

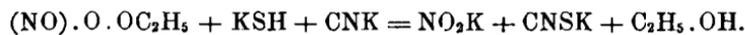
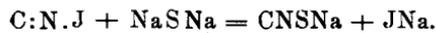
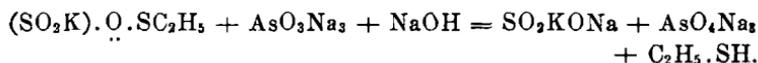
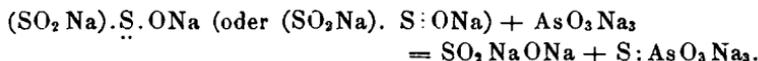
unter analogen Bedingungen entsteht, wie das Hämochromogen aus dem echten Hämin. Eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Phyllohämins wird mit dem Stokesschen Reagens versetzt. Die Farbe der Lösung wird bedeutend röter, und das Spektrum besteht jetzt aus zwei Bändern, welche etwas mehr nach dem Violett hin verschoben sind, als die des echten Hämochromogens. Für letzteres fanden wir die Angaben Hoppe-Seylers bestätigt, nämlich: Band I 563.3—548.5, Band II 527.5—522.3, Schatten bis 512.3 (Hoppe-Seyler fand 565.3—547.4 bzw. 526.9—513.9). Für α -Phyllo-hämochromogen erhielten wir: Band I 550.0—538.5, Band II 517.3—512.3; Schatten bis 506.0.

Die Bildung dieses Reduktionsproduktes ist ein weiterer Beweis der großen Ähnlichkeit des α -Phyllohämins und echten Bluthämins.
Krakau, 7. Februar 1912.

109. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 19. Februar 1912.)

Bei einer Reihe von Verbindungen der verschiedensten Art, wie Thiosulfate¹⁾, Thiosulfonate²⁾ und deren Ester³⁾, Alkyl-nitrate⁴⁾, aromatische Sulfonylchloride⁵⁾, Cyanhalogene⁶⁾ u. a., habe ich festgestellt, daß sie imstande sind, schon bei gewöhnlicher Temperatur an Arsenit, Cyanid und Cyanid-Sulfid glatt Sauerstoff bzw. Schwefel anzulagern unter Bildung von Arsenat bzw. Monosulfoxyarsenat bzw. Rhodanat. Nachstehend der Verlauf dieser Reaktionen, an vier typischen Beispielen kurz dargestellt:



Dieses Verhalten führte ich darauf zurück, daß das in Reaktion tretende Sauerstoff- bzw. Schwefel- bzw. Halogenatom in der betreffenden

¹⁾ Z. a. Ch. 17, 409 [1898]; Fr. 46, 485 [1907].

²⁾ B. 41, 3351 [1908]; Fr. 47, 293 [1908].

³⁾ B. 40, 2818 [1907]; 41, 1650 [1908]. ⁴⁾ B. 41, 2052 [1908].

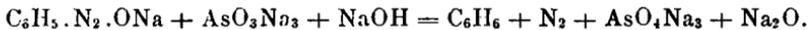
⁵⁾ B. 42, 480 [1909]. ⁶⁾ B. 42, 3623 [1909].

Verbindung in »reaktiver« Form, d. h. in beweglicher, mehrwertiger, übersättigter und daher leicht abspaltbarer Form als .O:, .S:, .Cl: oder .O., .S., .Cl enthalten sein muß im Gegensatz zu anderen, nicht mit den genannten Reduktionsmitteln reagierenden Sauerstoff- bzw. Schwefel- bzw. Halogenatomen in gewöhnlicher, fester, nicht abspaltbarer, zwei- bzw. einwertiger Form.

In Verfolg dieser Reaktion teile ich nachstehend das Resultat der Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Diazoverbindungen mit.

Einwirkung von Arsenit auf normales Diazobenzol-Natrium.

Eine aus 5 g Anilin in der bekannten Weise dargestellte, schwach gelb gefärbte Lösung von normalem Diazobenzol-Natrium wurde bei einer Temperatur von 5° mit einer tertiären Natriumarsenitlösung, hergestellt aus 8 g As_2O_3 in 30 g 40-proz. Natronlauge, allmählich vermischt. Unter vorübergehender starker Rotfärbung trat sofort Reaktion ein, wobei Stickstoff stürmisch entwich. Auf der Reaktionsflüssigkeit, welche schwach gelb gefärbt war, hatte sich außer einer geringen Menge flüssigen Harzes ein Öl abgeschieden, welches in der bekannten Weise als Benzol identifiziert wurde. Die Reaktionsflüssigkeit selbst erstarrte nach kurzer Zeit zu einem festen Brei von Krystallnadeln, welche aus Wasser umkrystallisiert sich als tertiäres Natriumarsenat erwiesen. Die Einwirkung hat somit stattgefunden nach:



Über den quantitativen Verlauf der Einwirkung von
Arsenit auf normales Diazobenzol-Natrium.

Eine aus 1.87 g Anilin (= $\frac{2}{100}$ Mol.-Gew.) in der bekannten Weise hergestellte Lösung von normalem Diazobenzol-Natrium wurde mit einer aus 3.96 g As_2O_3 in 32 g 15-prozentiger Natronlauge hergestellten Arsenitlösung (= $\frac{4}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3) bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur allmählich vermischt usw. Die Reaktionsflüssigkeit habe ich zur Entfernung des Benzols unter Durchleiten von Kohlendioxyd, um Oxydation des Arsenits durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern, eingedampft und nach dem Erkalten auf 200 ccm aufgefüllt.

In 20 ccm dieser Lösung wurde bei Gegenwart von Natriumbicarbonat die unverbrauchte arsenige Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bestimmt.

Ich verbrauchte 41.0—41.3 ccm. Demnach für das Ganze rund 412 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Berechnung: 200 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung entsprechen $\frac{1}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3 . Die von mir verbrauchten 412 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zeigen somit annähernd $\frac{2}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3 an. Da ich aber $\frac{4}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3 zugesetzt

habe, hat daher das $\frac{2}{100}$ Mol.-Gew. Anilin bzw. Diazotat $\frac{2}{100}$ Mol.-Gew. AsO_3Na_3 oxydiert nach obiger Gleichung (S. 822).

Aus diesem Verlauf der Reaktion geht hervor, daß 1 Mol.-Gew. normales Diazobenzol-Alkalisalz $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. As_2O_3 zu oxydieren vermag. Diese Reaktion kann somit zu einer quantitativen Bestimmung des Gehaltes einer Diazolösung auf ihre Wirksamkeit Verwendung finden.

Einwirkung von Arsenit auf Diazobenzolchlorid.

Eine saure Diazobenzolchloridlösung wurde mit einer im Überschuß sich befindenden eiskalten Natriumarsenitlösung allmählich vermischt. Unter vorübergehender Rötlichfärbung trat starke Stickstoff-Entwicklung ein, und es resultierte schließlich eine schwach orange gefärbte Lösung, welche beim ruhigen Stehen Benzol als unlösliches Öl abschied und auf Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Trübung tertiäres Natriumarsenat in Krystallnadeln fallen ließ. Einwirkung hat somit nach

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 + \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{N} + \text{AsO}_4\text{Na} + \text{NaCl}$$

stattgefunden.

Einwirkung von Kaliumcyanid-Sulfid auf *n*-Diazobenzol-Natrium.

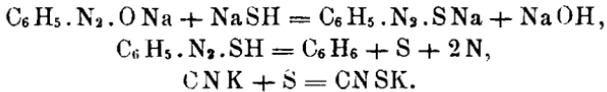
Eine aus 2.5 g Anilin hergestellte Lösung von *n*-Diazobenzol-Natrium wurde bei einer Temperatur von 5° mit einer frisch bereiteten konzentrierten wäßrigen Lösung von Cyanid-Sulfid — hergestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in 7 g 15-proz. Natronlauge bis zur Sättigung und Zusatz von 10 g Natronlauge (1:3) und 2 g Kaliumcyanid — versetzt. Unter Rotfärbung trat nach kurzer Zeit bereits Reaktion ein. Die ursprünglich vollkommen klare Lösung trübte sich unter Entweichen von Stickstoff, und es trat ein eigentümlicher, an Isonitril erinnernder Geruch auf. Die tiefrote, trübe, alkalische Reaktionsflüssigkeit zeigte die folgenden Reaktionen:

1. Mit Salzsäure angesäuert, entfärbte sich sofort die rote Lösung, wobei ein starker, gelber Niederschlag entstand. Im Filtrat davon trat mit Eisenchloridlösung intensive blutrote Färbung auf: Rhodanat.

2. Beim Erwärmen der Lösung für sich erfolgten zwischen 50° und 60° kleine Detonationen. Rhodanat war in der angesäuerten Flüssigkeit nachweisbar.

3. Nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur traten beim Erwärmen der Lösung keine Detonationen mehr ein. Der Isonitrilgeruch war nur noch schwach vorhanden. Dagegen machte sich jetzt ein starker Geruch nach Benzol bemerkbar.

Die Einwirkung von Diazobenzol-Natrium auf Kaliumcyanid-Sulfid dürfte unter Zwischenbildung der von Hantzsch und Freese¹⁾, sowie Bamberger und Krauß²⁾ beobachteten explosiven Thiodiazoverbindungen nach den Gleichungen erfolgt sein:



Einwirkung von Arsenit bezw. Cyanid-Sulfid auf *i*-Diazobenzol-Kalium.

i-Diazobenzol-Kalium war nach den Angaben von Schraube und Schmidt³⁾ durch Erhitzen von normalem Diazobenzol-Kalium mit Ätzkali dargestellt worden. Eine wäßrige Lösung desselben, welche ziemlich dunkel gefärbt war, mit einer konzentrierten Arsenitlösung versetzt, wirkte weder in der Kälte, noch beim Erwärmen darauf ein. Ein Entweichen von Stickstoff war nicht zu beobachten. Auf Zusatz von Alkohol trat keine Ausscheidung von Arsenat ein, am Boden saß ein dicker Sirup, welcher aus Arsenit bestand, darüber die braunrote, alkoholisch-alkalische Lösung von *i*-Diazobenzol-Kalium.

Macht man jedoch eine auf 5° abgekühlte Lösung von *i*-Diazobenzol-Kalium mit Salzsäure sauer und trägt diese Lösung in eine kalt gehaltene Arsenitlösung ein, so bemerkt man ein anfangs schwaches, später stärkeres Schäumen der Reaktionsflüssigkeit, der Geruch von Benzol ist deutlich wahrnehmbar, auf Zusatz von Alkohol scheiden sich aus der rotbraunen Lösung farblose Nadeln ab, welche die Reaktionen von tertiärem Natriumarsenat zeigen. Die Ausbeute an Arsenat und die Stickstoffentwicklung waren jedoch bedeutend geringer als bei normalem Diazobenzol-Kalium, was mit einer teilweisen Zersetzung des *i*-Diazobenzol-Kaliums bei der Darstellung aus normalem Salz durch Erhitzen auf 130° leicht erklärt werden kann. Eine quantitative Bestimmung des nicht in Reaktion getretenen Arsenits in der Form wie beim normalem Diazobenzol-Kalium (S. 822) konnte wegen der tiefrotbraunen Farbe der Lösung nicht ausgeführt werden.

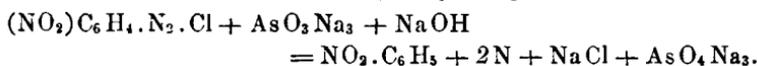
Beim Zusammenbringen einer *i*-Diazobenzol-Kaliumlösung mit einer Cyanid-Sulfidlösung war weder Schäumen (Stickstoffentwicklung) zu bemerken, noch trat der Geruch nach Benzol auf. Es hat somit auch hier keine Einwirkung stattgefunden.

Einwirkung von Arsenit auf *p*-Nitro-diazobenzolchlorid.

Eine aus 1.4 g *p*-Nitranilin frisch bereitete salzsaure Lösung von *p*-Nitro-diazobenzolchlorid wurde in eine eiskalte Lösung von 2 g As₂O₃ in 20 g 30-proz. Natronlauge eingetragen. Unter vorübergehender Grünfärbung trat starkes Schäumen (Stickstoffentwick-

¹⁾ B. 28, 3237 [1895]. ²⁾ B. 29, 272 [1896]. ³⁾ B. 27, 514 [1894].

lung) und Geruch nach Nitrobenzol auf. Die resultierende Lösung zeigte tiefbraunrote Färbung. Auf Zusatz von soviel Alkohol, daß eine schwache Trübung sich zeigte, krystallisierte nach einiger Zeit tertiäres Natriumarsenat in Nadeln aus. Die Ausbeute an Nitrobenzol war wider Erwarten nur gering. Die Reaktion dürfte daher nur zum Teil nach der Gleichung stattgefunden haben:



Durch Eintragen einer frisch bereiteten *p*-Nitro-diazobenzolchloridlösung in überschüssige, eiskalte, 15-proz. Natronlauge war eine Lösung von normalem *p*-Nitrodiazobenzol-Natrium hergestellt worden.

Eine solche in konzentriertem Zustand braunrote Lösung mit überschüssiger Arsenitlösung versetzt, zeigte von Anfang an nur schwaches Schäumen (Stickstoff-Entwicklung) und schwachen Geruch nach Nitrobenzol. Aus der braunroten Lösung krystallisierte nach Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Trübung tertiäres Natriumarsenat in Nadeln aus. Die Ausbeute daran war jedoch noch geringer als beim vorhergehenden Versuch.

Durch Eintragen einer *p*-Nitro-diazobenzolchlorid-Lösung in auf 60° erwärmte Natronlauge war eine Lösung von *i-p*-Nitro-diazobenzol-Natrium ¹⁾ hergestellt worden.

Eine solche Lösung, mit einer Arsenitlösung versetzt, zeigte weder in der Kälte, noch beim Erwärmen eine Entwicklung von Stickstoff. Auch Geruch nach Nitrobenzol war nicht zu bemerken. Es hat somit keine Einwirkung stattgefunden.

Azoxybenzol und das isomere *p*-Oxy-azobenzol, Diazoamidobenzol und das isomere Amido-azobenzol, ferner Azobenzol, Nitroso-dimethylanilin, Nitroso-phenol (Chinonmonoxim) und Phenyl-nitrosamin zeigten beim Erwärmen mit tertiärer Natriumarsenitlösung keine Stickstoffentwicklung und keine Arsenatbildung.

Diese Verbindungen verhalten sich also wie Iso-Diazoverbindungen.

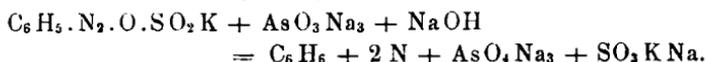
Über die Aufstellung einer neuen Konstitutionsformel für die normalen Diazoverbindungen, welche auf der Reaktionsfähigkeit der normalen im Gegensatz zu der Indifferenz der iso-Verbindungen aufgebaut ist und mit welcher alle Reaktionen der Diazoverbindungen, sowohl die der Säuresalze als die der Alkalisalze, die der Kupplung, des Austausches, der Oxydation und der Addition, in richtiger Weise wiederzugeben sind, hoffe ich ein-

¹⁾ B. 27, 514 [1894].

gehender zu berichten, sobald mir die Erledigung der am Schlusse dieser Abhandlung angeführten Versuche gelungen ist.

Einwirkung von Arsenit auf labiles benzol-diazosulfonsaures Kalium.

Das labile benzol-diazosulfonsaure Kalium war nach den Angaben von E. Bamberger¹⁾ dargestellt worden. Es zeigte die von E. Bamberger und A. Hantzsch angegebenen Eigenschaften. Das in Eiswasser suspendierte Salz wurde mit einer eiskalten Lösung von tertiärem Natriumarsenit vermischt, wobei vorübergehende Rotfärbung beobachtet wurde. Unter Entwicklung von Stickstoff trat Reaktion ein, bald machte sich der Geruch nach Benzol bemerkbar. Die fast farblose Reaktionsflüssigkeit war durch kleine Mengen ausgeschiedenen metallischen Arsens dunkel gefärbt. Auf Zusatz von etwas Alkohol krystallisierte tertiäres Natriumarsenat in Nadeln aus. Die Mutterlauge enthielt Sulfit. Die Reaktion dürfte somit nach der Gleichung stattgefunden haben:



Einwirkung von Kaliumcyanid-Sulfid auf labiles benzol-diazosulfonsaures Kalium.

Das in Eiswasser suspendierte Salz wurde in eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte Lösung von Kaliumcyanid-Natriumsulfid eingetragen. Unter Gasentwicklung und Rotfärbung trat bald Reaktion ein. Benzol war durch den Geruch wahrnehmbar. In der Lösung wurde außerdem noch Rhodanat und Sulfit nachgewiesen.

Der Reaktionsverlauf dürfte somit nach der Gleichung stattgefunden haben:



Einwirkung von Arsenit bezw. Cyanid-Sulfid auf stabiles benzol-diazosulfonsaures Kalium.

Das stabile Salz war durch mehrtägiges Stehenlassen sowohl einer Lösung von labilem, orange gelbem benzol-diazosulfonsaurem Kalium als auch durch Wechselwirkung von Diazobenzolnitrat-Lösung mit Kaliumsulfid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden.

Eine wäßrige Lösung desselben mit einer Natriumarsenitlösung vermischt, zeigte weder in der Kälte, noch beim Erwärmen

¹⁾ B. 27, 2936 [1894].

Einwirkung. Arsenat konnte nicht aufgefunden werden. Ebenso verhielt sich eine solche Lösung gegen Kaliumcyanid-Sulfid. Bildung von Rhodanat konnte nicht festgestellt werden.

Eine Lösung von stabilem Salz, mit Salzsäure bei 5° sauer gemacht, wurde in eine überschüssiges Alkali enthaltende Arsenitlösung eingetragen. Es fand weder Stickstoffentwicklung, noch sonst Einwirkung statt. Das stabile Salz kann somit durch Ansäuern bei niedriger Temperatur nicht in das labile zurückverwandelt werden, wie dies beim *i*-Diazobenzolkalium festgestellt worden ist.

Einwirkung von Natriumsulfit auf Diazobenzol-Natrium.

In eine mit konzentrierter Natronlauge versetzte, im Überschuß sich befindende Natriumsulfitlösung $1.5/100$ Mol.-Gew. (frei von Sulfat) wurde eine eiskalte Normaldiazobenzol-Natrium-Lösung $1/100$ Mol.-Gew. eingetragen. Um Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff zu verhindern, habe ich die Lösung unter Wasserstoff gehalten. Es hatte nach 16-stündigem Stehen weder in der Kälte, noch beim Erwärmen Stickstoffentwicklung (Benzol und Sulfatbildung) stattgefunden. Dagegen entwickelte diese 16 Stunden der Winterkälte ausgesetzte alkalische Natriumsulfit-Normaldiazobenzol-Natrium-Lösung auf Zusatz von tertiärem Natriumarsenit sofort Stickstoff, und der Geruch von Benzol war deutlich wahrnehmbar. Ein Beweis, daß die Normal-diazobenzol-Natriumlösung unverändert vorhanden war und somit keine Einwirkung von Natriumsulfit auf Diazobenzol-Natrium in stark alkalischer Lösung stattgefunden hat. Dies ist um so auffälliger, als eine schwach alkalische Lösung von Sulfit mit einer schwach sauren Diazobenzolchloridlösung nach E. Fischer unter Bildung von phenylhydrazin-sulfonsaurem Alkali und Sulfat reagiert und eine saure Diazobenzolchlorid-Lösung beim Einleiten von schwefliger Säure letztere sofort zu Schwefelsäure, wie nachstehender Versuch zeigt, oxydiert.

In eine auf 5° gehaltene, salzsaure Diazobenzolchlorid-Bariumchlorid-Lösung leitete ich unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure, um Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff zu verhindern, Schwefligsäureanhydrid ein. Nach kurzer Zeit schon trübte sich die Lösung durch Ausscheidung eines schweren, weißen Niederschlages von Bariumsulfat. Auf der rosaroten Flüssigkeit hatte sich eine braune Schmiere abgeschieden, welche Fehlingsche Lösung reduzierte (Phenylhydrazin?). Gleichzeitig machte sich aber auch Geruch nach Phenol bemerkbar.

Bei Annahme einer reaktiven Atomgruppe käme dem orangegelben, labilen benzol-diazosulfonsaurem Kalium die Kon-

stitutionsformel $C_6H_5.N:N.O.SO_2K$ zu, während dem hellgelben, stabilen benzoldiazosulfonsaurem Kalium die bisher übliche Konstitutionsformel $C_6H_5.N:N.SO_2.OK$ verbleiben würde.

Einwirkung von Arsenit auf *p*-diazobenzol-sulfonsaures Natrium.

Eine frisch dargestellte Lösung von 4 g Diazobenzol-sulfonsäure-anhydrid in überschüssiger eisgekühlter Natronlauge wurde mit einer Lösung von 4 g As_2O_3 in 15-prozentiger Natronlauge gemischt, wobei vorübergehend intensive Carmoisinrot-Färbung auftrat. Die Mischung war schließlich gelb gefärbt und entwickelte anfangs nur wenig Gas. Erst beim Erwärmen im Wasserbade trat unter Schäumen starke Stickstoffentwicklung ein. Nach dem Erkalten erstarrte die nur sehr schwach gelb gefärbte Lösung zu einem Brei von Krystallnadeln, welche sich als tertiäres Natriumarsenat erwiesen. Beim Abfiltrieren dieser Krystalle färbte sich die Mutterlauge von oben nach unten intensiv carmoisinrot, was wohl auf die Nebenbildung von oxy-azobenzol-sulfonsaurem Natrium zurückzuführen sein dürfte. Die Einwirkung hat in der Hauptsache nach $C_6H_4(SO_2OH).N_2.ONa + AsO_3Na_3 = C_6H_5.SO_3Na + AsO_4Na_3 + 2N$ stattgefunden.

Einwirkung von Kaliumcyanid-Sulfid auf *p*-diazobenzol-sulfonsaures Natrium.

P. Klason¹⁾, welcher die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid allein (also ohne Kaliumcyanid) auf diazobenzol-sulfonsaures Kalium untersucht hat, erhielt unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Rotfärbung thiophenol-*p*-sulfonsaures Kalium, wobei höchstens 30 % der Diazoverbindung der Reaktion nach:

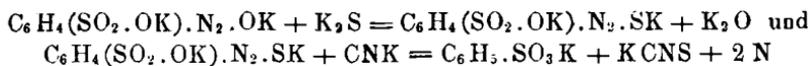
$C_6H_4(SO_2.OK).N_2.OK + K_2S = C_6H_4(SK).SO_2K + 2N + K_2O$
unterlegen sind.

Eine Lösung von 4 g Diazobenzol-sulfonsäure-anhydrid in überschüssiger, eiskalter Kalilauge wurde mit einer farblosen Mischung von 2 g Kaliumcyanid und 25 ccm ca. $\frac{1}{2}$ -n. Kaliumsulfid-Lösung gemischt, wobei unter geringer Stickstoffentwicklung Gelbfärbung eintrat. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung vorübergehend intensiv orangerot, und unter Schäumen, starker Stickstoffentwicklung, resultierte schließlich eine farblose Lösung, welche außer benzolsulfonsaurem Kalium Rhodankalium enthielt (die Lö-

¹⁾ B. 20, 349 [1887].

sung wurde mit Salzsäure angesäuert und nach Abfiltrieren des gelben Niederschlages mit Eisenchloridlösung versetzt: tiefblutrote Färbung).

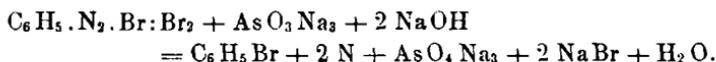
Die Einwirkung dürfte unter Zwischenbildung (Gelbfärbung) von thiodiazo-benzol-sulfonsaurem Kalium nach



stattgefunden haben.

Einwirkung von Arsenit auf Diazobenzol-perbromid.

Das aus 5 g Anilin durch Diazotieren und durch Eintragen in eine Lösung von 8 g Brom in gesättigter Kaliumbromidlösung frisch bereitete Diazobenzol-perbromid wurde allmählich in eine Lösung von 8 g As_2O_3 in 100 g 20-prozentiger Natronlauge eingetragen. Unter intensiver Rotfärbung und Stickstoffentwicklung trat Reaktion ein. Auf der orangerot gefärbten Reaktionsflüssigkeit hatte sich eine braune Schmiere abgeschieden, welche sich nach der Destillation mit Wasserdampf als Brombenzol erwies. Auf Zusatz von Alkohol krystallisierte tertiäres Natriumarsenat in Nadeln aus. Benzol konnte nicht aufgefunden werden. Die Reduktion des Perbromids war somit nur bis zum Brombenzol erfolgt nach:

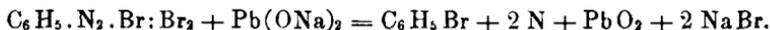


Diazobenzol-perbromid, in eine Lösung von Kaliumcyanid-Sulfid eingetragen, lieferte unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Brombenzol eine Flüssigkeit, welche Rhodanat enthielt:



Diazobenzol-perbromid vermag eine Plumbitlösung — im Gegensatz zu Diazobenzolchlorid — zu Bleidioxyd zu oxydieren.

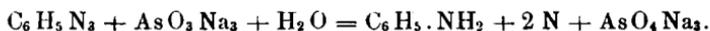
Perbromid, in eine heiße Plumbitlösung eingetragen, lieferte unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Brombenzol einen rotbraunen Niederschlag von Bleidioxyd. Dabei machte sich ein isonitrilähnlicher Geruch bemerkbar.



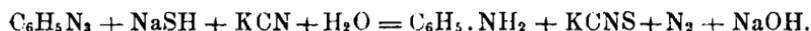
Einwirkung von Arsenit auf Diazobenzol-imid.

2.5 g Diazobenzol-imid, dargestellt durch Einwirkung von Diazobenzolperbromid auf Ammoniak, wurde in eine eisgekühlte Lösung von 3 g As_2O_3 in 50 g 15-prozentiger Natronlauge eingetragen. Es trat schwache Erwärmung und Stickstoffentwicklung ein. Beim Erwärmen wurde die Stickstoffentwicklung sehr stark, zugleich

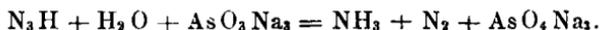
trat der Geruch nach Anilin auf. Auf der Reaktionsflüssigkeit hatte sich eine braunschwarze Schmiere abgeschieden. Die Lösung erstarrte nach einiger Zeit zu einem Brei von Krystallnadeln, welche sich als *tert.* Natriumarsenat erwiesen. Benzol konnte nicht aufgefunden werden. Die Reduktion des Diazobenzolimids war somit nur bis zum Anilin erfolgt nach:



Diazobenzol-imid, in eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte Lösung von Kaliumcyanid-Sulfid eingetragen lieferte unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Anilin eine Flüssigkeit, welche Rhodanat enthielt, nach:



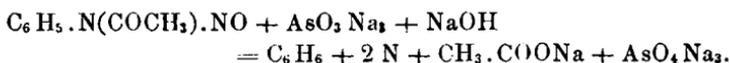
Die dem Diazobenzol-imid oder Stickstoffwasserstoffsäure-phenylester zugrunde liegende Säure, die Stickstoffwasserstoffsäure vermag, wie angestellte Versuche zeigten, in alkalischer Lösung eine tertiäre Arsenitlösung auch beim Kochen nicht zu zerlegen etwa nach:



Einwirkung von Arsenit auf Nitroso-acetanilid.

Das nach den Angaben von O. Fischer durch Einwirkung von N_2O_3 auf eine Lösung von 7 g Acetanilid in Eisessig gewonnene, schwach gelb gefärbte Nitroso-acetanilid wurde in eine Lösung von 6 g As_2O_3 in 60 g 15-prozentiger Natronlauge eingetragen. In der Kälte zeigte sich unter Rötlichfärbung nur schwache Stickstoffentwicklung. Beim Erwärmen trat unter Rotfärbung stärkere Stickstoffentwicklung ein. Auf der Reaktionsflüssigkeit hatte sich ein Öl abgeschieden, welches als Benzol erkannt wurde. Auf Zusatz von Alkohol krytallisierte Natriumarsenat in Nadeln aus.

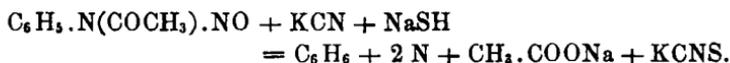
Die Reaktion dürfte daher nach der Gleichung verlaufen sein:



Einwirkung von Kaliumcyanid-Sulfid auf Nitroso-acetanilid.

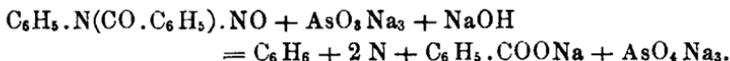
Nitroso-acetanilid wurde in eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte Lösung von Kaliumcyanid-Sulfid eingetragen. Unter Rötlichfärbung trat beim Erwärmen Stickstoffentwicklung und Ab-

scheidung von Benzol ein. In der Reaktionsflüssigkeit wurde Rhodanat nachgewiesen:



Einwirkung von Natriumarsenit auf Benzoyl-phenyl-nitrosamin.

Das nach den Angaben von Pechmanns aus 4.6 g Anilin frisch dargestellte, noch feuchte Benzoylphenylnitrosamin wurde allmählich in eine Lösung von 4 g As_2O_3 in 30 g 15-prozentiger Natronlauge eingetragen. Unter vorübergehender, tiefhimbeerroter Färbung trübte sich beim Erwärmen die Flüssigkeit, wobei Stickstoff unter starkem Schäumen entwich. Auf der schwach gelb gefärbten Reaktionsflüssigkeit hatte sich Benzol als braune Schmiere abgeschieden. Auf Zusatz von Alkohol krystallisierte Natriumarsenat in Nadeln aus:



Beim Erwärmen von Benzoyl-phenyl-nitrosamin mit einer Lösung von Kaliumcyanid-Sulfid trat unter Stickstoffentwicklung Benzolbildung ein. Die Entstehung von Rhodanat wurde festgestellt.

Den Nitrosoaniliden, welche man auch als Ester der Nitrosamine betrachten kann, wird zurzeit die für die sehr beständigen Nitrosamine, $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{O}$, geltende Konstitutionsformel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{N}:\text{O}$, zugeschrieben. Die Nitrosoanilide besitzen aber, wie von anderer Seite festgestellt worden ist, bei weitem nicht die Beständigkeit der Nitrosamine, sondern verhalten sich in ihren Reaktionen viel mehr wie labile Diazoverbindungen. Eine Bestätigung findet diese Reaktionsfähigkeit der Nitrosoanilide durch die vorstehend beschriebene Einwirkung auf Arsenit und Cyanid-Sulfid.

Die Nitrosoanilide besitzen eben als Ester der Nitrosamine nicht mehr deren Beständigkeit. (Ein ähnliches Verhalten der Ester im Gegensatz zu den Salzen habe ich bei der Salpetersäure¹⁾ und in dieser Abhandlung bei der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrem Phenylester, dem Diazobenzolimid, festgestellt.)

Den Nitrosoaniliden käme daher besser die ihnen bereits von anderen beigelegte Diazoformel zu: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$.

¹⁾ B. 41, 2052 [1908].

In einer weiteren Abhandlung will ich die Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Nitramid, welches von Hantzsch als anorganische Diazoverbindung wegen seines spontanen Zerfalles durch Alkalien in Stickoxydul und Wasser betrachtet wird und in diesem Falle mit Arsenit in Stickstoff und Wasser unter Bildung von Arsenat zerfallen müßte, ferner auf aliphatische, aliphatisch-aromatische und die noch fehlenden reinaromatischen Diazoverbindungen, wie Diazo-Cyanide, -Sulfone, -Ester — (dabei dürfte es möglich sein, definitiv zu entscheiden, ob die Ester den normalen oder den Isoverbindungen zuzurechnen sind) —, Phenole, ferner auf die Diazobenzolsäure, $C_6H_5.N:NO.OH$ und ihre Isomeren, das Phenylnitramin, $C_6H_5.NH.NO_2$, und das *o*-, *m*- und *p*-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2).NH_2$, beschreiben.

Die vorstehende Arbeit wurde im staatlichen, hygienischen Institut Hamburg, Chem. Abteilung, ausgeführt.

110. Irma und Fritz Ullmann: Über Thio-diphenylamine der Anthrachinon-Reihe.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 13. März 1912.)

Vor einiger Zeit stellte F. Ullmann in Gemeinschaft mit P. Ochsner¹⁾ und Sone²⁾ eine Anzahl von Anthrachinon-acridonen her, welche durchwegs die Eigenschaft hatten, Baumwolle nach der Küpenmethode anzufärben. Durch Ersatz der NH-Gruppe in diesen Verbindungen durch Schwefel, entstehen die von F. Ullmann und E. Knecht³⁾ gewonnenen Anthrachinon-thioxanthone, deren Leukoverbindungen substantive Eigenschaften besitzen. Die von F. Ullmann und O. Fodor⁴⁾ gewonnenen blauen Anthrachinon-dihydrophenazine, lassen sich nach der Küpenmethode nicht anfärben und unterscheiden sich dadurch scharf von dem schönen, von René Bohn hergestellten Dianthrachinonyl-dihydrophenazin (Indanthren).

Bei der weiteren Verfolgung dieser Arbeiten schien es uns interessant, den Einfluß festzustellen, den ein Ersatz der CO-Gruppe in den Anthrachinon-acridonen durch —S— auf die Farbe und die Eigenschaften ausübt.

¹⁾ A. 381, 6 [1911].

²⁾ A. 380, 340 [1911].

³⁾ B. 44, 3125 [1911].

⁴⁾ A. 380, 324 [1911].