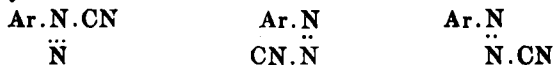


618. H. Euler und A. Hantzsch: Ueber ein festes Diazoniumcyanid und über Diazojodide.

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

(Eingegangen am 9. December 1901.)

Diazocyanide ArN_2CN sind bekanntlich in 3 Isomeren möglich:



Diazoniumcyanide. Syndiazocyanida. Antidiazocyanide.

Während die stereoisomeren Syn- und Anti-Körper in festem Zustande isolirt worden sind, ist die Existenz von Diazoniumcyaniden bisher nur in verdünnter wässriger Lösung nachgewiesen, welche sich in allen wesentlichen Punkten wie die Lösung von Kaliumcyanid verhält. In fester Form sind nur die complexen Diazoniumsilbercyanide¹⁾, noch nicht aber einfache Diazoniumcyanide dargestellt worden. Die Schwierigkeit, sie zu bereiten, lag zum Theil daran, dass, abgesehen von der Zersetzlichkeit, wässrige Lösungen von »normalen« Diazocyaniden als Gleichgewichte zwischen undissociirten Syndiazocyaniden und dissociirten Diazoniumcyaniden aufzufassen sind²⁾, — sodass in dem Maasse wie die Lösung concentrirter wird und schliesslich krystallisirt, das Syncyanid immer mehr überwiegt und schliesslich allein in fester Form ausgeschieden wird. Immerhin konnten bei sehr tiefer Temperatur die Chancen für die Existenz des Diazoniumcyanids steigen. Da nun andererseits bekanntlich der Diazoniumtypus umso mehr begünstigt wird, je stärker die Diazoniumbase ist, und hier die Anisolderivate an der Spitze stehen (da Anisoldiazoniumhydrat fast so stark wie ein Alkali ist), so wurde als Versuchsobject zur Isolirung eines festen Diazoniumcyanids bei tiefer Temperatur gewählt das Anisoldiazoniumcyanid.

Zuerst wurde, entsprechend der Darstellung des Syncyanids, in eine concentrirte Lösung von Anisoldiazoniumchlorid eine concentrirte Cyankaliumlösung eingetragen — jedoch unter Kühlung durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, das etwa die Temperatur von — 80° besass; hierbei wurde das Gefrieren durch starken Alkoholzusatz verhindert. Indessen wurde selbst bei dieser sehr niedrigen Temperatur nach Entfernung des Chlorkaliums nur Syncyanid erhalten, ein Ergebniss, das deshalb nicht auffallend ist, weil Alkohol als Lösungsmittel mit kleiner Dielektricitätsconstante die nicht ionisirte Form, also hier das Syncyanid, begünstigt.

Diese Versuche zeigten also nur, dass das Gleichgewicht: Syndiazocyanid \leftarrow \rightarrow Diazoniumcyanid von der Temperatur weniger ab-

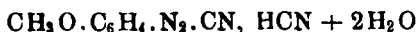
¹⁾ Hantzsch und Danziger, diese Berichte 30, 2529 [1897].

²⁾ Hantzsch, diese Berichte 33, 2161 [1900].

hängt als von anderen Einflüssen. Da nun aus früheren Arbeiten von Hantzsch hervorgeht, dass der Diazoniumtypus um so mehr begünstigt wird, je saurer die Flüssigkeit ist, ein System $\text{ArN}_2\text{Cl} + \text{KCN} = \text{KCl} + \text{ArN}_2\text{CN}$ aber genau wie Cyankalium eine alkalische, den Syntypus begünstigende Lösung giebt, so wurde dieser Uebelstand durch Ueberschuss von Blausäure möglichst compensirt und hierdurch bei sehr tiefer Temperatur in der That ein festes Diazoniumcyanid erhalten.

3 g Anisoldiazoniumbromid wurden in etwa 30 g Wasser gelöst und bei 0° mit einer Suspension von etwa 6 g frisch gefälltem Silberoxyd ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt. Das bromfreie Filtrat — reine Anisoldiazoniumhydratlösung — wurde sofort in concentrirte Blausäure bei 0° eingetragen und dann noch bis zum Eintritt deutlich saurer Reaction mit dem Gase gesättigt. Diese schwach gelbe Lösung, die mit Kali sofort Syncyanid giebt, wurde, da sie sich beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur rasch trübte, durch Ausfrieren concentrirt, was zwar ziemlich zeitraubend, aber nicht zu verlustreich ist. Als ihr Volumen auf diese Weise auf etwa 3 ccm gebracht worden war, wurde nochmals Blausäure bei 0° eingeleitet, wobei eine minimale, durch Filtriren nicht zu entfernende Trübung entstand. Da durch ein Gemisch von Alkohol und Aether noch nichts ausfiel, wurde noch weiter und zwar über Phosphorpentoxyd im Vacuumexsiccator zwischen $0-5^\circ$ verdunstet. Nach einer Woche hatten sich, neben relativ geringen Mengen einer braunen amorphen Masse, farblose, würfelförmliche Krystalle abgeschieden. Dieselben sind zufolge der Analyse ein hydratisches Additionsproduct von Anisoldiazoniumcyanid mit 1 Mol. Blausäure.

Die Substanz blieb während 4 Stunden im Exsiccator gewichtsconstant, zersetzte sich jedoch beim Versuche, das Krystallwasser durch Trocknen auszutreiben.



Diazostickstoff: ber. 25.00 pCt. CN ber. 24.21 pCt.

gef. 24.72 » gef. 22.88 » .

Diese Substanz zeigt alle Eigenschaften eines Salzes: die wässrige Lösung ergab bei 18° und der ungefähren Verdünnung v_{100} die molekulare Leitfähigkeit $\Lambda = 88$, ist demnach elektrochemisch dem Kaliumcyanid an die Seite zu stellen; sie enthält Diazoniumionen zufolge ihrer momentanen Kuppelung mit β -Naphtol und Cyanionen zufolge ihrer Fällbarkeit von Cyansilber durch angesäuertes Silbernitrat. Durch wenig Alkali lässt sie das hellgelbe Syncyanid fallen.

Hiermit sind in der Anisolreihe die drei, nach der Theorie von Hantzsch möglichen Diazocyanide isolirt. Allerdings ist das feste Diazoniumcyanid nur in hydratischer Form und bei Anwesenheit von

1 Mol. Blausäure isolirbar und wird anscheinend gerade nur hierdurch vor der Isomerisation zum Syncyanid geschützt. Doch ist es ja nicht denkbar, dass das farbige, azoähnliche Syncyanid vom Verhalten eines Azokörpers $\text{Ar} \cdot \ddot{\text{N}}$ durch blosse Addition von Wasser und

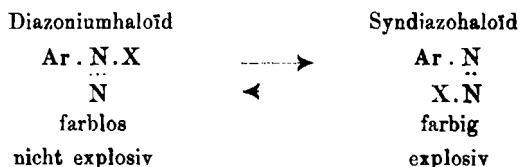


Cyanwasserstoff in eine farblose Verbindung vom Verhalten eines Salzes übergehen würde — wenn nicht eben zugleich mit dieser Addition auch die constitutive Aenderung der Umwandlung des Syndiazocyanids in das Diazoniumcyanid erfolgte.

Ganz ähnlich wie die Diazocyanide in wässriger Lösung Gleichgewichte zwischen farblosen Diazoniumcyaniden und farbigen Syndiazocyaniden bilden, sind die Diazohaloide, wenn sie zwar farblose Ionen bilden, aber im festen Zustande farbig sind, als feste Lösungen von farblosem Diazoniumhaloïd und farbigem (azoähnlichem) Syndiazohaloïd anzusehen¹⁾.

Mit Zunahme der Intensität der Farbe steigt auch die Explosibilität; beide Eigenschaften hängen von der Natur des Halogens und der Stärke des Diazoniumradicals ab: Einerseits sind die Chloride gar nicht, Bromide etwas, Jodide stark farbig und explosiv; andererseits sind die Trimethyl- und Anisol-Diazoniumhaloïde, deren Basen fast so stark wie die Alkalien sind, am wenigsten, die Tribromdiazoniumhaloïde (deren Hydrat schwächer als Ammoniak ist) am stärksten farbig und am explosibelsten.

Wenn hiernach das Gleichgewicht der festen Lösung



durch die chemische Beschaffenheit der Componenten $\text{Ar} \cdot \text{N}_2$ und X verschoben wird, so konnte das Gleichgewicht auch von der Temperatur beeinflusst werden. Dies ist in der That der Fall: ganz ähnlich, wie nach Kastle²⁾ Bleijodid, Phosphorpentabromid, Jodoform und andere farbige Substanzen bei sehr tiefer Temperatur an Intensität der Färbung abnehmen, so auch farbige Diazohaloïde.

Als bei etwa — 60° wässrig-methylalkoholische Lösungen von verschiedenen Diazonium-Chloriden und -Bromiden mit einer ebensolchen Lösung von Lithiumjodid versetzt wurden, wobei das Lithiumhaloïd

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 33, 2179 [1900].

²⁾ Americ. chem. Journ. 23, 500.

gelöst blieb, zeigten die ausfallenden Diazojodide viel weniger intensive Farbe; es ist nämlich

	bei -60°	bei gewöhnl. Temperatur:
Anisoldiazojodid:	gelblich-weiss	goldgelb
p-Bromdiazojodid:	citronengelb	orange
2,4-Dibromdiazojodid:	goldgelb	dunkelorange

Dementsprechend wird auch die Farbe dieser Jodide mit steigender Temperatur immer intensiver; dass damit auch die Explosibilität wächst, zeigt sich schlagend dadurch, dass die beiden letzt-erwähnten Jodide, wenn sie orangeroth geworden sind, fast regelmässig verpuffen.

Diese Erscheinungen lassen sich ungezwungen so deuten, dass bei tiefer Temperatur das Gleichgewicht zu Gunsten der Diazoniumhaloide verschoben ist, und dass deshalb bei steigender Temperatur wieder mehr Syndiazojodid $\text{Ar} \cdot \ddot{\text{N}}$ erzeugt wird, welches als Azokörper wie



die Syndiazocyanide farbig und als Jodstickstoffderivat explosiv ist.

Jedenfalls ist diese Erscheinung nur durch die Auffassung, dass gewisse Diazohaloide im festen Zustande nicht nur aus Diazoniumhaloïden, sondern zum Theil aus Syndiazohaloïden beestehen, verständlich. Diese mit den Thatsachen harmonirende Auffassung zeigt auch besonders deutlich, dass die Constitution der sogenannten Säuresalze des Diazobenzols ArN_2X als Diazoniumsalze durchaus nicht, wie Bamberger meint, durch den qualitativen Nachweis ihrer Salznatur in wässriger Lösung und ihre neutrale Reaction von ihm bewiesen ist; denn es giebt eben Diazohaloïde, die trotz ihrer Salznatur in wässriger Lösung doch als solche, im festen Zustande, nicht ausschliesslich als Diazoniumsalze, sondern wenigstens partiell als Syndiazohaloïde aufzufassen sind, entsprechend einer von Hantzsch schon früher¹⁾ vertretenen Auffassung.

Da die obige Ansicht Bamberger's bereits in einige Lehrbücher übergegangen ist, so darf wohl der Wunsch ausgesprochen werden, dass hiervon in berichtigendem Sinne Kenntniss genommen werde.

¹⁾ Diese Berichte 28, 680 [1895].