

## 266. A. Hantzsch: Über die Salzbildung von Verbindungen mit mehreren Stickstoffatomen in Schwefelsäure.

(Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Aus Gründen, die in den beiden unmittelbar folgenden Arbeiten angeführt werden sollen, war es erforderlich, meine früheren kryoskopischen Untersuchungen über den Zustand von Stoffen in absol. Schwefelsäure<sup>1)</sup> auf Verbindungen mit mehreren Stickstoffatomen auszuweiten. Hierbei sei daran erinnert, daß alle als saure Sulfate gelösten Stoffe, also nicht nur neutrale Sulfate und Metalloxyde, sondern auch Ammoniak und Amine, Wasser und Äther (nicht aber die in Alkylschwefelsäuren übergehenden Alkohole), welche in Ammonium- bzw. Hydroxonium-Sulfate verwandelt werden, nicht die normalen Depressionen von 50% der berechneten Molekulargewichte ergeben, obgleich sie bei den üblichen Verdünnungen vollständig dissoziiert sind, sondern nur mit reichlich 60% derselben gelöst werden. Dies gilt auch für schwache Monocarbonsäuren, da sie hierbei in Acidiumsulfate übergehen. Diese Abweichung wird dadurch hervorgerufen, daß homogene Schwefelsäure, weil sie hochgradig assoziiert und außerdem ein guter Elektrolyt ist, durch fremde Elektrolyte ihren eigenen Zustand und dadurch auch ihren Schmelzpunkt verändert. Daß die oben erwähnten Sauerstoffverbindungen als Oxoniumsulfate und auch sehr schwach basische Verbindungen mit einem Stickstoffatom in Schwefelsäure als saure Ammoniumsulfate gelöst sind, auch wenn diese Salze im festen Zustand höchst unbeständig sind, zeigt folgende kurze Zusammenstellung an je zwei Repräsentanten. Die als neutrale Sulfate eingewogenen Alkalisalze sind zum Vergleich vorangestellt. Die Zahlen sind Durchschnittswerte von Prozenten der berechneten Molekulargewichte.

KSO <sub>4</sub> H	61 %	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	61 %	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>3</sub> .NH <sub>2</sub>	61 %
NaSO <sub>4</sub> H	61 %	CH <sub>3</sub> .COOH	63 %	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO.NH <sub>2</sub>	63 %

Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen, die beide nicht an Sauerstoff gebunden sind, müssen bei vollständiger Salzbildung als ternäre Elektrolyte gelöst sein und danach dieselben Schmelzpunkts-Depressionen wie das als saures Sulfat Ba(SO<sub>4</sub>H)<sub>2</sub> gelöste Bariumsulfat erzeugen, das nach früheren Bestimmungen mit einem Molekulargewicht von 51% des berechneten gelöst ist. Dies gilt nach den folgenden Bestimmungen nicht nur für die alkalisch reagierenden Amidine, sowie auch für die fast oder völlig neutral reagierenden Verbindungen wie Hydrazine und Harnstoffe, die im festen Zustand nur 1 Mol. Säure binden, sondern auch für solche, von denen, wie vom Hydrazindicarbonsäureester, überhaupt keine Salze bekannt sind.

Benzamidin <sup>2)</sup> (M.-G. = 120)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .C(:NH).NH <sub>2</sub>	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
	99.3 g	0.1316 g	0.150°	61.9	52 %
	99.3 g	0.1584 g	0.181°	61.7	51 %
	99.3 g	0.1418 g	0.164°	61.0	51 %
	99.3 g	0.1628 g	0.193°	59.5	50 %
	99.3 g	0.1991 g	0.233°	60.2	50 %

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **61**, 257 [1907], **62**, 626 [1907], **65**, 41 [1908], **68**, 204 [1909].

<sup>2)</sup> Eingewogen als wasser-freies Hydrochlorid vom Schmp. 169°; von den obigen Δ-Werten sind die von HCl in SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> abgezogen worden, da sich HCl in großem Überschuß von SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> löst und eine in der folgenden Arbeit über Acidiumsulfate zu behandelnde Schmelzpunkts-Depression erzeugt. Daß das durch verd. Säuren leicht in Benzamid und Ammoniumsalz zerfallende Amidin in konz. Schwefelsäure unverändert gelöst wird, geht daraus hervor, daß bei einer solchen Spaltung das Sulfat des Benzamids entstehen und dadurch der Schmelzpunkt noch mehr erniedrigt werden müßte, sowie auch daraus, daß die Schmelzpunkte dieser Lösungen konstant bleiben.

	$\text{SO}_4\text{H}_2$		$\Delta$	M.-G.	% d. M.-G.
Teträthyl-harnstoff (M.-G. = 172)	96.6 g	$\text{CO}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ 0.1671 g	0.132 <sup>0</sup>	91.5	53 %
	96.6 g	0.3228 g	0.285 <sup>0</sup>	81.8	48 %
	96.6 g	0.3561 g	0.310 <sup>0</sup>	83.0	48 %
Phenyl-hydrazin (M.-G. = 108)	92.7 g	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$ 0.1526 g	0.209 <sup>0</sup>	55.2	51 %
	92.7 g	0.1610 g	0.222 <sup>0</sup>	54.8	51 %
	92.7 g	0.1492 g	0.210 <sup>0</sup>	53.7	50 %
Hydrazin-dicarbon- säureester (M.-G. = 176)	91.0 g	$\text{N}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 0.1480 g	0.122 <sup>0</sup>	93.0	51 %
	91.0 g	0.4219 g	0.380 <sup>0</sup>	87.0	50 %
	91.0 g	0.6109 g	0.557 <sup>0</sup>	86.1	50 %

Alle diese Stoffe sind also, da sie in Schwefelsäure mit rund 10% kleineren Molekulargewichten gelöst sind als die Verbindungen mit einem Stickstoffatom, gleich dem Bariumsulfat als völlig dissoziierte Disulfate gelöst, also Benzamidin als  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2(\text{SO}_4\text{H}) \cdot \text{NH}_3(\text{SO}_4\text{H})$ , die Harnstoffe als  $\text{CO}[\text{NR}_2\text{H}(\text{SO}_4\text{H})]_2$ , Phenyl-hydrazin als  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2(\text{SO}_4\text{H}) \cdot \text{NH}_3(\text{SO}_4\text{H})$  und Hydrazin-dicarbon säureester als  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2(\text{SO}_4\text{H}) \cdot \text{NH}_2(\text{SO}_4\text{H}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Hieraus folgt: Alle Stoffe, die in absol. Schwefelsäure mit rund 50% ihrer Molekulargewichte gelöst sind, verhalten sich darin als zweisaurige Basen-anhydride und bilden als ternäre Elektrolyte drei Ionen.

Verbindungen mit drei (nicht an Sauerstoff gebundenen) Stickstoffatomen werden danach, wenn sie als Trisulfate in Schwefelsäure gelöst sind, noch niedrigere Werte ihrer berechneten Molekulargewichte ergeben, vor allem das Sulfat des 3-wertigen Aluminiums, das als saures Salz  $\text{Al}(\text{SO}_4\text{H})_3$  in Lösung gehen müßte. Allein merkwürdigerweise ist das Salz  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  in absol. Schwefelsäure unlöslich — wie übrigens auch die Sulfate des Magnesiums und der ihm chemisch ähnlichen zweiwertigen Metalle. Da jedoch die folgenden, drei Stickstoffatome enthaltenden Stoffe noch niedrigere Werte als die mit zwei Stickstoffatomen, nämlich rund 40% der berechneten Molekulargewichte, ergaben, wird dadurch angezeigt, daß sie Trisulfate und damit vier Ionen erzeugen. Dies gilt zunächst für die deutlich basischen Stoffe Guanidin und Dimethylaminoazobenzol.

Guanidin,  $\text{HN}:\text{C}(\text{NH}_2)_2$ , wurde als Bicarbonat eingewogen und zeigte, nach Abzug der Depression des durch dessen Zersetzung gebildeten Wassermoleküls durch sein sehr niedriges Molekulargewicht an, daß es als Trisulfat  $(\text{HSO}_4)_2\text{H}_2\text{N}:\text{C}[\text{NH}_3(\text{SO}_4\text{H})]_2$  gelöst ist, obgleich im festen Zustand selbst durch Perchlorsäure nur das Monoperchlorat isoliert werden konnte.

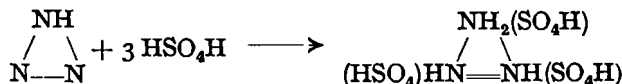
	$\text{SO}_4\text{H}_2$	$\text{C}:\text{NH}(\text{NH}_2)_2$	$\Delta$	M.-G.	% d. M.-G.
Guanidin (M.-G. = 59)	96.6 g	0.1607 g	0.476 <sup>0</sup>	24.1	41 %
	96.6 g	0.1555 g	0.474 <sup>0</sup>	23.8	40 %

Daß auch Säuren mit drei Stickstoffatomen Lösungen von Trisulfaten erzeugen, ist begreiflich, da sogar salpetrige Säure und Salpetersäure als Sulfate in Schwefelsäure gelöst sind. So ergab auch Dimethyltriazol, das aus Diacetamid und Semicarbazid erhalten wurde<sup>3)</sup>, sowie Stickstoffwasserstoffsäure, die als Natriumazid eingewogen wurde, nach Abzug der Werte des hierbei gebildeten Natriumsulfats, dieselben Prozente der berechneten Molekulargewichte.

<sup>3)</sup> Brunner, Monatsh. Chem. 39, 518.

Dimethyl-triazol (M.-G. = 97)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
	105.1 g	0.1137 g	0.193 <sup>0</sup>	39.3	40%
	105.1 g	0.1235 g	0.214 <sup>0</sup>	38.5	40%
	105.1 g	0.1499 g	0.278 <sup>0</sup>	35.9	37%
Stickstoff- wasserstoff (M.-G. = 43)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>3</sub> H	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
	96.3 g	0.0731 g	0.285 <sup>0</sup>	19.1	44%
	96.3 g	0.0722 g	0.294 <sup>0</sup>	18.4	42%
	96.3 g	0.0720 g	0.325 <sup>0</sup>	16.9	38%

Da im Trisulfat des Stickstoffwasserstoffs alle drei Stickstoffatome salzbildend fungieren, also dreiwertig sein müssen, so kann dieses Salz nur von der älteren Ringformel der Säure abgeleitet werden:



nicht aber von der neueren offenen Formel mit einem bereits 5-wertigen Stickstoffatom N:N:NH, das nicht mehr zur Salzbildung fähig wäre und daher nur die Bildung eines Disulfates (HSO<sub>4</sub>)NH:N:NH<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>H) zulassen könnte. So haben sich auch Lindemann und Thiele<sup>4)</sup> für die obige Ringformel auf Grund ihrer Arbeiten über den Parachor ausgesprochen. Hiernach geben also Stoffe mit drei Stickstoffatomen, die als Tetrasulfate gelöst werden, dies durch ein Sinken ihrer Molekulargewichte auf rund 40% der berechneten zu erkennen.

Von den Verbindungen mit vier Stickstoffatomen zeigte das stark basische Amino-guanidin CN<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, das als Sulfat eingewogen wurde, durch ein weiteres Sinken des Molekulargewichts auf 33–34% des theoretischen Wertes an, daß alle vier Stickstoffatome je 1 Mol. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> addiert haben.

Amino-guanidin (M.-G. = 74)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> N.N:C(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
	92.7 g	0.0672 g	0.205 <sup>0</sup>	24.8	34%
	92.7 g	0.1089 g	0.339 <sup>0</sup>	24.3	33%
	92.7 g	0.1140 g	0.347 <sup>0</sup>	24.7	34%
	92.7 g	0.1157 g	0.364 <sup>0</sup>	24.0	33%

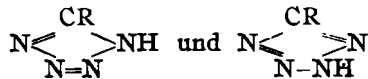
Amino-guanidin ist also als Tetrasulfat von der Formel (HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N . NH(SO<sub>4</sub>H):C[NH<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>H)] in schwefelsaurer Lösung enthalten.

Eine merkwürdige Sonderstellung nehmen aber die Tetrazole R.CN<sub>4</sub>H ein, auch gegenüber den Triazolen und dem Stickstoffwasserstoff N<sub>3</sub>H, da nach den folgenden Molekulargewichts-Bestimmungen nicht alle Stickstoffatome salzbildend wirken und sich sogar im Tetrazol und im *C*-Phenyl-tetrazol verschieden verhalten. Denn danach bilden sie keine Tetrasulfate, sondern Phenyl-triazol nur ein Disulfat und Tetrazol sogar nur ein Mono-sulfat, da ersteres mit rund 50% und letzteres mit rund 60% der theoretischen Molekulargewichte gelöst ist.

Phenyl-tetrazol (M.-G. = 146)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CN <sub>4</sub> H	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
	92.7 g	0.1471 g	0.146 <sup>0</sup>	76.1	52%
	92.7 g	0.1574 g	0.154 <sup>0</sup>	77.2	53%
	92.7 g	0.1990 g	0.200 <sup>0</sup>	75.2	51%
Tetrazol (M.-G. = 70)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	CN <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
	92.7 g	0.1489 g	0.258 <sup>0</sup>	43.6	63%
	92.7 g	0.1405 g	0.258 <sup>0</sup>	41.1	60%
	92.7 g	0.1364 g	0.250 <sup>0</sup>	41.2	60%

<sup>4)</sup> B. 61, 1529 [1928].

Dies kann nicht davon herrühren, daß die Tetrazole in wäßrigen Lösungen ausgesprochene Säuren sind; denn die Dissoziationskonstante des Tetrazols ( $k = 9.2 \times 10^{-6}$ ) ist nur wenig größer als die des Stickstoffwasserstoffs ( $k = 8.0 \times 10^{-6}$ ). Diese kryoskopische Anomalie der Tetrazole dürfte wohl mit den gleichfalls noch nicht genügend erklärten Anomalien ihrer Aciditäten zusammenhängen, die nach Oliveri<sup>5)</sup> schon durch anscheinend geringe chemische Veränderungen außerordentlich und geradezu anomal variieren. So ist z. B. Tetrazol-carbonsäureamid ( $k = 2.1 \times 10^{-3}$ ) rund 300-mal so stark, und Bis-Tetrazol sogar etwa 2400-mal so stark wie Tetrazol. Vielleicht sind diese Phänomene, dadurch veranlaßt, daß das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom zwei „desmotrope“ Tetrazole



erzeugt, von denen sich Derivate von verschiedener Acidität ableiten.

Von den Verbindungen mit fünf Stickstoffatomen zeigt dagegen das deutlich basische Amino-tetrazol durch ein weiteres Sinken des Molekulargewichts auf nur rund 29% d. Th., daß alle fünf Stickstoffatome durch Addition von fünf Mol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ein Pentasulfat gebildet haben, das in sechs Ionen dissoziiert sein wird.

Amino-tetrazol	$\text{SO}_4\text{H}_2$	$\text{CN}_5\text{H}_3$	$\Delta$	M.-G.	% d. M.-G.
(M.-G. = 85)	92.7 g	0.1351 g	0.400 <sup>0</sup>	25.5	30 %
$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} - \text{N} \end{array}$	92.7 g	0.1346 g	0.403 <sup>0</sup>	25.2	29 %
$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} - \text{N} \end{array}$	92.7 g	0.1298 g	0.408 <sup>0</sup>	24.0	28 %
$\begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} - \text{N} \end{array}$	92.7 g	0.1402 g	0.431 <sup>0</sup>	24.6	29 %

Absol. Schwefelsäure löst also wegen ihrer enormen Tendenz zur Salzbildung auch solche Verbindungen mit einem Stickstoffatom zu praktisch völlig dissoziierten Monosulfaten, die im festen Zustande keine Salze bilden. Verbindungen mit mehreren Stickstoffatomen werden deshalb analog als Polysulfate<sup>6)</sup> gelöst, was sich entsprechend der Zunahme der Ionen durch ein weiteres Sinken der Schmelzpunkte und der Molekulargewichte dieser Lösungen zu erkennen gibt, entsprechend der folgenden Zusammenstellung:

Verbindungen von 1—5 Stickstoffatomen:

Zahl der Stickstoffatome .....	1	2	3	4	5
Maximale Zahl der Ionen .....	2	3	4	5	6
Prozente der Mol.-Gewichte .....	61	50	40	34	29

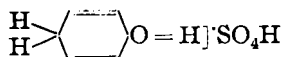
Danach kann also durch Molekulargewichts-Bestimmungen die Zahl der in schwefelsauren Lösungen gebildeten Ionen und dadurch, zunächst für Verbindungen mit mehreren Stickstoffatomen bestimmt werden, wie viele Stickstoffatome z. B. bei den Tetrazolen an der Salzbildung teilnehmen, worauf die nächstfolgende Mitteilung über die Diazoniumsalze basiert ist. Ferner kann aber auch kryoskopisch ermittelt oder wenigstens geschätzt

<sup>5)</sup> Gazz. chim. Ital. 44, II 175, 45, I 303, 46, I 298.

<sup>6)</sup> Daß derartige Polysulfate nur in Lösung und nur in Form ihrer Ionen bestehen, ist nicht auffallend, da auch zahlreiche Säuren, wie  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS}_3\text{H}$  und Basen wie  $\text{NH}_4\text{OH}$  nur in der beständigsten Form ihrer in wäßriger Lösung vollständig dissoziierten Ionen existieren.

werden, ob und wie weitgehend auch stickstoff-freie Stoffe durch Schwefelsäure verändert werden; was in der zweitfolgenden Arbeit über die Hydrofluor-acidiumsalsze gezeigt werden wird.

Dasselbe gilt aber auch für gewisse Sauerstoffverbindungen hinsichtlich ihrer Tendenz zur Bildung von Oxoniumsulfaten. So mag, auch zur Vermeidung von Mißverständnissen, schon hier bemerkt werden, daß Phenole und Phenol-äther sich in Schwefelsäure zwar auch primär zu normalen Oxoniumsulfaten  $[\text{Ar} \cdot \text{OH}_2] \text{SO}_4 \text{H}$  bzw.  $(\text{Ar} \cdot \text{OCH}_3 \text{H}) \text{SO}_4 \text{H}$  lösen, wie Äther und Essigsäure, aber sehr rasch, meist unter Gelbfärbung Kationen von abnorm niedrigen Molekulargewichten erzeugen. Dies kann nur davon herrühren, daß sie sekundär in isomere chinoide oder chinolide Oxoniumsulfate vom Typus



umgelagert werden, an deren ungesättigten Ring sich mehrere Moleküle  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  anlagern, womit auch die abnorm hohen Molekularrefractionen und Lichtabsorption dieser Lösungen übereinstimmt.

Für die Ausführung obiger Versuche statue ich Hrn. Dr. W. Geidel meinen besten Dank ab.

## 267. A. Hantzsch: Zur Kenntnis der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Im Folgenden werden zwei bisher noch nicht genügend erklärte Eigenschaften der Diazoniumsalze behandelt und erklärt: erstens die Frage nach der Konstitution ihrer Additionsprodukte von Säuren von der empirischen Formel  $\text{ArN}_2\text{X}$ ,  $\text{HX}$  und zweitens die nach der Ursache und dem Verlauf ihrer bekannten merkwürdigen Reaktion mit Alkoholen, wobei letztere zu Aldehyden oxydiert und die Diazoniumsalze nach Abspaltung des Stickstoffs zu Benzolkohlenwasserstoffen reduziert werden.

Von „sauren“ Diazoniumsalzen sind bisher fast nur Haloidsalze der zwei Typen  $\text{ArN}_2\text{X}$ ,  $\text{HX}$  und  $3 \text{ArN}_2\text{X}$ ,  $\text{HX}$  bekannt<sup>1)</sup> und wegen ihrer großen Beständigkeit, mit der besonders letztere die addierten Säure-Moleküle festhalten, durch die einfachste Annahme einer direkten normalen Salzbildung ihres dreiwertigen Stickstoffs im Sinne der Strukturformel  $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{X} \end{array} \text{---} \text{N} \text{---} \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  erklärt worden. Allein diese Auffassung ist durch die systematischen Molekulargewichts-Bestimmungen von zahlreichen Verbindungen mit zwei und mehr Stickstoffatomen in absol. Schwefelsäure unhaltbar geworden, wonach solche mit einem Stickstoffatom in Form ihrer dissoziierten Sulfate mit rund 60%, und solche mit zwei salzbildenden Stickstoffatomen mit rund 50% ihrer theoretischen Molekulargewichte gelöst sind. Hiervon machen aber die Diazoniumsulfate die unerwartete Ausnahme, daß sie trotz ihrer

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. 30, 1151 [1897], 34, 4166 [1901], 36, 2059 [1903].