppeln nicht, oder wenigstens nicht leicht, und zeichnen sich auch sonst durch grössere Beständigkeit aus.

In Fortsetzung unserer früheren Versuche¹⁾ haben wir zunächst den Einfluss der Natur und Stellung der in den Benzolkern eingeführten Substituenten sowie des Naphtalinrestes auf die Eigenschaften und die Beständigkeit namentlich der Synreihe eingehend studirt, sodann den Isomerisationsvorgang von Syn- zu Anti-Diazosulfonaten genauer verfolgt und endlich einige Repräsentanten der bisher noch nicht bekannten freien Diazosulfonsäure gewonnen.

A. Einfluss der Constitution auf die Configuration der Diazosulfonate.

Alkoholradicale haben nach Untersuchung der Syn-Diazosulfonate des *p*- und *m*-Toluidins, *p*-Xylidins, Pseudo-Cumidins und Mesidins keinen besonders prägnanten Einfluss, machen aber anscheinend die Synconfiguration im Allgemeinen noch labiler; denn die oben genannten Synsalze konnten stets nur mit mehr oder minder grösserem Gehalt an Antisalz gewonnen werden und gehen noch leichter und glatter als das einfache Benzolsynsalz in die Antiform über. Sie zeigen verhältnissmässig nur geringe Beständigkeit und explodiren fast stets von selbst. Erhebliche Unterschiede in Bezug auf Stellung und Anzahl der Alkoholradicale treten nicht hervor, doch scheint die *m*-Stellung den ungünstigsten Einfluss auszuüben. Merkwürdigerweise hat auch zufolge der grossen Labilität des Diazoanisolsulfonates die

¹⁾ Diese Berichte 27, 3530.

Methoxylgruppe gegen Erwartung keinen günstigen Einfluss auf die Beständigkeit der labilen Synconfiguration. Viel prägnanter wirken Halogene, weniger allerdings hinsichtlich ihrer Natur: denn zwischen *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jod-Salzen ist kein besonderer Unterschied zu merken; indess ist 2.4-Dijodsalz erheblich stabiler als das 2.4-Dibromsalz, so dass unter Berücksichtigung der bei den Diazocyaniden gemachten, später zu publicirenden Erfahrungen das Jod die Synconfiguration etwas mehr vor Zersetzung zu schützen scheint.

Weit bedeutender ist der Einfluss hinsichtlich der Stellung der Halogene.

o-halogenisirte Salze sind, wie schon früher erwähnt, im Allgemeinen die beständigsten der ganzen Synreihe. Sie lassen sich, wie am *o*-Chlorsalz inzwischen constatirt wurde, ohne besondere Vorsicht fast beliebig lange intact im Exsiccator aufbewahren. Dieser Umstand scheint noch deshalb beachtenswerth, weil er zeigt, dass stereoisomere Diazokörper einander auch hinsichtlich der Stabilitätsverhältnisse bisweilen ähnlich sein können.

p-halogenisirte Salze sind schon erheblich weniger beständig, immerhin aber noch viel stabiler als das einfache Benzolsalz. Sie halten sich unter gewissen Bedingungen einige Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure. Nach dieser Zeit trat — mit Ausnahme eines einzigen Falles — jedesmal von selbst Zersetzung unter Explosion ein.

m-halogenisirte Salze endlich sind von den monohalogenisirten Verbindungen am unbeständigsten und mehr oder minder schnell explodirend, daher nicht analysirbar.

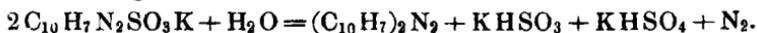
Sind neben den Halogenen gleichzeitig auch Alkoholradicale vorhanden, so wird der günstige Einfluss der Halogene durch den ungünstigen Einfluss der Alkyle paralysirt. Solche Syn-Salze sind, wie Dibrom-*p*- und Dibrom-*o*-Toluoldiazosulfonate zeigen, unbeständig.

Der Einfluss einer im Benzolkern vorhandenen Sulfogruppe ist nicht besonders charakteristisch; wenigstens ist das nur in Lösung nachweisbare Syn-Salz leicht isomerisirbar. Dasselbe gilt, nach der folgenden Abhandlung, auch von der Nitrogruppe, die im Gegensatz zu den Halogenen, weder in *p*-, *m*-, noch in *o*-Stellung die Synconfiguration vor Isomerisation bewahrt. Auffallend ist endlich ein Zusammenhang zwischen der Farbe und Beständigkeit der halogenisirten Syn-Salze. Das beständige *o*-Chlorsalz und das ähnlich stabile *o-p*-Dijodsalz sind hellorange; das schnell explodirende *m*-Salz ist dunkelorange; die mässig beständigen *p*-Salze haben einen mittleren Farbenton. Demnach scheint mit der Dunkelheit des Farbentones auch die Unbeständigkeit zuzunehmen.

Die diesen Syn-Salzen isomeren Anti-Salze sind durch Stehenlassen oder Erwärmen der Syn-Salze in wässriger Lösung, bezw. Suspension, erhältlich; immerhin aber müssen gerade bei den halo-

genisirten Syn-Salzen doch besondere Bedingungen ziemlich genau eingehalten werden, da sich sonst diese an sich beständigen Syn-Salze leicht total zersetzen, ohne sich zu isomerisiren.

Abnorme Verhältnisse zeigen das Tribrombenzoldiazosulfonat und die Diazosulfonate der Naphtalin-Reihe. Ersteres Salz konnte bisher nur in einer einzigen Form erhalten werden, und zeigt in dieser Eigenschaften, die es gleichsam in die Mitte zwischen Syn- und Anti-Reihe stellen. Als primär gebildetes und spontan explodirendes Salz, ebenso durch die Unbeständigkeit seines löslichen Silbersalzes, ist es wohl der Synreihe zuzuweisen; dagegen kuppelt es sehr langsam und entfärbt nicht wie die anderen Syn-Salze sofort Jodlösung. Wahrscheinlich liegt aber doch hier nur ein relativ beständiges Syn-Salz vor, zu welchem die stereoisomere Antiform fehlt. Aehnlich eigen thümlich verhalten sich die Diazosulfonate der Naphtalin-Reihe. α - und β -Naphtalindiazoniumchloride erzeugen leicht labile Syn-Salze, von denen dasjenige des α -Naphtalins ziemlich beständig ist; allein beide Naphtalinsalze konnten nicht in die isomeren Anti-Salze umgewandelt werden. Statt sich zu isomerisiren, zerfallen sie vielmehr unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Stickstoff in $\alpha\alpha$ - und $\beta\beta$ -Azonaphtalin. Diese auffallende Reaction vollzieht sich vielleicht nach der Gleichung



Dieser Zerfall tritt namentlich beim β -Naphtalindiazosulfonat so rasch ein, dass es nicht analysirt werden konnte.

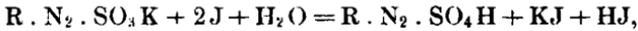
Der Umstand, dass nach diesen Verhältnissen in der Naphtalinreihe und beim Tribrombenzolsalz nur die Syn sulfonate, nicht aber die zugehörigen Antisulfonate isolirbar sind, ist für die Isomerieverhältnisse der Diazokörper bemerkenswerth.

Man wird danach, wenn statt der zwei möglichen Stereoisomeren nur eine einzige Form bekannt ist, dieselbe zwar wie bisher in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle der Anti-Reihe zuzuweisen haben — aber doch nicht unbedingt. Die letzt erwähnten Beispiele zeigen, dass ausnahmsweise doch ein nur in einer einzigen Form nachweisbarer Diazokörper zufolge seiner Eigenschaften der Synreihe zugehören kann, sei es, weil die betreffende Synverbindung leichter zerfällt, als sich isomerisirt, sei es, weil sich das isomere Anti-Salz als solches leicht zersetzt; natürlich in anderer Richtung und in andere Producte als die Synverbindung.

B. Isomerisation von Syn-Diazosulfonaten zu Anti-Diazosulfonaten.

Diese Isomerisation ist im festen Zustande auch bei den relativ beständigen Halogenderivaten kaum zu verfolgen, besonders da hier wie in analogen Fällen die Zersetzung durch geringfügige,

kaum genau anzugebende Nebenumstände sehr stark beeinflusst wird. Günstiger gestalten sich die Verhältnisse in wässriger Lösung. Qualitativ ist zunächst hier die Isomerisation, d. i. Umlagerung durch das Abnehmen resp. Verschwinden der Kupplung und quantitativ durch Titration mit Jodlösung nachzuweisen, da sich hierbei nur die Syndiazosulfonate ähnlich den Quecksilbersulfonaten $\text{Hg}(\text{SO}_3\text{K})_2$ mit Jod glatt und quantitativ nach der Gleichung:



also scheinbar wie echte Sulfite titrieren lassen.

a) Durch die mehr qualitative Methode der Kupplung wurde constatirt, dass Alkoholradicale und die Methoxygruppe im Benzolkern die Isomerisation der Synsalze zu Anti-Salzen mehr oder minder beschleunigen, Halogene derselben entgegenwirken; denn die Syndiazosulfonate von *p*-, *m*- und *o*-Toluidin, *p*-Xylidin, Mesidin, Pseudo-Cumidin, sowie auch das Diazoanisolderivat lassen sich in wässriger Lösung noch weniger lange als das gewöhnliche Benzoldiazosulfonat conserviren; sie isomerisiren sich so rasch, dass das Verschwinden der Kupplung regelmässig nach 10–25 Minuten nachzuweisen war. Die Zahl und Stellung der Alkyle hat hierauf keinen direct nachweisbaren Einfluss.

Dagegen isomerisiren sich namentlich *o*-Chlor- und *o-p*-Dijod-diazosulfonat in wässriger Lösung so langsam, dass die Fähigkeit zur Farbstoffbildung Tage lang bestehen bleibt; beim *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jod-Salz verschwindet das Kupplungsvermögen schon erheblich rascher und beim *m*-Brom-Salz fast ebenso schnell wie beim gewöhnlichen Benzolsalz. Bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd, nicht aber in merklicher Weise bei Gegenwart von Ammoniak und Kaliumcarbonat, bleibt die Kupplungsfähigkeit länger vorhanden. Hydroxylionen hemmen also die Isomerisation bei den Diazosulfonaten ebenso wie bei den Diazotaten (Diazometallsalzen).

b) Durch die quantitative jodometrische Methode, wonach Synsalze, nicht aber Antisalze, Jodlösung entfärben, kann man, wie früher mitgetheilt, zunächst viel schärfer als durch directe Analyse nachweisen, dass die Synsalze trotz ihrer Zersetzlichkeit unter gewissen Bedingungen völlig rein und namentlich fast vollständig frei von ihren isomeren Anti-Salzen erhalten werden können. Durch dieselbe Methode lässt sich auch die Isomerisationsgeschwindigkeit zeitlich quantitativ verfolgen. Von diesen Verhältnissen geben die später folgenden Tabellen ein übersichtliches Bild. Hier sei noch hervorgehoben, dass auffallender Weise diese Isomerisation nicht im Sinne der für monomolekulare Reactionen geltenden Formel

$$\log \frac{a}{a-x} \cdot \frac{1}{t} = C$$

sich vollzieht, da sich nach dieser Gleichung keine Constante

berechnet, sondern vielmehr die Werthe der Geschwindigkeit mit zunehmender Zeit stets kleiner werden. Diese Umwandlung verläuft also nicht als Process erster Ordnung. Dass das bei der Isomerisation gebildete Anti-Salz, oder überhaupt andere Salze, nicht merklich hemmend auf die Umlagerung wirken, wurde festgestellt. Als wahrscheinlichste Erklärung dieser Unregelmässigkeiten dürfte der Umstand gelten, dass es sich hier um intramolekulare Umlagerung eines Elektrolyten handelt, der also in wässriger Lösung partiell in seine Ionen gespalten ist und deshalb kein wirklich homogenes System darstellt. Die Umlagerung könnte sich erstens an dem undissociirten Salz, zweitens an seinen Ionen abspielen, also vielleicht als eine Summe von zwei Vorgängen erscheinen, deren jeder eine verschiedene Geschwindigkeit besitzt. Es muss künftigen Versuchen vorbehalten bleiben, diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

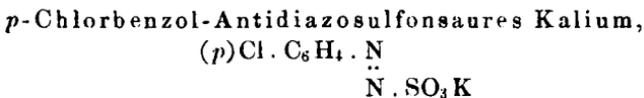
C. Freie Diazosulfonsäuren.

Die Kaliumsalze der Antidiazosulfonate geben mit Silbernitrat stabile, sogar unverändert aus heissem Wasser umkrystallisirbare Silber-Salze. Aus diesen kann man durch Zersetzen mit der berechneten Menge Salzsäure einige Diazosulfonsäuren in reinem Zustand isoliren, allerdings nicht die einfache Benzoldiazosulfonsäure, welche, wie bereits Paal¹⁾ constatirte, zu leicht zersetzlich ist. Aber auch hier üben Halogenatome ihren günstigen Einfluss aus. So wurden *p*-Brom- und *o-p*-Dibrombenzoldiazosulfonsäure analysenrein gewonnen; etwas unrein und schon ein wenig zersetzt, aber ebenfalls noch in festem Zustand, die *p*-Toluoldiazosulfonsäure. Diese Säuren sind gelb gefärbt, krystallinisch, leicht löslich in Wasser und hier wenigstens bei 0° einige Zeit haltbar. In reinem Zustande kuppeln sie nicht und sind deshalb wohl, wie die stabilen Salze, Anti-Verbindungen der Formel



Experimentelles.

Die *p*-Brom-, *p*- und *o*-Chlor-Syndiazosulfonate sind bereits in der früheren Abhandlung beschrieben worden. Anschliessend daran sei zunächst die Darstellung der ihnen entsprechenden Antisalze erwähnt, da letztere ohne genaues Einhalten der angegebenen Bedingungen leicht in nur sehr geringer Ausbeute und stark verunreinigt erhalten werden.



entsteht aus dem Syn-Salz am besten in folgender Weise. Das Syn-Salz wird in etwa der 30-fachen Menge Wasser suspendirt und bei

¹⁾ Ber. 27, 1246.

gewöhnlicher Temperatur ungefähr eine Stunde stehen gelassen. Alsdann erwärmt man und kocht bis zur vollständigen Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Anti-Salz in gelben Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_6H_4ClN_2SO_3K$

Proc. K 15.08, S 12.37, Cl 13.70,

Gef. » » 14.95, » 12.31, » 13.82.

p-Brombenzol-Antidiazosulfonsaures Kalium,

(*p*)Br. $C_6H_4.N$

$\ddot{N}.SO_3K.$

Das aus 5 g *p*-Bromanilin gewonnene Syn-Salz wird in 150 g heissem Wasser, dem etwas Kalilauge zugesetzt ist, suspendirt, öfters umgeschüttelt und etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; alsdann fügt man noch 200 g Wasser hinzu und verfährt weiter wie beim *p*-Chlor-Anti-Salz angegeben. So erhält man aus 5 g *p*-Bromanilin 7.9 g Anti-Salz = 87.5 pCt der Theorie.

Analyse: Ber. Procenta: K 12.87,

Gef. » » 12.74.

Das Anti-Silbersalz, Br. $C_6H_4.N_2.SO_3Ag$, wird aus dem Anti-Kaliumsalz durch Silbernitrat in nicht zu verdünnter Lösung gefällt und durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in rothgelben Blättern vom Zersetzungspunkt 173° erhalten.

Analyse: Ber. Procenta: Ag 29.03,

Gef. » » 28.88.

Das Meta-Brom-Syn-Salz, analog den bisherigen Salzen aus diazotirtem *m*-Bromanilin erhalten, bildet dunkelroth-orange Blätter und ist eines der unbeständigsten aller Syn-Salze. Vom Filter auf die Thonplatte gebracht, explodirt es schon nach etwa 5—10 Minuten ziemlich heftig von selbst, ebenso auch im Exsiccator. Im feuchten Zustande löst es sich äusserst leicht in Wasser zu einer rothorange Flüssigkeit, die mit alkalischem β -Naphtol intensiv, aber bereits nach ca. 10 Minuten nicht mehr kuppelt, also sehr rasch isomerisirt wird. Analysen konnten wegen der geringen Beständigkeit des Syn-Salzes nicht ausgeführt werden.

Das Anti-Salz bildet gelbe, blättrig aneinander gereihte Nadeln.

Analyse: Ber. Procenta: K 12.87,

Gef. » » 12.82.

2. 4-Dijodbenzoldiazosulfonate.

a) Syn-Salz, $J_2.C_6H_3.N$
 $KSO_3.N.$

Dieses gleich dem *o*-Chlorderivat relativ recht beständige Syn-Salz entsteht am besten folgendermaassen: 0.5 g fein geriebenes Dijodanilin werden in 17 g Wasser und 1.4 g conc. Salzsäure suspendirt,

gut gekühlt und mit 0.32 g Natriumnitrit langsam und unter Umschütteln versetzt; die von etwa ungelöstem Dijodanilin abgegossene schwach grünliche Lösung von Dijoddiazoniumchlorid scheidet wie die des *o*-Chlorderivates beim Eintragen in die Sulfitlösung nicht momentan, sondern erst nach wenigen Secunden das hellorange Syn-Sulfonat ab, Letzteres hält sich auf dem Thonteller und bei Lichtabschluss über Phosphorpentoxyd aufbewahrt ohne Zersetzung oder Verfärbung etwa 1—2 Tage. Am Lichte aber wird es namentlich an der Oberfläche zuerst roth, hierauf wieder gelb und löst sich alsdann nicht mehr klar und vollständig in Wasser. Auch an der Luft zersetzt es sich ziemlich rasch, jedoch ohne von selbst zu explodiren. In Wasser löst es sich schwerer als die vorhergehenden Salze zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, die sich bei gewöhnlicher Temperatur bald trübt, nur bei 0° klar bleibt und anfangs sehr stark, aber nach einiger Zeit und auch nach kurz anhaltendem Kochen nicht mehr kuppelt. Gegen Bariumchlorid und Silbernitrat, gegen verdünnte und concentrirte Säuren, verhält sich das Salz wie die anderen Syn-Salze.

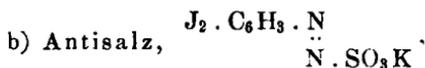
Analyse: Ber. Procente: K 8.19, S 6.71.

Gef. » » 8.13, 8.12, » 6.68.

Die Gehaltsbestimmung des Syn-Salzes wurde durch Eintragen des festen Syn-Salzes in eine auf 0° abgekühlte überschüssige Jodlösung und Rücktitriren des unverbrauchten Jods, wie schon früher angegeben, ausgeführt.

1. 0.0341 g Substanz brauchten 14.0 ccm $\frac{1}{100}$ norm. Jodlösung, was 97.7 pCt. an reinem Syn-Salz entspricht.

2. 0.0367 g Substanz brauchten 15.2 ccm $\frac{1}{100}$ norm. Jodlösung, was 97.5 pCt. an reinem Syn-Salz entspricht.



aus dem Syn-Salz nach der beim *p*-Bromsalz angegebenen Methode erhalten, bildet gelbe Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: K 8.19.

Gef. » » 8.10.

2,4-Dibrombenzol-Diazosulfonate, $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$.

a) Syn-Salz, durch Diazotiren von Dibromanilin auf dieselbe Weise wie das Dijodsalz dargestellt, ist viel unbeständiger als dieses. Auf den Thonteller gestrichen, zersetzt es sich schon nach etwa 10 Minuten von selbst, so dass es nicht analysirt werden konnte. Lässt man seine wässrige Lösung mit der alkalischen Sulfitmutterlauge kurze Zeit stehen, so scheidet sich, was bei den anderen Salzen nicht zu beobachten war, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch ein weisses Hydrazinsalz ab, ausgezeichnet durch seine stark reducirende Wirkung gegen Fehling'sche Lösung.

Das durch Kupplung mit β -Naphtol erhaltene Dibrombenzolazona-
naphtol, $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$, vom Schmelzpunkt 197° ,
und das mit alkalischem Phenol erhaltene Dibrombenzolazophenol,
 $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$, vom Schmelzpunkt 137° sind mit
den aus Dibromdiazoniumchlorid erhaltenen Farbstoffen vollkommen
identisch.

b) Anti-Kaliumsalz, wie üblich gewonnen, bildet gelbe
Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: K 10.20.

Gef. » » 10.11.

Das Anti-Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in roth-
gelben Prismen und zersetzt sich bei $165-166^\circ$.

Analyse: Ber. Procente: Ag 23.94.

Gef. » » 23.89.

Tribrombenzoldiazosulfonsaures Kalium,



Zur Darstellung dieses Sulfonates muss man das sehr schwierig
zu erhaltende und veränderliche Tribromdiazoniumchlorid durch das
Bromid oder Sulfat ersetzen, wobei ersteres wegen seiner sehr grossen
Explosibilität in feuchtem Zustande anzuwenden ist. Die mit Kalium-
sulfit vermischte Diazoniumlösung wird zwar sofort rothgelb, scheidet
aber erst nach einigen Minuten die gelben Blätter des Sulfonates ab.

Dasselbe ist im festen Zustand wenig beständig, denn es zersetzte
sich jedesmal in der Kälte, wie bei Zimmertemperatur, im Exsiccator,
wie an der Luft, nach etwa 3 Stunden von selbst. Vorher wurde es
jedoch gewichtsconstant erhalten; alsdann ergab die

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

Procente: K 8.46, S 6.94.

Gef. » » 8.43, » 6.89.

Tribrombenzoldiazosulfonat ist in Wasser mit gelber Farbe lös-
lich und giebt als Syn-Salz weder mit Bariumchlorid noch mit Silber-
nitrat direct eine Fällung, sondern scheidet erst nach einiger Zeit die
durch Zersetzung hervorgegangenen Sulfite ab. Beim Kochen ent-
wickelt sich, jedoch auch erst nach einiger Zeit, lebhaft Stickstoff.
Schon hierdurch erweist es sich in Lösung als relativ recht stabil.
Aber auch die übrigen Reactionen der Syndiazosulfonate treten lang-
sam ein. Es kuppelt mit alkalischem β -Naphtol erst nach mehreren
Minuten, entfärbt Jodlösung nicht augenblicklich und entwickelt mit
verdünnter Schwefelsäure kein Schwefeldioxyd. Auch kann die wäs-
serige Lösung des Salzes bei Anwesenheit von Kaliumcarbonat Tage
lang stehen bleiben, ohne ihre typischen Reactionen einzubüssen, d. i.
ohne sich zu isomerisiren. Es liegt hier also anscheinend ein sehr
stabiles Syn-Salz vor.

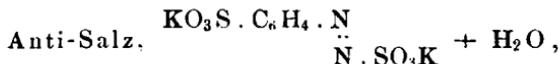
Das gleiche Salz wird auch erhalten, wenn man statt alkalischer neutrale, und statt überschüssiger die berechnete Menge Sulfitlösung anwendet.

Auch alle anderen Versuche, aus diesem eigenthümlichen Salz ein solches mit ausgeprägten Anti-Eigenschaften zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

Es liegt also hier der bemerkenswerthe Fall vor, dass, im Gegensatz zu den übrigen Benzoldiazosulfonaten, in der Tribromreihe nur das Synsalz zu existiren scheint, und dass sich dasselbe eher zersetzt als isomerisirt.

Diazosulfonate aus Sulfanilsäure.

Das Synsalz wurde in festem Zustande nicht erhalten. Bringt man nämlich diazotirte Sulfanilsäure in Kalilauge gelöst unter Abkühlung mit Kaliumsulfitlösung zusammen, so entsteht selbst in grösstmöglicher Concentration nur eine rothgefärbte Flüssigkeit. Dieselbe enthält das Synsalz, denn sie kuppelt sofort mit alkalischem β -Naphtol intensiv und behält diese Fähigkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit. Beim Kochen dagegen verliert sie dieselbe rasch; gleichzeitig wird die rothe Lösung gelb. Dasselbe geschieht auch nach mehreren Tagen bei gewöhnlicher Temperatur.



bereits von v. Pechmann ¹⁾, aber ohne Krystallwasser beschrieben, scheidet sich aus der concentrirten Lösung des Synsalzes allmählich in langen gelben Nadeln ab. Das eine Molekül Krystallwasser wird theilweise schon beim Liegen an der Luft, vollständig beim Erhitzen ausgetrieben.

Analyse: Ber. Procente: H₂O 5.00, K 22.80.
Gef. » » 4.88, » 22.72.

Alkyilirte Diazosulfonate.

p-Toluol-Diazosulfonate.

Das Synsalz, aus *p*-Toluoldiazoniumchlorid und alkalischem Kaliumsulfit als rothgelbe blätterige Masse sofort ausfallend, ist so wenig beständig, dass es nicht analysirt werden konnte. Auf dem Thonteller, wie auf dem Uhrglase, an der Luft, wie im Exsiccator, explodirte es jedesmal nach etwa 10—15 Minuten von selbst. In Wasser löst es sich leicht mit oranger Farbe und zeigt hier sofortige intensive Kuppelung. Während bei den halogenisirten labilen Synsalzen mit Ausnahme des *m*-Bromsalzes in wässriger Lösung mindestens nach einigen Stunden noch deutliche Kuppelung vorhanden ist, geht hier

¹⁾ Diese Berichte 28, 867.

die Umlagerung in die Antiform so rasch vor sich, dass verdünnte Lösungen nach etwa 10 Minuten, concentrirte nach 20—25 Minuten, gegen alkalisches β -Naphthol indifferent, also isomerisirt waren. Schon beim Auswaschen des festen Salzes färben sich die obersten, direct mit dem Wasser in Berührung kommenden Partien deutlich gelb und bilden alsdann keinen Farbstoff mehr, während die unteren Schichten noch intact sind.

Der aus dem Synsalz mit alkalischem β -Naphthol hergestellte Farbstoff $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$, vom Schmp. $133-134^\circ$, stimmt mit dem direct aus *p*-Toluoldiazoniumchlorid erhaltenen vollkommen überein.

Das Antisalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, von allen Antidiazosulfonaten am leichtesten darstellbar, bildet glänzende Blätter.

Analyse: Ber. Procente: K 16.38.
Gef. » « 16.23.

Das durch Doppelzersetzung erhaltene Silbersalz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, bildet schöne gelbe Blätter und zersetzt sich bei 172° .

Analyse: Ber. Procente: Ag 35.17.
Gef. » » 35.07.

Ganz analog dem *p*-Toluidin liefern *m*-Toluidin, *p*-Xylidin, Pseudo-Cumidin, Mesidin und *o*-Anisidin ebenfalls Syndiazosulfonate von geringer Beständigkeit, die namentlich rasch und glatt in wässriger Lösung in die Antisalze übergehen.

Alkoholradicale sind also der Existenz der Synform der Diazosulfonate nicht günstig.

Aber auch Dibrom-*p*- und *o*-Toluol-syn-diazosulfonate sind wenig beständig. Auf dem Thonteller verschmieren beide ziemlich schnell und in wässriger Lösung gehen sie rasch in ihre gelben Antisalze über. Der die Synconfiguration begünstigende Einfluss der Halogene wird also durch das Alkyl ebenfalls paralyisirt.

Naphthalin-Diazosulfonate.

α -Naphthalin-Syndiazosulfonat, $(\alpha) \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{N}}} \cdot \text{KO}_3\text{S}$.

1 g reines α -Naphthylamin in 40 g Wasser und 2 g concentrirter Salzsäure suspendirt, wird mit 0.6 g Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Man trägt die filtrirte, meist dunkelrothe Diazoniumlösung unter Kühlung in ebenfalls gekühlte alkalische Kaliumsulfatlösung ein, worauf sofort, ohne Gasentwicklung, ein intensiv dunkelorange Salz ausfällt, das rasch abfiltrirt und ein Mal mit eiskaltem Wasser ausgewaschen wurde. Bei öfterem Auswaschen verwandelt es unter Zersetzung seine orange Farbe in Braunroth. Es ist ein echtes Syn-

salz, kuppelt augenblicklich, entfärbt Jodlösung momentan, entwickelt mit Säuren sofort Schwefeldioxyd und wird durch Bariumchlorid und Silbernitrat nicht sofort gefällt. In festem Zustande lässt sich das Salz in der Kälte etwa einen Tag lang aufbewahren, während es sich bei gewöhnlicher Temperatur bald unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Stickstoff zersetzt. In der Flamme explodirt es nur schwach. In Wasser ist es schwerer als die Synsalze der Benzolreihe löslich, aber auch in diesem Zustande sehr zersetzlich.

Analyse des lufttrockenen Salzes: Ber. für $C_{10}H_7N_2SO_3K$.

Procente: K 14.23. S 1167.

Gef. » 14.33, » 11.58, 11.63.

Alle Versuche, dieses Synsalz in sein isomeres Antisalz umzuwandeln, scheiterten. Beim Behandeln mit Wasser, mit Lösungen von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat, sowohl in der Wärme wie in der Kälte, zersetzt es sich zu einer braunen Masse, die sich nicht mehr in Wasser löst. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus

α - α -Azonaphtalin.

Am besten erhält man dieses Zersetzungsproduct, wenn man das Synsalz im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen lässt, den Rückstand mit heissem Chloroform auszieht und das Filtrat verdunsten lässt; alsdann hinterbleibt eine rothbraune Krystallmasse, die nochmals aus Eisessig umkrystallisirt alizarinrothe, grünlich schimmernde Nadeln bildet. Diese schmelzen bei 188—189°, sind ziemlich schwer in Alkohol, leicht dagegen in Benzol und Eisessig löslich, und geben mit concentrirter Schwefelsäure übergossen Blaufärbung, die nach einiger Zeit, namentlich am Rande, in Violet übergeht. Nach alldem ist die Substanz mit dem bei 190° schmelzenden α - α -Azonaphtalin identisch. Von einer Analyse wurde jedoch nach den sogleich beim β - β -Azonaphtalin anzugebenden Erfahrungen abgesehen. Beiden aus den Diazosulfonaten entstandenen Azonaphtalinen haftet nämlich eine geringe Menge einer Schwefelverbindung als Verunreinigung an, die auf keine Weise entfernt werden konnte.

β -Naphtalin-Syndiazosulfonat.

β -Naphtylamin in gleicher Weise diazotirt wie das α -Naphtylamin, liefert eine klare hellrothe Lösung. Wird diese Diazoniumlösung in eine alkalische Sulfitlösung eingetragen, so fällt sofort ein sehr schönes und rein rothoranges Salz aus, welches kuppelt, mithin Synsalz ist. Es ist aber auch bei Anwesenheit des sonst schützend wirkenden Alkalis so unbeständig, dass es nicht einmal in trockenem Zustand erhalten, geschweige denn analysirt werden konnte. Kaum ausgefällt verliert es schon, auch wenn man in der Kälte rasch zu filtriren und auszuwaschen sucht, seine orange Farbe und verwandelt

sich unter Entwicklung von Stickstoff, anscheinend aber ohne Entwicklung von Schwefeldioxyd, in das noch nicht beschriebene



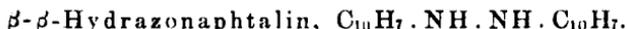
Behandelt man nämlich die zurückbleibende rothbraune Masse, wie beim α -Naphtalin angegeben, mit heissem Chloroform, so erhält man beim Verdunsten des Filtrates dunkelrothe Prismen vom Schmelzpunkt 204° . Aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, sowie aus Benzol, scheiden sie sich in rothgelben Blättchen von demselben Schmelzpunkt ab; ebenso sublimiren sie bei etwa 210° theils in hellgelben Nadeln, theils in röthlich-gelben Schüppchen mit dem gleichen Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab trotz mehrfacher Wiederholung und Reinigung des Präparates, welches bereits Hr. Hildebrand erhalten und analysirt hatte, stets für Kohlenstoff einen Fehlbetrag von reichlich einem Procent.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}N_2$.

Procente: C	85.1,	H	4.96,	N	9.93,
Gef.	83.46, 83.70, 83.60,		5.03, 5.15, 5.06,		10.32, 10.11.

Eine genaue Untersuchung liess als Ursache dieser Abweichung einen geringen Schwefelgehalt erkennen, der zufolge einer quantitativen Analyse etwa 0.3 pCt. betrug. Diese schwefelhaltige Verunreinigung war weder durch Umkrystallisiren aus Chloroform, Benzol oder Eisessig, noch durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol, noch durch Sublimation u. s. w. zu entfernen.



Man trägt fein gepulvertes $\beta\text{-}\beta\text{-Azonaphtalin}$ in ein Gemisch von Eisessig und Zinkstaub langsam und unter stetem Umschütteln ein, wobei dasselbe allmählich unter Entfärbung gelöst wird. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich der Hydrazokörper in weissen Flocken ab. Derselbe ist in Aether und Benzol leicht löslich, schwer in Alkohol, nicht in Ligroin, und schmilzt bei $162\text{--}165^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$.

Procente: C	84.5,	H	5.63.
Gef.	84.8, 84.8,		5.26, 5.37.

Ganz rein ist das Hydrazoderivat ebenfalls nicht, denn der dem Azonaphtalin hartnäckig anhaftende schwefelhaltige Begleiter war auch in diesem Reductionsproducte nachzuweisen.

Isomerisationsgeschwindigkeit der Syn-Diazosulfonate.

Um die Umwandlung der Syn-Diazosulfonate in Anti-Diazosulfonate in wässriger Lösung zeitlich quantitativ zu verfolgen, wurde zunächst eine abgewogene Menge des eben lufttrockenen Synsalzes in

einem bestimmten Volumen (250 oder 500 ccm) Eiswasser gelöst; von dieser auf 0° gehaltenen Lösung wurden zu bestimmten Zeiten bestimmte Volumina, je 20 oder 25 ccm, in überschüssige $\frac{1}{10}$ -normal Jodlösung eingetragen, und das unverbrauchte Jod zurücktitriert. Nach diesem Verfahren konnte natürlich niemals der Anfangsgehalt von 100 pCt. erreicht, d. i. von völlig intactem Synsalz ausgegangen werden, weil die Synsalze eine gewisse, je nach ihrer Löslichkeit wechselnde Zeit (5–15 Minuten) zu ihrer Lösung beanspruchten, während welcher natürlich der bereits gelöste Theil des Synsalzes sich schon zu isomerisiren begonnen hatte.

Der Verlauf der Isomerisation des *p*-Bromsalzes ist bereits in der früheren Abhandlung erwähnt. Zum Vergleich mit den folgenden Zahlen werde wiederholt, dass nach eingetretener Lösung — 7 Minuten — rund noch 75 pCt., nach insgesamt 20 Minuten ca. 47 pCt., nach 40 Minuten ca. 32 pCt., nach 60 Minuten ca. 23 pCt. und nach 155 Minuten noch ca. 6 pCt. nicht isomerisirtes Synsalz vorhanden waren.

Isomerisation des *o*-Chlorsalzes.

I. Versuch. Angewendet 0.5716 g Synsalz gelöst in 500 ccm Eiswasser. Bis zur Lösung und ersten Titration waren, wegen verhältnissmässiger Leichtlöslichkeit des *o*-Chlorsalzes, nur 5 Minuten verlaufen. So ergab sich zu Anfang d. i.

nach 5 Minuten	88.2 pCt. Synsalz	nach 12 Minuten	82.5 pCt. Synsalz
» 6	87.1	» 13	81.9
» 7	86.5	» 14	81.4
» 8	85.4	» 15	80.3
» 9	84.2	» 16	79.7
» 10	83.6	» 17	78.6
» 11	83.1		

II. Versuch. Angewendet 0.2205 g frisch bereitetes Synsalz, gelöst in 250 ccm Wasser von 0°. Bis zur ersten Titration waren wie oben 5 Minuten verlaufen. So ergab sich zu Anfang d. i.

nach 5 Minuten	82.2 pCt. Synsalz	nach 30 Minuten	69.2 pCt. Synsalz
» 10	78.5	» 35	67.4
» 15	75.6	» 40	65.6
» 20	73.9	» 45	64.5
» 25	71.5		

Diese zwei Versuche stimmen zwar bei gleichen Zeiten nur annähernd, indess doch genügend überein, um zu zeigen, dass entsprechend der grossen Beständigkeit des festen *o*-Chlorsalzes auch seine Isomerisation in Lösung sehr viel langsamer als die des *p*-Bromsalzes verläuft.

Isomerisation des 2.4-Dijod-Synsalzes.

I. Versuch. 0.5170 g Synsalz, gelöst in 500 ccm Eiswasser, hatten bis zur ersten Titration, da das Salz ziemlich schwer löslich ist, 15 Minuten verbraucht. So ergab sich zu Anfang d. i.

nach 15 Minuten	83.8 pCt. Synsalz	nach 125 Minuten	64.4 pCt. Synsalz
» 25 »	79.2 »	» 165 »	60.7 »
» 35 »	75.5 »	» 205 »	55.2 »
» 45 »	72.7 »	» 245 »	49.7 »
» 65 »	70.9 »	» 285 »	46.0 »
» 85 »	68.6 »	» 340 »	42.3 »
» 105 »	66.3 »	» 400 »	38.7 »

II. Versuch. 0.5210 g frisch bereitetes Salz, gelöst in 500 ccm Wasser bei 0°, hatten bis zur ersten Titration nur 12 Minuten verbraucht. So ergab sich zu Anfang d. i.

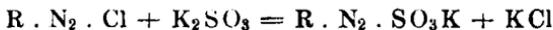
nach 12 Minuten	86.0 pCt. Synsalz	nach 342 Minuten	42.0 pCt. Synsalz
» 42 »	74.9 »	» 402 »	38.4 »
» 72 »	69.5 »	» 20 $\frac{1}{2}$ Stunden	15.5 »
» 102 »	65.8 »	» 21 $\frac{1}{2}$ »	14.6 »
» 162 »	58.5 »	» 24 $\frac{1}{2}$ »	12.8 »
» 222 »	50.3 »	» 27 $\frac{1}{2}$ »	11.9 »
» 282 »	45.7 »		

Auch hier stimmen die beiden Versuche innerhalb gleicher Zeiten genügend überein und zeigen, dass die Isomerisation ähnlich derjenigen des *o*-Chlorsalzes ziemlich langsam verläuft.

Weiterhin wurde geprüft, ob diese Isomerisation als Process erster Ordnung nach Art monomolekularer Reactionen sich vollzieht. Alsdann hätte bekanntlich die Gleichung:

$$\log \frac{a}{(a-x)} \cdot \frac{1}{t} = C,$$

wobei *a* die ursprünglich vorhandene Menge Synsalz, (*a* - *x*) die zur Zeit *t* noch vorhandene Menge Synsalz, und *C* eine Constante bedeutet, bestehen müssen. Bei diesen Bestimmungen konnte natürlich nicht das feste Synsalz erst isolirt und dann gelöst werden, weil alsdann bis zur Zeit der vollständigen Lösung sich die active Menge des Stoffes und die Concentration stets ändern würde. Es wurde daher durch Vermischen gleich molekularer Lösungen von reinem Diazoniumsalz mit reinem Kaliumsulfid gemäss der Gleichung:



eine Lösung des Syndiazosulfonates, die allerdings noch Kaliumchlorid enthielt, dargestellt, wobei nur die Annahme gemacht werden muss, dass sich diese Umsetzung in unmessbarer Zeit vollzieht; eine Annahme, die aber auch durch die fast momentane Ausscheidung der Synsalze aus concentrirten Lösungen gestützt wird.

Isomerisation des gewöhnlichen Syndiazobenzol-sulfonates.

Frisch bereitetes neutrales Diazoniumchlorid — durch Titration des Chlors als 100.2 pCt. bestimmt — wurde in einem Literkolben in etwa 600 ccm ausgekochtem und wieder auf 0° abgekühltem Wasser gelöst, die genau berechnete auf 0° gekühlte Menge Sulfitlösung — frei von Sulfat — hinzugefügt, rasch mit ausgekochtem Wasser von 0° bis zu einem Liter aufgefüllt, umgeschüttelt und stets auf 0° gehalten; im Uebrigen wurde mit Jod in der schon angegebenen Weise titirt. Vom Eingiessen der Kaliumsulfite-Lösung bis zur ersten Titration waren 1 Minute 20 Secunden verlaufen. Der Anfangstiter der Lösung ergab 89.42 pCt. Synsalz; es waren also schon während dieses nicht zu vermeidenden Zeitintervalles von dem bekanntlich besonders labilen Salz bereits etwa 10 pCt. isomerisirt. Allein wie bereits in der Einleitung gesagt ist, wurde, abgesehen von den durch die grosse Isomerisationsgeschwindigkeit des gewöhnlichen Synsalzes bedingten unvermeidlichen Zeitfehlern, durch verschiedene Versuche wenigstens mit Sicherheit das auffallende Resultat constatirt, dass C nicht constant ist, sondern fortwährend kleiner wird; die Umlagerung vollzieht sich also im Anfang viel rascher und verlangsamt sich mit der Zeit immer mehr. Es werde deshalb auf die Wiedergabe dieser Bestimmungen verzichtet, und nur einige aus zwei Versuchsreihen berechnete Werthe von C angeführt, bei welchen anfangs von Minute zu Minute, später in etwas grösseren Zeitintervallen titirt wurde.

1. Versuch. Nach 1 ^o 20' C = 0.03655	Nach 15 ^o 20' C = 0.01802
» 2 ^o » » 0.03222	» 20 ^o » » 0.01491
» 3 ^o » » 0.03199	» 25 ^o » » 0.01343
» 4 ^o » » 0.03119	» 30 ^o » » 0.01212
» 5 ^o » » 0.02946	» 35 ^o » » 0.01051
» 6 ^o » » 0.02753	» 45 ^o » » 0.00861
» 7 ^o » » 0.02623	» 55 ^o » » 0.00732
» 8 ^o » » 0.02495	» 65 ^o » » 0.00643
» 9 ^o » » 0.02400	» 85 ^o » » 0.00543
» 10 ^o » » 0.02265	» 125 ^o » » 0.00388

2. Versuch (aus welchem nur einige Werthe herausgegriffen sind).

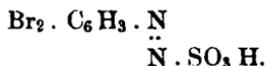
Nach 1 ^o 30' C = 0.04347	Nach 45 ^o 30' C = 0.00869
» 5 ^o » » 0.03116	» 55 ^o » » 0.00743
» 10 ^o » » 0.02392	» 85 ^o » » 0.00529
» 20 ^o » » 0.01608	» 125 ^o » » 0.00388

Wie man sieht, sind die Differenzen zwischen beiden Versuchen schon anfangs nicht sehr erheblich, werden aber mit zunehmender Zeit, also mit abnehmender Menge des sich isomerisirenden Stoffes immer geringer, so dass gegen Ende gute Uebereinstimmung besteht. Die anfangs rapide Abnahme der Isomerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit

die allmählich geringer wird, ist zufolge weiterer, hier nicht angeführter Versuche weder durch die zunehmende Menge des möglicherweise hemmend wirkenden Antisalzes, noch durch Alkalicarbonat zu paralysiren.

Freie Diazosulfonsäuren.

o-p-Dibrombenzol-Anti-Diazosulfonsäure,



Wird Dibrombenzol-Anti-diazosulfonsaures Silber in wenig kaltem Wasser suspendirt und mit der berechneten Menge Salzsäure langsam unter stetem Umschütteln und Abkühlen versetzt, so erhält man ohne jede Gasentwicklung eine klare goldgelbe Flüssigkeit, die vom Chlorsilber abfiltrirt und bei niederer Temperatur über Schwefelsäure verdunstet, schliesslich gelbe Prismen der freien Säure abscheidet. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd in der Kälte bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was nach 2 Stunden eintrat.

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

Procente: Br 46.51 S 9.30.

Gef. » » 46.24 » 9.35, 9.22.

Dibrombenzol-Antidiazosulfonsäure ist zerfliesslich und bildet frisch bereitet eine völlig klare, gelbe Flüssigkeit von stark saurer Reaction, welche wie die ursprünglich aus dem Silbersalz bereitete, mit Silbernitrat das Silbersalz vom Zersetzungspunkt 166° regenerirt, in concentrirter Lösung ein gelbes Bariumsalz erzeugt und weder mit alkalischem noch mit freiem β -Naphthol kuppelt. Sie ist also eine echte Antiverbindung. Die feste Säure ist jedoch selbst in der Kälte sehr wenig haltbar. Schon nach einem Tag Aufbewahrens über Phosphorpentoxyd löst sie sich nicht mehr völlig klar in Wasser; ebenso trüben sich ihre Lösungen beim Verdunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. Bei dieser Zersetzung wird schweflige Säure abgespalten bezw. in Schwefelsäure verwandelt, und Diazoniumsalz, (wohl Diazoniumsulfat) gebildet, denn derartige Lösungen kuppeln alsdann mehr oder minder deutlich mit alkalischem β -Naphthol.

p-Brombenzol-Anti-Diazosulfonsäure, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$



auf die oben beschriebene Weise aus *p*-Brom-Antisilbersalz gewonnen, verhält sich in allen wesentlichen Eigenschaften wie die Dibromsäure, namentlich auch in Bezug ihres Nichtkuppelns. Sie bildet rothgelbe Prismen, hält sich im Exsiccator auch in der Kälte aufbewahrt nur verhältnissmässig kurze Zeit und beginnt dann sich ebenso wie die Dibromsäure zu zersetzen. Mit Salzsäure und Bromwasser erhitzt,

spaltet sie glatt und quantitativ allen Stickstoff ab, was bei der Dibromsäure nur schwierig gelingt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_2SO_3H$.

Procente: N 10.56, S 12.07.

Gef. » » 10.16, 10.25 » 11.71.

p-Toluol-Anti-Diazosulfonsäure konnte auf die oben angegebene Weise zwar noch in festem Zustande, indess nur bereits theilweise zersetzt, isolirt werden. Man erhält nämlich beim Abdunsten der Lösung des durch Salzsäure zersetzten Silbersalzes bei 0° zwar allmählich die feste Säure in strahlenförmig angeordneten Blättchen, allein noch ehe man dieselbe vollständig trocknen kann, zersetzt sie sich etwas unter Abspaltung von Schwefeldioxyd, das am Geruch deutlich zu erkennen ist. Die so erhaltene Säure ist zerfliesslich, schmilzt bei $112-114^\circ$, löst sich in Wasser zwar auch völlig klar und regenerirt das ursprüngliche Silbersalz wieder, kuppelt aber mehr oder minder stark, während die Säurelösung vor dem Verdunsten keine Spur von Kuppelung zeigt.

Zufolge der Titration mit $\frac{1}{10}$ norm. Kalilauge enthielt die feste Substanz 92 pCt. Säure, während die frisch aus Silbersalz bereitete nicht kuppelnde Lösung 99.34 pCt. Säure ergab, also nahezu völlig rein war.

Zur Theorie der Diazosulfonate nur noch in Kürze Folgendes: Von derselben Seite, von welcher anfangs für die labilen Salze die Sulfitformel $R.N_2.O.SO.OK$ befürwortet wurde, ist nach deren Widerlegung die Diazoniumsulfonat-Formel $R.N \cdot SO_3K$ aufgestellt worden.

Nachdem inzwischen die zahlreichen im hiesigen Institut angestellten Versuche das Diazonium als ein im statischen Zustand vollkommen normales Ammonium erwiesen haben, ist wohl folgende Schlussfolgerung unangreifbar:

Keine einzige der zahlreichen, einfachen oder complicirten Ammoniumbasen, vom Ammonium bis zum Tetrazolium u. a., bildet ein Sulfonat, sondern stets, wie die Alkalien, ein echtes, in drei Ionen zerfallendes Sulfit; ja, kein Ion eines Ammoniums oder eines Alkalimetalls bildet, soweit bekannt, überhaupt komplexe Ionen. Schon deshalb wird Diazoniumsulfonat nicht existiren. Aber selbst wenn man für das Diazonium, gegen jede Analogie mit seinen Verwandten, annehmen wollte, dass es wie gewisse Schwermetalle (z. B. Silber oder Quecksilber) ein Sulfonat erzeugen könnte, so widerspricht dem die farbige Natur der labilen Diazosulfonate: Denn alle an sich farblosen Ionen bilden mit dem Ion SO_3 stets nur farblose complexe Metallsulfonsäure-Ionen. Also müsste auch ein Diazoniumsulfonat farblos sein. Die farbige Beschaffenheit des Ions

der labilen Salze kann also nur auf dieselbe Weise wie die des Ions der stabilen Salze erklärt werden: durch Vorhandensein des structuridentischen, azoähnlich gebauten Ions $R \cdot N = N \cdot SO_3$.

Betreffs der Stereoisomerie der beiden Salzreihen ist als Ergebniss der vorliegenden Arbeit zu betonen, dass die Unterschiede zwischen den normalen labilen Synsalzen und den isomeren stabilen Antisalzen ganz ähnlicher Art sind wie die zwischen den labilen Cis- und den stabilen Trans-Kohlenstoffverbindungen, wobei nur der begriffliche Unterschied qualitativer Art besteht, dass die fast stets erheblich grössere Labilität und Zersetzlichkeit der Syn-Doppelstickstoffverbindungen im Vergleich zu der grösseren Beständigkeit der Cis-Doppelkohlenstoffverbindungen dem allgemein beobachteten Unterschied zwischen den sehr reactionsfähigen Stickstoff- und den wenig reactionsfähigen Kohlenstoff-Körpern entspricht. Ueberdies giebt es, wie gezeigt worden ist, doch einige recht beständige Syndiazosulfonate. Ferner, wie ausnahmsweise manche Doppelkohlenstoff-Verbindungen nur in der Cis-Configuration bestehen (z. B. die Dimethylmaleinsäure) und sich als solche eher intramolekular anhydrisiren, als isomerisiren, so hat es sich durch diese Untersuchung auch gezeigt, dass, im Gegensatz zu der sonstigen grossen Isomerisationstendenz der labilen Diazosulfonate, doch auch hier einige Formen nur in der Synconfiguration zu bestehen scheinen, in welcher sie, analog der oben angeführten Kohlenstoffverbindung, eher intramolekular zerfallen, als dass sie sich zu isomerisiren vermöchten.

Hinsichtlich der Umlagerungstendenz tritt die Parallele zwischen stereoisomeren Oximinen und stereoisomeren Diazokörpern besonders hervor. Denn wie dieselbe z. B. bei den stereoisomeren Benzophenonoximin $X \cdot C_6H_4 \cdot CNOH \cdot C_6H_5$ durch die Natur und Stellung der Substituenten recht wesentlich beeinflusst wird, so ist zufolge der vorliegenden Untersuchung auch die Beständigkeit und namentlich die Leichtigkeit der Umwandlung der labilen Synsalze in die stabilen Antisalze ganz wesentlich durch dieselben, scheinbar geringfügigen Aenderungen beträchlich modificirt¹⁾.

¹⁾ Im neuesten Hefte des Journ. prakt. Chem. (54, 305—339) befindet sich ein Beitrag Blomstrand's »Zur Diazofrage«. Ich mache bei dieser Gelegenheit zunächst darauf aufmerksam, dass ich seit einiger Zeit (vergl. diese Berichte 26, 931) die in diesem Journal auch jetzt noch geradezu periodisch wiederkehrenden Artikel gegen die Stereochemie des Stickstoffs (seitdem sind mehr als zehn erschienen) principiell nicht mehr beachtet habe, gleichviel ob sie rein polemisch sind oder ob sie ohne weiteres widerlegbare und deshalb auch allseitig unbeachtet gebliebene neue Strukturformeln für Diazokörper in Vorschlag bringen. Gegenüber Blomstrand's Abhandlung, so sehr sie sich auch über das Niveau der anderen erhebt, werde ich mich