

falls unter dem Einfluss der Hydroxyionen des Nitrodiazoniumhydrats autokatalytisch gebildet haben musste. Gefunden wurde nämlich im System ($\text{NaNO}_3 + \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$) nach Zusatz von Salzsäure und nach Subtraction der Werthe für Natriumnitrat:

Normales $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} + \text{HCl}$ bei 0° und V_{384} .

Zeit	1'	3'	9'	30'	90'	180'	240'	300'
"	101	98	94	88	73	63	61	60.3

Der Anfangswerth ist also zwar um 40 Einheiten höher als der Endwerth (der in Folge von Versuchsfehlern bezw. secundären Zersetzungen um drei Einheiten höher liegt als der des Nitrodiazoniumchlorids 57.3); da aber der Anfangswerth in der Isoreihe (s. die vorangehende Tabelle) den Endwerth um 160 Einheiten übertrifft, muss doch in vorliegendem Falle normales Nitrodiazohydrat, also ein vom bekannten Nitrophenylnitrosamin verschiedener Stoff, in überwiegender Menge vorhanden sein.

Den HHrn. Dr. C. Schümann und Dr. G. Osswald statue ich für verschiedene, in vorliegender Arbeit mit aufgenommene Messungen meinen besten Dank ab.

Hantzsch.

344. A. Hantzsch: Ueber einige Syndiazotate.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Von normalen Diazotaten sind bekanntlich bisher nur das Natrium- und Kalium-Salz der Diazosulfanilsäure in analysenreinem Zustand von Gerilowski und mir ¹⁾ gewonnen worden. Denn das schon von Griess beschriebene, einfachste, normale Diazobenzol-Kalium ist, auch wenn es nach der Schraube'schen Vorschrift ²⁾ dargestellt wird, nach Bamberger's Analysen ³⁾ vom Zustande der Reinheit ziemlich entfernt. Ueber andere normale Diazotate liegen genauere Angaben überhaupt nicht vor. Es ist deshalb wohl nicht ohne Interesse, aber besonders auch aus theoretischen Gründen beachtenswerth, dass sich gewisse Syndiazotate so leicht aus den zugehörigen Diazoniumsalzen durch concentrirte Alkalien ausfällen lassen, dass diese Reaction als Vorlesungsversuch zur Vorführung dieser im Allgemeinen so empfindlichen Salze empfohlen werden kann, und dass sich dieselben auch wenigstens annähernd analysenrein erhalten lassen. Die betr. Salze sind das Anisol- und das Pseudocumol-Syndiazobenzolkalium, die beide beim Einfließen der Diazoniumsalzlösungen in überschüssige concentrirte Kalilauge unter Kühlung sofort als blendend weisse Niederschläge ausfallen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2002.

²⁾ Diese Berichte 27, 520.

³⁾ Diese Berichte 28, 226.



wird am besten aus einer concentrirten Lösung des frisch bereiteten reinen Anisoldiazoniumbromids erhalten, da das Chlorid bekanntlich schwierig krystallisirt und das Nitrat sich wegen der Bildung des schwer löslichen Salpeters zur Umsetzung mit Kali nicht gut eignet. Trägt man diese Lösung unter Kühlung in viel überschüssige concentrirte Kalilauge, etwa in die fünfzehnfache Menge ein, so fällt das Syndiazotat augenblicklich in Gestalt schöner, weisser Blättchen nieder. Es kann aber wegen seiner Leichtlöslichkeit und raschen Verfärbung mit Wasser nicht ausgewaschen werden, und musste daher direct auf dem Thonteller im Vacuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet werden, wobei die beim Oeffnen eintretende Luft ebenfalls vorher von Feuchtigkeit befreit werden musste, da sich ohnedem regelmässig eine gewisse Gewichtszunahme zeigte. Unter diesen Bedingungen wurden kleinere Mengen des Diazotats etwa nach einem Tag gewichtskonstant und hielten sich dann lange Zeit fast unverändert, allerdings nachdem die vorher gelblichen Blättchen einen schwach röthlichen Farbenton angenommen hatten. — Die anfangs mit einem grossen Ueberschuss von Kali hergestellten Präparate hielten noch erhebliche Mengen von Kali zurück, da sie bei der Analyse stets etwa 2 pCt. Kalium zu viel und entsprechend Stickstoff zu wenig ergaben; z. B. wurde anfangs gefunden $\text{K} = 1.22.3, 2.22.8$ pCt. gegenüber dem berechneten Gehalte von 20.6 pCt.; und N , als Diazostickstoff¹⁾ bestimmt, 13.3 und 13.4 pCt. gegenüber dem berechneten Gehalte von 14.8 pCt.

Dieser Fehler liess sich zwar nicht völlig beseitigen, da bei zu geringem Ueberschuss des Kalis (bis zu 5 Mol. Kalilauge auf 1 Mol. Diazotat) das Diazotat überhaupt nicht ausfiel, sondern sich unter Trübung und Stickstoffentwicklung rasch zersetzte. Wohl aber lässt sich dieser Fehler verringern durch Anwendung von 10 Mol. Base auf 1 Mol. Salz nach folgender Vorschrift:

1 g Anisoldiazoniumbromid wird in 2 g Wasser gelöst und dann in eine Lösung von 2.65 g Kalihydrat in der gleichen Menge Wasser bei etwa -10^0 unter Umschütteln auf einmal eingetragen, wobei die Masse sofort durch Ausscheidung der Blättchen des Diazotats erstarrt,

¹⁾ Der Diazostickstoff wurde hier und in allen anderen Fällen durch Lösen des Salzes in Eiswasser, Zusatz von Salzsäure, Verdrängen der Luft durch Kohlensäure im Kältegemisch, nachheriges Zufließen von Kupferchlorürlösung und schliessliches Erhitzen bis zum Sieden bestimmt, wobei von allen Lösungen gemessene Volumina genommen und die in ihnen enthaltene Luftmenge durch Kochen ermittelt und vom Volum des Diazostickstoffs abgezogen wurde.

die in oben beschriebener Weise getrocknet und gewichtsconstant gemacht, nur noch etwa 1 pCt. Kalium zu viel ergaben.

$C_7H_7O_7N_3K$. Ber. K 20.6, N 14.8.

Gef. » 21.5, » 13.8.

Das Salz kuppelt momentan äusserst stark, verschmiert an feuchter Luft und löst sich zwar in Eiswasser klar auf, zersetzt sich aber in dieser Lösung auch rasch bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Anwesenheit von Kali werden die Lösungen in Folge des Zurücktretens der Hydrolyse haltbarer, und mit concentrirter Kalilauge kann es sogar fast unverändert gekocht werden. Alsdann krystallisirt es beim Erkalten unverändert wieder aus, wird also unter diesen Bedingungen ebenso wenig wie das gewöhnliche, normale Diazobenzolkalium in das nicht direct kuppelnde Iso- oder Anti-Diazotat isomerisirt.

Syndiazopseudocumolkalium, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N}$
 $KO \cdot \overset{\cdot\cdot}{N}$

wird ganz ähnlich aus dem vorher in fester Form abgeschiedenen Pseudocumoldiazoniumbromid gewonnen, ist aber erheblich empfindlicher und wurde deshalb nicht so genau untersucht, bezw. nur in unreinerem Zustande isolirt. Es fällt stets als eine anscheinend amorphe Masse aus, die nach obiger Angabe abgepresst, getrocknet und analysirt wurde. Auch hier hielt das aus stark überschüssiger Kalilauge gefällte Salz (1) eine grössere Menge Kali (oder Kaliumcarbonat) zurück, als das aus weniger Kalilauge niederfallende Präparat (2). Denn es wurde gefunden:

$C_9H_{11}ON_2K$. Ber. K 19.3, N 13.9.

Gef. » (1) 22.0, (2) 20.7, » (1) 11.9, (2) 12.3.

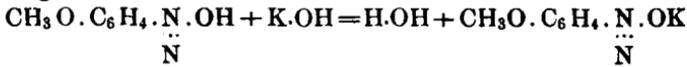
Das Verhalten gegen Wasser u. s. w. ist das des Anisolderivates. Doch entwickelt es selbst mit concentrirter Kalilauge beim Kochen reichlich Stickstoff, wird also viel leichter völlig zerstört.

Mit Natronlauge gehen Anisol- und Pseudocumol-Diazoniumsalze auch in concentrirtester Lösung keine Fällungen; die betr. Natriumdiazotate sind also sehr leicht löslich. Aber auch gewöhnliches Benzoldiazoniumchlorid erzeugt unter den obigen Bedingungen weder mit Kali noch mit Natron Niederschläge von Diazotaten.

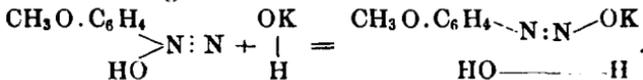
Die Existenz der normalen Anisol- und Pseudocumol-Diazotate und die Bedingungen ihrer Bildung sind theoretisch nicht unwichtig. Anisol- und Pseudocumol-Diazoniumhydrat sind, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, Basen von der Stärke der Alkalien. Wenn nun die Diazotate nach der Ansicht Bamberger's Diazonium-Metallsalze wären, so müssten die obigen Verbindungen gemäss der Formel $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OK$

$\overset{\cdot\cdot}{N}$ zusammengesetzt sein, und man müsste es mit anderen Worten für möglich halten, dass eine Base von der Stärke

der Alkalien sich als Säure verhalten und mit dem Kali selbst in wässriger Lösung ein Salz bilden könnte, was doch unmöglich angenommen werden kann. Oder wenn man das Diazotat nicht als eigentliches Salz, sondern als ein gemischtes Anhydrid der beiden äusserst stark basischen Hydrate auffassen wollte (was zwar eigentlich auf dasselbe hinauskommt), so müsste man es entsprechend der Formulirung



auch für möglich halten, dass z. B. Kalihydrat und Natronhydrat in wässriger Lösung sich zu dem gemischten Oxyd NaOK anhydrisirten — eine Annahme, deren Unmöglichkeit wohl ebenfalls einleuchtet. Ich erblicke somit in der obigen Thatsache einen neuen und besonders evidenten Beweis dafür, dass die normalen Diazotate nicht nach Bamberger's Auffassung Diazonium-Metallsalze sein können, sondern dass das Diazoniumhydrat durch Hydroxylionen intramolekular zu dem oximähnlichen Syndiazohydrat (der »Pseudodiazoniumbase«) umgestellt und dass Letzteres in Form der Alkalisalze fixirt wird, wonach der Process folgendermaassen zu formuliren ist:



Für die Ausführung obiger Versuche statue ich Hrn. Dr. G. Osswald besten Dank ab.

345. A. Hantzsch: Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide.
(Eingeg. am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die normalen oder Syn-Diazocyanide, die ich mit O. W. Schultze¹⁾ entdeckt und mit K. Danziger²⁾ genauer untersucht habe, sind wie die ihnen isomeren Iso- oder Anti-Diazocyanide in fester Form farbig, in indifferenten organischen Flüssigkeiten ebenfalls farbig löslich und zersetzen sich meist nicht durch Essigsäure, manche nicht einmal durch Salzsäure in Blausäure und Diazoniumsalze: Sie verhalten sich also als solche wie ihre Isomeren als organische, azoähnliche Verbindungen, entsprechend ihrer Formel $\text{Ar} \cdot \underset{\text{CN} \cdot \text{N}}{\text{N}}$; sie verhalten sich insbesondere nicht wie Diazoniumcyanide, da diese, bei der Analogie des Diazoniums mit dem Kalium, dem Kaliumcyanid analoge Salze, also farblose, dissociirte Elektrolyte darstellen müssten. Diazoniumcyanide sind

¹⁾ Diese Berichte 28, 666.

²⁾ Diese Berichte 30, 2529.