

Um die Frage bezüglich der Umwandlung der Buttersäure in Iso-buttersäure, soweit dieselbe nach dem Vorausgegangenen noch zweifelhaft erscheinen kann, noch ganz unzweideutig zu entscheiden, haben wir uns entschlossen, das Verhalten einer gesättigten Calciumbutyratlösung bei halbjährigem Erhitzen in einer Platinröhre, wo die Möglichkeit der Kaliumbutyratlösung nicht gegeben ist, zu studiren. Ein diesbezüglicher Versuch ist bereits im Gange und werden wir zu geeigneter Zeit über das Ergebniss der Untersuchung Bericht erstatten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

#### 452. A. Hantzsch und K. Danziger: Ueber Diazocyanide und Diazoniumcyanid-Doppelsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 20. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Die folgende Untersuchung berichtet über zahlreiche, neue, isomere Diazocyanide, von denen bisher nur je zwei Repräsentanten (*p*-Chlor- und *p*-Nitro-Derivate) von Hantzsch und O.W. Schulze<sup>1)</sup> isolirt worden waren; sie bestätigt zugleich unsere Ansicht von der Structuridentität beider isomerer Reihen gemäss der Formel  $R.N:N.CN$  und von ihrer Stereoisomerie gemäss den Configurationen:

1)  $\begin{array}{c} R.N \\ \vdots \\ CN.N \end{array}$ , Syn- oder Normale Diazocyanide, primär gebildet, labil, tiefschmelzend, direct in Stickstoff und Cyanbenzole (Nitrile) zersetzlich, leicht kuppelnd.

2)  $\begin{array}{c} R.N \\ \vdots \\ N.CN \end{array}$ , Anti- oder Iso-Diazocyanide, secundär durch Umlagerung entstehend, stabil, hochschmelzend, nicht direct zersetzlich und nicht oder nur schwer kuppelnd.

Die gegnerische Ansicht von der Structurisomerie der beiden Reihen gemäss den Formeln:

1.  $R.N.N.CN$  Normale oder Diazoniumcyanide,

$\begin{array}{c} N \\ | \\ R.N.N.CN \end{array}$

2.  $R.N:N.N.CN$  Iso- oder echte Diazocyanide,

war bisher nur indirect widerlegt worden; erstens dadurch, dass die normalen Diazocyanide,  $R.N_2.CN$ , trotz der Natur des Diazoniums

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 666.



alkalisch reagiren, dann aber autokatalytisch zu Syndiazocyanid isomerisirt werden. Es ist aber wenigstens geglückt, das den stereoisomeren Diazocyaniden structurisomere Diazoniumcyanid in Verbindung mit Cyansilber, also in Form von Diazonium-Silbercyaniden  $RN_2 \cdot CN + AgCN$  in fester Form zu fixiren. Diese Salze sind in festem Zustand und in Lösung farblos, wasserlöslich, von neutraler Reaction und zersetzlich nach Art aller Diazoniumsalze; denn sie zerfallen in wässriger Lösung in Stickstoff, Blausäure, Phenol und Cyansilber, und, was vor allem wichtig ist, sie werden selbst durch Essigsäure augenblicklich zerstört — kurz, sie sind dem farblosen, wasserlöslichen, neutralen, durch Säure zersetzlichen Kalium-Silbercyanid völlig analog. Auch daraus folgt, wenn auch natürlich in beiden Salzen, entsprechend den Formeln  $K \cdot Ag(CN)_2$  und  $C_6H_5N_2 \cdot Ag(CN)_2$  complexe, nicht additionelle Verbindungen vorliegen, dass doch die dem  $K \cdot CN$  entsprechende Componente  $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot CN$ , d. i. das freie Diazoniumcyanid  $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot CN$ , dem Cyankalium ebenso ähnlich sein

N

sollte, als das Diazonium-Silbercyanid dem Kalium-Silbercyanid ähnelt. Zweitens lässt sich daraus sicher folgern, dass die normalen Diazocyanide nicht mit dieser Componente identisch sein können. Denn da das Doppelsalz schon durch Essigsäure Cyansilber abscheidet, und da andererseits normales Diazocyanid in Wasser nicht löslich und durch Essigsäure nicht zersetzlich ist, so sollte es bei dieser Zersetzung des Doppelcyanids unbedingt zugleich mit dem Silbercyanid ausfallen. Thatsächlich entsteht aber wasserlösliches Diazoniumacetat und freie Blausäure; d. i. das wirkliche Diazoniumcyanid wird also genau wie das Kaliumcyanid durch Säuren zersetzt; das säurestabile, freie, normale Diazocyanid kann also nicht identisch mit Diazoniumcyanid sein.

Die weitgehende Uebereinstimmung der normalen Diazocyanide mit den Isodiazocyaniden hat in chemischer Hinsicht noch durch ihr in der folgenden Arbeit zu behandelndes, gleichartiges Verhalten gegen Benzolsulfinsäure, in physikalischer Hinsicht zufolge der von Hrn. J. Traube freundlichst ausgeführten Bestimmungen durch den Nachweis fast gleich grosser molecularer Lösungsvolumina vervollständigt werden können, was auch für andere stereoisomere Verbindungen nach demselben Forscher gilt<sup>1)</sup>.

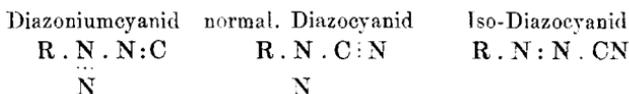
Aber auch die Unterschiede zwischen beiden Reihen (grössere Labilität und Isomerisationstendenz, leichtere Kuppelungs-

<sup>1)</sup> Nach Brühl (Zeitschr. phys. Chem. 21, 392) haben die beiden Dibrombenzoldiazocyanide  $Br_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot CN$  allerdings verschiedene Molekularrefraction. Doch gilt dasselbe auch für Zimmt- und Isozimmt-Säure, also für zwei allerseits für stereoisomer angesehene Verbindungen, sodass der optischen Methode für den vorliegenden Fall keine Beweiskraft in irgend welchem Sinne zugesprochen werden kann.

fähigkeit und directer Zerfall der normalen Cyanide) sind, wie sich gerade durch die zahlreichen, neu dargestellten Diazocyanide erwiesen hat, nur gradueller und nicht principieller Art. Wie es einerseits auch direct kuppelnde Isocyanide giebt <sup>1)</sup>, so sind andererseits auch recht stabile, schwer isomerisirbare, schwer kuppelnde und schwer in Nitril übergehende, normale Cyanide aufgefunden worden, die sogar durch Salzsäuregas nicht verändert werden — kurz, die den isomeren Anticyaniden bis auf geringe Unterschiede zum Verwechseln ähnlich sind; Unterschiede, die sich gerade nur dadurch befriedigend erklären lassen, dass die normalen Cyanide als Synformen (1) weniger symmetrisch gebaute Molekeln von geringeren Energieinhalt darstellen, als die symmetrischeren Molekeln der Anticonfiguration (2):



Deshalb könnte auch die schematisch mögliche Formulirung der fraglichen Isomerie mit Hülfe von Nitril- und Isonitril-Formeln:



nur als ein neuer Versuch betrachtet werden, der Stereoisomerie der Diazokörper durch Strukturformeln auszuweichen, die mit dem Verhalten der betreffenden Stoffe, d. i. der normalen Diazocyanide, in Widerspruch stehen. Damit soll indess natürlich die Möglichkeit der ersten Formel für die Diazoniumcyanide um so weniger bestritten werden, als bekanntlich Nef für das Kaliumcyanid die Isocyanformel  $\text{K} \cdot \text{NC}$  wahrscheinlich gemacht hat.

Existenz und Bildung der Diazoniumcyanide und Diazoniumcyanid-Doppelsalze, sowie der Syndiazocyanide werden nun von folgendem Umstande beeinflusst: Diazonium-Ionen und Cyan-Ionen scheinen intact neben einander nur in saurer oder höchstens neutraler Lösung zu bestehen, also bei Abwesenheit von Hydroxylionen. In alkalischer Lösung erfolgt unter Verwandlung des fünfwerthigen Diazoniumstickstoffs in dreiwertigen Diazostickstoff (ganz analog der Verwandlung des fünfwerthigen Ammoniumstickstoffs in dreiwertigen Ammoniakstickstoff) der Uebergang der Diazoniumsalze in Diazoverbindungen, d. i. im vorliegenden Falle der Diazoniumcyanide in Syndiazocyanide, und dann tritt, ganz analog der Verwandlung von Rosanilinchlorhydrat in Hydrocyanrosanilin <sup>2)</sup>, auch bei

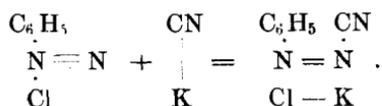
<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 675.

<sup>2)</sup> E. Fischer u. Jennings, diese Berichte **26**, 2221.

der Verwandlung von Diazoniumchlorid und Syndiazocyanid das nicht ionisierbare Cyan nicht an dasselbe Atom, an welchen das ionisierbare Chlor gebunden war, sondern an eine andere Stelle des Moleküls. Für die Reaction zwischen Diazoniumchlorid und Cyankalium gilt danach Folgendes:

Wird eine neutralisirte, also nicht mehr alkalisch reagirende Cyankaliumlösung mit einer Lösung von Diazoniumchlorid vermischt, so tritt gar keine wahrnehmbare Einwirkung auf. Es fällt also nicht das normale Diazocyanid aus, obgleich diese in Wasser nicht lösliche, farbige Substanz ausfallen müsste, wenn sie (nach gegnerischer Auffassung) Diazoniumcyanid wäre: die Lösung bleibt klar und farblos und enthält also insofern Diazoniumcyanid, als in ihr neben Diazoniumionen auch Cyanionen, obgleich nur in sehr geringer Menge, vorhanden sein müssen. Sowie man aber eine solche Lösung alkalisch macht (z. B. durch Kaliumcarbonat) oder, was auf dasselbe hinauskommt, sowie man mit der bekanntlich alkalisch reagirenden Cyankaliumlösung auf Diazoniumchlorid einwirkt, erfolgt die direct wahrnehmbare Reaction durch den Einfluss der Hydroxyionen: die Flüssigkeiten trüben sich und scheiden das farbige, wasserunlösliche Syndiazocyanid (bezw. dessen secundäre Umlagerungsproducte) ab.

Die Zwischenphasen der Reaction entziehen sich natürlich in der Diazoreihe wie in der Fuchsinreihe einer directen Beobachtung und damit einer directen Formulirung. Beschränkt man sich structuruell auf den Anfangs- und End-Zustand (Diazoniumchlorid und Syndiazocyanid) und sterisch auf die Erklärung des Auftretens der Syncyanide, so ist die Reaction einfach so zu formuliren:



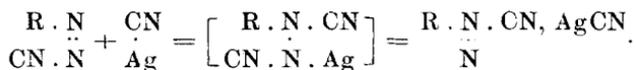
Die Reaction von Diazoniumchlorid mit Cyansilber verläuft deshalb etwas anders, als die mit Cyankalium, weil das primär anzunehmende Diazoniumcyanid, genau wie das Cyankalium, mit überschüssigem Cyansilber zu dem neutral reagirenden, complexen Doppelsyncyanid zusammentritt und deshalb vor der Isomerisation zu Syndiazocyanid geschützt wird.

So erfolgt hier die Reaction gemäss der Gleichung:



Man kann also nicht durch Anwendung gleichmolekularer Mengen von Diazoniumchlorid und Cyansilber etwa Diazoniumcyanide erhalten; denn alsdann bleibt die eine Hälfte des Diazoniumchlorids unverändert und die andere Hälfte erzeugt das Diazonium-Silbercyanid. Uebrigens bilden sich aus Diazoniumchloriden und Silbercyanid nicht nur die

Doppelsalze, sondern je nach den Bedingungen auch wechselnde Mengen von Syndiazocyaniden — wobei das Cyansilber also genau wie das Cyankalium wirkt. So erhält man beim Digeriren wässriger Diazoniumchloridlösungen mit überschüssigem Silbercyanid gelbes, die unlöslichen Silbersalze umhüllendes Syndiazocyanid, während in der klaren neutralen Lösung das Doppelsalz in fast reinem Zustande erhalten ist. Nimmt man das Digeriren in alkoholischer Lösung vor, so färbt sie sich durch das gebildete Syndiazocyanid intensiv gelb; alsdann lässt sich aber auch andererseits aus dem Filtrate der Silberhaloide das gebildete Diazoniumsilbercyanid durch Aether in Gestalt farbloser Krystalle ausfällen. Uebrigens lassen sich auch Syndiazocyanide durch anhaltendes Digeriren mit Cyansilber in alkoholischer Lösung — obgleich immer nur langsam und unvollständig — rückwärts in Diazonium-Silbercyanide verwandeln, eine Reaction, die der Umwandlung des *p*-Chlor-Syncyanids durch Quecksilberchlorid in das Diazonium-Quecksilberdoppelsalz entspricht und die sich vielleicht durch Annahme eines additionell gebildeten Zwischengliedes darstellen lassen könnte:



#### Einfluss der Constitution der Diazocyanide auf ihre Configuration.

Während die Eigenschaften der Diazoniumsalze bezw. Diazonium-Ionen nur wenig durch die in den Benzolkern eingetretenen Substituenten berührt werden, werden die Eigenschaften der stereo-isomeren Diazocyanide und namentlich die Stabilitätsverhältnisse der labilen Syndiazocyanide zufolge der vorliegenden systematischen Untersuchung je nach Natur und Stellung der Substituenten in ähnlicher Weise ziemlich stark beeinflusst, wie dies z. B. für die stereo-isomeren Oxime von A. Hantzsch und vor Kurzem auch für die stereoisomeren Diazosulfonate von Hantzsch und Schmiedel nachgewiesen worden ist.

A. Einfluss der Halogene. Alle negativen Gruppen machen die Synformen existenzfähig; d. i. im Gegensatz zu dem bisher nicht isolirbaren, gewöhnlichen Syndiazocyanid konnten bisher alle halogensirten Derivate leicht dargestellt werden. Die Monosubstitutionsproducte der Synreihe ordnen sich hinsichtlich ihrer Stabilität und Isomerisationstendenz in folgender Reihe:

- |                           |   |
|---------------------------|---|
| <i>p</i> -Nitrosyncyanid: | unbeständig, sehr leicht isomerisirbar,       |
| <i>p</i> -Chlor           | » : beständiger, leicht isomerisirbar,        |
| <i>p</i> -Brom            | » : beständig, ziemlich leicht isomerisirbar, |
| <i>o</i> -Brom            | » : sehr beständig, schwer isomerisirbar,     |
| <i>m</i> -Brom            | » : unbeständig, nicht isomerisirbar.         |

Die labilen Cyanide werden also durch negative Gruppen in der Reihenfolge  $\text{NO}_2$ , Cl, Br, J (letzteres wirkt nicht wesentlich verschieden wie Br) haltbarer gemacht, und zwar anscheinend in *o*-Stellung noch mehr, als in *p*-Stellung, genau wie die entsprechenden labilen Diazosulfonate. Grosse Unbeständigkeit ist zwar in der Regel auf die gesteigerte Neigung, in Anticyanid überzugehen, zurückzuführen, aber doch nicht immer. Denn das *m*-Bromsyncyanid ist sehr zersetzlich, hat aber doch bisher nicht isomerisirt werden können.

Mit zunehmender Zahl der Halogene nimmt auch die Beständigkeit der Synreihe im Allgemeinen zu -- natürlich wieder modificirt durch die Natur und Stellung des Halogens. So ordnen sich die aus den fünf bekannten Dibromanilinen (2.3-Dibromanilin ist noch nicht dargestellt) erhaltenen stellungsisomeren Dibromdiazocyanide hinsichtlich der Beständigkeit und Isomerisationstendenz in folgende Reihe:

2.6-Dibrom-Syncyanid:	sehr unbeständig, nicht direct isomerisierbar,
2.5- » »	} beständiger, langsam spontan sich isomerisirend,
3.4- » »	
3.5- » »	
2.4- » »	sehr beständig, sich nicht spontan isomerisirend.

Hierbei fällt der der einmaligen Substitution in Ortho- und Meta-Stellung entgegengesetzte Einfluss des zweiten in gleicher Stellung eingeführten Halogens auf: das beständige Orthoderivat liefert ein unbeständiges Diorthoderivat, das unbeständige Metaderivat ein beständigeres Dimetaderivat

Für die untersuchten Trihalogen-Syncyanide gilt Folgendes:

- 2, 4, 6-Tribrom-Syncyanid: sehr beständig, schwer isomerisierbar,
- 2, 4, 6-Trichlor-Syncyanid: sehr unbeständig, schwer isomerisierbar,
- 2, 4, 5-Trichlor-Syncyanid: beständig, leicht isomerisierbar.

Die beiden Diorthoderivate sind also auch hier der Isomerisation schwer zugänglich; dass das Tribromderivat an sich viel stabiler ist, als das Trichlorderivat, ist gewissermaassen als Triplirung des bereits bei den Monohalogen-Cyaniden auftretenden Unterschiedes in der Wirkungsweise der beiden Halogen anzusehen. Das 2, 4, 5-Trichloreycyanid schliesst sich bei nur einfach besetzter Orthostellung und dem geringen Einfluss der einmal besetzten Metastellung (5) an die 2, 4-Halogencyanide an; doch ist es natürlich als Chlorderivat unbeständiger, als das 2, 4-Dibromderivat.

Von allgemeineren Regelmässigkeiten ist hervorzuheben, dass die beständigsten Syncyanide stets den höchsten, die unbeständigen

einen tiefen Schmelzpunkt besitzen. Besonders aber sind auch hier die Hemmungserscheinungen bei Diortho-Syncyaniden hervorzuheben; und zwar wird ebenso die Isomerisation zu den Anticyaniden wie die Kuppelungsfähigkeit (mit freiem  $\beta$ -Naphthol in alkoholischer Lösung) erschwert.

Die grössere Beständigkeit der halogenreichen Syncyanide zeigt sich auch darin, dass der intramolekulare Zerfall in Stickstoff und Nitril mit Zunahme der in Ortho- und Para-Stellung eingeführten Halogene erschwert wird, und bei den Bromkörpern wieder in noch höherem Grade, als bei den Chlorkörpern. So wirkt Gattermann'sches Kupferpulver bei gewöhnlicher Temperatur fast explosionsartig auf *p*-Chlorsyncyanid, mässig auf *p*-Bromsyncyanid, schwach auf die Dibromcyanide und kaum merklich auf das Tribromcyanid.

Bei den halogenisirten Antidiazocyaniden äussert sich der hemmende Einfluss der Halogene als Erschwerung der allgemeinen Reactionsfähigkeit, und namentlich der Additionsfähigkeit von Wasser, Alkohol u. s. w. an die Cyangruppe; die entsprechenden Diazo-carbamide  $R.N:N.CO.NH_2$ , Diazoimidoäther  $R.N:N.C(NH).OC_2H_5$  u. s. w. werden also schwieriger gebildet. Hier verdient eine Specialreaction der Diorthosyncyanide angefügt zu werden. Während alle übrigen halogenreichen Syn- und Anti-Cyanide in alkoholisch-alkalischer Lösung in die der Antireihe zugehörigen Diazoimidoäther übergehen:  $R.N:N.CN + HO.C_2H_5 (+ NaOH) = R.N:N.C(NH).OC_2H_5$ , werden alle Diortho-Syncyanide in alkoholischer Lösung durch Zufügen eines Tropfens Alkali auch bei sehr niedriger Temperatur unter stürmischer Stickstoffentwicklung in das entsprechende Halogenbenzol verwandelt. Diese eigenthümliche Reaction dürfte in Zusammenhang mit der schweren Isomerisirbarkeit der Diortho-Synkörper zu Antikörpern zu bringen sein. Zunächst wird wohl aus allen Syndiazocyaniden ein Syndiazoimidoäther  $R.N$  entstehen, der in normalen Fällen spontan zum Antiäther isomerisirt

und dadurch vor intramolekularem Zerfall geschützt wird. Nur ein Diortho-Syndiazoimidoäther wird, wie alle Diorthoderivate, nicht spontan umgelagert und deshalb wie alle Synderivate, sich zersetzen und dabei den Kohlenwasserstoff erzeugen.

Der Einfluss der Alkoholradicale erscheint dem der Halogene geradezu entgegengesetzt. Die am Benzolrest eingeführten Alkyle wirken stets ungünstig, und zwar nicht nur auf die Existenz der Synform, sondern auch auf die der doch sonst stabilen Antiform; eine Eigenthümlichkeit, die sich am stärksten in der längst bekannten Zersetzlichkeit des Aethanazobenzols und der Nichtexistenz des Azoäthans gegenüber der Beständigkeit des Azobenzols zeigt. Von alkylirten

Diazocyaniden sind nur einige, am leichtesten noch das Pseudocumol-derivat zu erhalten. Diese primär entstehenden Cyanide charakterisieren sich durch enorme Zersetzlichkeit, ausserordentlich leichte Nitribildung und momentane Farbstoffbildung als Synverbindungen. Bemerkenswerth ist aber, dass sich diese methylyrten Syncyanide weder an sich in die Anticyanide, noch überhaupt bisher in einen Antidiazokörper umwandeln liessen; so entwickeln sie gleich den Diortho-Halogensyncyaniden in alkoholisch-alkalischer Lösung stürmisch Stickstoff, ohne einen Diazoimidoäther zu liefern.

Für die methylyrten und für gewisse halogenisirte Diazocyanide gilt also, wie für die Naphtalin-Diazosulfonate, der Ausnahmefall, dass Diazokörper, die nicht in stereoisomeren Formen auftreten, bisweilen doch die an sich unbegünstigte Synconfiguration besitzen können, wohl weil die stets unbeständige Synform leichter intramolekular zerfällt, als sie sich isomerisirt.

Von den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalin-Diazocyaniden sind, im Gegensatz zu den Naphtalindiazosulfonaten, sowohl Syn- wie Anti-Körper isolirbar; aber schon das  $\alpha$ -Syncyanid wandelt sich ziemlich rasch, das  $\beta$ -Syncyanid geradezu rapid um.

Beim Vergleich der Diazocyanide mit den Diazosulfonaten und Diazotaten von analoger Constitution fällt zunächst die relativ grosse Beständigkeit der labilen Syncyanide auf, die wohl damit zusammenhängt, dass bei ihnen beide Stickstoffatome mit Kohlenstoff verbunden sind. So ist auch noch kein einziges selbst-explosibles Diazocyanid aufgefunden worden, während viele Syndiazosulfonate in trockenem Zustande verpuffen.

Halogenatome machen die Synformen sowohl bei den Diazosulfonaten als auch bei den Diazocyaniden im Allgemeinen stabiler; den entgegengesetzten Einfluss scheinen sie aber bei den Diazotaten auszuüben, da sich bekanntlich das ursprüngliche bromfreie Diazobenzolkalium erst über  $100^{\circ}$ , das *p*-Bromderivat schon beim Kochen der wässrigen Lösung, und das *o-p*-Dibromderivat, nach eigens zu diesem Zweck angestellten Versuchen, spontan in Isodiazotat verwandelt.

Bedeutendere Unterschiede zeigen sich zwischen methylyrten Syndiazosulfonaten und Syndiazocyaniden. Erstere sind labil und leicht isomerisirbar, letztere zwar auch labil, aber bisher nicht isomerisirbar. Wie sich alkylirte Diazotate verhalten, ist noch nicht bekannt, da eingehende Untersuchungen hierüber nicht vorliegen.

#### Experimentelles.

Zur Gewinnung der Diazocyanide werden die (nur in Ausnahmefällen vorher isolirten) Diazoniumchloride in wässriger Lösung mit gelöstem 96 — 98-procentigem Cyankalium bei mindestens  $-10^{\circ}$  zu-

sammengebracht, weshalb beiden Lösungen stets vorher so viel Alkohol hinzuzufügen ist, dass sie im Kältegemisch nicht erstarren. Das Syncyanid fällt alsdann fast rein aus. Jedoch besteht zwischen der Darstellung der methylieren Diazocyanide und der der halogenisierten Diazocyanide ein eigentümlicher Unterschied: Methylierte Diazocyanide entstehen durch Eintragen der Diazoniumsalzlösung in Cyankaliumlösung; halogenisierte Syndiazocyanide erhält man nur umgekehrt, also durch Eintragen der Cyankaliumlösung in die stets schwach sauer zu haltende Diazoniumsalzlösung. Verfäht man aber auf die zuletzt angegebene Weise mit methylieren Diazoniumsalzen, so entsteht, wohl wegen der grösseren Säureempfindlichkeit der methylieren Syndiazocyanide, überhaupt keine bleibende Fällung. Verfäht man wiederum auf die zuerst angegebene Weise mit halogenisierten Diazoniumsalzen, so entstehen die der Anti-

reihe zugehörigen Diazoimidocyanide,  $R \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{CN}$ . Diese Verschiedenheit im Verhalten ist wohl folgendermaassen zu erklären: In beiden Fällen werden zwar durch Eintragen von Diazoniumchlorid in Cyankalium primär die Syndiazocyanide gebildet werden. Aber nur die methylieren Syncyanide, die auch sonst nicht in Antikörper übergehen, isomerisiren sich unter diesen Bedingungen nicht, werden also als solche gewonnen. Die isomerisationsfähigen halogenisierten Syncyanide werden hierbei jedoch unter gleichzeitiger Anlagerung von Blausäure an die Cyangruppe



in die Anticonfiguration umgedreht. Die Anlagerung von Blausäure, die anscheinend wieder die Isomerisation begünstigt, erfolgt aber nur in bleibend alkalischer Lösung. Vermeidet man daher diese Bedingung durch das umgekehrte Verfahren: Eintragen des Cyankaliums in die stets sauer zu haltende Lösung des Diazoniumsalzes, so resultiren die gegen verdünnte Säure unempfindlichen halogenisierten Syncyanide; d. i. sie werden in der Berührungssphäre zwischen dem alkalisch reagirenden Cyankalium und dem Diazoniumsalz gebildet, aber vor weiterer Veränderung durch Ausfallen aus der sauren Reactionsflüssigkeit geschützt.

*p*-Brombenzol-Diazocyanide,  $\text{Br} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \end{array} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$ .

a) Syncyanid,  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{CN} \cdot \text{N} \end{array}$ , bildet sich am besten nach folgendem Verfahren:

3 g *p*-Bromanilin werden in 40 g Wasser und 7 g conc. Salzsäure gelöst, bei 0° mit Natriumnitrit bis zum Auftreten der Jodkalium-Stärke-Reaction diazotirt, dann unter Zusatz von Alkohol auf

—10° abgekühlt und mit einer auf dieselbe Temperatur abgekühlten Cyankaliumlösung unter Umrühren versetzt, wobei die Diazolösung noch am Schluss der Reaction schwach sauer reagiren muss. Das hierbei in gelben Nadelchen ausfallende Syncyanid wird rasch abfiltrirt, mit Eiswasser ausgewaschen und auf dem Thonteller getrocknet. Es schmilzt alsdann bei 42° und lässt sich durch Auflösen in Alkohol bei —10°, Filtriren von etwaigen Verunreinigungen und Wiederausfällen mit Eiswasser ganz rein erhalten, jedoch ohne den Schmelzpunkt hierbei zu erhöhen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4BrN_3$ .

Procente: Br 38.09.

Gef. » » 38.01.

Das Syncyanid giebt mit freiem  $\beta$ -Naphtol in alkoholischer Lösung sehr rasch das in rubinrothen Nadeln vom Schmp. 167° sich ausscheidende Brombenzol-azo-naphtol und mit Gattermann'schem Kupferpulver unter lebhafter, jedoch nicht explosionsartiger Stickstoffentwicklung das durch Uebertreiben mit Wasserdampf zu reinigende *p*-Brombenzonnitril vom Schmp. 114°. Das *p*-Brom-Syncyanid ist bedeutend haltbarer, als das *p*-Chlor-Syncyanid, denn es bleibt gegen 0° lange Zeit unverändert. Wird es jedoch bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage lang sich selbst überlassen, oder auch bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, so resultirt das

b) Anticyanid,  $BrC_6H_4 \cdot \begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \cdot CN \end{matrix}$  Braune Nadelchen vom

Schmp. 129—130°, aus heissem Ligroin umkrystallisirbar. Indifferent gegen freies  $\beta$ -Naphtol und Kupferpulver.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4BrN_3$ .

Procente: Br 38.09, N 20.0.

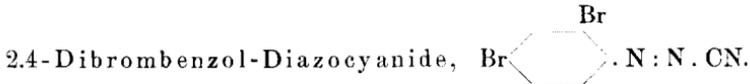
Gef. » » 37.99, » 20.3.

*p*-Jodbenzoldiazocyanide. a) Das Syncyanid, wie die Syn-Bromverbindung aus *p*-Jodanilin erhalten, ist gelbbraun, schmilzt bei 48°, verhält sich wie das Bromderivat und isomerisirt sich am besten durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser zum b) Anticyanid, das aus Ligroin in rothbraunen Nadelchen vom Schmp. 152° erhalten wird.

*o*-Brombenzol-Diazocyanide. a) Syncyanid; direct aus *o*-Bromanilin erhalten, direct kuppelnd und mit Kupferpulver Stickstoff entwickelnd, bildet gelbe Nadelchen, schmilzt bei 51°, und kann lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung des Schmelzpunktes aufbewahrt werden. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wird es grösstentheils verschmiert; das b) Anticyanid kann aus der so erhaltenen

Masse nur in geringer Ausbeute und durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol vom Schmp. 107—108° erhalten werden.

*m*-Brombenzol-Diazocyanid. Das analog aus *m*-Bromanilin erhaltene Syncyanid ist das unbeständigste der ganzen Gruppe; es bildet frisch dargestellt rothgelbe Nadelchen vom Schmp. 25—26°, die direct kuppeln und mit Kupferpulver Stickstoff entwickeln, aber sehr bald von selbst in eine schmierige, schwarze, harzartige Masse verwandelt werden, aus der das Anticyanid nicht isolirt werden konnte.



Das als Ausgangsmaterial dienende 2,4-Dibromanilin wurde nach L. Meyer und Stüber<sup>1)</sup> durch Bromirung von Acetanilid erhalten, muss jedoch von etwas gleichzeitig entstandenem Monobromderivat durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden. Das aus 1 g Dibromanilin durch Diazotirung mit 3 g etwa 20-procentiger Salzsäure und 20 g Wasser und Zusatz von Cyankaliumlösung bei —10° erhaltene Syncyanid,  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$ , schmilzt direct meist etwas über 70°,

durch Ausfällen der Alkohollösung bei —10°, mit Eiswasser gereinigt bei 70—71°. Die gelben Nadelchen der Synverbindung sind relativ sehr beständig; mit  $\beta$ -Naphthol entsteht Dibrombenzol-azo-naphthol vom Schmp. 200°; mit Kupferpulver entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Stickstoff. Ein im December hergestelltes Präparat hielt sich bis Mitte März, ohne seinen Schmelzpunkt zu verändern; erst bei steigender Jahrestemperatur stieg auch der Schmelzpunkt ganz allmählich, um endlich den des Antiderivates fast zu erreichen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_3$ .

Procente: Br 55.36.

Gef. » » 55.43.

Das Anticyanid,  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$ , wird einfacher durch Fäl-

len der alkoholischen Lösung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in fast reinem Zustande und durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol in prachtvollen rothbraunen Blättchen vom Schmp. 141° gewonnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_3$ .

Procente: Br 55.36, N 14.53.

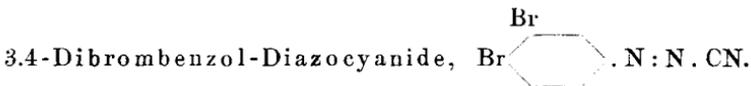
Gef. » » 55.07, » 14.84.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 165, 169.

Wegen der besonderen Beständigkeit der 2.4-Dibromdiazocyanide wurden auch noch einige durch Veränderung der Cyangruppe hervor- gehende Abkömmlinge dargestellt. Sowohl das Syncyanid als auch das Anticyanid liefert, in wasserhaltigem Aether gelöst und unter Abkühlung mit Salzsäuregas behandelt, das aus Alkohol umzukrystal- lisirende 2.4-Dibromdiazocarbamid,  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N:N.CONH}_2$ , in orangefarbenen Nadeln vom Schmp.  $194^\circ$ . Es wird durch kurzes Aufsieden mit alkoholischem Kali verseift zu dibromdiazocarbonsaurem Kalium, das goldgelbe Blätter bildet und in wässriger Lösung beim Ansäuern die freie Diazocarbonsäure als gelben Niederschlag ab- scheidet. Letztere ist zwar etwas beständiger, als die analoge *p*-Chlor- diazocarbonsäure, zersetzt sich aber doch auch im trocknen Zustande so rasch unter Verschmierung, dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Von den 2.4-Dichlorbenzol-Diazocyaniden wurde nur die Existenz der beiden Formen und die Thatsache festgestellt, dass sich das Dichlorsyncyanid leichter isomerisirt, als das Dibromsyncyanid. Diese Umlagerung ist in letzterem Falle an der ziemlich rasch auf- tretenden Verwandlung des gelben, pulverigen, kuppelnden Synekörpers in rothe glitzernde Krystalle des nicht kuppelnden Antikörpers direct wahrzunehmen.

Von den 2.4-Dijodbenzol-Diazocyaniden ist der relativ hohe Schmelzpunkt des Syncyanids,  $96^\circ$ , hervorzuheben. Das Anti- cyanid schmilzt bei  $186^\circ$ .



3.4-Dibromanilin vom Schmp.  $80^\circ$  wurde durch Reduction von 3.4-Dibromnitrobenzol, und dieses wieder durch Bromiren von *p*-Brom- nitrobenzol erhalten, wobei es zur Reinigung zweckmässig erst mit Wasserdampf und dann im Vacuum destillirt wird.

a) Syncyanid; in üblicher Weise erhalten; gelbe, kuppelnde, mit Kupferpulver Stickstoff entwickelnde Nadelchen vom Schmelz- punkt  $56-57^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_3$ .

Procente: Br 55.36.

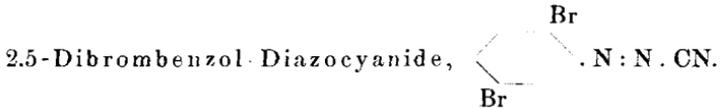
Gef. » » 55.47.

Wird in alkoholischer Lösung rasch, im festen Zustande nach einigen Tagen glatt isomerisirt zu dem

b) Anticyanid, welches aus Ligoïn in kleinen braunen Nadeln vom Schmp.  $100-101^\circ$  erhalten wird.

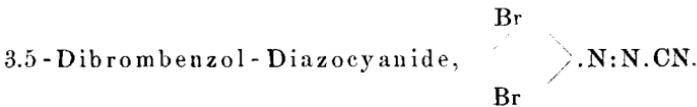
Analyse: Ber. Procente: Br 55.36.

Gef. » » 55.46.

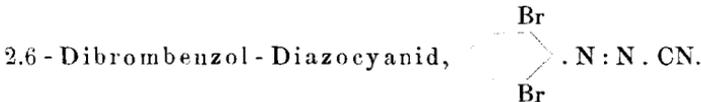


2.5-Dibromanilin wurde durch Nitriren des *p*-Dibrombenzols und Reduction des so erhaltenen Nitrokörpers vom Schmp. 51—52° gewonnen. Liefert ein bei 42—43° schmelzendes Syncyanid, das auch im festen Zustande schon nach 2 bis 3 Tagen völlig glatt in das Anticyanid verwandelt war. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in ziegelrothen Nadelchen vom Schmp. 122—123°.

Analyse: Ber. Procente: Br 55.36.  
Gef. » » 55.64.

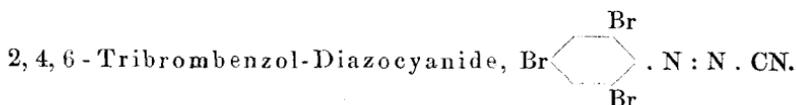


Das aus symmetrischem Nitrodibrombenzol vom Schmp. 104.5° erhaltene 3.5-Dibromanilin vom Schmp. 56.5° erzeugte ein Syncyanid in Gestalt gelbrother Nadeln vom Schmp. 60°, welche zwar auch nach längerem Aufbewahren immer noch intensiv kuppelten, aber doch zufolge des Fallens des Schmelzpunktes sich allmählich zersetzten, also sich nicht glatt isomerisirten. Das Anticyanid, am besten durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhalten, schmilzt bei 85°.



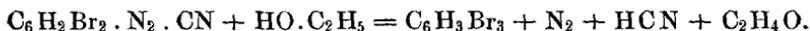
Das nach Heinichen aus Sulfanilsäure erhaltene 2.6-Dibromanilin vom Schmp. 84° lässt sich auf die übliche Weise nur schlecht diazotiren. Daher wurde das feste Diazoniumsulfat aus 5 g Base, 30 g Alkohol und 10 g Schwefelsäure durch Diazotirung mit 5 g Amylnitrit gewonnen und dann in üblicher Weise mit Cyankalium bei —10° behandelt. Das sofort ausfallende Diazocyanid schmilzt bei 44—45°, verliert aber nach kurzer Zeit seine gelbe Farbe, wird braun, dann schwarz und verschmiert endlich vollkommen. Als Synverbindung scheidet es beim längeren Stehen mit einer alkoholischen Naphtollösung Azofarbstoff aus. Mit alkalischem  $\beta$ -Naphtol entwickelt es in alkoholischer Lösung sofort Stickstoff. Dies geschieht aber auch bei Abwesenheit des Naphtols; die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Alkali unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt. Auch durch Fällen derselben Lösung mit Wasser werden nur verschmierte Producte erhalten; das Anticyanid war also nicht durch Isomerisation zu gewinnen.

Führt man in diese sehr unbeständige Diorthoverbindung ein drittes Bromatom in die Parastellung ein, so resultirt ein an sich sehr beständiges, aber auch nur schwer isomerisbares Syncyanid.



a) Syncyanid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$ , wird am besten aus dem besonders

leicht zu erhaltenden Tribromdiazoniumsulfat durch Cyankalium auf die übliche Weise erhalten, wobei die Reaction der Flüssigkeit ebenfalls stets sauer bleiben muss, widrigenfalls die ausgeschiedene Substanz unter Stickstoffentwicklung verschmiert. Nach nochmaligem Lösen in Alkohol erhält man es durch Fällen mit Eiswasser in schönen gelben Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 59—60°. Es ist ausserordentlich beständig und hält sich beliebig lange im Exsiccator ohne den Schmelzpunkt zu ändern oder an Gewicht zu verlieren. Am Licht färbt es sich oberflächlich roth, doch bleibt der Schmelzpunkt auch dann constant. Die Kupplungsfähigkeit ist durch die drei Bromatome und die doppelt besetzte Orthostellung sehr vermindert. Erst nach einigen Tagen erscheinen in den mit einander gemischten alkoholischen Lösungen des Tribromcyanids und des freien Naphtols die hellrothen Nadeln des Azofarbstoffs. Auch mit Kupferpulver ist eine Stickstoffentwicklung kaum wahrzunehmen. Wohl aber ruft Natronlauge in der alkoholischen Lösung lebhaft Gasentbindung hervor; beim Verdunsten scheiden sich die langen farblosen Nadeln des Tribrombenzols aus:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}_3$ .

Procente: Br 65.22.

Gef. » » 65.15, 65.13.

b) Anticyanid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$ , entsteht nur schwierig und in

schlechter Ausbeute aus dem Syncyanid. Letzteres wird selbst bei mittlerer Temperatur aus alkoholischer Lösung durch Wasser grösstentheils unverändert wieder gefällt; erst wenn man diese Lösung vorher zum Sieden erhitzt, erhält man eine Fällung, die neben viel Tribrombenzol auch das Anticyanid enthält. Durch 3—4-maliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es in braunrothen Krystallen vom Schmp. 147° gewonnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}_3$ .

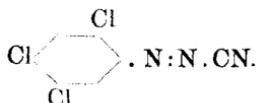
Procente: Br 65.22.

Gef. » » 65.40, 65.12.

Zum Unterschiede vom Syncyanid ruft Natron in der alkoholischen Lösung keine Gasentwicklung hervor, sondern erzeugt eine neue Substanz, die allen Analogien zufolge der Antidiazimidäther ist.

Symmetrisches 2.4.6-Trichlorbenzol-Diazocyanid verhält sich als Synverbindung dem Tribromkörper analog, ist jedoch sehr viel unbeständiger, da es in alkoholischer Lösung durch Wasser schon unter 0° grösstentheils verschmiert wird. Das Anticyanid wurde nicht erhalten. Bringt man aber das eine Orthochloratom in eine andere Stellung, so erhält man wieder eine sehr beständige Synverbindung; dies ergibt sich durch das Verhalten der unsymmetrischen

#### 2.4.5-Trichlorbenzol-Diazocyanide,



Das unsymmetrische Trichloranilin, durch Chlorirung von Acetanilid und Verseifung des gebildeten Trichloracetanilids mit Kali vom Schmp. 95—96° gewonnen<sup>1)</sup>, wurde in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas als Chlorhydrat gefällt und dann durch Amylnitrit nach 5—10 Minuten, scheinbar ohne äussere Veränderung, in Trichlordiazoniumchlorid verwandelt. Letzteres liefert in wässriger Lösung in bekannter Weise das gelbe, bei 55° schmelzende Syncyanid in vortrefflicher Ausbeute.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}_3$ .

Procente: Cl 45.46.

Gef. » » 45.40.

Ist sehr beständig, entwickelt mit Natron in alkoholischer Lösung keinen Stickstoff, und isomerisirt sich durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser fast glatt zu dem in rothen Nadeln krystallisierenden Anticyanid vom Schmp. 100—101°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}_3$ .

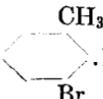
Procente: Cl 45.46.

Gef. » » 45.22, 45.50.

Alkylierte Diazocyanide lassen sich, wie im allgemeinen Theil erörtert, nur in einigen Fällen und nur umgekehrt wie die halogenisirten Cyanide, also durch Eintragen der möglichst neutralen Diazoniumsalzlösung in überschüssiges Cyankalium bei —12° bis —15° erhalten, da sich im entgegengesetzten Falle der anfangs entstehende Niederschlag so lange löst, als die Lösung noch sauer ist. Das Toluolderivat ist ölig, das asymmetrische Meta-Xyloldiazocyanid ist zwar fest, verschmiert aber sehr rasch; das Pseudocumoldiazocyanid, am besten aus dem vorher isolirten Diazoniumchlorid gewonnen,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 192, 230.

ist etwas beständiger; es bildet dunkelrothe Krystalle vom Schmp. 38—39°, entwickelt mit Kupferpulver stürmisch in alkoholischer Lösung Stickstoff und giebt mit freiem  $\beta$ -Naphtol sofort das bei 160° schmelzende Pseudocumol-azo-naphtol, zersetzt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Schwärzung und deutlich sichtbarer Stickstoffentwicklung, entwickelt auch durch Zusatz von Alkali zur alkoholischen Lösung sofort Stickstoff, und ist nach alledem höchst wahrscheinlich ein Synkörper, liess sich aber weder in das Anticyanid, noch in irgend eine andere Antidiazoverbindung verwandeln.

Führt man das asymmetrische Metaxylydin mittelst der Acetverbindung in das Monobromderivat über, so liefert dieses im Gegensatz zu der bromfreien Muttersubstanz zwei Monobromxylyl-Diazocyanide,  $\text{CH}_3$  .N:N.CN; die nach Art der halogenisirten Di-

azocyanide erhaltene Synverbindung schmilzt bei 49—50°, die durch freiwillige Isomerisation hervorgehende Antiverbindung bei 64—65°. Auch aus *p*-Anisidin entstehen zwei *p*-Methoxyl-Diazocyanide. Das Syncyanid schmilzt bei 50°, das durch mehrtägiges Stehen gebildete Anticyanid bei 122°.

$\alpha$ -Naphtalindiazocyanide,  $\alpha \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$ .

a) Syncyanid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$ . 5 g  $\alpha$ -Naphtylamin wurden in 30 g

conc. Salzsäure und 30 g Wasser gelöst und mit 3 g Natriumnitrit diazotirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird zuerst vorsichtig mit Sodalösung von dem grössten Theil der überschüssigen Salzsäure befreit, dann wieder filtrirt und nun bei  $-10^\circ$  solange mit Cyankaliumlösung versetzt, bis sie nur noch ganz schwach sauer reagirt. Das ausgefällte Syncyanid schmilzt bei 57—58°, und isomerisirt sich so rasch und glatt, dass es bereits nach einem Tage vollständig, ohne Gewichtsveränderung, in das bei 116° schmelzende Anticyanid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$ , übergegangen war,

wodurch eine Analyse des Synkörpers unnöthig wurde. Die Analyse der aus Alkohol in rothbraunen Nadeln zu erhaltenden Antiverbindung ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3$ .

Procente: C 72.93, H 3.87, N 23.20.

Gef. » » 73.10, » 3.75, » 22.89.

Die Antiverbindung durch Fällen der Synverbindung in alkoholischer Lösung durch Wasser darzustellen, ist nicht zweckmässig, da letztere hierbei zum grössten Theile verschmiert.

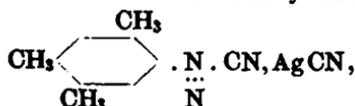
$\beta$ -Naphtalindiazocyanide. Das genau wie die  $\alpha$ -Verbindung darzustellende kuppelnde Syncyanid besitzt den niedrigen Schmelzpunkt von 51—52°, und isomerisirt sich geradezu rapid. Die aufangs gelbe Farbe des auf Thon getrockneten Syncyanids wird sehr rasch dunkler, während gleichzeitig der Schmelzpunkt steigt und sich bereits nach 2 Stunden auf etwa 120° erhöht hat. Deshalb ist eine Analyse der Synverbindung unmöglich. Wohl aber lässt sich das isomerisirte Anticyanid unverändert aus heissem Alkohol umkrystallisiren; es bildet alsdann gelbrothe Nadelchen vom Schmp. 131°, die nicht mit  $\beta$ -Naphtol reagiren.

Analysen: Für  $C_{11}H_7N_3$  Ber. C 72.93, H 3.87, N 23.20 pCt.

Gef. » 72.40, » 4.10, » 23.40 »

Diazonium-Silber-Cyanide wurden sowohl in wässriger Lösung als auch in fester Form dargestellt und analysirt. Zu ihrer Gewinnung ist zweckmässig ein grosser Ueberschuss von frisch gefälltem Silbercyanid anzuwenden, da sonst leicht ein Theil des ursprünglichen Diazoniumhaloids unverändert bleibt und das gebildete Doppelcyanid verunreinigt. Auch sind Diazoniumchloride weniger zur Umsetzung geeignet, als Diazoniumbromide; am leichtesten reagiren mit Cyansilber die freilich nur in einigen Fällen isolirbaren Diazoniumjodide. Wie im allgemeineren Theil bereits erwähnt, setzen sich auch Syndiazocyanide in alkoholischer Lösung langsam mit Cyansilber um, nicht aber die Antidiazocyanide.

#### Pseudocumoldiazonium-Silbercyanid,



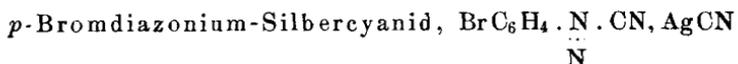
wurde nur in wässriger Lösung untersucht, und entsteht am besten aus Pseudocumoldiazoniumjodid. Zu diesem Zwecke wird festes Pseudocumoldiazoniumchlorid durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether völlig rein und neutral gemacht und in concentrirt wässrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge einer ebenfalls concentrirten Jodkaliumlösung bei 10° versetzt, wobei das Diazoniumjodid in Gestalt gelber Nadelchen ausfällt. Dasselbe ist so unbeständig, dass es nicht analysirt werden konnte. Es wurde sehr rasch mit wenig Eiswasser ausgewaschen, und sofort in die auf etwa 3° abgekühlte wässrige Suspension von überschüssigem Cyansilber eingetragen. Diese Flüssigkeit wird nun so lange bei etwa 0° geschüttelt, bis eine filtrirte Probe durch Silbernitrat rein weiss und nicht etwa noch, durch Jodsilber verunreinigt, gelblich gefällt wird und bis sich diese Fällung völlig in Ammoniak löst. Dieser Punkt wird erst nach  $\frac{1}{4}$ —1 Stunde erreicht. Alsdann wird filtrirt; die so erhaltene, klare und völlig farb-

lose Flüssigkeit ist eine reine Lösung von Pseudocumoldiazonium-Silbercyanid; sie kuppelt intensiv, reagirt neutral, zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung in Blausäure, Pseudocumenol und Cyansilber und wird durch Zusatz von Essigsäure augenblicklich in niederfallendes Silbercyanid und gelöst bleibendes Diazoniumacetat (neben Blausäure) gespalten. Doch lässt sich aus dieser Lösung das feste Salz selbst durch Verdunsten unter Null nicht abscheiden, da stets vorher Zersetzung eintritt. Daher musste die wässrige Lösung analysirt werden, und zwar wurde erstens das Verhältniss des Silbers zum gesammten Cyan und zweitens das des Silbers zum Cyansilber bestimmt, indem von drei gleichen Volumina der Salzlösung das erste mit Salzsäure zur Bestimmung des Silbers als Chlorsilber, das zweite zur Bestimmung des Cyansilbers mit Salpetersäure und das dritte zur Bestimmung des Gesamtcyans mit Silbernitrat gefällt wurde. Diese Niederschläge wurden alsdann noch zur Entfernung mitgerissener organischer Zersetzungsproducte (Pseudocumenol) vor der Wägung mit Alkohol und Aether ausgewaschen. So ergab sich:

1. Verhältniss von Ag:AgCN ber. 1:1.23; gef. 1:1.24
2. » » Ag:2 CN » 2.07:1; gef. 1.98:1.

d. i. die Lösung enthält wirklich nur Diazonium-Silbercyanid.

Das analoge Mesitylendiazonium-Silbercyanid lässt sich in wässriger Lösung aus dem etwas beständigeren Mesitylendiazoniumjodid ganz analog darstellen, und ist sogar beständiger, als das Pseudocumol-derivat. Doch wurde es nicht näher untersucht.



wird in wässriger Lösung durch Digeriren von Bromdiazoniumbromid mit Cyansilber erhalten, und ist zwar bedeutend weniger leicht zersetzlich, als die methylirten Diazoniumsalze, aber doch auch durch Eindunsten bei 0° nicht in fester Form zu erhalten. Wohl aber kann das feste Salz durch Digeriren in alkoholischer Lösung und Fällen mit Aether isolirt werden. 2 gr neutral reagirendes Bromdiazoniumbromid werden in 25 gr absolutem Alkohol mit überschüssigem, mit Alkohol ausgewaschenem Cyansilber etwa 1 Stunde lang bei etwa 0° geschüttelt. Wird alsdann filtrirt und mit viel absolutem Aether versetzt, so scheidet sich das obige Salz, freilich in sehr geringer Menge (0.2—0.3 gr), in Form eines krystallinischen Pulvers ab. Dasselbe wird mit Aether ausgewaschen, ist im Exsiccator nach kurzer Zeit gewichtsconstant und entspricht alsdann der obigen Formel. Zur Bestimmung des Silbers wurden abgewogene Mengen direct mit Salzsäure, zur Bestimmung des Cyans direct mit Silbernitratlösung versetzt. Das Brom wurde nach Carius bestimmt.

Analyse: Für  $C_8H_4N_4AgBr$  Ber. Ag 31.37, CN 15.11, Br 23.26.

Gef. » 31.44, » 15.08, » 23.25.

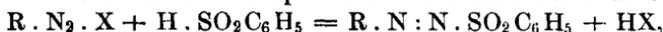
Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht, meist aber nur unter geringer Trübung, in Folge des durch spurenweise Zersetzung entstandenen Cyansilbers, löslich, reagirt neutral, kuppelt intensiv, wird durch Essigsäure unter Abscheidung von Cyansilber und von Kupferpulver unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Es explodirt bei 119—120°.

#### 453. A. Hantzsch und R. Glogauer: Ueber Additionsproducte von Azo- und Diazo-Körpern mit Benzolsulfinsäure.

[Mitgetheilt in der Sitzung vom 11. October durch Hrn. O. Piloty.]

(Eingegangen am 2. October.)

Durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Diazoniumsalze, und auf verschiedene Diazokörper entstehen bekanntlich Diazosulfone:



wobei aus der letzten hierauf bezüglichen Untersuchung von Hantzsch und Singer<sup>1)</sup> besonders hervorzuheben ist, dass auch Diazocyanide mit Benzolsulfinsäure in derselben Weise unter Abspaltung von Blausäure zu reagiren vermögen, wenn man die Benzolsulfinsäure in die Lösung des Diazocyanids einträgt<sup>2)</sup>. Nur aus Orthodiazobenzoësäure entsteht nach den Genannten, im Gegensatz zu den farbigen, gegen Alkali sehr beständigen Diazosulfonen, ein weisses, gegen Alkali unbeständiges Condensationsproduct, das nicht direct Salze bildet und das deshalb nicht die für das normale Sulfon der Paradiazobenzoësäure geltende Formel



einer Diazosulfoncarbonsäure besitzen kann. Für dieses bisher gänzlich isolirt stehende Product wurden damals verschiedene Constitutionsformeln discutirt, ohne dass eine derselben bewiesen werden konnte.

Wir haben nun die eigenthümliche Thatsache gefunden, dass erstens die Diazocyanide unter nur wenig veränderten Bedingungen mit Benzolsulfinsäure auch anders reagiren, nämlich dass sie farblose Additionsproducte erzeugen, wenn man, umgekehrt wie bei der Bildung der Diazosulfone, die Diazocyanide in die alkoholische Lösung von überschüssiger Benzolsulfinsäure langsam einträgt; ferner, dass auch die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 312.

<sup>2)</sup> Diese Beobachtung haben wir bei Wiederholung dieser Versuche für die Syncyanide bestätigen können. Dagegen ist es uns nicht gelungen, die Bedingungen wiederzufinden, unter denen nach Singer auch die Antidiazocyanide analog reagiren sollen.