

Jetzt wissen wir auch, warum sich Knallsäure niemals durch nitrose Oxydation eines Methanderivats bilden kann; der Angriff der salpetrigen Säure erfolgt in Form der Isonitrosierung erst dann, wenn eine Methylgruppe durch die Nachbarschaft der C:O-Doppelbindung einer Aldehyd- oder Ketongruppe reaktionsfähig geworden ist. So gewährt unter den rasch vorüberziehenden Oxydationsphasen des Alkohols der Aldehyd dem Stickstoff den Eintritt. Daß das Vorhandensein der höheren Stickstoffoxyde beim Knallsäureprozeß unumgänglich nötig ist, hat Wöhler in der zitierten Arbeit gezeigt.

Mit dem Studium der weiteren Umsetzungen der Methylnitrosäure bin ich noch beschäftigt.

66. Eug. Grandmougin: Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Diazoniumsalze. (IV. Mitteilung über Hydrosulfite.)

(Eingegangen am 28. Januar 1907.)

Zu einer Suspension von 250 g Natriumhydrosulfit in 250 ccm Wasser läßt man unter gutem Umrühren und Kühlung eine Diazoniumsalzlösung zufließen, die aus 93 g Anilin, 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 1000 ccm Wasser und 75 g NaNO_2 in bekannter Weise hergestellt wurde.

Es scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die meistens rötlich gefärbt ist, und mit einem in der Reaktion gebildeten öligen Körper durchtränkt ist.

Nach ca. einständigem Stehen wird filtriert und der Filtrückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei eine Trennung der beiden Bestandteile bewirkt wird. Der ölige Körper geht mit Wasserdampf über und erweist sich als Diazobenzolimid, von dem ungefähr $\frac{1}{4}$ des verwandten Anilins gebildet wird.

Der Kolbenrückstand wird durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt und ergibt dann weiße, glänzende Blättchen, die bei 164.5° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen und sich als Phenylbenzolsulfazid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erwiesen.

0.1306 g Sbst.: 13.4 ccm N (16° , 733 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$. Ber. N 11.3. Gef. N 11.42.

Durch Oxydation mit HgO erhält man das charakteristische, in roten Blättchen krystallisierende Benzoldiazosulfon¹⁾ (benzolsulfinsaures Diazobenzol).

¹⁾ W. Königs, diese Berichte **10**, 1532 [1877].

Da der Schmelzpunkt des Sulfazids bedeutend höher gefunden wurde als von früheren Beobachtern angegeben ist (148—150°¹⁾, so sahen wir uns veranlaßt, dasselbe nach der ursprünglichen Fischer'schen Methode²⁾ aus 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Benzolsulfochlorid in ätherischer Lösung herzustellen.

Auch bei dem auf diesem Wege erhaltenen Material, wurde der Schmelzpunkt zu 164.5° unter Zersetzung gefunden.

Die Mutterlauge, die vom Sulfazid und vom Diazobenzolimid abgetrennt wurde, scheidet bei längerem Stehen reichliche Mengen von phenylhydrazinsulfonsaurem Natrium ab, das der Menge nach das Hauptprodukt der Reaktion darstellt (ca. 70 g aus 93 g Anilin).

Dieselben Resultate wurden erhalten, wenn man statt Diazoniumsulfat Diazoniumchlorid auf Natriumhydrosulfit einwirken läßt.

Die Bildung dieser Körper war nach den bis jetzt bekannten Reaktionen vorauszusehen und bietet daher nichts wesentlich Neues.

Ein Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff, die Bildung von Benzol, konnte nicht beobachtet werden.

Läßt man die Diazoniumsalzlösung zu einer warmen Hydrosulfitlösung zufließen, so bildet sich unter Stickstoff- und Schwefelgasentwicklung hauptsächlich Phenol.

In geringer Menge scheint sich übrigens bei der Destillation des etwas Schwefel enthaltenden Phenols auch Phenyldisulfid, Schmp. 61°, zu bilden.

Bei der Ausführung der Versuche wurde ich von Hrn. H. Lee-
mann, der auch die Analyse ausführte, bestens unterstützt. Ich möchte ihm für seine Mitwirkung hiermit danken.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 8, 1007 [1875]. W. Königs, diese Berichte 10, 1532 [1877]. H. Limpricht, diese Berichte 20, 1239 [1887].

²⁾ loc. cit.