hergestellte Diazotirungsprodukt in die 50—80fache Menge Alkohol ein, dampft nach beendigter Stickstoffentwicklung zur Trockne und behandelt den Rückstand nach dem Eintragen in einen Ueberschuss von Alkalilauge mit Wasserdampf, so destillirt Bromchinolin über, das in allen seinen Reactionen mit dem von uns bisher als γ -Bromchinolin angesprochenen Produkt der directen Bromirung identificirt werden konnte. Dass dasselbe von nun an als β -Bromchinolin bezeichnet werden muss, kann hiernach keinem Zweifel mehr unterliegen.

Freiburg i./B., 1. August 1894.

CXLIV. Ueber die beiden isomeren Formen des Diazobenzolkaliumsulfits;

von

Ad. Claus.

Wenn man Das, was in dem neuesten Hefte der Berichte¹⁾ über diesen Gegenstand von Hantzsch in experimenteller Beziehung angegeben wird, vorurtheilsfrei verfolgt, so wird man kaum zweifelhaft sein können, dass die beiden Salze ihrem ganzen Verhalten nach den beiden Constitutionsformeln entsprechen, welche sich aus der Structur des neutralen Kaliumsulfits:

dadurch ableiten, dass der einwerthige Benzoldiazorest das eine Mal für das an Sauerstoff gebundene, das andere Mal für das direct an den Schwefel gebundene Kaliumatom in dem Molekül vorhanden ist. — Die nach der ersten Formel:

zusammengesetzte Verbindung, die man als kaliumsulfonsaures Diazobenzöl bezeichnen könnte, entspricht dem

¹⁾ Ber. 27, 1726.

orangerothern, unbeständigen Salze. Es besitzt einerseits die Eigenschaften eines wirklichen schwefligsauren Salzes, andererseits nicht minder das charakteristische Verhalten eines wahren Diazo-Sauerstoffsalzes. — Die der zweiten Formel:

entsprechende Verbindung ist das diazobenzolsulfonsaure Kalium; und alle Eigenschaften, die man im Gegensatz zu ihrer Isomeren von dieser Verbindung zu erwarten hat, finden sich in der That von dem schon früher bekannten, gelben, beständigen Salze prästirt.¹⁾

Ob es überhaupt eine Berechtigung hat, für die Diazoverbindungen auf Grund der bis jetzt bekannten Thatsachen so, wie es die Hantzsch'sche Theorie ableitet, Stereoisomerie anzunehmen, das mag zunächst ganz dahingestellt bleiben. Wenn aber dazu die Voraussetzung gemacht wird, dass Verbindungen von so durchaus verschiedenem chemischen Verhalten, wie es doch unbestritten die beiden besprochenen Salze in der That zeigen, structuridentisch seien; — dann — bedarf es wirklich keines weiteren Wortes mehr zur Charakteristik dieser Theorie.

Freiburg i./B., 18. Juli 1894.

¹⁾ In Betreff der Reaction selbst möchte ich hinzufügen, dass nach den Versuchen, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Gäss ausgeführt habe, statt des salpetersauren Salzes des Diazobenzols mit dem gleichen Erfolg auch das Diazochlorid verwendet werden kann. Im letzteren Fall hat man den Vortheil, in viel concentrirter Lösung arbeiten zu können, da z. B. eine 14% Diazobenzolchlorid enthaltende Lösung bei -10° noch leicht herzustellen ist.

Wendet man zur Umsetzung schwefligsaures Natrium und Natriumcarbonat an, so entsteht auch mittelst der concentrirten Diazochlorid-Lösung keine Ausscheidung. Versucht man durch Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung die Flüssigkeit auszusalzen, so beginnt nach kurzem Schütteln eine krystallinische Ausscheidung einzutreten, allein dieselbe besteht aus dem gewöhnlichen gelben diazosulfonsaurem Natronsalz, welches mit R-Salz nicht Farbstoff bildet. — Rührt man dagegen in die frisch bereitete, orangegelbe Natronsalzlösung eine concentrirte kalte Lösung von Kaliumcarbonat, so beginnt sofort die Ausscheidung der orangefarbenen Krystallblättchen von kaliumsulfonsaurem Diazobenzol.