

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

Gef. » 31.44, » 15.08, » 23.25.

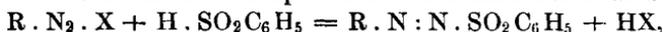
Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht, meist aber nur unter geringer Trübung, in Folge des durch spurenweise Zersetzung entstandenen Cyansilbers, löslich, reagirt neutral, kuppelt intensiv, wird durch Essigsäure unter Abscheidung von Cyansilber und von Kupferpulver unter Stickstoffentwicklung zersetzt. 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 Singer¹⁾ 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 einträgt²⁾. 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

¹⁾ Diese Berichte 30, 312.

²⁾ 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.

aus den Diazocyaniden darstellbaren Diazocarbamide $R.N:N.CONH_2$, Diazoimidoäther $R.N:N.C(NH)OC_2H_5$, Diazoimidocyanide $R.N:N.C(NH).CN$, und die Diazosulfone $R.N:N.SO_2.C_6H_5$, endlich das Diazoamidobenzol und sogar das Azobenzol selbst ganz analoge farblose Benzolsulfinsäure-Derivate zu liefern vermögen.

Nicht fähig zu dieser Reaction scheinen nur diejenigen einfacheren Körper von Azostructure zu sein, welche säureempfindlich sind, und daher auch von Benzolsulfinsäure als Säure verändert werden; so die Diazotate und Diazosulfonate sowie die Diazoäther. Schwieriger reagiren auch die Diazoamidkörper, welche hierbei leicht in Amidoazokörper übergehen. Auch mit Oxy- und Amido-Azobenzol konnten wohl definirte Producte durch Benzolsulfinsäure nicht erhalten werden.

Die Additionsproducte von Benzolsulfinsäure mit Verbindungen vom Azotypus entsprechen der Formel $R_1.N:N.R_2 + C_6H_5SO_2.H$. Sie sind farblos, nicht in Wasser und meist schwer in den meisten organischen Flüssigkeiten, am leichtesten in Aceton und Essigester löslich. Sie zeichnen sich im Allgemeinen durch ziemlich grosse Beständigkeit aus, schmelzen erst über 100^0 unter Zersetzung, und sind bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange haltbar. Selbst von wässriger concentrirter und auch von alkoholischer Salzsäure werden sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; sie sind sogar bisweilen in concentrirter Schwefelsäure unverändert löslich und durch Wasser wieder fällbar. Von kochendem Wasser wird nur das Additionsproduct des Azobenzols und der Diazocyanide verändert. Unbeständig sind sie jedoch sämmtlich, obgleich in verschiedenem Grade, gegenüber Alkalien. Einige werden schon durch Schütteln mit verdünnter Soda oder Natronlauge, alle aber durch alkoholisches Natron oder durch Einleiten von Ammoniak in absolut ätherischer Lösung in ihre Componenten gespalten.

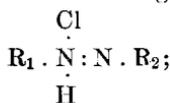
Nach alledem stehen diese gegen Wasser und Säuren beständigen Additionsproducte, z. B. das Benzolsulfinsäure-Azobenzol im Gegensatz zu den längst bekannten Additionsproducten der Halogenwasserstoffsäuren an das Azobenzol¹⁾, z. B. $2 C_6H_5N:NC_6H_5 + 3 HX$, an die Thiodiazoäther²⁾, z. B. $ClC_6H_4.N:N.SC_6H_5 + HCl$, und an die Azophenole³⁾. Denn all' diese Körper besitzen intensiv rothe Farbe und verlieren die angelagerte Halogenwasserstoffsäure äusserst leicht; sie werden meist schon von kaltem Wasser zersetzt und sind in organischen Flüssigkeiten nur unter Zersetzung löslich, also als unveränderte Additionsproducte in ihnen unlöslich. Diese Halogenwasserstoff-Additionsproducte sind also wohl echte, unbeständige Salze vom Am-

¹⁾ Werigo, Ann. d. Chem. 165, 207.

²⁾ Hantzsch und Freese, diese Berichte 28, 3243.

³⁾ Hewitt und Pope, diese Berichte 30, 1624.

moniumtypus, bei denen sich die Salzsäure an ein einziges, hierdurch fünfwerthig werdendes Stickstoffatom angelagert hat:



Die Benzolsulfinsäure-Additionsproducte können deshalb schon wegen ihrer völlig abweichenden Eigenschaften nicht ebenfalls von salzartiger Constitution sein. Wohl aber gleichen sie vielfach den Hydrazokörpern und werden deshalb wohl, analog der Addition von H. H an die Azogruppe, durch Addition von H. SO₂C₆H₅ an die Azogruppe hervorgegangen, also nach dem Hydrazotypus gebaut sein¹⁾,



wonach sich die Benzolsulfinsäure z. B. gegenüber den azoähnlichen Diazocyaniden ganz ähnlich verhält, wie die schweflige Säure gegenüber einigen Diazosulfonaten, mit denen sie Additionsproducte vom Hydrazintypus bildet, z. B.



freilich mit dem Unterschiede, dass letztere in saurer Lösung in wirkliche Hydrazine übergehen, während erstere umgekehrt säurestabil sind, aber in alkalischer Lösung ihre Componenten regenerieren.

Diese hydrazoähnlichen Additionsproducte, welche auch als Phenylsulfonylhydrazokörper bezeichnet werden können, entstehen also aus fast allen echten Azokörpern und azoähnlichen offenen Diazokörpern, anscheinend aber nicht aus ringförmigen Diazokörpern, da wenigstens Diazoessigester und Phenylendiazosulfid (welch' letzteres wir der Freundlichkeit des Hrn. P. Jacobson verdanken) mit Benzolsulfinsäure nicht, oder wenigstens nicht in diesem Sinne reagiren. Ebenso ist zu betonen, dass Diazoniumsalze mit Benzolsulfinsäure stets nach der Gleichung $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{H} \cdot \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 = \text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 + \text{HCl}$ Diazosulfone erzeugen. Diese Thatsache, wonach in der Fähigkeit einer Substanz, ein farbloses Benzolsulfinsäure-

¹⁾ Die zuerst bei den Diazocyaniden beobachtete Addition der Benzolsulfinsäure wurde anfangs mit der Additionsfähigkeit der Cyangruppe für H₂O, C₂H₅.OH u. s. w. in Zusammenhang gebracht, wonach die Benzolsulfinsäurederivate die Constitution $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array}$ besitzen würden. Allein

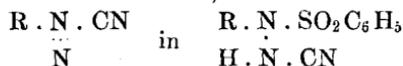
abgesehen davon, dass die Anlagerung an die Cyangruppe meist in alkalischer Lösung, die der Benzolsulfinsäure aber nur in saurer Lösung erfolgt, wird jene Auffassung definitiv dadurch widerlegt, dass eben auch jene Additionsproducte der Diazocyanide (z. B. R. N : N. CO. NH₂), vor allem aber das Azobenzol selbst sich noch direct mit Benzolsulfinsäure vereinigen.

Additionsproduct zu bilden, geradezu ein Nachweis für das Vorhandensein der Azogruppe $R.N:N$. (also für die Abwesenheit der Diazoniumgruppe $R.\overset{\cdot\cdot}{N}$.) enthalten ist, gewinnt durch die weitere That-

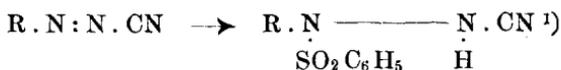
sache an Bedeutung, dass nicht nur Iso = Anti-Diazokörper, und speciell die Antidiazocyanide in diesem Sinne reagiren, sondern auch die normalen Diazocyanide. Letztere verhalten sich also bei dieser rein chemischen Reaction ebenso wie in allen anderen Punkten nicht wie Diazoniumsalze, sondern gleich den isomeren Antidiazocyaniden; sie sind also auch danach nicht Diazoniumcyanide, $R.N.\overset{\cdot\cdot}{N}.CN$, sondern

strukturidentisch mit den Isocyaniden als echte Diazocyanide $R.N:N.CN$, d. i. sie sind die den Antidiazocyaniden stereoisomeren Syndiazocyanide $R.\overset{\cdot\cdot}{N}.CN$. Denn der einzig mögliche Einwand, dass die normalen $CN.N$

Diazocyanide als die labilen Formen nicht als solche mit Benzolsulfinsäure reagiren, sondern vorher in die stabilen Isodiazocyanide verwandelt worden seien, ist durch die Reactionsbedingungen ausgeschlossen: das sehr beständige, normale 2,4,6-Tribromdiazocyanid giebt z. B. mit Benzolsulfinsäure unter solchen Umständen ein Benzolsulfinsäure-Additionsproduct, unter denen es als solches unverändert bleibt und auch nicht durch Contact mit anderen Säuren isomerisirt wird; ja, das bisher überhaupt nicht zum Anticyanid isomerisirebare normale 2,6-Dibromcyanid liefert trotzdem mit Benzolsulfinsäure sehr leicht die farblose Phenylsulfon-Hydrazoverbindung. Es ist danach nach unserer Ansicht bewiesen, dass die normalen Diazocyanide als solche mit Benzolsulfinsäure reagiren, woraus folgt, dass diese Reaction mit ihrer Auffassung als Diazoniumcyanide nicht vereinbar ist, da es unerklärlich wäre, wie



übergehen sollte. Diese Reaction enthält also geradezu einen rein chemischen Beweis gegen die Diazoniumformel und für die Diazoformel der normalen Diazocyanide; sie wird nur erklärlich, wenn beide isomere Diazocyanide dieselbe Strukturformel besitzen:



1) Die obige Strukturformel wird gegenüber der ebenfalls möglichen Formel $\begin{array}{c} R.N.N.CN \\ H SO_2C_6H_5 \end{array}$ (also mit umgekehrter Anlagerung der Sulfinsäure) für diese wie für die übrigen Additionsproducte der Azokörper von asymmetrischer Structur ($R_1.N:N.R_2$) deshalb vorgezogen, weil nur erstere er-

Hervorzuheben ist ferner, dass diese Additionsproducte der Syncyanide mit einfacher Bindung der Stickstoffatome identisch sind mit denen der Anticyanide. Die geometrische Isomerie der Körper mit doppelter Stickstoffbindung (Diazokörper) verschwindet also beim Uebergang in die Producte mit einfacher Stickstoffbindung (Ammoniak- bzw. Hydrazin-Körper), genau wie sie beim Uebergang der Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung (Aethylenkörper) in solche mit einfacher Kohlenstoffbindung (Methankörper) verschwindet.

Die Additionsproducte der Diazocyanide verhalten sich aber noch in einem anderen Punkte ähnlich wie die Additionsproducte der Aethylenkörper, nämlich bei der Regenerirung der ursprünglichen Muttersubstanzen.

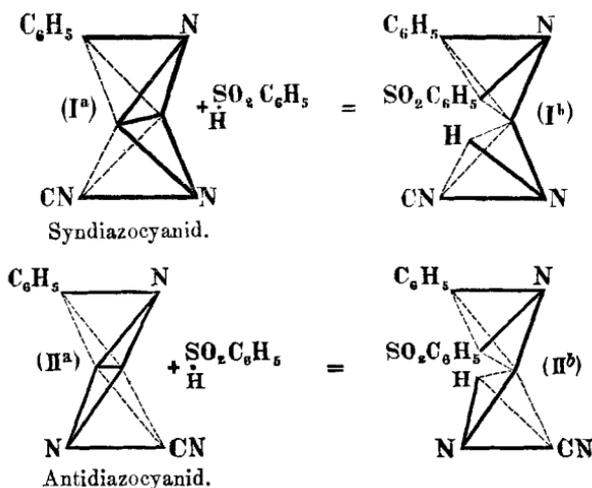
Denn bei der Spaltung des aus Syn- und Anti-Cyanid entstehenden Productes



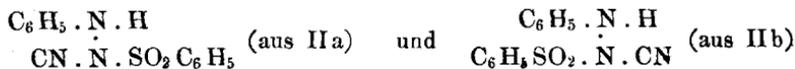
in Diazocyanid und Benzolsulfinsäure durch Alkali entsteht stets nur das stabile Anticyanid, nie das labile Syncyanid. Diese Thatsache erscheint mit Rücksicht auf die Stabilitätsverhältnisse (Begünstigung der Bildung des symmetrischen Cyanids) und auf die analogen Verhältnisse bei stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen durchaus verständlich, wonach ebenfalls aus gesättigten Verbindungen häufig nicht diejenige ungesättigte Verbindung entsteht, welche aus der begünstigten Gleichgewichtslage abzuleiten wäre, sondern diejenige, die an sich am beständigsten ist.

Allein diese Thatsache verdient noch vom stereochemischen Standpunkte aus näher verfolgt zu werden: Wenn sowohl die Syncyanide (Ia) als auch die Antidiazocyanide (IIa) durch Lösung der Doppel-Stickstoffbindung Benzolsulfinsäure addiren, so sollten die gebildeten Additionsproducte mit einfacher Bindung (Ib und IIb), wenn sie gleich den ursprünglichen Doppelstickstoffkörpern die tetraëdrische Configuration der Stickstoffatome beibehielten, verschieden sein und könnten auch nicht durch blosse »Drehung« zur Identität gebracht werden:

klärt, dass die einmal aus Diazocyaniden erzeugten Additionsproducte sich nicht in Cyanwasserstoff und Diazosulfone, sondern nur in Benzolsulfinsäure und Diazocyanide spalten lassen. Nach der zweiten Formel wären beide Spaltungen denkbar. Vielleicht dass sich die denselben entsprechenden Producte vorübergehend beim umgekehrten Verfahren, z. B. beim Eintragen der Sulfinsäure in die Lösung von Synchlordiazocyanid, bilden, weil hierbei wirklich Blausäure und Diazosulfon entstehen.



Da nun aber nach allen bisher bekannten Versuchen nur Körper mit doppelter oder höchstens ringförmiger Bindung (Ladenburg), nicht aber solche mit einfacher Bindung des Stickstoffs tetraëdrisch configurirt sind (also nur Oxime und Diazokörper, nicht aber Ammoniakderivate), so werden die zwei Configurationen (Ib) und (IIb) im Momente ihrer Entstehung die tetraëdrische Configuration aufgeben, also »plan« und damit identisch werden; denn alsdann bedeuten die Formeln



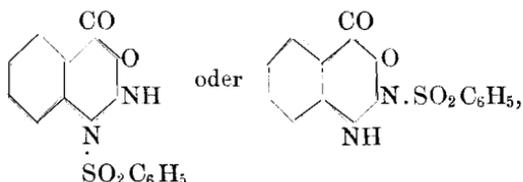
nur Phasen der intramolekularen Atombewegung innerhalb ein- und desselben Moleküls.

Wenn ferner umgekehrt Benzolsulfinsäure wieder abgespalten und das Diazo-cyanid regenerirt werden soll, so werden sich die Gruppen $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ und H durch Ausbiegung aus der Ebene einander nähern, und zwar deshalb im Sinne der Formel (IIb), weil nur so durch ihren Austritt das begünstigte, symmetrische Anticyanid (IIa) entstehen kann.

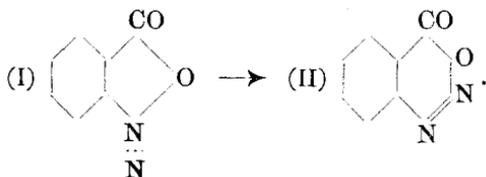
Praktisch gewinnen diese Erscheinungen dadurch an Interesse, dass sich vermittels dieser hydrazoähnlichen Additionsproducte die Syncyanide in die Anticyanide überführen lassen; so lassen sich auch solche Anticyanide glatt gewinnen, die, wie das 2.4.6-Tribromderivat $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$, durch directe Isomerisation der Syncyanide nur sehr schwierig entstehen.

Endlich ist durch diese Additionsproducte auch die Constitution des von Hantzsch und Singer erhaltenen, bereits oben erwähnten

farblosen Additionsproductes von Benzolsulfinsäure und Orthodiazobenzoësäure bestimmt, von dem bisher nur feststand, dass es seinen Eigenschaften nach kein Diazosulfon sein konnte. Die in der citirten Untersuchung vorgeschlagenen Formeln sind durch die folgenden zu ersetzen:



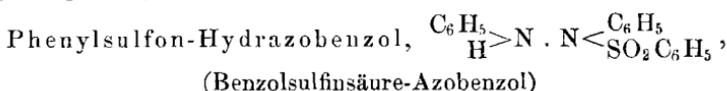
zu deren Ableitung man nur anzunehmen hat, dass die Orthodiazobenzoësäure, die im freien Zustande höchst wahrscheinlich Diazoniumbenzoësäure (Formel I) ist, vorher in die wirkliche Diazobenzoësäure (Formel II) übergeht und in dieser Form Benzolsulfinsäure addirt:



Und da diese Reaction mit Benzolsulfinsäure nur der Orthodiazobenzoësäure zukommt (die Parasäure bildet wie alle Diazoniumsalze unter gleicher Bedingung ein Diazosulfon), so wird dieser leichte Uebergang des Diazoniumanhydrids in das Diazoanhydrid mit der Orthostellung zusammenhängen und gerade nur durch dieselbe ermöglicht werden. Mit dieser Auffassung stimmen auch sämtliche Eigenschaften des Additionsproductes überein, namentlich sein von den Diazosulfonen abweichendes Verhalten gegen Alkali. Dass es im Gegensatz zu der gegen Alkali unempfindlichen isomeren *p*-Diazosulfoncarbonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, durch concentrirtes Natron in benzolsulfinsaures und diazobenzoësäures Salz gespalten wird, entspricht dem Verhalten aller anderen Benzolsulfinsäure-Additionsproducte der Diazokörper. Dass es anderseits durch Ammoniak unter Stickstoffentwicklung Salicylsäure erzeugt, erklärt sich dadurch, dass zuerst (neben benzolsulfinsaurem Ammon) das Salz der Syn-Diazobenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{COONH}_4 \\ \text{N} = \text{N} \end{array} \right\rangle \text{OH}$, gebildet wird, dass dieses aber, entsprechend der Unbeständigkeit der Syndiazohydrate gegen verdünnte Alkalien und besonders gegen Ammoniak, in Stickstoff und salicylsaures Salz zerfällt.

Experimentelles.

Die Darstellung der meisten Phenylsulfonhydrazokörner ist *sehr* einfach; man trägt die Azo- bzw. Diazo-Körper in alkoholischer Lösung in eine überschüssige ebensolche Lösung von Benzolsulfinsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gelinder Kühlung ein, wobei die anfangs dunkelgelbe bis rothe Lösung der Azokörper allmählich weingelb oder ganz farblos wird. Nach einiger Zeit werden die gebildeten Additionsproducte durch Wasser in Gestalt weisser Flocken gefällt, während die überschüssige Benzolsulfinsäure gelöst bleibt. Die ausgefallten Phenylsulfon-Hydrazokörper werden meist am besten durch Lösen in Essigester oder Aceton und Ausfällen mit Ligroin gereinigt.



bildet sich etwas schwieriger und langsamer aus Azobenzol, als die analogen Additionsproducte aus Diazokörpern; aus der niemals durch Benzolsulfinsäure völlig zu entfärbenden Lösung von Azobenzol fallen anfangs durch Wasserzusatz röthlich gefärbte Nadelchen aus, die aber nach etwa 12-stündigem Stehen in der Reactionsflüssigkeit fast rein weiss wurden. Durch Lösen in Aceton bei 0° werden durch Ligroin lange, reinweisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 107° ausgefällt.

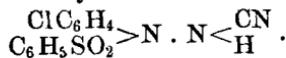
Analyse: Ber. für C₁₈H₁₆N₂SO₂.

Procente: S 9.84.

Gef. » » 9.79.

Phenylsulfon-Hydrazobenzol ist in Aether, Alkohol und Chloroform nur schwer, kaum in Ligroin, ziemlich leicht in Aceton, Essigester und Eisessig löslich und durch Wasser in der Kälte unverändert fällbar. Jedoch zersetzen sich die Lösungen langsam schon beim Erwärmen, indem sie, ähnlich denen des Hydrazobenzols, alsdann eine röthlich-gelbe Färbung annehmen. Von Säuren und auch von wässrigen Alkalien wird es bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, sondern erst beim Erwärmen, ähnlich wie auch in rein wässriger Suspension in beide Componenten gespalten. Augenblicklich geschieht dies durch Natriummethylat oder Einleiten von Ammoniakgas in die Chloroformlösung, wobei benzolsulfinsaures Salz ausfällt und aus der Lösung reines Azobenzol auskrystallisirt.

Phenylsulfon-Hydrazochlorbenzoldicyanid,



(Chlorbenzoldiazocyanid-Benzolsulfinsäure)

Parachlorbenzoldiazocyanid wird sowohl in der Synform als auch in der Antiform durch die berechnete Menge Benzolsulfinsäure sehr

rasch entfärbt, wenn man die alkoholische Lösung des Cyanids in die der Säure selbst unter 0° einträgt, wobei also eine freiwillige Umlagerung des Syncyanids in das Anticyanid noch nicht stattfindet, das Syncyanid also als solches reagirt. Das zuerst durch Wasser und sodann aus Essigester durch Ligroin gefällte Additionsproduct bildet blendend weisse Nadeln vom Zersetzungspunkt 131°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_3SO_2Cl$.

Procente: S 10.40.

Gef. » » 10.17.

Ist leicht in Alkohol, Aether, Essigester und Aceton, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Benzol und kaum in Ligroin löslich; es färbt sich schon beim Uebergiessen mit verdünntem Alkali durch das regenerirte Diazocyanid rothbraun, welch' letzteres sich als das Antiderivat vom Zersetzungspunkt 106° erwies.

Wie bereits erwähnt, ist zur Bildung dieses farblosen Productes die Lösung des Syndiazocyanids in die der Benzolsulfinsäure einzutragen; denn beim umgekehrten Verfahren wurde selbst weit unter 0°, wie Hantzsch und Singer fanden, unter Abspaltung von Blausäure *p*-Chlordiazosulfon, $ClC_6H_4 \cdot N : N \cdot SO_2C_6H_5$, erhalten.

Das analoge Bromderivat, $\begin{matrix} Br C_6 H_4 \\ C_6 H_5 SO_2 \end{matrix} > N \cdot N < \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}$, auf dieselbe Weise entstehend, zersetzt sich bei 127°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_3BrSO_2$.

Procente: S 9.09.

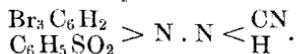
Gef. » » 8.99.

Durch verdünnte Natronlauge wird es ebenfalls in das Antidiazocyanid (Zersetzungspunkt 130°), durch Einleiten von Salzsäuregas in seine Lösung in wässrigem Aether in das aus dem Anticyanid unter denselben Bedingungen entstehende Bromdiazocarbamid, $BrC_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, vom Zersetzungspunkt 165° übergeführt.

2.6 - Dibrombenzoldiazocyanid und Benzolsulfinsäure.

Das so ausserordentlich leicht zersetzliche und bisher nicht zum Anticyanid isomerisirebare Diorthodibrom-Syncyanid lieferte mit Benzolsulfinsäure sehr leicht ein ausserordentlich beständiges, in üblicher Weise zu reinigendes, farbloses Additionsproduct vom Schmp. 168°. Mit wässrigem Kali erzeugte es eine farbige, sehr beständige Substanz vom Schmp. 168°, die zwar nicht weiter untersucht wurde, ihren Eigenschaften nach aber zweifellos zu den Antidiazokörpern gehörte. Genauer studirt wurde die bequemer zugängliche

Tribrombenzoldiazocyanid - Benzolsulfinsäure,



Im Gegensatz zu dem abweichenden Verhalten der monohalogenisirten Syndiazocyanide ist es beim Tribrom-Syndiazocyanid gleichgültig,

ob man seine alkoholische Lösung in die der Benzolsulfinsäure einträgt, oder umgekehrt verfährt. Man erhält stets ohne Schwierigkeit in bekannter Weise das farblose Additionsproduct vom Zersetzungspunkt 162°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8Br_3N_3SO_2$.

Procente: S 6.27, Br 47.05.

Gef. » » 6.39, » 46.81.

Das stereoisomere Anticyanid reagirt in völlig gleicher Weise; hervorzuheben ist aber, dass das sehr beständige Syncyanid ebenfalls als solches Benzolsulfinsäure addirt, da es bei gleicher Temperatur in alkoholischer Lösung an sich und auch bei Berührung mit anderen Säuren nicht zum Anticyanid isomerisirt wurde.

Aus dem Additionsproduct wird durch verdünntes Alkali auch bei niederer Temperatur stets sofort das Anticyanid vom Zersetzungspunkt 147° gewonnen. Da letzteres hierbei fast rein, durch directe Isomerisation des Syncyanids aber nur unrein und in geringer Menge entsteht, so liefert die Benzolsulfinsäure das bequemste Mittel zur Ueberführung dieses Syncyanids in das Anticyanid.

p-Brombenzoldiazocarbamid - Benzolsulfinsäure,



Das aus dem *p*-Brom-Anticyanid durch Einleiten von Salzsäuregas in die wässrig-ätherische Lösung des Diazocyanids gefällte farbige Diazocarbamid vom Schmp. 165° liefert ein bei 151° schmelzendes farbloses Benzolsulfinsäure-Additionsproduct:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_3SO_3Br$.

Procente: S 8.64.

Gef. » » 8.40.

Es unterscheidet sich von den Derivaten der Diazocyanide nur durch seine grössere Beständigkeit; denn es wird, auch in Lösung, von wässrigen Alkalien nicht angegriffen, sondern erst durch Natrium-methylat oder Ammoniakgas in ätherischer Lösung unter Rückbildung des Diazocarbamids gespalten.

Völlig analog verhält sich das in gleicher Weise gebildete Product aus Chlorbenzoldiazoimidoäther, $ClC_6H_4(C_6H_5SO_2) \cdot N : N \cdot C(NH)OC_2H_5$ vom Schmp. 138°. Von dem Product aus Benzoldiazophenylsulfon, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_2C_6H_5$, wurde nur constatirt, dass es sich zwar etwas schwieriger und langsamer bildet, aber in seinen übrigen Eigenschaften nicht wesentlich abweicht. Brombenzoldiazoimidocyanid, $BrC_6H_4 \cdot N : N \cdot C(NH)CN$, reagirt langsamer und weniger glatt. Doch lässt sich das etwas harzig ausfallende Benzolsulfinsäure-Product durch Abpressen auf Thon und Auswaschen mit Benzol in rein weissen Nadelchen vom Zersetzungspunkt 118° erhalten. Durch Uebergiessen mit Alkali färbt es sich blauschwarz;

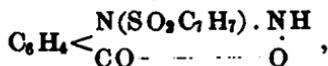
doch da das ursprüngliche gelbe Diazoimidocyanid sich genau ebenso verhält, kann man hieraus ebenfalls auf die Spaltung des Additionsproductes in die Componenten schliessen.

Nicht, oder wenigstens nicht glatt, reagierten mit Benzolsulfinsäure: die beiden stereoisomeren Nitrobenzoldiazocyanide, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$. Sie lieferten zwar unter Entfärbung eine weisse Substanz, die sich jedoch leicht zersetzte. Diazoamidobenzol wird durch die Sulfinsäure zwar leicht zersetzt, erzeugt jedoch unter gewissen Bedingungen ein später zu beschreibendes Additionsproduct. Dass Diazoamidobenzol mit Benzolsulfinsäure nicht reagirt, sondern wie durch jede andere starke Säure langsam zu Anidoazobenzol isomerisirt wird, wurde bereits oben erwähnt. Phenylendiazosulfid wird aus der alkoholischen Lösung von Benzolsulfinsäure unverändert vom Schmelzpunkt 33° , anfangs meist ölig, wieder ausgefällt, Diazoessigester entwickelt unter gleichen Bedingungen selbst bei tiefen Temperaturen Stickstoff.

Orthodiazobenzoësäure und Sulfinsäuren.

In weiterer Verfolgung dieser Reaction, welche mit Benzolsulfinsäure direct zu dem von Hantzsch und Singer bereits beschriebenen weissen Additionsproduct von der nunmehr festgestellten Constitution, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \text{-----} \dot{\text{O}} \end{matrix}$, führt, wurden die analogen Producte auch aus Toluol- und *p*-Brombenzol-Sulfinsäure dargestellt, namentlich in der Hoffnung, dass die aus letzteren durch concentrirtes Alkali entstehenden sehr unbeständigen gelben Salze von noch unbekannter Constitution etwas stabiler und damit der Untersuchung leichter zugänglich sein könnten — was jedoch leider nicht der Fall war.

Orthodiazobenzoë-*p*-Toluolsulfinsäure,



bildet sich nach der früher gegebenen Vorschrift ¹⁾ unter Anwendung des uns von Hrn. Dr. C. Kolbe freundlichst übermittelten »Afrals« (*p*-Toluolsulfinsäure) und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Essigester bei 160° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{SO}_4$.

Procenle: S 10.52.

Gef. » » 10.48.

Gegenüber Alkalicarbonaten unempfindlich, wird es nicht nur von wässrigem Ammonsalz und verdünntem Alkali, sondern auch selbst von concentrirter Lauge unter sofortiger Stickstoffentwicklung

¹⁾ Diese Berichte 30, 316.

(also ohne Bildung des erwarteten gelben Alkalisalzes) in Toluolsulf- und Salicyl-Säure zersetzt; die beiden Säuren liessen sich hier leicht durch grosse Schwerlöslichkeit der ersteren in kaltem Wasser von einander trennen. Die anfangs durch die Sulfinsäure verdeckte Eisenchloridreaction der Salicylsäure tritt erst nach völliger Entfernung der ersteren auf.

Orthodiazobenzoö-*p*-Brombenzolsulfinsäure.

p-Bromtoluolsulfinsäure entsteht viel glatter, als die einfache Benzolsulfinsäure, wenn man die bisher gegebene Vorschrift ¹⁾ dahin modificirt, dass man das aus dem Brombenzolsulfonchlorid durch Zinkstaub erhaltene rohe Zinksalz nicht erst in das Natriumsalz verwandelt, sondern direct mit verdünnter Säure bis zur eben beginnenden Wasserstoffentwicklung vorsichtig versetzt und dann mit Aether auszieht. Mit Orthodiazobenzoösäure reagirt die Bromsulfinsäure erheblich schwieriger, liefert aber doch ein farbloses Additionsproduct vom Schmelzpunkt 181°; dieses erzeugte beim Zusammenreiben mit concentrirtem Natron zwar ein gelbes, jedoch sehr unbeständiges und deshalb nicht näher zu untersuchendes Salz.

¹⁾ Otto, Ann. d. Chem. 145, 11.