

12. A. Hantzsch und H. Borghaus: Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfit auf Nitrodiazoniumsalze.

(Eingegangen am 31. December.)

Die vorliegenden Versuche bezweckten, den Einfluss der Nitrogruppe in *o*-, *m*- und *p*-Stellung auf die Eigenschaften und gegenseitigen Beziehungen von Syn- und Antidiazosulfonaten festzustellen. Da nach der vorangehenden Arbeit Halogenatome wenigstens in *o*- und *p*-Stellung die Synconfiguration der Diazosulfonate vor der Umkehrung in die Anticonfiguration erheblich schützen, so war die gleiche Wirkung eigentlich in noch höherem Grade von der Nitrogruppe zu erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall; denn alle bisher untersuchten Nitro-Syndiazosulfonate sind viel labiler, als die halogenisirten Sulfonate, und ziemlich leicht zu den Antikörpern isomerisierbar. Die Nitrogruppe begünstigt also die Umwandlung in derselben Weise bei den Diazosulfonaten, wie bei den Diazotaten (Diazometallsalzen), wiewohl nicht mit gleicher Intensität. Denn während das normale Syndiazotat der *p*-Nitroreihe wegen spontaner Isomerisation zum Antidiazotat (sogen. Nitrophenylnitrosaminsalz) noch nicht isolirt werden können, sind die entsprechenden nitrirten Syndiazosulfonate wenigstens isolirbar, wenn auch nicht analysirbar.

Es muss bei dieser Gelegenheit indess darauf aufmerksam gemacht werden, dass analog constituirte Diazotate und Diazosulfonate sich nicht immer hinsichtlich der Isomerisationsneigung analog verhalten: so gehen bekanntlich *o*- und *p*-halogenisirte Syndiazotate leicht in Antidiazotate über, *o*- und *p*-halogenisirte Syndiazosulfonate isomerisiren sich nur schwierig.

Bei der Beschreibung unserer Versuche können die Paraderivate mit Rücksicht auf die inzwischen erschienene Publication von Bamberger und Kraus¹⁾ ganz kurz behandelt werden. Hinzuzufügen ist hier nur die freie Nitrobenzoldiazosulfonsäure. Auch die

darauf beschränken, demnächst einige sachliche Irrthümer experimentell zu widerlegen. Für jetzt begnüge ich mich mit der folgenden Bemerkung:

Im Journ. prakt. Chem. ist seiner Zeit die Structurchemie, dann die Theorie der optischen Activität, dann die der stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen, dann die der stereoisomeren Kohlenstickstoffverbindungen (im neuesten Hefte wiederum in Form eines Angriffes gegen van't Hoff) bis zuletzt bekämpft und angeblich widerlegt worden. Wenn der Stereochemie der Doppelstickstoffverbindungen in dieser Zeitschrift jetzt dasselbe Geschick widerfährt, so ist diese Erscheinung nur normal. Dass dadurch die Entwicklung der Stereochemie des Stickstoffs ebenso wenig verhindert werden dürfte, wie die der Stereochemie des Kohlenstoffs verhindert worden ist, wird die Zukunft lehren.

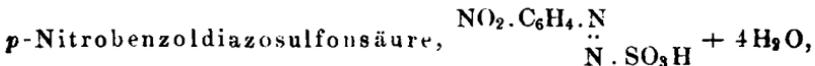
Hantzsch.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1829.

noch nicht beschriebenen Ortho- und Meta-Nitrokörper verhalten sich nicht wesentlich verschieden. Alle drei Nitrodiazoniumsalze (von denen nicht nur die Nitrate, sondern auch die Chloride in trockenem Zustande bisweilen höchst gefährliche Explosionen veranlassen können) erzeugen primär die meist schon im feuchten Zustande explosibel, intensiv farbigen Syn-Salze, aber durch überschüssiges Kaliumsulfit sehr leicht, unter Addition von HSO_3K an das primär gebildete Diazosulfonat, die Salze der *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenylhydrazindisulfonsäuren $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NHSO}_3\text{K}$. Diese Salze entstehen meist sogar in kleinen Mengen schon aus gleichmolekularen Mengen von Sulfit und Nitrodiazoniumsalzen. Durch Behandeln mit Säuren, und sodann mit Alkalicarbonaten, entstehen die freien *p*-Nitrohydrazine.

o-, *p*- und *m*-Nitrobenzoldiazoniumchloride werden in fester Form erhalten durch Lösen von 3 g des betr. Nitranilins in etwa 40 g absolutem Alkohol, Einleiten trocken Salzsäuregases, Zusatz von etwas überschüssigem Amylnitrit und eventuell absolutem Aether. Diese farblosen Chloride halten sich — abgesehen von langsamer Zersetzung in Nitrochlorbenzole im directen Licht — in einem Exsiccator von braunem Glas meist recht gut, doch ist unter allen Umständen beim Operiren mit ihnen grösste Vorsicht geboten.

1. Paranitrosalze. Das aus *p*-Nitrodiazoniumchlorid und Kaliumsulfit primär ausfallende, alle Eigenschaften der Syn-Salze aufweisende labile Salz und das daraus hervorgehende stabile Anti-Salz (K ber. 14.50, gef. 14.39, S ber. 11.89, gef. 11.96 pCt) ist in citirter Abhandlung bereits beschrieben. Letzteres erzeugt durch Umsetzung mit Silbernitrat das aus warmem Wasser umkrystallisirbare Anti-Silbersalz, goldgelbe Nadeln vom Explosionspunkt 140—141°. Digerirt man dasselbe in wässriger Suspension mit der berechneten Menge Salzsäure, und dunstet das Filtrat bei 0° im Vacuum ab, so krystallisirt die freie



in durchsichtigen, derben rubinrothen Prismen, die an der Luft verwittern, sich dabei aber sehr leicht zersetzen und daher auch nur annähernd stimmende Analysenzahlen ergeben:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{SO}_5$, 4 H_2O :

Procente: C 23.76, S 10.56, Diazo-N 9.24.

Gef. » » 22.03, » 10.84, » 9.47.

Mit Silbernitrat regenerirt die Diazosulfonsäure das ursprüngliche Silbersalz.

p-Nitrophenylhydrazindisulfonsaures Kalium, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NHSO}_3\text{K}$, welches sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure quantitativ (als H_2SO_4 abgespaltener Schwefel, ber. 16.5 pCt., gef.

16.2 pCt.) in *p*-Nitrophenylhydrazin übergeht, ist in der citirten Abhandlung, das Nitrohydrazin selbst schon von Purgotti¹⁾ beschrieben. Doch ist die daselbst befindliche Angabe seiner Unlöslichkeit in Benzol nicht zutreffend; man kann es im Gegentheil aus heissem Benzol gut umkrystallisiren.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert das nitrohydrazindisulfonsaure Salz direct *p*-Phenylendiamin, das der sehr stark alkalisch gemachten wässrigen Lösung direct mit Aether entzogen werden kann.

2. Metanitrosalze. Das Metanitrosynsalz ist, ähnlich dem Metachlorsynsalz, das unbeständigste der drei Isomeren; es explodirt fast stets schon während des Abfiltrirens und Auswaschens mit Eiswasser, manchmal sogar schon in der Kältemischung, in der man es allein darstellen kann. Beim Stehen mit Kaliumcarbonatlösung bei 0° isomerisirt sich das orange Synsalz zum Antisalz,

$$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{SO}_3\text{K}$$

das in gelben Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: K 14.50, S 11.89.

Gef. » » 14.40, » 11.92.

Trägt man Metanitrodiazoniumchlorid bei genügender Verdünnung in die doppelte oder auch noch grössere Menge von Kaliumsulfit ein, so scheidet sich beim Stehen gleichzeitig ein gelbes und ein rothes Salz aus. Ersteres wurde nicht näher untersucht; letzteres ist

Metanitrophenylhydrazindisulfonsaures Kalium,



bildet schöne rhombische Tafeln und lässt sich unter Zusatz von etwas Kaliumsulfit aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren.

Analyse: Ber. Procente: K 18.35, S 15.05, N 10.00, H₂O 8.47.

Gef. » » 18.34, » 15.06, » 10.39, » 8.48.

Beim häufigen Umkrystallisiren aus reinem Wasser verwandelt es sich allmählich in ein gelbes Salz, welches der Analyse zufolge nur noch eine Sulfogruppe und wohl die Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NHSO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ besitzt. (K ber. 13.49; gef. 13.49 und 13.56 pCt.)

m-Nitrophenylhydrazin²⁾, auf dieselbe Weise wie die Paraverbindung aus beiden zuletzt erwähnten Salzen isolirt, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 93°.

3. Orthonitrosalze; den stellungsisomeren vollständig analog. Das Synsalz ist trocken selbstexplosiv und isomerisirt sich durch Stehenlassen mit Kaliumcarbonat in wässriger Suspension zum Antisalz, (ber. K 14.50, gef. 14.45 pCt.; ber. S 11.89, gef. 12.01 pCt.), das langsam ausgeschieden in dunkelrothen Prismen, beim raschen Abkühlen in gelben Blättchen krystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 25, Ref. 119.

²⁾ Bischler, diese Berichte 22, 2809.

Auch in der Orthoreihe erhält man mit Leichtigkeit durch überschüssiges Kaliumsulfit das Salz der Hydrazindisulfonsäure und daraus durch Kochen mit verdünnter Salzsäure Orthonitrophenylhydrazin, ziegelrothe Nadeln vom Schmp. 90°¹⁾.

Dinitrodiazophenol (Diazopikraminsäure) giebt mit der berechneten Menge Kaliumsulfit eine tief dunkelrothe Lösung, die alsbald zu einem Brei glänzender rothgelber Nadeln erstarrt. Sie werden beim Auswaschen mit Eiswasser zum Theil gelöst, und im Filtrate durch die Salzlösung wieder, jedoch in Form gelber Blättchen, abgeschieden. Ueberhaupt zeigen sich beide Formen meist neben einander. Zufolge des Metallgehaltes (Blättchen K 19.43, Nadeln K 19.42) sind sie ein Dikaliumsalz, welches wahrscheinlich noch 2 Moleküle Wasser enthält. Ber. für $C_6H_4 < \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ N : N \end{matrix} \cdot SO_3K + 2H_2O$ (K 19.21 pCt.). Weder dieses Salz, noch die während der Umsetzung zwischen Diazopikraminsäure und Sulfite entstehende Lösung kuppelt. Die Reaction wurde daher nicht weiter untersucht.

Die Sulfonate aus Diazonitrotoluolen, nämlich aus *p*-Nitro-*o*-toluidin (Schmp. 107°) und aus *m*-Nitro-*p*-toluidin (Schmp. 114°) bieten ebenfalls nichts Besonderes dar; die Synsalze sind selbstexplosiv, die Antisalze stabil.

13. A. Hantzsch und H. Borghaus: Ueber Bis-Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 31. Dezember.)

Die von uns beabsichtigte Untersuchung der Syn-Diazotate, Sulfonate und Cyanide aus Phenylendiaminen hat uns zur Darstellung der bisher noch nicht bekannten festen Bisdiazoniumchloride und Sulfate geführt. Da jedoch diese schon an sich äusserst empfindlichen Salze weder durch Alkalien, noch durch Sulfite oder durch Cyankalium isolirbare Synverbindungen liefern, sondern völlig zersetzt werden, so beschränken wir uns hiermit auf deren Beschreibung.

Mit den Producten der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylendiamin haben sich bekanntlich zahlreiche Forscher beschäftigt. Beschrieben sind jedoch im festen Zustande nur zwei schwer lösliche Platindoppelsalze; auch Knoevenagel hat nichts über feste Bisdiazosalze berichtet. Suspendirt man 2 g Paraphenylendiaminchlorhydrat in 14 g concentrirter Salzsäure, und leitet im Kältegemisch (bei 0° entwickelt sich bereits Stickstoff) Stickstofftrioxyd bis zur Lösung ein, so

¹⁾ Bischler, diese Berichte 22, 240 und 2801.