

direkten Zersetzung der freien Base zuzuschreiben, sondern hat ihre Ursache in der allmählichen Bildung von Chlorid unter Mitwirkung des Lösungsmittels. Bei der starken Basizität des Ammoniumhydroxyds ist eine langsame Zersetzung des Chloroforms durchaus denkbar; tatsächlich gab die Lösung, im Gegensatz zu ihrem Verhalten unmittelbar nach der Auflösung, mit Silbernitrat eine starke Trübung. Danach kann die freie Base als solche wohl als optisch beständig bezeichnet werden.

Das Ergebnis dieser Arbeit läßt sich dahin kurz zusammenfassen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit quartärer, aromatischer Ammoniumhalogenide in ausgesprochener Weise von der Natur des Lösungsmittels abhängt, während der Einfluß des Lichtes lediglich auf thermische Wirkungen zurückzuführen ist; freie Ammoniumbasen erleiden — auch in Chloroform — keinen merklichen Zerfall.

Die Untersuchung wird in anderen Richtungen fortgesetzt.

Straßburg, Chemisches Universitätslaboratorium, im April 1911.

184. Max Claasz: Über das sulfinsaure Diazonium.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 5. Mai 1911.)

Diazoniumsalze von Sulfinsäuren

(Diazosulfinate, $R-N\overset{\cdot\cdot}{SO}_2\cdot R$)

N

sind bisher noch nicht erhalten worden.

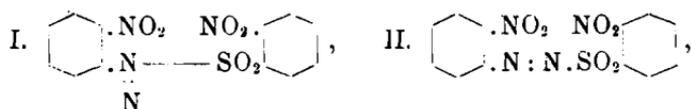
In allen Fällen, in welchen solche Verbindungen gesucht wurden, konnten v. Pechmann¹⁾ und Hantzsch²⁾ trotz mannigfacher Variation der Anzahl, der Art und der Stellung negativer Substituenten in der Diazoniumkomponente, durch welche man die Beständigkeit der Sulfinate zu erhöhen hoffte, nur die strukturisomeren Azosulfone ($R\cdot N:N\cdot SO_2\cdot R$) isolieren. Anscheinend lagern sich die primär entstehenden labilen Sulfinate in die beständigeren Azosulfone um.

Nun scheint es aber, als ob die Existenzfähigkeit solcher sulfinsaurer Diazoniumsalze weniger von der Verminderung der basischen Natur des Diazoniumkomplexes als vielmehr von der Verstärkung des Säurecharakters der Sulfinsäure durch Einführung negativer Reste in diese abhängig ist. Nach den bisher gemachten Erfahrungen

¹⁾ B. 28, 861 [1895].

²⁾ B. 30, 312 [1897]; 31, 636 [1898].

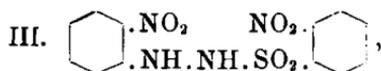
scheint dieser Schluß wenigstens berechtigt zu sein, denn es gelingt, durch Einführung je einer Nitrogruppe in *ortho*-Position das *o, o'*-Dinitro-benzol-diazoniumsulfinat (Formel I), durch Umsetzung



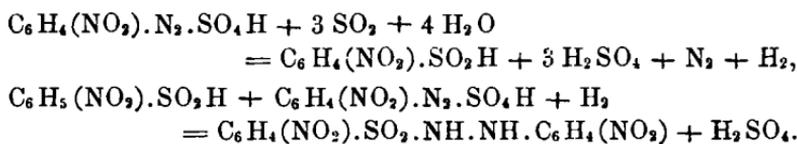
von *o*-Nitro-diazoniumchlorid mit *o*-Nitro-benzolsulfinsäure als beständigen, um 100° verpuffenden gelben Körper zu erhalten. Dieses Sulfinat unterscheidet sich durch seine Eigenschaften (siehe experimenteller Teil) typisch und scharf von dem auf anderem Wege zugänglichen strukturisomeren *o, o'*-Dinitro-benzolazosulfon vom Zersetzungsschmelzpunkt 145° (Formel II).

Veranlassung zur Auffindung dieses Sulfinats gaben mir Beobachtungen bei Ermittlung von Herstellungsverfahren *ortho*-amidiertes und *ortho*-nitrierter Sulfinsäuren¹⁾.

Nach Gattermann²⁾ soll man Sulfinsäuren durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoniumsulfate bei nachheriger Behandlung mit Kupferpulver erhalten. Diazotiertes *o*-Nitranilin gibt aber mit schwefliger Säure keine *o*-Nitro-benzolsulfinsäure, sondern ein Sulfohydrazid vom Schmp. 153–155° und der Formel



und zwar nach folgendem Reaktionsschema:



Dasselbe Hydrazid entsteht auch aus *o*-Nitrobenzolsulfochlorid und *o*-Nitrophenylhydrazin.

Durch Oxydation dieses Hydrazids entsteht das Azosulfon vom Schmp. 145° und der Formel II.

Daß hier Strukturisomere und nicht Stereoisomere, wie sie bei den Diazosulfonaten³⁾ angenommen werden, vorliegen, beweist ausschlaggebend das von einander abweichende chemische wie physikalische Verhalten beider Verbindungen.

¹⁾ Claasz, A. 380, 303 [1911]. ²⁾ B. 32, 1137 [1899].

³⁾ B. 27, 1727, 2586, 2930, 3530 [1894]; 30, 75, 90 [1897].

Experimentelles.

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf *o*-Nitrodiazoniumsulfat.*o, o'*-Dinitro-benzol-sulfohydrazid oder *o*-Nitro-benzol-sulfo-*o*-nitrophenylhydrazid (Formel III).

14 g *o*-Nitranilin werden in 60 g konzentrierter Schwefelsäure und 180 g Wasser heiß gelöst, dann bis zum Erkalten geschüttelt und auf 0° abgekühlt. Darauf werden 8 g festes, zerriebenes Natriumnitrit hinzugefügt und bis zur klaren Lösung geschüttelt, dann filtriert. In diese Lösung wird unter guter Eiskühlung schwellige Säure eingeleitet. Es findet bald unter Stickstoffentwicklung eine braunrote Ausscheidung statt. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert, resultieren glänzende, braune Täfelchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 153—155°.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Chloroform und in Alkohol in der Wärme. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol.

Alkalien, auch Ammoniak, lösen ihn mit blutroter Farbe. Fehlingsche Lösung sowie Silberlösung werden in der Hitze reduziert.

0.205 g Sbst.: 0.3167 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.2284 g Sbst.: 31.6 ccm N (15°, 773 mm). — 0.224 g Sbst.: 0.1496 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₆N₄S. Ber. C 42.60, H 2.95, N 16.57. S 9.11.
Gef. » 42.05, » 3.72, » 16.42, » 9.12.

Dasselbe Dinitro-sulfohydrazid erhält man durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 5 g (2 Mol.) *o*-Nitrophenylhydrazin und 4 g (1 Mol.) *o*-Nitrobenzolsulfochlorid mit 20 ccm absolutem Alkohol. Nach Abdunsten des Alkohols wird mit Wasser versetzt und das sich abscheidende Öl getrennt. Nach mehrfachem Waschen mit Wasser, Äther, Ligroin und kaltem Alkohol erstarrt es und wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.

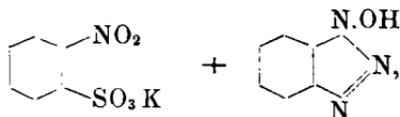
Braune, glänzende Täfelchen vom Zersetzungsschmelzpunkt 153—155° mit denselben Eigenschaften, wie oben angegeben.

0.2175 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 18.9 ccm N (18.2°, 745 mm).

C₁₂H₁₀O₆N₄S. Ber. C 42.60, H 2.95, N 16.57.
Gef. » 43.20, » 2.93, » 16.77.

Nach Schotten-Baumann mittels wäßrigen Alkalis gelingt die Kondensation der Komponenten (Säurechlorid + Hydrazin) nicht. Es

entsteht ausschließlich *o*-nitro-benzolsulfosaures Kalium und Azimidol,



vom Schmp. 157°.

Oxydation des Hydrazids.

o, o'-Dinitro-benzol-diazosulfon (Formel II).

5 g *o, o'*-Dinitro-benzol-sulfohydrazid (sowohl nach der ersten, als auch nach der zweiten Weise gewonnen) werden mit 10 g Bleisuperoxyd und 20—30 ccm Aceton 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und das Lösungsmittel verdunstet.

Nach Waschen des Rückstandes mit Ligroin und Alkohol wird in warmem Eisessig gelöst, aus welchem das Azosulfon in gelben Flocken ausfällt. Zersetzungsschmelzpunkt 145°.

Der Körper reduziert weder Fehlingsche noch Silberlösung, löst sich in Alkalien nicht mit blutroter Farbe, ist nicht explosiv und kuppelt nicht mit β -Naphthol.

0.2284 g Subst.: 31.6 ccm N (15°, 773 mm).

$C_{12}H_8O_6N_4S$. Ber. N 16.66. Gef. N 16.42.

o, o'-Dinitro-benzol-sulfinsaures Diazonium (Formel I).

14 g *o*-Nitranilin werden in 60 g Wasser und 22 ccm konzentrierter Salzsäure heiß gelöst, bis zum Erkalten geschüttelt, dann mit 100 g gehacktem Eis und 8 g festem, zerriebenen Natriumnitrit versetzt und kräftig geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die so bereitete, filtrierte Diazolösung wird nach und nach in eine Lösung von 20 g *o*-nitrobenzolsulfinsaurem Natrium¹⁾ in ca. 100 g Wasser eingetragen. Nach Verlauf von 1—2 Stunden wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ und der Körper analysenrein. Auch auf Zusatz von Natriumacetat, also in neutraler bzw. essigsaurer Lösung, entsteht dasselbe Produkt, das Diazoniumsulfinat.

0.1155 g Subst.: 16.6 ccm N (15.8°, 745 mm). — 0.095 g Subst.: 0.064 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_6N_4S$. Ber. N 16.66, S 9.52.

Gef. » 16.42, » 9.25.

¹⁾ Claasz, A. 380, 303 [1911].

In Wasser nur in Spuren mit gelber Farbe löslich, leichter löslich in Alkohol.

Als Diazoniumsalz wird die Verbindung durch folgende typische Reaktionen und Eigenschaften gekennzeichnet:

1. Die Verbindung ist höchst explosiv. Um 100° tritt Verpuffung ein. Dabei ist große Vorsicht geboten, denn oft schlägt das Schmelzpunktröhrchen wie ein Geschoß durch den Schwefelsäure-Kolben.

2. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entweicht sämtlicher Diazostickstoff und es entsteht *o,o'*-Di-[nitrobenzol]-sulfon vom Schmp. 164° , $C_6H_4(NO_2).SO_2.C_6H_4(NO_2)$.

0.1377 g Sbst.: 11.5 ccm N (15.3° , 760 mm).

$C_{12}H_8O_6N_2S$. Ber. N 9.09. Gef. N 9.35.

3. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Nitrobenzol bei deutlich wahrnehmbarem Aldehydgeruch.

4. Kaltes Wasser löst nur wenig, dennoch mit deutlich gelber Farbe. Solche Lösung zersetzt sich innerhalb 24 Stdn. unter Braunfärbung und Abscheidung brauner Flocken.

5. Mit alkoholischer β -Naphthollösung kuppelt das Diazoniumsulfinat momentan zu einem roten Farbstoff.

6. Die spezifische Leitfähigkeit, gemessen in Alkohol von einem Leitungsvermögen $0.630 \cdot 10^{-6}$, beträgt $K_{18} = 0.1538 \cdot 10^{-5}$, woraus sich für v_{1000} die molekulare Leitfähigkeit $\mu_{150} = 1.538$ berechnet.

185. E. Vongerichten und W. Rotta: Über Chinaldiniumbasen.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Mai 1911.)

In einer jüngst in diesen Berichten erschienenen Abhandlung bringen Ad. Kaufmann und P. Strübin¹⁾ den wichtigen Nachweis für die allmähliche Umlagerung der aus den Halogenalkylaten des Chinolins durch Alkalien entstehenden Carbinolbasen in die isomeren Aldehydamine unter Öffnung des Pyridinrings. Vor längerer Zeit²⁾ wurde auf die Verschiedenheit im Verhalten des Chinolin-jodmethylats und des Chinaldin-jodmethylats gegen kaustische Alkalien hingewiesen. Letzteres gibt zwar mit Silberoxyd

¹⁾ B. 44, 680 [1911].

²⁾ Vongerichten und Höfchen, B. 41, 3054 [1908].