

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

Dinitrodiazophenol (Diazopikraminsäure) giebt mit der berechneten Menge Kaliumsulfid 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, abgetrennt. Ueberhaupt zeigen sich beide Formen meist neben einander. Zuzufolge des Metallgehaltes (Blättchen K 19.43, Nadeln K 19.42) sind sie ein Dikaliumsalz, welches wahrscheinlich noch 2 Moleküle Wasser enthält. Ber. für  $C_6H_4 \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N : N \end{matrix} \cdot SO_3K + 2H_2O$  (K 19.21 pCt.). Weder dieses Salz, noch die während der Umsetzung zwischen Diazopikraminsäure und Sulfid 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

<sup>1)</sup> Bischler, diese Berichte 22, 240 und 2801.

wird, eventuell nach Filtriren der mit etwas kaltem Alkohol verdünnten Lösung, durch weiteren Zusatz von Alkohol das *p*-Bisdiazoniumchlorid in gelblichen Nadeln von ausserordentlicher Unbeständigkeit und Explosibilität ausgefällt, die sich schon beim Reiben äusserst heftig zersetzen, und deshalb nicht analysirt werden konnten. Es löst sich selbst in Eiswasser nur unter Stickstoffentwicklung, und wird durch alle alkalisch reagirenden Flüssigkeiten, also auch durch Kaliumsulfid und Kaliumcyanid, unter Schwärzung total zerstört. Viel beständiger ist

*p*-Bisdiazoniumsulfat,  $C_6H_4(N_2SO_4H)_2$ ,

das aus der direct diazotirten Lösung des Chlorids durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt wird. Es bildet kleine, weisse Nadeln, ist bei 0° längere Zeit haltbar und verpufft nur schwach beim Erwärmen; die wässrige Lösung ist bei 0° ziemlich beständig, wird aber doch, z. B. während der Fällung mit Chlorbaryum, rasch zersetzt, weshalb der Schwefel zweckmässig erst nach Zerstören der organischen Substanz durch vorsichtiges Schmelzen des angefeuchteten Sulfats mit Soda und Salpeter bestimmt wird.

Ber. Procente: S 19.63.

Gef. » » 19.35, 19.28.

Das Meta-Bisdiazoniumchlorid, wie die *p*-Verbindung, aber unter Anwendung der nur fünffachen Menge concentrirter Salzsäure aus der stets rothgelb bleibenden Lösung isolirt, färbt sich sehr leicht oberflächlich roth, ist aber in Eiswasser ohne Stickstoffentwicklung löslich. An Explosibilität übertrifft es das *p*-Salz, denn es verpufft häufig schon beim Berühren mit einem Platinspatel äusserst heftig.

Meta-Bisdiazoniumsulfat, nach obiger Vorschrift gefällt, bildet weisse, viel beständigere Nadeln, die erst beim Erhitzen unter Zurücklassung stark aufgeblähter Kohle verpuffen und sich ohne Stickstoffentwicklung in Wasser mit rother Farbe lösen.

Ber. Procente: S 19.63.

Gef. » » 20.00, 20.11.

Orthophenylendiamin konnte unter ähnlichen Bedingungen nicht in Bisdiazoniumsalze übergeführt werden.