

Als Summe der festen Bestandtheile wurden direct durch Abdampfen und Trocknen bei 180° pro Liter = 2.786 g gefunden. Dabei befindet sich neben den obigen Verbindungen auch noch eine geringe Menge organischer Substanz.

In Spuren kommen in dem Wasser schwefelsaure, borsäure und phosphorsaure Salze des Natriums, Lithiums, Aluminiums und Kaliums vor.

Es ist das Wasser der Marienquelle ein bromhaltiges Jodwasser, das besonders durch seinen reichlichen Gehalt an Jodverbindungen gegenüber den Chlormetallen ausgezeichnet ist.

München, den 6. Februar 1897.

### 57. A. Hantzsch und Martin Singer: Ueber die Producte aus Diazokörpern und Benzolsulfinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

[Eingegangen am 9. Februar.]

Durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Diazoniumsalze hat bekanntlich Koenigs<sup>1)</sup> den ersten Repräsentanten der Diazosulfone, das sogen. benzolsulfinsaure Diazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , dargestellt; viel später hat v. Pechmann<sup>2)</sup>, angeregt durch die Isomerie der Diazosulfonate, das *p*-Nitroderivat  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  untersucht.

Auch wir haben alsbald nach Entdeckung der stereoisomeren Diazosulfonate innerhalb der Diazosulfone nach Stereoisomerien gesucht, und ein ziemlich reichhaltiges Versuchsmaterial gewonnen, jedoch ohne irgend welche Anzeichen für das Vorhandensein isomerer Formen beobachten zu können.

Diazosulfone wurden nicht nur aus Benzolsulfinsäure und Diazoniumsalzen, sondern auch durch deren Combination mit Diazoäthern und Diazocyaniden gewonnen. Im letzteren Falle reagiren sogar die beiden Stereoisomeren nach der Gleichung:

$R \cdot N : N \cdot CN + H \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 = R \cdot N : N : SO_2 \cdot C_6H_5 + HCN$ ,  
 nur »kuppelt« das Syndiazocyanid auch hier fast augenblicklich, das Antidiazocyanid langsamer — aber die resultirenden Diazosulfone erwiesen sich stets als identisch.

Die verschiedenen substituirten Benzoldiazosulfone, die der Naphthalinreihe u. s. w. sind gleich ihrem einfachsten Repräsentanten durch relative Beständigkeit, Indifferenz gegen Säuren und Alkalien, geringe Neigungen zur Abspaltung des Diazostickstoffs und nicht directe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1232.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 861.

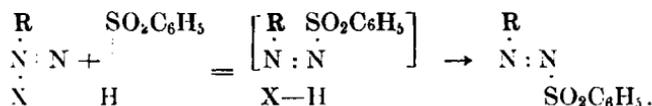
**Kuppelungsfähigkeit** den stabilen Diazosulfonaten vollkommen analog. Sie schmelzen stets unter lebhafter Zersetzung, aber nicht unter kräftiger Explosion. Es besteht also keine Veranlassung, an der analogen Configuration beider Körperklassen zu zweifeln: beide sind Antidiazokörper:



Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff werden sie nicht umgelagert, sondern, wenigstens in ätherischer Lösung, in Diazoniumchlorid und Benzolsulfinsäure rückwärts gespalten. Ersteres fällt aus, letztere bleibt gelöst.

Die »Syndiazosulfone«, die Analoga der labilen Syndiazosulfonate scheinen nicht existenzfähig zu sein, was nicht auffallend ist, wenn man sich daran erinnert, dass schon sehr viele Syndiazosulfonate sich mit ausserordentlicher Geschwindigkeit isomerisiren, und vielfach nur indirect nachgewiesen werden können.

Man hat also die Bildung der Antidiazosulfone aus Diazoniumsalzen und Benzolsulfinsäure, mit Rücksicht darauf, dass nach allen Analogien die Synverbindung auch hier primär gebildet, aber spontan zum Antisulfon isomerisirt wird, folgendermaassen zu formuliren:



Wie man sich die Bildung der Antidiazosulfone aus Diazoverbindungen (Syn- und Anti-Cyaniden) vorstellen kann, wird in einem besonderen Artikel im Zusammenhang mit Entwicklungen über die Natur der Syn- und Anti-Diazokörper und die Kuppelungserscheinungen dargelegt werden.

Von den verschiedenen Diazosulfonen sind auffallender Weise einige Orthoverbindungen höher schmelzend und stabiler, als die isomeren Paraverbindungen. Dies gilt namentlich für die Anisidinderivate. Auffallend ist endlich, dass Orthodiazobenzoësäure mit Benzolsulfinsäure ein von dem isomeren, völlig normal sich verhaltenden Sulfon aus Paradiazobenzoësäure so abweichendes Condensationsproduct erzeugt, dass letzteres überhaupt nicht zu den Diazosulfonen gerechnet werden kann, sondern eine besondere Constitution besitzen muss.

Es folgt zunächst die ganz kurze Beschreibung der noch nicht bekannten Diazosulfone.

Paratoluol-Diazophenylsulfon (*p*) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  aus Diazo-*p*-Toluidin und Benzolsulfinsäure in wässriger Lösung

direct ausfallend, krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt  $90^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2SO_2$ .

Procente: S 12.30.

Gef. » » 12.08.

Orthoanisol-Diazophenylsulfon (*o*) $CH_3O.C_6H_4.N:N.SO_2.C_6H_5$ . Aus Orthoanisidin, welches sich nur in stark saurer Lösung diazotiren lässt, entsteht durch Benzolsulfinsäure eine zuerst meist ölige Fällung, deren Aetherextract erst langsam erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in geringer Ausbeute goldglänzende Nadeln vom Schmp.  $104^{\circ}$  erzeugt. Das Anisidinderivat wird zwar durch verdünnte Säuren und Alkalien ebensowenig wie die anderen Diazosulfone angegriffen, aber in Eisessiglösung beim Erwärmen besonders leicht unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2SO_3$ .

Procente: S 11.59.

Gef. » » 11.32.

Das isomere Paradiazosulfon aus Paranisidin, ebenfalls nur in schlechter Ausbeute erhältlich, schmilzt schon bei  $73-74^{\circ}$ , also  $40^{\circ}$  tiefer als das Orthoderivat.

*p*-Chlorbenzol-Diazophenylsulfon (*p*) $ClC_6H_4.N:N.SO_2.C_6H_5$  wird aus *p*-Chlordiazoniumchlorid in üblicher Weise sehr glatt erhalten, und lässt sich selbst aus heissem Alkohol unzersetzt umkrystallisiren. Gelbe Nadeln vom Schmp.  $102-103^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9ClN_2SO_2$ .

Procente: C 51.33, H 3.20.

Gef. » » 51.14, » 3.54.

Wegen der besonders glatten Bildung dieses Sulfons wurde durch Abänderung der Versuchsbedingungen und Anwendung sehr niedriger Temperaturen eingehend nach einem Isomeren gesucht, indess ohne Erfolg.

Syn-Chlorbenzol-Diazocyanid und Benzolsulfinsäure reagiren in wässrig-alkoholischer Lösung selbst bei  $-10^{\circ}$  fast augenblicklich. Das sofort ausgeschiedene gelbgrüne Pulver schmolz bereits direct bei  $102^{\circ}$  und war auch im Uebrigen mit dem normalen Diazosulfon identisch. Das stereoisomere Antidiazocyanid reagirte auch schon bei  $-10^{\circ}$ , indess wie zu erwarten, bedeutend langsamer, ergab aber ebenfalls dasselbe Sulfon.

*p*-Brombenzol-Diazophenylsulfon  $Br.C_6H_4.N:N.SO_2.C_6H_5$  in ganz analoger Weise isolirt. gelbrothe Nadeln vom Schmp.  $116^{\circ}$  bildend, diente zur Constatirung der Reducirbarkeit auch dieser Diazosulfone zu Hydrazinderivaten. In Eisessiglösung wird durch Zinkstaub das *p*-Bromphenylsulfazid vom Schmp.  $162^{\circ}$  erhalten.

Tribrombenzol-Diazophenylsulfon, 2,4,6-Br<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.N:N.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Auch das aus symmetrischem Tribromanilin erhaltene Tribromdiazobenzolsulfat, aus welchem Kaliumsulfat nur ein einziges, nicht isomerisierbares Diazosulfonat, anscheinend der Synreihe zugehörig, erzeugt<sup>1)</sup>, giebt mit Benzolsulfinsäure, zweckmässig unter Zusatz von Natriumacetat, nur ein den übrigen analoges, also der Antireihe zugehöriges Diazosulfon. Das sofort ausfallende, in Alkohol schwer lösliche und beim Erhitzen damit Tribrombenzol liefernde Product wird durch langsames Eindampfen seiner mit etwas Alkohol versetzten ätherischen Lösung rein vom Verpuffungspunkt 122°, gewonnen.

Analyse: Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>.

Procente: Br 49.69.

Gef. » » 49.56.

Das in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliche Tribromderivat wird selbst von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte unverändert aufgenommen und durch Wasser intact gefällt. Erst heisse Schwefelsäure und kochende Kalilauge zersetzen es unter Stickstoffentwicklung.

Bei dem bereits von v. Pechmann beschriebenen *p*-Nitrobenzol-Diazophenylsulfon konnten wir ebenso wenig irgend welche Andeutungen von Isomerie wahrnehmen, trotzdem wir das Sulfon auch aus *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther und den beiden stereoisomeren *p*-Nitrodiazocyaniden darstellten. Stets erschien sofort das bei 136° schmelzende, nicht kuppelnde Product. Auch hier reagirte das Syndiazocyanid sofort, das Antidiazocyanid langsam.

α-Naphtalin-Diazophenylsulfon, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.N:N.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ist in organischen Flüssigkeiten leicht löslich, aber auch leicht zersetzlich, und wird am besten durch freiwilliges Verdunsten seiner ätherischen Lösung in goldfarbenen schimmernden Blättchen vom Schmp. 95° gewonnen.

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>.

Procente: S 10.80.

Gef. » » 10.53.

Das β-Naphtalindiazosulfon ist nur sehr schwierig rein zu erhalten, wie denn auch das Diazosulfonat nur als eine sich freiwillig zersetzende Fällung zu gewinnen ist.

*p*-Diazobenzoësäure-Phenylsulfon (*p*)COOH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> wurde aus dem Chlorid der *p*-Diazobenzoësäure in üblicher Weise als ein sofort ausfallender gelbrother Krystallbrei erhalten, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt, granatrothe Nadeln vom Zersetzungspunkt 122—123° bildet.

<sup>1)</sup> Hantzsch und Schmiedel, Diese Berichte 30, 79.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_2SO_4$ .

Procente: S 11.05.

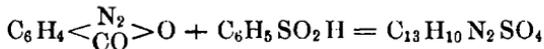
Gef. » » 10.73.

Die Verbindung ist hinsichtlich der Unfähigkeit zu kuppeln und in allen sonstigen Eigenschaften den vorher besprochenen Diazosulfonen, nicht aber dem nachher zu behandelnden Ortho-Condensationsproduct analog; sie löst sich ferner, wieder in Gegensatz zu letzterem, entsprechend dem Vorhandensein von Carboxyl in Alkali, Ammoniak und Soda zu gelbrothen Salzen, und wird durch Ansäuern unverändert wieder gefällt.

Aus Diazophenolen und Benzolsulfinsäure konnten charakteristische Reactionsproducte nicht gewonnen werden. Die aus Ortho- und Para-Diazophenolchlorid durch Silberoxyd erhaltenen Lösungen der freien Diazophenole werden hierdurch in gelbe, leicht zersetzliche und verschmierende Oele verwandelt, ebenso das Dibrom-*p*-Diazophenol.

Condensationsproduct aus Orthodiazobenzoësäure und Benzolsulfinsäure.

Wird freie Diazoanthranilsäure, oder auch ihr bequemer zu erhaltenes Semichlorid,  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N_2 \\ CO \end{smallmatrix}\rangle O + C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N_2 \cdot Cl^1 \\ COOH \end{smallmatrix}\rangle$  mit berechneter Menge von Benzolsulfinsäure in wässriger Lösung oder besser in einer Lösung von Natriumacetat zusammengebracht, so scheidet sich fast augenblicklich ein voluminöser weisser Niederschlag ab, dessen Bildung im Filtrate ebenfalls noch zu beobachten ist. Die vereinigten Ausscheidungen erscheinen durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers, aus heissem Eisessig in kleinen, blendend weissen Prismen vom Zersetzungspunkt 169—170°. Zuzufolge der Analyse ist dieses Orthocondensationsproduct isomer der Paraverbindung, ist also gemäss der Gleichung



entstanden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_2SO_4$ .

Procente: C 53.70, H 3.43, S 11.03.

Gef. » » 52.95, » 3.77, » 11.50.

Der Orthokörper unterscheidet sich jedoch vom Parakörper schon physikalisch in jeder Hinsicht; er ist farblos, schmilzt 47° höher, und ist durch seine geringe Löslichkeit in allen indifferenten Lösungs-

<sup>1)</sup> Hantzsch u. Davidson, diese Berichte 29, 1535.

mitteln ausgezeichnet. In relativ grösster Menge wird er von heissem Alkohol, Essigester und Aceton aufgenommen.

Die deshalb nahe liegende Annahme der Polymerie ist jedoch durch die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeschlossen, welche bei der Schwerlöslichkeit der Substanz nach der Siedemethode in Essigester- bzw. Aceton-Lösung vorgenommen werden mussten. Es ergab sich unzweideutig die einfache Molekularformel:

1)	In Essigester (Constante 26.1)	Mol.-Gew.	Gef.	282	} Ber.
2a)	» Aceton ( » 16.7)	»	»	307	
2b)	» » » » »	»	»	283	

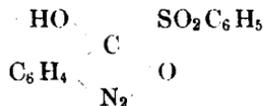
Noch auffallender sind die chemischen Unterschiede: Das Orthocondensationsproduct ist an sich viel beständiger, wird durch kochendes Wasser, ja selbst durch kochende concentrirte Salzsäure nicht merklich angegriffen, was allerdings z. Th. wohl mit seiner Unlöslichkeit zusammenhängt, und lässt sich aus siedendem Eisessig ohne Stickstoffentwicklung umkrystallisiren.

Von Alkalicarbonaten wird es bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht angegriffen; es kann also nicht, wie der darin leicht lösliche Parakörper, eine echte Säure sein, bzw. nicht die Carboxylgruppe enthalten. Sehr unbeständig ist es, wieder im Gegensatz zum Paraderivat, gegenüber Ammoniak und Aetzalkalien. Von ersterem wird es unter rapider Stickstoffentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, und von Alkalien, wenigstens bei bestimmter Concentration, anscheinend in seine Componenten, d. i. in diazoanthranilsaures und benzolsulfinsaures Salz gespalten. Dieses Verhalten gegen alkalische Flüssigkeiten wird nachher noch besprochen werden. Endlich kuppelt das Orthoderivat mit alkalischem  $\beta$ -Naphtol sofort, das Paraderivat gar nicht.

Nach alledem kann ersteres nicht wie das letztere die Carbonsäure eines Diazosulfons

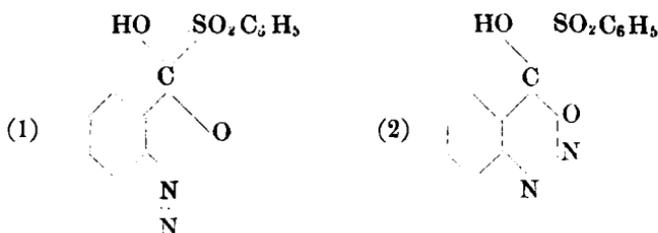


sein, sondern dürfte der folgenden Formel entsprechen:



also durch Anlagerung der Benzolsulfinsäure an das Carbonyl der Diazoanthranilsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N}_2 \end{array} > \text{O}$  entstanden sein.

Diese Formel könnte man entweder zu der eines »inneren Diazoniumsalzes«, (1), oder zu der eines »inneren Syndiazooanhydrides« (2) auflösen:



Beide Formeln tragen der Indifferenz gegen Soda, der Spaltbarkeit durch Alkalien und der Kupplungsfähigkeit bei Anwesenheit von Alkali etwa gleich gut Rechnung: die erstere Formel dürfte zur Farblosigkeit des Productes besser passen, die letztere der geringen Empfindlichkeit gegen Säuren und überhaupt der relativen Beständigkeit der Substanz vielleicht einen besseren Ausdruck verleihen.

Spaltung des Condensationsproductes. Nach dem Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf  $120 - 230^\circ$  ist als Zersetzungsproduct der Orthodiazobenzoësäure Salicylsäure in langen Nadeln abgeschieden, während die Sulfinssäure in ihre bekannten Zersetzungsproducte übergegangen ist. Concentrirte Salzsäure unter gleichen Bedingungen wirkt analog, nur dass sie die Salicylsäure direct in Phenol überführt.

Verhalten gegen Alkalien. Abgesehen von der oben bereits erwähnten Indifferenz gegen Alkalicarbonate und der totalen Zerstörung durch Ammoniak wirkt Alkali je nach der Concentration sehr verschieden ein. Sehr verdünnte Alkalien geben, wie mit Diazoniumsalzen, eine dauernd gelb bleibende Lösung, concentrirte Alkalien unter vorübergehender Gelbfärbung eine farblose Lösung. Von  $1/10$ -Normalnatron braucht 1 Mol. des Condensationsproductes etwa 2 Mol. zur Lösung, was mit der Annahme übereinstimmt, dass hierbei benzolsulfinsaures Natrium und diazoanthranilsaures Natrium gebildet werden. Beim vorsichtigen Ansäuern der verdünnt alkalischen Lösungen wird das ursprüngliche Condensationsproduct wieder gefällt; merkwürdigerweise scheint es aber aus den durch concentrirtes Alkali erhaltenen Lösungen nicht glatt regenerirt werden zu können. Dieselben ergeben nach dem Ansäuern im ätherischen Extract stets eine erhebliche Menge von Benzolsulfinsäure, während die wässrige saure Flüssigkeit, wie durch Kupplung nachzuweisen ist, Diazoanthranilsäure enthält. Ebenso merkwürdig ist die Schwierigkeit, letztere in dieser Lösung in Salicylsäure überzuführen. Dies gelingt erst nach mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbade; alsdann liess sie sich, und zwar ohne eine Spur beigemengter, d. h. wohl in Benzolsulfonsäure verwandelter Benzolsulfinsäure, mit Aether extrahiren. Bemerkenswerth ist auch, dass die Eisenchlorid-Reaction der Salicylsäure schon durch sehr geringe Mengen von Benzolsulfinsäure verdeckt wird.

Bisweilen entstand auch, jedoch unter nicht genau zu ermittelnden Bedingungen, beim Destilliren der erwähnten, erst stark alkalischen, dann angesäuerten Lösung eine kleine Menge von Diphenylsulfon (Schmp. 128°), dessen Bildung sich ebenfalls nicht leicht erklären lässt.

Bemerkenswerth ist endlich das Verhalten des Condensationsproductes gegen höchst concentrirte Alkalilaugen. Beim Verreiben damit wird die weisse Substanz in einen intensiv gelben Brei eines Natron- bzw. Kali-Salzes verwandelt, welches, sofort auf Thon abgepresst, ein gelbes Pulver darstellt und eine ebenfalls intensiv gelbe Lösung erzeugt. Sowohl das feste Salz als auch seine wässrige Lösung kuppeln kräftig, regeneriren beim Ansäuern die ursprüngliche weisse Muttersubstanz, werden aber durch längere Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten unter Stickstoffentwicklung entfärbt.

Die Untersuchung dieses Condensationsproductes und seines farbigen Salzes, welches vielleicht einen Repräsentanten der Syndiazosulfone darstellen könnte, wird fortgesetzt.

---

### 58. A. Hantzsch und Martin Singer: Zur Kenntniss des Benzoyldiazobenzols.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Im Anschluss an unsere vorstehenden Versuche über Diazosulfone haben wir uns auch mit dem bisher einzig bekannten Repräsentanten der offenen Diazoketone, dem von E. Fischer durch Oxydation von Benzoylphenylhydrazin mittelst Quecksilberoxyd dargestellten Benzoyldiazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot COC_6H_5$ , beschäftigt. Auch hier haben sich freilich keine für die Stereochemie der Diazokörper bedeutsamen Resultate ergeben. Jedoch ist wenigstens ein bemerkenswerthes Resultat zu verzeichnen. Gelegentlich des erfolglosen Versuches, das Benzoyldiazobenzol durch Salzsäuregas zu isomerisiren, wurde die Bildung eines Chlorwasserstoff-Additionsproductes beobachtet, welches sich als Benzoylorthochlorphenylhydrazin,  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NHCOC_6H_5$ , erwies, da es sich glatt in Benzoësäure und Orthochlorphenylhydrazin spalten liess. Dieser eigenthümliche Vorgang ist wohl so zu deuten, dass sich die Salzsäure zuerst an die Gruppe  $N : N$ . hinzuaddirt, und zwar so, dass das Chlor in die Nähe des positiveren Phenyls und nicht in die des negativeren Carbonyls tritt:

