Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXVIII. Ueber die Diazotirung höher substituierter Aniline und über die ihnen entsprechenden Benzonitrile;

von

Ad. Claus und R. Wallbaum.¹⁾

Bei Gelegenheit einer Mittheilung über „Kyaphenin und einige substituirte Benzonitrile“ hatte ich vor einiger Zeit²⁾ besonders auf die Beobachtung aufmerksam gemacht, dass bei manchen derartigen Benzonitrilen offenbar in Folge ihrer Substitutionsverhältnisse die Fähigkeit, direct zu Ammoniak und Säure verseift zu werden, wenn nicht ganz aufgehoben, so doch sicher in auffallendem Maasse vermindert erscheint, und dass in ganz analoger Weise auch die Diazotirbarkeit mancher höher substituierter Aniline offenbar von den Beziehungen der einzelnen Substituenten zum Amidorest, wie auch von der Natur derselben auf das Wesentlichste beeinflusst wird. — Die damals angekündigten, auf diese Beobachtungen bezüglichen Untersuchungen haben wir zunächst in der letzteren Richtung, d. h. in Betreff der Diazotirung einer Reihe höher substituierter Aniline, bis zu einem gewissen Abschluss durchgeführt und stellen die dabei erzielten Resultate im Folgenden kurz zusammen, ohne damit der Fortsetzung der noch nicht abgeschlossenen Studien betreffs der Verseifung gewisser substituierter Benzonitrile vorgreifen zu wollen.

Was das Verfahren, welches im Allgemeinen bei der Ausführung der Diazotirung eingehalten wurde, anbetrifft, so sei vorausgeschickt, dass zu der, schon früher als ausserordentlich förderlich befundenen und wiederholt von mir empfohlenen Anwendung von reinem Schwefelsäurehydrat als Reactionsflüssigkeit in solchen Fällen, in denen auch die concentrirteste Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure versagt, — als ein weiteres

¹⁾ Reinhold Wallbaum, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1897.

²⁾ Claus, dies. Journ. [2] 51, 413.

sehr wirksames Hilfsmittel zur Beförderung, resp. unter Umständen sogar erst zur Ermöglichung des Diazotirungsvorganges der, längere Zeit ununterbrochen fortgesetzte Gebrauch eines kräftigen Rührapparates erkannt wurde. — Während wir daher wie früher, namentlich um Nebenreactionen und secundäre Umsetzungen mit möglichster Sicherheit auszuschliessen, alle Versuche immer nur in der Kälte, meistens bei -10° bis -15° , ausgeführt haben, liesen wir unter Anwendung der verschiedenen und verschieden concentrirten Säuren als Reactionsflüssigkeiten, in den allerhartnäckigsten Fällen unter Anwendung von reinem Schwefelsäurehydrat als Lösungsmittel, die Mitwirkung einer kräftigen Rührvorrichtung zur Geltung kommen und vermochten in der That in einer ganzen Reihe von Versuchen auf Grund der lebhaften Thätigkeit des Rührwerkes zu Resultaten zu gelangen, wie sie ohne dieses Hilfsmittel unter sonst gleichen Umständen nicht zu erreichen sind.

Ganz vollständig ist die Diazotirung übrigens auch bei Anwendung von Schwefelsäurehydrat in den schwierigeren Fällen, so namentlich für die Tetrabromaniline, nicht leicht zu erhalten. Und in den weitaus meisten der im Folgenden beschriebenen Fälle reicht unter der energischen Mitwirkung einer, durch eine gewöhnliche Laboratoriumsturbine getriebenen Rührvorrichtung auch schon concentrirte Salzsäure (es ist nicht einmal immer die rauchende, 40procent. Säure erforderlich) vollkommen aus, um eine hochgradige Diazotirung, d. h. die Diazotirung von mehr als der Hälfte bis Zweidrittel der in Arbeit genommenen Base, zu vollziehen. — Wo aber die Anwendung von Salzsäure mit diesem Erfolg möglich ist, da bietet sie den entschiedenen Vorthail, dass sie die Entfernung solcher, bei der Umsetzung unverändert gebliebenen Amido-Verbindung von dem gebildeten Diazochlorid leicht und einfach schon durch mässige Verdünnung der Reactionsflüssigkeit mit Wasser gestattet, insofern die höher substituirten Aniline, die hier in Betracht kommen, durchweg in verdünnter Salzsäure unlöslich sind und also die entsprechenden Diazochloride vollkommen rein in der nur bis zu einem gewissen Grad verdünnten Lösung erhalten werden, während zur vollständigen Abscheidung der unangegriffen gebliebenen Aniline aus der Schwefelsäurehydrat-Lösung schon viel weitergehende Verdünnung mit

Wasser nöthig ist, die, wenn nicht mit besonderer Vorsicht ausgeführt, auch sonst leicht Störungen für die Darstellung dieser im Allgemeinen recht wenig beständigen Diazoverbindungen mit sich bringen kann.

I. Diazotirung des unsymmetrischen Tetrabromanilins.

Zu den ersten Versuchen, die wir im Sinne der früheren Mittheilungen, (a. a. O. 413) wiederaufnahmen, wählten wir das einzige, schon seit längerer Zeit bekannte Tetrabromanilin, die unsymm. Verbindung:

Für die Darstellung dieser Verbindung nach der gewöhnlichen Methode durch Weiterbromiren des *m*-Bromanilins fanden wir es praktisch, die Reaction in Eisessiglösung (10 Theile auf 1 Theil Bromanilin) auszuführen. Giesst man nach dem Eintragen von 3 Mol. Brom (28 Grm. auf 10 Grm. Bromanilin), die gleichfalls in Eisessig gelöst sind, die klare Lösung in Wasser, so fällt das entstandene (2. 3. 4. 6)-Tetrabromanilin in guter Ausbeute aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln mit dem Schmelzp. 115° vollkommen rein erhalten.

Versuche, dieses Anilin unter Anwendung von verdünnten Säuren zu diazotiren, ergaben kein Resultat, liessen vielmehr das unveränderte Amin wieder erhalten. Erst als 40procent., rauchende Salzsäure zur Anwendung kam und in die auf -10° abgekühlte Abreibung des Tetrabromanilins in dem zehnfachen Gewicht dieser Säure feingepulvertes Natriumnitrit unter Umrühren mit einem Glasstab eingetragen wurde, da trat unverkennbar Diazotirung (nachweisbar durch R-Salzreaction) ein, allerdings immerhin nur in sehr unvollständiger Weise derart, dass der weitaus grösste Theil der aus dem Natriumnitrit in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure gasförmig entwich.

Besser verläuft die Reaction unter Anwendung einer energischen Rührvorrichtung, mittelst deren man die ganze Masse längere Zeit ununterbrochen, unter Umständen 1—1½ Stunde lang in lebhafter Bewegung erhält. Es gelingt dann, auch mit Anwendung von weniger als der zehnfachen Gewichtsmenge Salzsäure und vor Allem sogar bei Zugabe des Nitrits in wässriger Lösung, — wenn die Letztere nur concentrirt genug ist, gehörig kühl gehalten und vor Allem recht langsam tropfenweise zugelassen wird, sodass fast gar keine salpetrige Säure gasförmig entweicht, — eine gute Diazotirung, d. h. eine mindestens über 60% der theoretischen Berechnung betragende Ausbeute an Diazoprodukt zu erhalten. Trägt man dann, nachdem alles Nitrit verarbeitet ist, die Reaktionsmasse in ca. das dreifache Volum Eiswasser ein, so scheidet sich alles unverändert gebliebene Tetrabromanilin vollständig aus und in der abfiltrirten klaren Flüssigkeit ist, allerdings in stark salzsaurer Lösung, nur das gebildete Diazochlorid enthalten. — Da, wie bereits schon oben bemerkt, diese Diazoderivate der höher substituirten Aniline sich im Allgemeinen recht schnell zu verändern scheinen, so empfiehlt es sich, für die beabsichtigten Umsetzungen die frisch bereiteten Lösungen möglichst unmittelbar und direct zu verwenden.

Ohne in dieser Hinsicht hier zunächst auf die Besprechung anderweitiger Reactionen, zu denen wir auch diese asymmetrische Tetrabromverbindung herangezogen haben, näher einzugehen, sei vor der Hand nur die eine Beobachtung hervorgehoben, dass sich — unter Einhaltung der angeführten Vorsichtsmassregeln — ganz besonders mit der in der üblichen Weise aus Kupfersulfat und Cyankalium hergestellten Kupfercyanür-Lösung die Umsetzung erwähnenswerth glatt und gut vollzieht, so dass die Menge des, beim Eingiessen der Diazochlorid- in die Kupfercyanür-Lösung sofort in feinen Krystallnadelchen ausfallenden, (2-3-4-6)-Tetrabrombenzonitrils einen directen Anhaltspunkt bietet zur Beurtheilung, wieviel Diazoverbindung überhaupt bei der Nitritreaction gebildet worden ist.

Das asymmetrische Tetrabrombenzonitril:

wurde theils durch Umkrystallisiren aus Alkohol direct so, wie es auf die beschriebene Weise erhalten wird, gereinigt, theils auch vor dem Umkrystallisiren erst mit Wasserdampf übergetrieben. Beide Präparate sind gleich rein, bilden feine, glänzende, farblose Nadeln und schmelzen übereinstimmend bei 123°. — Auffallend ist das Verhalten, welches die Verbindung bei der Sublimation zeigt, ein Verhalten, das wir erst später, nachdem die Versuche mit diesem Präparate eigentlich schon abgeschlossen waren, beobachteten. — Unterwirft man nämlich die reinen Nadeln der langsamen Sublimation, so erhält man nicht wieder nadelförmige Krystalle, sondern glänzende, schimmernde Blättchen und diese zeigen nicht mehr den Schmelzp. 123°, sondern schmelzen schon bei 102°. Werden diese Blättchen aus Alkohol umkrystallisirt, so ändern sie wieder ihren Schmelzpunkt in steigender Tendenz und nach mehrfachem Umkrystallisiren resultiren wieder die nadelförmigen Krystalle mit dem Schmelzp. 123°. Wie gesagt, haben wir diese interessante Erscheinung noch nicht eingehender untersuchen können, da sich jedoch, wie ich mich erinnere, auch schon früher bei anderen substituirten Benzonitrilen (indessen nicht gerade bei den isomeren, symm. und vic., Tetrabrombenzonitrilen) unter Umständen in ähnlicher Weise eigenthümliche Aenderungen im Schmelzpunkt bemerkbar gemacht haben, so beabsichtige ich, den darauf bezüglichen Untersuchungen schon eine etwas weitere Ausdehnung zu geben. Zunächst aber wird die Frage zu entscheiden sein, ob in unserem gegenwärtigen Fall des unsymmetrischen Tetrabrombenzonitrils auch der niedrig schmelzenden Modification noch die ganz ausserordentliche Beständigkeit Verseifungsmitteln gegenüber eigen geblieben ist, wie wir sie für das bei 123° schmelzende Präparat constatirt haben. — Es ist uns nämlich bisher auf keine Weise gelungen, eine Verseifung

dieses Nitrils zu (2-3-4-6)-Tetrabrombenzoësäure zu bewirken. — Vielmehr wurde bei den Versuchen, in denen Salzsäure von verschiedener, bis zu 40% HCl steigender Concentration und ebenso Schwefelsäure, schliesslich von 75% Hydrat-Gehalt, angewendet und das Erhitzen im geschlossenen Rohr für die einzelnen Versuchsflüssigkeiten bis auf 280° getrieben und jeweils 12 Stunden lang fortgesetzt war, — nur unverändertes Ausgangsmaterial wiedererhalten. Und andererseits führten auch die Verseifungsversuche mit Alkalien unter den verschiedensten Umständen nicht zu dem gewünschten Ziel. Zersetzung wurde überhaupt erst beobachtet, als concentrirte Kalilauge unter Druck bei hoher Temperatur zur Anwendung kam. Dann aber verlief die Reaction in ganz anderem Sinn, und nach 50stündigem Erhitzen des Nitrils mit concentrirter Kalilauge im eisernen Rohr auf 250° z. B. wurde ein braunes, in Kalilauge unlösliches, dickes Oel von basischem Charakter erhalten, das sich mit Salzsäure zu einem wasserlöslichen, festwerdenden Salze verbindet, aber noch nicht weiter untersucht ist.

Uebrigens sei im Anschluss an diese Erfahrungen mit dem unsymmetrischen Tetrabrombenzonitril hier gleich ein für allemal zusammengefasst hervorgehoben, dass sich alle die im Folgenden kurz beschriebenen, von uns dargestellten Tetrahalogen-Benzonitrile den angeführten Verseifungsmitteln gegenüber genau in der gleichen Weise unzugänglich zeigen, und dass es uns bis jetzt mit keinem derselben gelungen ist, es auf dem Wege der Hydrolyse in nachweisbare Mengen der entsprechenden Tetrahalogen-Benzoësäure überzuführen.

Natürlich sind die Untersuchungen über diesen interessanten Gegenstand damit nicht im entferntesten abgeschlossen, werden vielmehr nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

II. (2-3-4-5)-Tetrabromanilin:

Zur Darstellung dieser bisher noch nicht bekannten vic. Tetrabrom-Verbindung haben wir eine Reihe von Versuchen

ohne den erwünschten Erfolg ausgeführt, von denen einzelne nachher noch näher Erwähnung finden werden, insofern es in ihnen sich auch um die Diazotirung gewisser Dibromnitroaniline handelt, welche mittelst der für gewöhnlich angewendeten Hilfsmittel bisher (abgesehen von der complexen Ersetzung des Amidorestes durch Wasserstoff) als der Diazotirung nicht zugänglich erschienen waren.

Zur Gewinnung des von uns in den folgenden Versuchen verwendeten *vic.* Tetrabromanilins haben wir schliesslich, und zwar endlich mit dem erhofften Resultate, zum Ausgangspunkt genommen die zuerst von Claus und Scheulen¹⁾ aus dem *m*-Bromanilin durch Nitriren seiner Acetverbindung dargestellten und definirten zwei isomeren Nitrobromaniline der folgenden Structurformeln:

Beide nehmen, wenn sie in Eisessiglösung mit 2 Mol. Brom behandelt werden, je 2 Atome Brom für Wasserstoff — in I an die noch unsubstituirten beiden Orthostellen — in II an die noch nicht substituirte eine Orthostelle und an die Parastelle auf und bilden dabei die zwei isomeren Tribromnitroaniline der folgenden Constitutionen:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 201 ff.

Wie man sieht, wird aus diesen beiden isomeren Tribromnitroanilinen, wenn es gelingt, in ihnen auf dem Wege der Diazotirung jedesmal die Amidogruppe durch Brom zu ersetzen, ein und dasselbe Produkt, nämlich das benachbarte Tetrabrom-Nitrobenzol entstehen müssen. Das ist nun nach den von uns ausgeführten Untersuchungen, die unten etwas ausführlicher besprochen werden sollen, in der That der Fall. Allerdings ohne Anwendung des Rührwerkes ist die Diazotirung der beiden Tribromnitraniline nicht zu erreichen, mit diesem Hilfsmittel aber gelingt sie sowohl in rauchender Salzsäure, wie in 42procentiger Bromwasserstoffsäure, und man erhält, wenn man die in der vorgeschriebenen Weise hergestellten Diazolösungen mit Kupferbromür umsetzt, nicht nur aus den beiden getrennten Tribromnitranilinen, sondern auch aus dem Gemisch, wie es beim Weiterbromiren der ungetrennten Nitroprodukte des m-Bromanilins resultirt, immer nur als einziges und einheitliches Produkt ein und dasselbe bei 107° schmelzende *vicin.* Tetrabromnitrobenzol: abgesehen von allen anderen ein weiterer directer Beweis für die Berechtigung und die Richtigkeit der oben gegebenen Ableitungen.

Aus diesem (2-3-4-5)-Tetrabromnitrobenzol lässt sich in der einfachsten Weise durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das

vicin. Tetrabromanilin gewinnen, das sich ohne Bildung eines Zinndoppelsalzes ausscheidet und nach dem Reinigen beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 122° schmelzen, erhalten wird.

	Berechnet für $C_6HBr_4.NH_2$:	Gefunden:
Br	78,23	78,8 %.

Die speciellere Beschreibung dieses neuen Tetrabromanilins, sowie seiner wichtigsten Derivate bleibt für eine andere Gelegenheit vorbehalten. Hier sei nur hervorgehoben, dass die Diazotirung dieser benachbarten Verbindung im vierfachen Gewicht conc. Salzsäure, unter Anwendung von etwa der doppelten Menge des sich theoretisch berechnenden Natriumnitrits in concentrirter wässriger Lösung, wenn tüchtig gerührt wird, bei -10° keine Schwierigkeit bietet. — Indess scheinen auch die (2-3-4-5)-Tetrabrombenzoldiazo-Salze sich

keiner besonderen Beständigkeit zu erfreuen und nicht lange haltbar zu sein. Man thut daher gut, das auf die beschriebene Weise dargestellte Diazochlorid nach dem Eingiessen in Wasser, wodurch das nicht umgesetzte Tetrabromanilin zur Ausscheidung kommt, direct, möglichst rasch in die vorher hergestellte Umsetzungsflüssigkeit hineinzufiltriren. Wie weiter unten noch erwähnt wird, gelingt es jedoch selbst unter Anwendung aller dieser Vorsichtsmaassregeln nicht im entferntesten, den Umtausch der Diazogruppe z. B. gegen Brom auch nur einigermaassen glatt zu Stande zu bringen, und auch für diese vicin. Tetrabromverbindung ist es vornehmlich wieder die Umsetzung mit Kupfercyanür, welche *ceteris paribus* am besten und glattesten zu verlaufen scheint. —

Das sich ausscheidende

vicin. Tetrabrombenzonitril, $\text{Br}_4^{\text{2, 3, 3, 5}} \cdot \text{C}_6\text{H}^{\text{1}} \cdot \text{CN}$,

das bei dieser Umsetzung in guter Ausbeute entsteht, wird nach dem in der üblichen Weise vorgenommenen Reinigen aus Alkohol umkrystallisirt, und bildet dann feine, farblose Nadelchen, die auch nach der Sublimation den Schmelzpt. 124° zeigen.

Die Versuche über die Verseifbarkeit auch dieses Nitrils, die bis jetzt noch keine Spur der entsprechenden Tetrabrombenzoësäure zum Resultat gehabt haben, werden gleichfalls fortgesetzt.

III. Diazotirung des (2-3-6)-Tribrom-4-Nitroanilins,

Wie bereits im vorhergehenden Kap. (S. 53) erwähnt wurde, wird diese Verbindung erhalten aus dem bei 172° schmelzenden p-Nitro-m-bromanilin durch Einwirkung von 2 Mol. Brom in Eisessiglösung. Zur Vollendung des Bromirungsprocesses wird die Reaktionsmasse 10 Stunden lang auf 40° erwärmt erhalten und dann erst zur Abscheidung des entstandenen Productes in Wasser eingegossen.

Das neue Tribromnitranilin wird auf diese Weise in guter Ausbeute gewonnen. Es besitzt nur noch in sehr geringem Grad die Eigenschaften einer Base und krystallisirt in Form feiner, gelber, zu Flocken vereinigter Nadelchen, welche bei 131° schmelzen.

Die Diazotirung dieses Nitrotribromanilins bietet, wie sich a priori voraussehen liess, bemerkenswerthe Schwierigkeit und führt überhaupt nur zu einem befriedigenden Resultat, wenn die Einwirkung der salpetrigen Säure durch die Mitwirkung eines kräftigen, mindestens $1-1\frac{1}{2}$ Stunden lang ununterbrochen in energischer Thätigkeit erhaltenen Rührwerkes unterstützt wird. Dann gelingt es auch, die Umsetzung in etwa 42procentiger Bromwasserstoffsäure und bei -10° wenigstens für einen grossen Theil des in Reaction eingeführten Amins so zu erreichen, dass das Natriumnitrit (allerdings mit Verbrauch von etwa dem Dreifachen der berechneten Menge) in abgekühlter concentrirter, wässriger Lösung tropfenweise ganz langsam während der Rührarbeit eingetragen wird.

Auch in diesem Fall ist es von Wichtigkeit, dass das Reactionsprodukt möglichst schnell weiter verarbeitet wird. Man filtrirt daher von dem beim Eingiessen in kaltes Wasser ausfallenden Niederschlag (unverändertes Anilin) die klare Diazobromidlösung sofort ab und trägt sie direct in eine vorher frisch hergestellte Kupferbromür-Lösung ein. — Wird dann, sobald die Stickgas-Entwicklung nachzulassen beginnt, noch bis zum Sieden erhitzt, so erhält man beim Erkalten des ganzen Reactionsproductes das rohe Tetrabromnitrobenzol in guter Ausbeute ausgeschieden. — Nachdem es in der gewöhnlichen Weise durch Auswaschen mit Ammoniak etc. gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt ist, bildet das

vicin. Tetrabromnitrobenzol, (2-3-4-5)- $\text{Br}_4 \cdot \text{C}_6\text{H} \cdot \text{NO}_2$, feine, kleine, glitzernde Krystallnadelchen, fast farblos von kaum gelblichen Farbenton, deren Schmelzp. sich zu 107° bestimmt.

Weitere Angaben über dieses Bromnitrobenzol, sowie über das im Vorhergehenden angeführte Tribromnitranilin, auch in Betreff der Umsetzung der Tribromnitrobenzol-Diazosalze mit anderen Reagentien werden den Gegenstand einer besonderen Mittheilung bilden.

IV. Diazotirung des o-p-Dibrom-a.o-Nitroanilins,

Das in den folgenden Versuchen verwendete Material von (2-4)-Dibrom-6-Nitranilin haben wir in der bekannten einfachsten Weise aus o-Nitroanilin durch Behandeln mit 2 Mol. Brom in Eisessiglösung dargestellt. Nach dem Reinigen wird das Präparat durch Krystallisiren aus Alkohol in orangegelben Nadeln erhalten, welche den von Körner zuerst angegebenen Schmelzp. 127° zeigen.

Nach den früheren Beobachtungen¹⁾ sollte sich dieses Dibromnitranilin auf dem gewöhnlichen Weg nicht diazotiren lassen, und nur die Einführung von Wasserstoff für die Amidogruppe durch Anwendung von Aethylnitrit in statu nascendi, also nur in complexer Reaction, zu erreichen sein.

Diese Angaben fanden wir bei Wiederholung der Versuche, soweit concentrirte Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (40procent., resp. 42procent.) in Betracht kommen, vollkommen bestätigt. Dagegen gelingt die Diazotirung in reinem Schwefelsäurehydrat, in welchem das Dibromnitranilin löslich ist, doch auch nach dem früheren Verfahren (d. h. ohne Rührwerk), wenn man dasselbe in folgender Weise zur Ausführung bringt.

25 Grm. Dibromnitranilin werden unter Kühlung in 75 Grm. Schwefelsäurehydrat gelöst und unter Einhaltung der Temperatur unter -5° die Lösung von 15 Grm. Natriumnitrit in 40 Grm. Schwefelsäurehydrat, die gleichfalls bei etwa -10° hergestellt ist, langsam tropfenweise unter gutem Umrühren mit einem nicht zu dünnen Glasstab eingetragen. Nach beendigter Umsetzung giesst man die ganze Reaktionsmasse unter fortwährendem Umschütteln in eine vorher aus 60 Grm. Kupfersulfat in der gewöhnlichen Weise hergestellte, abge-

¹⁾ Claus u. Busch, dies. Journ. [2] 51, 310.

kühlte Kupferchlorürlösung nach und nach ein und erhitzt, wenn die Entwicklung von Stickgas aufhört, das Ganze langsam zum Sieden. Wird dann der ganze Kolbeninhalt mit Aetzkali neutral gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so geht das entstandene (2-3-5)-Tribromnitrobenzol im Anfang reichlich mit dem Wasserdampf über und scheidet sich in der Vorlage nahezu rein in Form kaum gelblich gefärbter, fast farbloser Krystallflocken ab. Allmählich wird die Menge des übergetriebenen Präparates jedoch immer geringer und um die letzten Mengen desselben, ohne zu grossen Zeitaufwand, zu gewinnen, verfährt man am besten so, dass man die Destillation nun unterbricht, nach dem Erkalten des Destillirgefässes den in demselben ausgeschiedenen Rückstand abfiltrirt und ihn nach gutem Auswaschen mit verdünnten Säuren etc. mit heissem Alkohol auszieht. Die aus dieser alkoholischen Lösung durch Krystallisation, Fällen mit Wasser, resp. Eindampfen erhaltenen Produkte werden, um etwa vorhandenes unverändertes Ausgangsmaterial (Dibromnitränilin) zu entfernen, durch Behandeln mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure, Umkrystallisiren aus Eisessig, Alkohol, event. auch durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle gereinigt und liefern dann das nämliche, als reines o-m-m-Tribromnitrobenzol anzusprechende Präparat, wie es auch aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen Material durch Umkrystallisiren erhalten wird: Feine, kaum gelblich gefärbt erscheinende Nadelchen, die bei 81° schmelzen.

Dieser Befund steht in einem auffallenden Widerspruch mit den früheren Angaben Körner's¹⁾ über ein von ihm aus demselben (2-4)-Dibrom-6-Nitränilin und auf demselben Weg durch Austausch des Amidorestes gegen Brom erhaltenes Tribromnitrobenzol, für das er natürlich die nämliche Ortsbeziehung: $\text{Br}_3 = 2.3.5$; $\text{NO}_2 = 1$, in Anspruch nimmt, aber den Schmelzpunkt zu 119° angegeben hat.

Da es immerhin denkbar erscheinen konnte, dass bei dem Arbeiten in Schwefelsäurehydrat-Lösung am Ende auf die eine oder andere Weise doch eine Stellungsverschiebung bewirkt werden möchte, (obgleich bis jetzt etwas derartiges beim Diazo-

¹⁾ Jahresber. 1875, S. 313. — Vergl. Beilstein, 3. Aufl., 2, S. 88.

tiren in Schwefelsäurehydrat noch nie hat constatirt werden können), so nahmen wir die Diazotirungsversuche des (4-6)-Dibrom-2-Nitranilins in conc. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure um so mehr wieder auf, als es sich ja andererseits darum handelte, experimentell festzustellen, ob sich auch in diesem Fall der Einfluss eines energischen Rührwerkes wieder mit so günstigem Erfolg zur Geltung bringen würde. — Das Letztere trifft nun in der That in evidentester Weise zu. Denn in den beiden Halogenwasserstoffsäuren gelingt es unter diesen Umständen, besonders bei genauer Einhaltung der oben im Einzelnen angegebenen Versuchsbedingungen, die Diazotirung für den grössten Theil des in die Reaction eingeführten 2-Nitro-4-6-Dibromanilins zu vollziehen. — Indessen auch aus der Umsetzung der auf diese Weise bereiteten Diazoverbindungen, also des Diazochlorids und des Diazobromids, mit Kupferbromür haben wir immer wieder nur dasselbe Produkt als Tribromnitrobenzol erhalten, das sich durch den Schmelzpt. 81° charakterisirt und dessen Zusammensetzung Dr. Wallbaum durch folgende Brombestimmung bestätigt hat.

	Berechnet für $C_6H_2Br_3 \cdot NO_2$:	Gefunden:
Br	66,66	66,46 %.

Die frühere Angabe Körner's, dass der Schmelzpunkt dieses (2-3-5)-Tribromnitrobenzols 119° sei, muss demnach wohl auf einer Verwechslung, oder sonst auf einem Irrthum oder Versehen beruhen.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade (10 Grm. Tribromnitrobenzol, 25 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür und 50 Grm. conc. Salzsäure) wird der Nitrorest leicht und glatt zur Amidogruppe reducirt. Nach beendigter Reaction wird die Lösung alkalisch gemacht und das gebildete:

o-m-m-Tribromanilin: $(2-3-5)-Br_3C_6H_2 \cdot NH_2$,
mit Wasserdampf übergetrieben. Diese bisher noch nicht bekannte Verbindung krystallisirt aus Alkohol etc. in kleinen, farblosen, glänzenden Nadelchen, welche bei 91° schmelzen.

	Berechnet für $C_6H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	72,72	72,48 %.

Wie schon Eingangs erwähnt ist, hatten wir gehofft, dass wenn es gelänge, dieses neue Tribromanilin, etwa in der Form seines Acetanilids, noch einmal einfach zu bromiren, das neu-eintretende (4.) Bromatom ausschliesslich die p-Stellung zur Amidogruppe am Benzolkern einnehmen und so also die Entstehung des benachbarten (2-3-4-5)-Tetrabromanilins veranlassen würde. Diese Erwartung hat sich jedoch nicht realisiren lassen, insofern stets, sobald einmal die Bromirung eingeleitet ist, ausschliesslich nur Dibromirung erfolgt. Und daran scheint sich auch nichts ändern zu lassen, mag man noch so sorgfältig und unter den verschiedensten Umständen 1 Mol. Brom auf 1 Mol. des Tribromanilins in Reaction bringen, immer setzen sich 2 Mol. Brom mit dem einmal in Angriff genommenen Molekül Anilin um, während die Hälfte des Tribromanilins unangegriffen bleibt. Wir haben daher diese Bromirungsversuche, da sie als Produkte immer nur Gemische von Pentabromanilin mit unverändertem Tribromanilin ergaben, aufgegeben und damit für diese Arbeit wenigstens die weitere Verfolgung der Untersuchung dieser neu dargestellten Anilinderivate etc. sistirt. Ich behalte mir jedoch die weiteren Mittheilungen über die letzteren für eine andere Publication vor.

V. Diazotirung des (2-6)-Dibrom-4-Nitranilins.

Man erhält diese Verbindung, deren Diazotirung wir, abgesehen davon, dass wir zeitweise gehofft hatten, auch sie event. für die Darstellung des vicin. Tetrabromanilins als Ausgangsmaterial verwenden zu können, hauptsächlich der Vollständigkeit wegen näher untersucht haben, — am bequemsten aus dem p-Nitroanilin durch Behandeln desselben mit 2 Mol. Brom in Eisessiglösung. — Die nach dem Ausfällen der Reactionsmasse mit Wasser durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen gelben Krystallnadeln der reinen Verbindung zeigen den angegebenen Schmelzp. 202°.

Auch für die Umsetzung dieses Dibromnitranilins mit salpetriger Säure spielt die fortwährende kräftige Durcharbeitung der stark abgekühlten Reactionsmasse während der sehr allmählichen Zugabe des Nitrits eine wesentliche Rolle. Und auch hier ist es mit der Anwendung des Rührapparates möglich

geworden, auch in concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure bei -10° unter Zugabe des Natriumnitrits in wässriger Lösung eine befriedigende Diazotirung zu vollziehen. — Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die klare Diazobromidlösung von dem ausgeschiedenen Dibrom-p-nitranilin abfiltrirt und direct mit Kupferbromür zur Umsetzung gebracht. Das entstandene Tribromnitrobenzol liefert, durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt, bei dem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol die charakteristischen grossen, rhombischen Säulen des (3-4-5)-Tribromnitrobenzoles, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben Körner's bei 112° schmelzen.

Nach dieser Methode kann man sich leicht die zu genaueren Studien nöthigen Mengen dieser Verbindung, wie auch des ihr zugehörigen, wie es scheint noch recht wenig gekannten (3-4-5)-Tribromanilins herstellen. — Indess nach den, wie oben beschrieben, an der isomeren (2-3-5)-Tribromverbindung gemachten Erfahrungen musste die einseitige Bromirung dieses Anilins zur Gewinnung des benachbarten Tetrabromanilins erst recht aussichtslos erscheinen. Wir haben daher die ursprünglich in dieser Hinsicht projektirten Untersuchungen vor der Hand nicht weiter verfolgt, dieselben sind aber neuerdings auch in anderer Richtung wieder aufgenommen.

VI. Diazotirung des symmetrischen Tetrabromanilins,

Ist es bekanntlich diese vor einiger Zeit¹⁾ neudargestellte Verbindung gewesen, welche durch die damals von uns gemachte Beobachtung, dass ihre Diazotirung mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht zu erreichen ist, die Veranlassung zu den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen gegeben hat; so musste der Gedanke nahe liegen, die bei den letzteren

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 412.

gesammelten Erfahrungen nun auch auf das symm. Tetrabromanilin zur Anwendung zu bringen. — Nachdem zunächst noch einmal in 3 Parallelversuchen mit 40procentiger Salzsäure, mit 42procentiger Bromwasserstoffsäure und mit Schwefelsäurehydrat die früheren Beobachtungen ihre wiederholte Bestätigung¹⁾ gefunden hatten, und auch ein weiterer Versuch, durch Einleiten von trockenem Salpetrigsäure-Gas in die ätherische Lösung des symm. Tetrabromanilins die Diazotirung zu bewirken, ebenfalls so gut wie resultatlos verlaufen war, wurden die ersten positiven Resultate erzielt, als etwa in folgender Weise verfahren wurde. 5 Grm. symm. Tetrabromanilin wurden mit 50 Grm. 40procent. Salzsäure in sehr energische Bewegung gesetzt und unter Einhaltung der Temperatur bei -10° bis -15° die Auflösung von 4 Grm. Natriumnitrit in wenig Wasser tropfenweise so langsam zugegeben, dass die Einwirkung unter unablässiger lebhafter Arbeit des Rührwerks mindestens $1-1\frac{1}{2}$ Stunden lang andauerte. — Nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit der dreifachen Menge Wasser und nach dem Abfiltriren der dadurch bewirkten Abscheidung ergab es sich, dass in der letzteren etwa die Hälfte des zur Reaction gebrachten Anilins unverändert (Schmelzp. 130°) wieder erhalten ist, dass also, da das symm. Tetrabromanilin in so verdünnter Salzsäure unlöslich ist, die andere Hälfte umgesetzt und so in Lösung gegangen sein muss. Diese klare Lösung giebt nun freilich, mit der alkalischen Lösung des R-Salzes zusammengebracht, nur eine ausserordentlich schwache Farbenreaction, allein dass in ihr dennoch als wesentliches Umsetzungsprodukt

¹⁾ Da, wie weiter unten gezeigt ist, die Diazoderivate des symm. Tetrabromanilins mit β -naphtol-disulfonsaurem Natron kaum, resp. nur auffallend schwach reagiren, überhaupt zur Bildung von Azofarben nur ausserordentlich geringe Neigung zu haben scheinen, so kann das Ausbleiben einer deutlichen Farbenreaction oder das Eintreten einer nur ganz geringen Färbung beim Zusammenkommen mit alkalischer R-Salzlösung nicht direct als Beweis dafür dienen, dass in der Reactionsflüssigkeit die Bildung von Diazoderivaten nicht stattgefunden hat. Ein solcher directer Beweis für den negativen Ausfall des Diazotirungsversuches in den angeführten Fällen konnte dagegen immer positiv und mit aller Bestimmtheit dadurch geliefert werden, dass beim Verdünnen der Reactionsflüssigkeit mit Wasser nahezu quantitativ das unveränderte symm. Tetrabromanilin mit dem Schmelzp. 130° wieder ausgeschieden wurde.

der Amidoverbindung die Diazoverbindung vorhanden sein muss, das geht unzweifelhaft aus der weiteren Reaction dieser Lösung bei der Umkochung mit Kupfercyanürlösung hervor. Dabei wird nämlich unter lebhafter Stickgasentwicklung ein Produkt erhalten, das, roh zunächst bei 120° – 122° schmelzend, nach der üblichen Reinigung farblose Kryställchen mit dem Schmelzp. 124° gewinnen lässt, welche die Zusammensetzung des Tetrabrombenzonitrils haben. Näheres über dieses Präparat weiter unten.

Aus einer anderen, auf dieselbe Weise dargestellten Diazosalzlösung in Salzsäure, die nach dem Verdünnen und dem Filtriren längere Zeit stehen geblieben war, und die deshalb zum Umkochen mit Wasser verwendet wurde, resultirte ein in weissen, krystallinischen Flocken ausfallendes Derivat, das sich durch seine Löslichkeit in Alkali etc. als Phenol charakterisirt, aber den auffallend hohen Schmelzp. 246° besitzt. — Zweifellos dasselbe Produkt mit immer demselben hohen Schmelzpunkt und immer den gleichen Eigenschaften erhielten wir auch bei allen Versuchen, in denen die Umkochung sei es der mit Bromwasserstoffsäure, sei es der mit Schwefelsäure hergestellten Diazosalzlösungen in den verdünnten sauren Flüssigkeiten erfolgte.

Bei den Versuchen endlich, in welchen der Austausch der Diazogruppe gegen Brom erfolgen sollte, erhielten wir gleichfalls, mochte nun die zur Verwendung gelangende Diazolösung mit Schwefelsäurehydrat, mit Salzsäure oder mit Bromwasserstoffsäure dargestellt sein, ein nicht weniger merkwürdiges und auffallendes Resultat. Anstatt des erwarteten, bei 260° schmelzenden Pentabrombenzols wurde nämlich stets ein die allgemeinen Eigenschaften eines höher substituirtten Brombenzols besitzendes Produkt erhalten, das aber nach der summarischen Reinigung stets den Schmelzp. 146° – 148° zeigte. — Durch fractionirtes Ausziehen mit heissem Alkohol und fractionirtes Auskrystallisirenlassen der getrennten Lösungen, endlich durch fractionirtes Sublimiren der schwerer löslichen, höher schmelzenden Partien gelingt es schliesslich neben immer noch niedriger schmelzenden (150° , 200°) Gemischen hauptsächlich zwei hochschmelzende, schwer flüchtige Fractionen zu isoliren, von denen die eine, bei 255° schmelzende offenbar wesentlich aus Penta-

brombenzol besteht, die andere mit dem Schmelzpt. 310° ziemlich reines Perbrombenzol ist.

Dass übrigens der so ungleiche Verlauf der Reaction bei dem Austausch des Diazoestes gegen Cyan, oder gegen Hydroxyl, oder gegen Brom nicht etwa mit Verschiedenheiten in der Herstellung der einzelnen Diazosalzlösungen zusammenhängt, geht daraus hervor, dass in den verschiedenen Versuchen, in denen wir eine frisch hergestellte derartige Diazolösung in drei gleiche Theile theilten, und mit diesen drei Theilen neben einander, mit je einem eine der drei genannten Umsetzungen ausführten, immer das Resultat in den einzelnen Vorgängen das gleiche, wie oben angegeben, bleibt.

Endlich sei noch hervorgehoben, dass, wie wir nachträglich festgestellt haben, auch die beiden anderen Tetrabromaniline, sowohl das asymmetrische wie das benachbarte, sich bei dem Versuch, ihre Amidgruppe über die Diazoverbindung durch ein Bromatom zu ersetzen, genau ebenso wie die symmetrische Tetrabromverbindung verhalten und den Eintritt des fünften Bromatoms an den Benzolkern nicht in glatter Reaction gestatten: eins von den wenigen bis jetzt bekannten Beispielen für die Thatsache, dass man doch nicht immer bei der Substitution auf dem Wege der Diazotirung ohne Weiteres mit dem glatten und normalen Verlauf der Umsetzung rechnen darf.

Das symmetrische Tetrabrombenzonitril:

ist nach Allem, wenn nicht das einzige, so eines der wenigen Derivate, die sich in einfacher, glatt verlaufender Umsetzung auch aus dem symm. Tetrabromanilin auf dem Wege der Diazotirung gewinnen lassen. — Es bildet farblose, glänzende Nadelchen, die bei 124° schmelzen und auch beim Sublimiren den Schmelzpunkt nicht merklich ändern. — Die Verbrennung ergab für den Kohlenstoff:

	Berechnet für $C_7HBr_4N_2$:	Gefunden:
C	20,05	19,85 %.

VII. Diazotirung der drei isomeren Tetrachloraniline.

Ein besonderes Interesse musste es bieten, zum Vergleich mit den bei den Tetrabromanilinen gemachten Erfahrungen auch die entsprechenden Chlorverbindungen zur Untersuchung zu bringen. Wir haben diese Aufgabe zunächst in einer vorläufigen, mehr cursorischen Weise zur Erledigung gebracht, und da in Folge dessen die analytischen Belege für alle die verschiedenen, für die Untersuchung gebrauchten Zwischenprodukte noch nicht vollständig vorliegen, so verzichten wir heute darauf, in die Einzelbeschreibung der Versuche einzugehen, beschränken uns vielmehr vor der Hand nur auf die kurze Zusammenfassung des Hauptergebnisses. — Danach ist zu constatiren, dass das Diazotiren der drei Tetrachloraniline im Allgemeinen bemerkenswerth viel leichter erfolgt, als das der analogen Bromverbindungen, und dass im Speciellen vor Allem das symmetrische Tetrachloranilin dasjenige ist, welches verhältnissmässig am leichtesten von den drei Isomeren der Diazotirung zugänglich ist, während das asymmetrische Tetrachloranilin (Schmelzp. 88°) dabei augenscheinlich am meisten Schwierigkeiten macht. — Im Uebrigen setzen sich auch diese Tetrachlorbenzoldiazosalze am sichersten mit Kupfercyanür um, und wir stellen betreffs der drei auf diese Weise dargestellten Nitrile, einstweilen noch mit Vorbehalt, die folgenden Angaben zusammen:

1. Symmetr. Tetrachlorbenzonitril: Feine Nadeln, Schmelzp. 72°.

2. Benachb. Tetrachlorbenzonitril: Farblose Nadeln, Schmelzp. 84°.

3. Asymm. Tetrachlorbenzonitril: Farblose Nadeln, Schmelzp. 81°.

Unter den mannigfaltigen, in der vorstehenden Mittheilung bereits mehr oder weniger kurz angedeuteten, auffallenden Beobachtungen, die noch eines eingehenderen Studiums bedürfen, sind es namentlich und vor Allem diejenigen über die Verseifung, resp. über die Verseifbarkeit der verschiedenen¹⁾

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei hier beiläufig kurz hervorgehoben, dass das (2-6)-Dinitroanilin nach den von uns ausgeführten Versuchen der

höher substituirt, speciell der vierfach halogenisirten etc. Benzonitrile, deren fortgesetzte Untersuchung wieder aufgenommen ist, und ausserdem dürfte noch die Frage ein besonderes Interesse beanspruchen, ob, resp. in wie fern auf die Fähigkeit der Diazoverbindungen, mit dem R-Salz und ähnlichen Verbindungen durch Kuppelung Azofarbstoffe zu bilden, durch bestimmte Substitutionen, wie es z. B. bei dem symm. Tetra-brombenzoldiazochlorid der Fall zu sein scheint, ein modificirender Einfluss ausgeübt wird.

Nachtrag.

Zur Theorie der Diazosulfit-Derivate;

von

Ad. Claus.

Im Anschluss an die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen hatte ich ursprünglich geplant, auch das Studium derjenigen Umsetzungen, welche die höher substituirt Benzoldiazochloride bei der Einwirkung von Kaliumsulfit in alkalischer Lösung ergeben, eingehender zu verfolgen, allerdings nicht etwa, weil ich mir von diesen Versuchen besonders wichtige

Diazotirung in 40procent. Salzsäure bei -10° keine Schwierigkeit entgegengesetzt, und dass sich das aus dem Diazochlorid erhaltene (2.6)-Dinitrobenzonitril ebenso leicht zur entsprechenden Benzoësäure verseifen lässt.

5 Grm. Dinitranilin,

20 Grm. Salzsäure,

4 Grm. Natriumnitrit in wenig Wasser.

Die verdünnte Diazolösung wird von der geringen Menge des unveränderten Anilins abfiltrirt und, um die Cyangruppe zu substituiren, in eine aus 9 Grm. Kupfervitriol und 10 Grm. Cyankalium hergestellte Kupfercyanürlösung eingetragen.

Das entstandene Dinitrobenzonitril ist sehr leicht flüchtig, und deshalb ist die Destillation mit Wasserdampf das bequemste Mittel, um es rein zu erhalten.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt bildet feine, grünlich perlmutterartig schillernde Nadeln, welche bei 58° schmelzen.

Die Ueberführung dieses Nitrils in die bekannte Dinitrobenzoësäure geschah durch Verseifen mit Kalilauge (1:1).

Die durch Salzsäure aus der Kalilauge abgeschiedene o-Dinitrobenzoësäure wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie schmilzt bei der angegebenen Temperatur von 220° . Cl.

Resultate und Erfolge für die theoretische Auffassung der dabei zu erwartenden Sulfit- und Sulfonsäure-Derivate versprach, sondern eigentlich mehr in dem allgemeinen Bestreben, diese Reactionen überhaupt um ihrer selbst willen möglichst vielseitig kennen zu lernen. Indessen das Interesse, die Sulfitreaction gerade auch an diesen, im Ganzen so schwer zugänglichen, höher substituirtten Benzoldiazoderivaten eingehender zu studiren, musste sich bald erschöpfen, als bereits die ersten Versuche, die natürlich mit dem leichter erhältlichen Material zunächst ausgeführt wurden, erkennen liessen, dass die Schwierigkeiten, welche sich der Verfolgung der einzelnen Phasen der Umsetzung (so wie sie der früher gegebenen Interpretation¹⁾ entsprechen) entgegenstellen, jedenfalls mit der Zunahme der Substitutions-Complication nicht abnehmen, sondern in hohem Grade wachsen. Denn wenigstens, soweit wir die Versuche mit einzelnen der im ersten Theil dieser Mittheilungen angeführten Diazochloride angestellt haben, ist es uns bisher unter keinen Umständen und in keinem Falle gelungen, das erste Umsetzungsprodukt mit Kaliumsulfit zu isoliren, also dasjenige Produkt zu erhalten, welches noch die charakteristischen Reactionen einerseits eines Diazosalzes und andererseits eines Schwefligsäure-Salzes in sich vereinigt. — Es entstehen vielmehr, soweit nicht Verharzung oder tiefer gehende Zersetzung eintritt, immer gleich solche, in bald mehr, bald weniger deutlichen, gelbgefärbten Kryställchen erscheinende Produkte, welche in jeder Hinsicht das Verhalten der zuerst von Fischer beschriebenen Diazosulfonate repräsentiren, d. h. welche direct weder durch Kuppelung Azo-farbstoffe zu bilden vermögen, noch auf Jodlösung entfärbend wirken, vor Allem aber nicht wieder direct unter Entwicklung von Schwefligsäure in die ursprünglichen Diazochloride etc. zurückverwandelt werden können.

Offenbar verlieren hiernach, wohl ganz plausibler Weise auf Grund der Anhäufung von elektronegativen Substituenten am Benzolkern, mit steigendem Halogengehalt, die Diazoverbindungen ihre schon an und für sich geringe Fähigkeit, bei der Umsetzung mit Kaliumsulfit noch existenzfähige, wirkliche Schwefligsäure-Salze entstehen zu lassen. Und da es, in der-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 240.

artigen Fällen wenigstens, nicht möglich ist, diese erste Phase der Reaction zu fixiren, so wird es sich nicht vermeiden lassen, die Annahme zu machen, dass unter diesen Umständen eben sofort, bei der ersten Einwirkung selbst, die Umlagerung zur Sulfonsäure-Bindung eintritt. — In welchem Sinne, resp. ob überhaupt dabei auch eine Aenderung in den Bindungsbeziehungen der Diazogruppe vorauszusetzen ist, — das ist eine Frage, über die sich streiten lässt. Und ganz gewiss kann die Ansicht, dass bei dieser Entstehung der Fischer'schen Diazosulfonate die Constitution der Diazogruppe gleichfalls eine wesentliche Veränderung erfährt, an und für sich nicht im geringsten auffallend oder gar unberechtigt erscheinen, da ja, wie gesagt, so ziemlich alle charakteristischen Eigenschaften der normalen Diazosalze in diesen Sulfonaten verschwunden sind.

In den Fällen, in denen es gelingt, beide Phasen der Sulfitreaction in Substanz zu fixiren, wird selbstverständlich von dieser Aenderung in den Structurverhältnissen des Diazocomplexes erst dort die Rede sein können, wo es sich um den Uebergang der primären labilen Verbindung (Diazokaliumsulfid) in die isomere beständige Verbindung (diazosulfonsaures Kalium) handelt, da erst mit diesem Vorgang die chemischen Eigenschaften der Verbindung andere werden, als diejenigen sind, welche dem Produkt eines einfachen doppelten Austausches zwischen Diazochlorid und Kaliumsulfid zukommen.

Inzwischen ist aus dem Würzburger Laboratorium eine Untersuchung über die Umsetzung¹⁾ von einfacher substituirtten Benzoldiazosalzen mit Kaliumsulfid veröffentlicht worden, nach welcher die primären Produkte des doppelten Austausches aus den o- und p-ständig halogensubstituirtten Benzoldiazosalzen und Kaliumsulfid, also die o- und p-ständig halogenisirten Benzoldiazokaliumsulfide von grösserer Beständigkeit, haltbarer sind, als die nicht halogenisirten, während andere Substituenten, wie Alkyle, Nitrogruppen etc. einen entsprechenden Einfluss nicht ausüben. — So interessant diese Beobachtungen sind, — in wiefern mit ihnen irgend etwas für die Hantzsch'sche Hypothese von der Stereoisomerie dieser isomeren Diazokaliumsulfid-Verbindungen gewonnen sein soll, das wird wohl nicht

¹⁾ Ber. 30, 71 ff.

nur mir unerfindlich sein. Denn Alles, was in der citirten Abhandlung S. 88 über die Parallele zwischen „stereoisomeren Oximen“ und „stereoisomeren Diazokörpern“ — wohl um den Eindruck zu machen, als ob die Hypothese der Stereoisomerie dabei wesentlich sei, — gesagt ist, das hat mindestens ebenso viel Sinn und ebenso viel Bedeutung, wenn man das überflüssige „stereo“ beides Mal weglässt.

Dass die primären labilen Umsetzungsprodukte, welche aus den Diazosalzen mit Kaliumsulfid entstehen, wahre Schwefligsäure-Salze und nicht Sulfonsäure-Salze sind, das beweisen ihre chemischen Reactionen, vor Allem ihre Zersetzung beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte, bei welcher unter Entwicklung von Schwefligsäure das Diazosulfat und Kaliumsulfat gebildet werden. — Wenn die neuerdings bei Manchem so beliebt gewordene Ausdrucksweise „von den drei Ionen“, in welche ein wahres Sulfid zerfallen müsse, für den Chemiker überhaupt einen Sinn haben soll, so kann das im vorliegenden Fall nur der sein, dass bei der chemischen Umsetzung mit Schwefelsäure direct die drei genannten Produkte entstehen. Und wenn dem gegenüber Hantzsch bei seinen kryoskopischen Dissociationsbestimmungen für die Diazokaliumsulfite zu anderen Resultaten geführt worden ist, — so scheint er nicht zu ahnen, auf welchem zweifelhaften Boden unbewiesener Hypothesen er sich bewegt, wenn er die einfache und klare chemische Reaction auf Grund solcher wenig beweisender Versuche in Zweifel zu ziehen versucht.

Diese immer wieder vorgebrachte Behauptung Hantzsch's, dass er die Sulfidformel für die labile Diazoverbindung widerlegt habe, ins richtige Licht zu setzen und sie auf ihren wahren Werth zurückzuführen, schien mir im Interesse der Wissenschaft durchaus geboten; im Uebrigen will ich Hantzsch gern das Vergnügen lassen, sich in Redewendungen — wie Ber. 30, 88 Anm. — zu ergehen, so viel und so oft ihm beliebt.

Freiburg i. B., Anfang Juli 1897.