

(auf $\text{NaMoO}_4 - 3 \text{NaOH}$) entsteht; es hat das Aussehen eines gelben Oeles, welches sich schon bei -10° zersetzt; deshalb konnte auch dieses Salz nicht analysirt werden.

Aus den angegebenen Eigenschaften der Salze ist zu ersehen, dass sie noch unbeständiger, als die Salze der Ueberwolframsäure sind; auf Grund dessen kann man vermuthen, dass das nächstfolgende Element dieser Gruppe mit geringerem Atomgewicht, nämlich das Chrom, sich als Ueberchromsäure mit den Kalium- und Natrium-Hyperoxyden nicht verbinden wird. — Ausserdem zeigen die Analysen, dass die Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure nicht nur Hyperoxyde der Zusammensetzung W_2O_7 und Mo_2O_7 , sondern auch Hyperoxyde vom Typus der Uebermangansäure, nämlich WO_4 und MoO_4 , bilden.

Odessa, Universität.

121. A. Hantzsch: Notizen über Diazocyanide und die Reaction von Diazokörpern mit Benzolsulfinsäure.

(Eingegangen am 25. März.)

Die folgende kurze Mittheilung ist nur als Ergänzung meiner früheren Arbeiten über die betreffenden Diazokörper anzusehen.

Wie von O. W. Schultze¹⁾ gefunden und von K. Danziger²⁾ bestätigt wurde, entstehen die labilen Syndiazocyanide primär durch Eintragen von Cyankalium in die stets schwach sauer zu haltende Diazoniumsalz-Lösung, und die stabilen Antidiazocyanide secundär durch Umlagerung der Syncyanide, während nach Gabriel³⁾, wie ich mit O. W. Schultze bestätigte, durch umgekehrtes Verfahren — Eintragen des Diazoniumsalzes in überschüssiges, also stets alkalisch reagirendes Cyankalium — die von uns als Diazoimidocyanide, $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CN}$, erkannten Blausäure-Additionsproducte gebildet werden. Diese Regel wird indess manchmal modificirt und namentlich dann durchbrochen, wenn nicht alle drei möglichen Körper bestehen. So entsteht in der Pseudocumolreihe, in der nur ein einziges Product isolirt werden konnte, unter beiden Reactionsbedingungen stets nur ein und dasselbe, tiefrothe, nicht isomerisirbare Pseudocumoldiazocyanid, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$, vom Schmp. $38-39^\circ$, welches wegen seiner Labilität und enormen Kuppelungsfähigkeit wohl sicher der Synreihe zugehört. Dieses bereits von Danziger und mir beschriebene⁴⁾, aber wegen

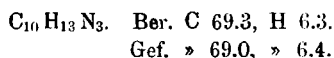
¹⁾ Diese Berichte **28**, 666.

²⁾ Diese Berichte **30**, 2529.

³⁾ Diese Berichte **12**, 1637.

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 2544.

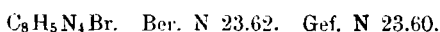
der Zersetzlichkeit in heisser Jahreszeit nicht analysirbare Cyanid liess sich im Winter einige Zeit unverändert aufbewahren und auch analysiren:



Zur Bildung der Diazocyanide und deren Blausäure-Additionsproducte, der Diazoimidocyanide, ferner noch Folgendes:

Syndiazocyanide lassen sich allerdings gemäss der Vorschrift von O. W. Schultze und mir unbedingt stets am besten in saurer Lösung, also durch Eintragen von Cyankalium in angesäuerte Diazoniumsalzlösung isoliren; dagegen ist unsere Angabe, dass umgekehrt, also durch Eintragen des Diazoniumsalzes in überschüssige, stets alkalisch bleibende Cyankaliumlösung die Diazoimidocyanide entstehen, dahin zu ergänzen, dass auch so wenigstens aus einigen Diazoniumsalzen primär Syndiazocyanide gefällt werden, die erst secundär, allerdings meist sehr rasch, beim Verweilen in der alkalischen Cyankaliumlösung durch Anlagerung von Blausäure in Diazoimidocyanide übergehen. Dies ist beim *p*-Chlor- und noch besser beim *p*-Brom-Derivat leicht zu beobachten.

Die aus diazotirtem Bromanilin erzeugte Fällung enthält stets, gleichviel wie gearbeitet wurde, nach sofortigem Absaugen und raschem Trocknen sehr erhebliche Mengen des tiefschmelzenden, leicht kuppelnden Syndiazocyanids. Wurde dagegen der anfangs orangerothe Niederschlag 20–30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur in der Flüssigkeit gehalten, so wurde er braungelb, und es resultirte nunmehr das aus heissem Lignoïn vom Schmp. 109–110° zu erhaltende, sehr beständige *p*-Brom-Antidiazoidocyanid, $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{CN}$, welches bisher noch nicht beschrieben und deshalb analysirt wurde:



Auch das von Gabriel¹⁾ als Blausäure-Additionsproduct des *p*-Bromdiazobenzolcyanids beschriebene Product dürfte, da es sich sehr leicht zersetzte, mindestens noch erhebliche Mengen des Syncyanids enthalten haben.

Ganz ähnlich waren die Beobachtungen bei den aus *p*-Chlordiazoniumchlorid entstehenden Cyaniden, zu welchen gelegentlich auch bemerkt sei, dass der von uns flüchtig beschriebene, angeblich ölige *p*-Chlordiazoidoäther leicht erstarrt und gereinigt bei 103–105° unter Zersetzung schmilzt.

Sehr rasch und glatt entstehen Syndiazocyanide aus Diazoxyden und Blausäure.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1637.

So verwandelt sich das *p*-Chlordiazooxyd in wässriger Suspension schon bei 0° fast augenblicklich und quantitativ in das bei 29° schmelzende *p*-Chlorsyndiazocyanid:



Auch diese Reaction spricht meines Erachtens ebenso wie das ganze übrige Verhalten dieser Oxyde gegen ihre Auffassung als Diazoniumoxyde, und natürlich auch gegen die Auffassung der normalen Diazocyanide als Diazoniumcyanide. Denn da das nämliche Diazooxyd unter gleichen Bedingungen nur langsam durch Salzsäure zu Diazoniumchlorid gelöst wird, so bliebe es, falls beide Umwandlungen als normale Salzbildungen aufzufassen wären, völlig unverständlich, warum diese angebliche Salzbildung durch die äusserst schwache Blausäure sehr rasch, aber durch die äusserst starke Salzsäure sehr langsam sich vollzöge. Der Unterschied wird aber sofort erklärlich, wenn man die Diazooxyde (wie auch die normalen Diazocyanide) als Synkörper auffasst. Alsdann wirken Blausäure und Salzsäure durchaus verschieden; denn nur die Salzsäure, nicht die Blausäure, wirkt danach umlagernd und salzbildend (Bildung von Diazoniumchlorid).

Uebrigens reagirt auch Kaliumsulfit ganz analog der Blausäure auf Diazooxyde: trägt man feuchtes *p*-Chlordiazobenzooxyd in eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfit und etwas Kaliumcarbonat ein, so ist nach einigen Minuten das labile, orangerothe, direct kuppelnde *p*-Chlorsyndiazosulfonat in grosser Menge entstanden.

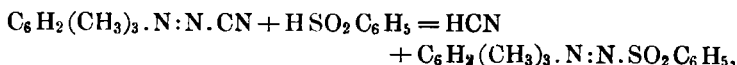
Diazosulfone bilden sich ebenfalls fast ebenso rasch aus Diazooxyden und Benzolsulfinsäure. Das *p*-Chlorderivat wird in Berührung mit wässriger Benzolsulfinsäure viel rascher, als von anderen starken Säuren angegriffen und völlig glatt in *p*-Chlordiazophenylsulfon vom Schmp. 106—107° (nicht nach Singer's¹⁾ Angaben 102—103°) verwandelt.

Diazosulfone entstehen aber auch aus manchen Syndiazocyaniden durch Benzolsulfinsäure. Während allerdings die meisten Syncyanide hierbei zuerst farblose Benzolsulfinsäure-Additionsproducte ($\text{R} \cdot \text{N} [\text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$) und aus diesen durch Wiederabspaltung der angelagerten Sulfonsäure die stereoisomeren Anticyanide ergeben²⁾. »kuppelt« das auch sonst nicht isomerisirebare Pseudocumol-Syndiazocyanid mit Benzolsulfinsäure und erzeugt, am leichtesten beim Ein-

¹⁾ Auch der Schmelzpunkt des Additionsproductes von *p*-Toluolsulfinsäure und Orthodiazobenzoësäure ist durch Druckfehler irrig zu 160°, statt zu 186° (diese Berichte 30, 2558) angegeben: die richtige Angabe ist in der Dissertation von R. Glogauer enthalten.

²⁾ Diese Berichte 30, 2548.

tragen des Cyanids in die alkoholische Lösung der Sulfinssäure (unter Drehung in die Anticonfiguration) gemäss der Gleichung:



das Pseudocumolantidiazosulfon vom Schmp. 84°, welches auch direct aus diazotirten Lösungen von Pseudocumidin entsteht. Hier realisirt sich also unzweifelhaft die von Singer für das *p*-Chlorsyncyanid angegebene Reaction (Bildung von Diazosulfonen aus Diazocyaniden), deren Bedingungen freilich bei den halogenisirten Syncyaniden nicht wieder aufgefunden werden konnten, da aus letzteren stets das farblose Sulfinssäure-Additionsproduct entstand. Methylirte Diazocyanide werden also durch Benzolsulfinssäure vorwiegend direct in Blausäure und Diazosulfone, halogenisirte Diazocyanide in Benzolsulfinssäure-Additionsproducte verwandelt.

Endlich sei zur Kuppelung der Diazosulfone noch bemerkt, dass sie sämmtlich als Antidiazokörper zwar nicht wie die Syndiazokörper bereits mit freiem β -Naphthol in alkoholischer Lösung, wohl aber sehr leicht bei Anwesenheit von Alkali Azofarbstoffe bilden. Methylgruppen im Benzolkern wirken beschleunigend; so kuppelt das Pseudocumoldiazosulfon ganz besonders rasch.

Diese Erscheinungen zeigen aufs Neue, dass auch Antidiazoverbindungen bisweilen leicht Farbstoffe bilden, dass also die Kuppelungsfähigkeit allen drei Klassen von Diazokörpern zukommen kann. Immerhin bestehen auch hier die von jeher hervorgehobenen graduellen Unterschiede; denn die Antidiazosulfone kuppeln immerhin nur bei Gegenwart von Alkali, welches wohl die Abspaltung der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ als sulfinsaures Salz erleichtert, während z. B. die Syndiazocyanide bekanntlich schon mit freiem Naphthol Farbstoffe bilden¹⁾. — Während Benzolsulfinssäure mit Azobenzol und den meisten aromatischen Diazokörpern von azoähnlicher Constitution die von Glogauer und mir entdeckten, farblosen, hydrazoähnlichen Additionspro-

¹⁾ Wenn meiner Theorie der Diazokörper neuerdings wieder entgegengehalten worden ist, dass man danach »Schwierigkeiten hat, zu verstehen, warum die Differenz zwischen der Syn- und Anti-Form so sehr gross sein soll, während der Unterschied zwischen Diazoniumtypus und Syndiazotypus so sehr gering ist« (z. B. diese Berichte 30, 3240), so muss dem gegenüber betont werden, dass diese Behauptung gar nicht den Thatsachen entspricht. Syn- und Anti-Diazoverbindungen verhalten sich gerade umgekehrt nur graduell verschieden, und sind einander häufig sogar so ähnlich, dass nur in einer einzigen Form auftretende Diazokörper vielfach gar nicht mit Sicherheit einer der beiden Reihen zuzuweisen sind; andererseits sind Diazoniumsalze und Syndiazokörper an sich durchaus verschieden, und verhalten sich nur deshalb vielfach analog, weil sie sehr leicht in einander übergehen.

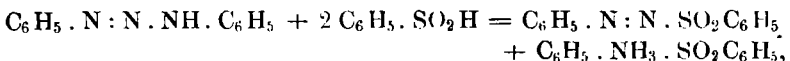
ducte erzeugt, entstehen aus den beiden Diazonaphtalinoxyden keine fassbaren Additionsproducte; fette Azokörper, wie Azodicarbonamid und die mir von Thiele freundlichst zur Verfügung gestellten farblosen Repräsentanten: Azoisobutyronitril und Azoisobuttersäureester wurden unter keinen Umständen von Benzolsulfinsäure angegriffen.

Erwähnenswerth dürfte noch sein, dass das dem Diazosulfon $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_2 C_6H_5$ structurisomere benzolsulfonsaure Diazonium $C_6H_5 \cdot N(SO_2 C_6H_5)$ wenigstens in sehr verdünnter Lösung,

also anscheinend nur völlig ionisirt, erhältlich ist. Die kürzlich beschriebene, stark alkalisch reagirende Lösung von Diazoniumhydrat lässt sich nämlich wie mit jeder anderen Säure, so auch mit wässriger Benzolsulfinsäure zu gleichen Molekülen scharf auf den neutralen Punkt titriren, enthält also dann die Ionen $C_6H_5 \cdot \overset{+}{N}$ und $SO_2 C_6H_5 \cdot \overset{-}{N}$,

und verhält sich in allen Punkten als echtes benzolsulfinsaures Diazonium, d. i. völlig verschieden vom Diazosulfon. So zersetzt sich die neutrale Salzlösung langsam nach Art aller Diazoniumsalze: sie wird sauer und allmählich vollständig in Stickstoff, Phenol und freie Säure gespalten. Denn sie hatte ihr Kuppelungsvermögen nach einigen Tagen eingebüsst und gebrauchte dann zur Neutralisation der regenerirten Benzolsulfinsäure (bezw. der durch Oxydation entstandenen Benzolsulfonsäure) ebenso viel Natronhydrat, als sie vorher Diazoniumhydrat erfordert hatte.

Die Einwirkung der Benzolsulfinsäure auf Diazamidokörper ist eigenartig; sie führt in letzter Linie aber ebenfalls zu Diazosulfonen. Gewöhnliches Diazoamidobenzol bildet zwar, wie bereits angegeben¹⁾, in alkoholischer Lösung ein farbloses Sulfinsäure-Additionsproduct; aber dasselbe gehört nicht dem ursprünglichen Diazoamidobenzol zu, sondern dem Diazosulfon. Diazoamidobenzol wird nämlich primär durch Benzolsulfinsäure nach der Gleichung:



in Diazosulfon und benzolsulfinsaures Anilin verwandelt; ersteres giebt dann mit einem dritten Molekül Sulfinsäure das bereits beschriebene Additionsproduct $C_6H_5 \cdot N(SO_2 C_6H_5) \cdot NH \cdot SO_2 C_6H_5$ vom Schmp. 175—176°. Die erste Phase der Reaction ist namentlich in Aether-, Benzol- oder Chloroform-Lösung gut zu beobachten, welche sich auf Zusatz der Sulfinsäure erst tief roth färbt, dann heller wird und hierauf bei 136° schmelzende, wasserlösliche Krystalle absetzt. Letztere sind benzolsulfinsaures Anilin, da sie sich nach Art der Salze in

¹⁾ Diese Berichte 30, 255S.

diese Componenten spalten und auch aus ihnen zusammensetzen lassen. Zersetzt man das im Filtrate enthaltene Benzolsulfinsäure-Additionsproduct durch Ausschütteln mit Sodalösung, so bleibt fast reines Diazosulfon zurück.

Das Additionsproduct selbst erhält man am bequemsten, wenn man Diazoamidobenzol mit viel überschüssiger Benzolsulfinsäure in alkoholischer Lösung reagiren lässt; alsdann bleibt das sulfinsaure Salz in Lösung und es scheiden sich allmählich die weissen Nadeln des Diazosulfon-Additionsproductes vom Schmp. 175° ab, das durch alkalische Flüssigkeiten sofort in das gelbe Diazosulfon vom Schmp. 78° übergeht.

Analoge Versuche wurden auch mit Diazoamidokörpern von asymmetrischer Structurformel ausgeführt, um zu sehen, ob sie hierbei einheitlich (wie gegenüber Phenylisocyanat) oder tautomer (wie gegenüber ionisirten bzw. ionisirbaren Stoffen) reagiren.

p-Bromdiazamidobenzol reagirt in ätherischer Lösung ziemlich rasch ähnlich dem einfachen Diazoamidokörper. Das ausgeschiedene benzolsulfinsaure Salz erzeugt durch Alkali anscheinend ganz reines *p*-Bromanilin, während aus dem ätherischen Rückstand fast reines bromfreies Diazosulfon vom Schmp. 78° zu isoliren ist. Der bromirte Diazoamidokörper spaltet sich also anscheinend einheitlich gemäss der Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ in Diazosulfon und Bromanilin; Spaltung gemäss der tautomeren Formel $C_6H_4Br \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ in Bromdiazosulfon und Anilin ist hier nicht nachweisbar.

p-Nitrodiazamidobenzol verhält sich ziemlich analog; nur fiel beim Vermischen einer ätherischen Lösung mit reichlich 3 Molekülen Benzolsulfinsäure zuerst fast momentan eine rothe Substanz in geringer Menge aus, die ihren Eigenschaften nach aber in keiner nahen Beziehung zu den übrigen hier behandelten Körpern steht und die deshalb einfach durch sofortiges Filtriren entfernt wurde. Die alsdann langsamer erscheinenden weissen Krystallfitter waren ganz überwiegend benzolsulfinsaures *p*-Nitranilin; denn sie lösten sich in Wasser unter partieller Zersetzung mit gelber Farbe und ergaben nach Zusatz von Alkali direct bei $145-148^{\circ}$ schmelzendes, also fast reines *p*-Nitranilin. Immerhin liess sich, als eine Probe des direct aus der Aetherlösung gefällten weissen Salzes alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt wurde, im Destillat durch die Chlorkalkreaction eine freilich sehr geringe Menge von Anilin nachweisen. Andererseits wurde, entsprechend der fast ausschliesslichen Bildung von *p*-Nitranilin, im ätherischen Rückstande nach dem Schütteln mit Sodalösung fast reines gewöhnliches Diazosulfon, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_2C_6H_5$, vom Schmp. 78° isolirt. Also wird auch *p*-Nitrodiazamidobenzol ganz überwiegend gemäss der Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ gespalten.

p-Toluoldiazoamidobenzol reagirte dagegen unter gleichen Bedingungen nicht so einheitlich; das aus ätherischer Lösung auskrySTALLISIRENDE Salz war zwar grösstentheils benzolsulfinsaures Anilin. musste aber doch auch nicht zu vernachlässigende Mengen des Paratoluidinsalzes enthalten, da der aus den frei gemachten Basen erhaltene Acetylkörper nicht nur aus Acetanilid bestand, sondern sich ähnlich den ebenfalls unscharf schmelzenden und kaum trennbaren. zum Vergleiche herangezogenen Gemischen von viel Acetanilid mit etwas *p*-Acettoluidid verhielt. Deshalb wurde die Spaltung hier nicht noch eingehender verfolgt.

Festgestellt dürfte aber damit Folgendes sein:

Diazoamidokörper von unsymmetrischer Strukturformel $\text{XC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ reagiren gegenüber Benzolsulfinsäure, ähnlich wie gegenüber Phenylisocyanat, dann nahezu einheitlich, also nicht tautomer. wenn die beiden Gruppen erheblich elektrochemisch von einander abweichen; sie spalten sich alsdann gemäss derjenigen Strukturformel, in welcher das Wasserstoffatom der Diazoamidogruppe dem negativen der beiden Radicale benachbart ist. Für Brom- und Nitro-Diazoamidobenzol gilt also auch danach die Formel $(\text{Br}, \text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. In dem Maasse aber, wie dieser elektrochemische Unterschied zwischen den beiden Gruppen geringer wird, wird auch die Einheitlichkeit der Reaction gestört; so wird Toluoldiazoamidobenzol. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in welchem der Rest C_6H_5 zufolge der Bredig'schen Bestimmungen¹⁾ nur etwa dreimal negativer ist, als der Rest $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, zwar vorwiegend gemäss der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, untergeordnet aber doch auch gemäss der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ gespalten.

Hrn. Dr. M. Schmiedel statue ich für seine Mitwirkung bei diesen Versuchen meinen besten Dank ab.

122. Roland Scholl und M. Brenneisen: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Kekulé hat im Jahre 1858 durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber eine Verbindung von der Zusammensetzung CNBrO erhalten²⁾, die er für ein Substitutionsproduct des Knallquecksilbers hielt und demnach als Dibromnitroacetonitril, $\text{CBr}_2\text{NO}_2 \cdot \text{CN}$, ansprach.

Die Annahme, Knallsäure sei Nitroacetonitril, ist längst widerlegt; auch für das Bromirungsproduct konnte daher an der Dibrom-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 322.

²⁾ Ann. d. Chem. 105, 281.