

## Ueber arrylthiosulfonsaure und arrylsulfinsaure Diazosalze;

von

J. Troeger und E. Ewers.

(Mittheilung aus dem pharmac.-chemischen Laboratorium der Technischen  
Hochschule zu Braunschweig.)

Die ersten Versuche, Diazosalze mit Sulfinsäuren umzusetzen, sind von W. Koenigs<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Derselbe erhielt benzolsulfinsaures Diazobenzol,  $C_6H_5N \equiv N \cdot SO_2C_6H_5$ , als er salpetersaures Diazobenzol in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von benzolsulfinsaurem Salz versetzte. Dieses benzolsulfinsaure Diazobenzol ist für ein Diazosalz eine relativ sehr beständige Verbindung, es gleicht hinsichtlich seiner Beständigkeit dem diazobenzolsulfonsauren Kalium. Aus Koenigs' Arbeit ist ersichtlich, dass nur sulfinsaures Salz, nicht aber sulfonsaures Salz mit Diazobenzolnitrat sich zu einer schwer löslichen Verbindung umsetzte, und ein beständiges Diazosalz zu bilden im Stande war. Dass es aber, entgegen dieser Angabe von Koenigs, auch gelingt, lösliche Diazosalze mit löslichen sulfonsauren Salzen zu un- bzw. schwerlöslichen sulfonsauren Diazosalzen umzusetzen, beweisen die Patente von P. Becker<sup>2)</sup> in Moskau (D. P. 81039, D. P. 86367 u. D. P. 92237). Nicht blos die Tetrazosalze des Benzdins und seiner Homologen, sondern auch die Nitrodiazobenzole liefern mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -naphtalinsulfonsaurem Natrium äusserst beständige feste Diazosalze. Hantzsch<sup>3)</sup> hat nun ferner durch Einwirkung von Alkalisulfit auf Diazobenzol vor dem von E. Fischer zuerst beschriebenen gelben beständigen benzoldiazosulfonsauren Salze ein orange gefärbtes labiles Salz von derselben Zusammensetzung erhalten, das sich bald in das erwähnte stabile gelbe Salz umlagert. Im Anschluss an die

<sup>1)</sup> Koenigs, Ber. 10, 1531.

<sup>2)</sup> Becker, Ber. 28, Ref. 665; 29, Ref. 460 u. Chem. Centralbl. 68, II, 454.

<sup>3)</sup> A. Hantzsch, Ber. 27, 1726.

Arbeit von Hantzsch, in welcher die labile und stabile Form als structuridentisch und stereoisomer bezeichnet werden, hat H. v. Pechmann<sup>1)</sup> das benzolsulfinsaure Diazobenzol, welches sowohl hinsichtlich seiner Structur sowie seiner relativen Beständigkeit dem benzoldiazosulfonsauren Kalium von E. Fischer gleicht, geprüft, ob dasselbe auch in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann, gelangte jedoch bei seinen Versuchen immer nur zu dem von W. Koenigs beschriebenen, prächtig krystallisirenden Produkte, ohne eine labile, stereoisomere Modification zu beobachten. Gleichfalls nicht in stereoisomeren Formen, sondern nur in einer beständigen Modification existirt das von H. v. Pechmann dargestellte Benzolsulfon-p-nitrodiazobenzol. In einer von A. Hantzsch und M. Singer<sup>2)</sup> veröffentlichten Arbeit sind weitere Umsetzungsprodukte von Diazokörpern mit Benzolsulfinsäure beschrieben, die alle relativ beständig sind und nur in einer stabilen Form auftreten.

Neuerdings liegt eine weitere Arbeit vor, die speciell sich mit der Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Diazosalze befasst. In dieser von E. v. Meyer<sup>3)</sup> in Gemeinschaft mit Jenichen ausgeführten Arbeit sind vorläufig das p-Tolylsulfondiazobenzol sowie ein aus diesem durch Einwirkung von Anilin gewonnenes Umsetzungsprodukt verzeichnet.

Vor ca. 9 Jahren hat der eine von uns sich mit der Umsetzung von Diazosalzen mit sulfinsauren und thiosulfonsauren Salzen befasst. Gelegentlich dieser nicht zur Veröffentlichung gelangten Versuche wurde ausser dem von Koenigs beschriebenen Benzolsulfondiazobenzol auch das neuerdings von E. v. Meyer und Jenichen dargestellte p-Toluolsulfondiazobenzol dargestellt und analysirt. Im Anschluss an diese beiden angeführten Körper wurde damals auch ein Umsetzungsprodukt von Diazobenzolnitrat mit benzolthiosulfonsaurem Kalium erhalten, jedoch nicht eingehender untersucht. Wir haben nun neuerdings die von dem einen von uns früher ausgeführten Versuche wieder aufgenommen, jedoch, um in das Arbeitsgebiet von A. Hantzsch und E. v. Meyer nicht einzugreifen,

<sup>1)</sup> H. v. Pechmann, Ber. 28, 862.

<sup>2)</sup> A. Hantzsch u. M. Singer, Ber. 30, 312.

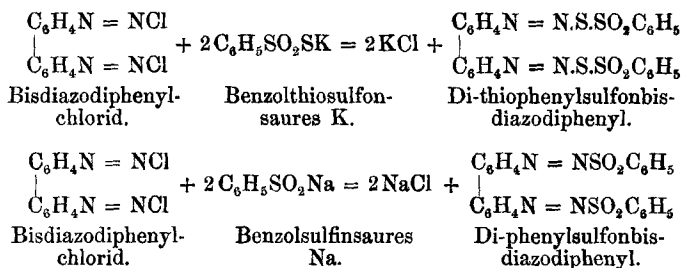
<sup>3)</sup> E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 56, 272.

dieselben in der Hauptsache nur auf die Umsetzung der Diazosalze mit thiosulfonsauren Salzen beschränkt. In dem ersten Theile dieser Arbeit sollen die Reactionsprodukte der Tetrazosalze des Benzidins und des Tolidins mit thiosulfonsauren und sulfinsauren Salzen beschrieben werden, im zweiten Theile nur die thiosulfonsauren Salze der von den Monaminen sich ableitenden Diazokörper. Wir haben in der Benzidin- und Tolidinreihe die sulfinsauren Salze mit dargestellt und untersucht, weil wir anfangs es nicht für ausgeschlossen hielten, dass bei der leichten Zerlegbarkeit der Thiosulfonsäuren in Sulfinsäuren und Schwefel die mit thiosulfonsauren Salzen erhaltenen Reactionsprodukte einfach nur Gemische von Schwefel und sulfinsauren Diazokörpern sein könnten. Durch eine grosse Anzahl von in dieser Richtung angestellten Versuchen hat sich jedoch ergeben, dass derartige Gemische nicht vorliegen, sondern dass völlig einheitliche Verbindungen entstehen, die allerdings zuweilen recht merkwürdige Umwandlungen erfahren. So sind z. B. die benzol- und p-toluolthiosulfonsauren Salze des Bisdiazodiphenyls und des Bisdiazoditolyls Produkte, die einige Zeit nach ihrer Abscheidung aus sehr schönen einheitlichen Krystallen bestehen, die aber schon nach kurzem Stehen ihre krystallinische Structur vollständig wieder verlieren und dann amorph werden. Die Reactionsprodukte hingegen, die mit sulfinsauren Salzen entstehen, sind immer amorph und gleichen in ihrer äusseren Beschaffenheit den Produkten, die mit thiosulfonsauren Salzen erhalten werden und eine Umwandlung in amorphe Produkte erfahren haben. Alle Körper, sowohl diejenigen, die man mit den thiosulfonsauren als auch diejenigen, welche man mit den sulfinsauren Salzen erhält, sind schön goldgelb, zuweilen auch wohl orangegelb gefärbt. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren ist bei den thiosulfonsauren Diazokörpern unmöglich, da durch Wärmezufuhr der Stickstoff sehr leicht abgespalten wird. Von den sulfinsauren Salzen sind einige in kaltem Essigäther und Chloroform löslich und lassen sich aus dieser Lösung mittelst Petroläther wieder ausfällen. Krystallinisch fallen jedoch die Produkte hierbei nicht aus. Wir haben daher durchweg die gut ausgewaschenen und getrockneten Rohprodukte direct zur Analyse verwendet. Wie schon oben angeführt, sind alle im ersten Theile dieser Arbeit

beschriebenen Körper goldgelbe bezw. orangerote Produkte, die beim Liegen in trockener Luft ausserordentlich beständig sich erweisen. Zuweilen zeigen sie beim längeren Liegen an der belichteten Oberfläche eine dunklere Nuance in der Färbung; ganz dunkelbraun bis violett können sie werden an ihrer Oberfläche, wenn man sie längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure liegen lässt. Worauf diese eigenthümliche Erscheinung zurückzuführen ist, vermögen wir bisher noch nicht zu erklären. In Wasser sind sie fast durchweg unlöslich bezw. schwerlöslich. Gewisse thiosulfonsaure Diazosalze scheinen allerdings in zwei Modificationen aufzutreten, in einer Wasser löslichen Form, die sich aus der wässrigen Lösung in schönen Krystallen beim längeren Stehen abscheidet, und in einer amorphen, in Wasser schwer löslichen Form. Auch in organischen Lösungsmitteln werden nur wenige gelöst, es sind hauptsächlich nur die sulfinsäuren Diazosalze, die sich mitunter in Chloroform oder auch wohl in Essigäther lösen. Werden die thiosulfonsäuren bezw. sulfinsäuren Diazosalze mit Anilin oder Nitrobenzol erwärmt, so lösen sie sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Stickstoff auf. Aus den Lösungen in Anilin erhält man nach Beseitigung des Anilins mit verdünnter Säure braune amorphe, leicht verharzende Produkte, auf deren weitere Untersuchung verzichtet werden musste. Mit alkoholischem Aetzkali geben die in dieser Arbeit beschriebenen Diazosalze carminrothe Färbungen. Da die thiosulfonsäuren und sulfinsäuren Diazosalze bei der Bestimmung des Stickstoffs, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Cyanverbindungen, meist zu niedere Werthe ergaben, haben wir ihre leichte Zersetzlichkeit durch Nitrobenzol benutzt, um den Stickstoffgehalt zu ermitteln. Die abgewogenen Produkte wurden in einem weiten Reagensglase nach Austreibung der Luft durch luftfreie Kohlensäure mit wenig Nitrobenzol erhitzt, erst sehr gelinde, gegen Ende der Operation etwas stärker, und der abgespaltene Stickstoff über Kalilauge gesammelt. Erwähnt sei noch, dass man den Stickstoff auch in der Weise ermitteln kann, dass man im Schiffchen im offenen Verbrennungsröhre in einem Kohlensäureströme die Diazosalze zur Verpuffung bringt.

Im Nachstehenden mögen zunächst die verschiedenen, von uns dargestellten Diazoverbindungen der Benzidin- und Tolidin-

reihe, die nach folgenden Gleichungen sich bilden, angeführt sein.



In den thiosulfonsauren Diazoverbindungen liegen in gewissem Sinne Analoga von Verbindungen vor, die von P. Becker<sup>1)</sup> durch Umsetzung von Diazosalzen des Benzidins etc. mit Natriumthiosulfat dargestellt worden sind und gleich den ersteren gelbe amorphe, in Wasser unlösliche Produkte von grosser Beständigkeit bilden, trotzdem sich aber noch mit Phenolen etc. kuppeln lassen.

## I. Theil.

### Ueber die Einwirkung von arrylthiosulfonsauren und arrylsulfinsauren Salzen auf Bisdiazodiphenylchlorid bezw. Bisdiazoditolychlorid.

#### A) Bisdiazodiphenylchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die thiosulfonsauren Salze der aromatischen Reihe, die zu diesen Versuchen dienten, sind gut krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Produkte, deren wässrige Lösung beim Stehen eine allmähliche Zersetzung erfährt. Fast momentan erfolgt diese Zerlegung, wenn freie Mineralsäuren zugegen sind. Es ist desshalb nöthig, in völlig neutralen Lösungen zu arbeiten. Zu diesem Zwecke haben wir das feste, vollständig neutral reagirende Bisdiazodiphenylchlorid in wässriger Lösung mit den thiosulfonsauren Salzen umgesetzt, indem wir die entsprechenden Componenten in genau der Theorie entsprechenden Mengen auf einander einwirken liessen. Bei späteren Versuchsreihen hat sich herausgestellt, dass ein Abstumpfen der freien Mineral-

<sup>1)</sup> P. Becker, Ber. 18, Ref. 635.

säure in der Diazolösung mittelst Natriumbicarbonat ebenso glatte und exacte Umsetzung mit den thiosulfonsauren Salzen zulässt. Behufs dessen wurde salzsaures Benzidin mit etwas mehr als der zur Zersetzung des Natriumnitrits berechneten Menge Salzsäure versetzt, dann diazotirt und der geringe Säureüberschuss mit festem Natriumbicarbonat abgestumpft. Bringt man jetzt zu der kalt gehaltenen, diazotirten, vollständig neutral reagirenden, filtrirten Flüssigkeit die Lösung des thiosulfonsauren Salzes, so fällt momentan das thiosulfonsaure Diazosalz aus.

Di-thiophenylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $C_{24}H_{18}N_4S_4O_4$   
 $= C_6H_5SO_2S.N \equiv N.C_6H_4.C_6H_4.N \equiv N.S.SO_2C_6H_5$ . Wurde als goldgelber Niederschlag erhalten, aus feinen Krystallnadeln bestehend, die aber nach verhältnissmässig kurzer Zeit schon ein amorphes Pulver bilden. Der Zersetzungspunkt der trocknen Diazoverbindung liegt bei ca.  $129^{\circ}$ — $130^{\circ}$ .

#### Analysen.

I. 0,2048 Grm. Substanz gaben 0,3912 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,10669 Grm. C = 52,09 % C und 0,0583 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,06477 Grm. H = 3,16 % H.

II. 0,1668 Grm. Substanz gaben 0,2875 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,03948 Grm. S = 23,6 % S.

III. 0,1560 Grm. Substanz gaben, bei  $21^{\circ}$  und 763 Mm. Druck, 14,2 Ccm. feuchten N = 10,4 % N.

#### Berechnet auf die Formel

#### Gefunden:

$C_{24}H_{18}N_4S_4O_4$ :	I.	II.	III.
$C_{24} = 288 = 51,99$	52,09	—	—
$H_{18} = 18 = 3,25$	3,16	—	—
$N_4 = 56 = 10,10$	—	—	10,4 %
$S_4 = 128 = 23,10$	—	23,6	—
$O_4 = 64 = 11,55$	—	—	—

554.

Di-thio-p-tolylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $C_{26}H_{22}N_4S_4O_4$   
 $= CH_3.C_6H_4SO_2S.N \equiv N.C_6H_4.C_6H_4.N \equiv N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$ .  
 Bildet einen goldgelben amorphen Körper, der sich bei ca.  $147^{\circ}$  zersetzt. Auch hierbei scheidet sich unter gewissen Bedingungen das Reactionsprodukt erst in feinen gelben Nadeln ab.

#### Analysen.

I. 0,1780 Grm. Substanz gaben 0,3480 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,09491 Grm. C = 53,32 % C und 0,0694 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,00771 Grm. H = 4,33 % H.

II. 0,1854 Grm. Substanz gaben 0,2976 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,040872 Grm. S = 22,04% S.

III. 0,2298 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 21 Ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 749 Mm. Druck, entsprechend 10,14% N.

Berechnet auf die Formel



$$\text{C}_{26} = 312 = 53,61$$

$$\text{H}_{22} = 22 = 3,78$$

$$\text{N}_4 = 56 = 9,62$$

$$\text{S}_4 = 128 = 21,99$$

$$\text{O}_4 = 64 = 10,99$$

$$582 \quad 99,99.$$

Gefunden:

I.	II.	III.
53,32	—	—
4,33	—	—
—	—	10,14%
—	22,04	—
—	—	—

Di-thio-o-tolylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_4$ . Wird als orangegelber amorpher Niederschlag erhalten bei der Einwirkung von o-toluolthiosulfonsaurem Kalium auf Diphenyltetrazochlorid. Der Zersetzungspunkt ist nicht scharf festzustellen, liegt bei ca. 140°. Eine Schwefelbestimmung des Produktes ergab einen etwas zu hohen Werth (24% S anstatt 22%). Es dürfte dies auf eine mechanische Beimengung von Schwefel zurückzuführen sein.

Di-thio- $\beta$ -naphtylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{SN}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{NSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ . Wird als gelber amorpher Niederschlag erhalten. Zersetzungsp. 131°–133°.

Analysen:

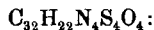
I. 0,2380 Grm. Substanz gaben 0,5088 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,13876 Grm. C = 58,3% C und 0,0841 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,00934 Grm. H = 3,92% H.

II. 0,2321 Grm. Substanz gaben 0,4983 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,1359 Grm. C = 58,55% C und 0,0868 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,00964 Grm. H = 4,15% H.

III. 0,2120 Grm. Substanz gaben 0,3014 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,04139 Grm. = 19,52% S.

IV. 0,1925 Grm. Substanz gaben 13,8 Ccm. feuchten N bei 23° und 760 Mm. Druck = 8,08% N.

Berechnet auf die Formel



$$\text{C}_{32} = 384 = 58,71$$

$$\text{H}_{22} = 22 = 3,36$$

$$\text{N}_4 = 56 = 8,57$$

$$\text{S}_4 = 128 = 19,57$$

$$\text{O}_4 = 64 = 9,78$$

$$654 \quad 99,99.$$

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.
58,3	58,55	—	—
3,92	4,15	—	—
—	—	—	8,08%
—	—	19,52	—
—	—	—	—

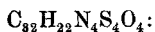
Di-thio- $\alpha$ -naphtylsulfon-bisdiazodiphenyl,  
 $C_{32}H_{22}N_4S_4O_4$ . Orangerother amorpher Niederschlag. Zer-  
 setzungsp. ca.  $125^\circ$ .

Analyse.

0,1560 Grm. Substanz gaben 0,2244 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend  
 0,03082 Grm. S = 19,76 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



S = 19,57

19,76 %.

B) Bisdiazoditolychlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die Versuche wurden in genau derselben Weise ausgeführt  
 wie diejenigen, die wir mit Bisdiazodiphenylchlorid anstellten.  
 Im Anfang unserer Untersuchung haben wir mit festem Bis-  
 diazoditolychlorid gearbeitet, das wir durch Einwirkung von  
 gasförmiger salpetriger Säure auf das in wenig Wasser suspen-  
 dirte salzsaure käufliche Tolidin und nachheriges Ausfällen  
 mit Alkohol darstellten. Bei weiteren Versuchen wurde das  
 Bisdiazoditolychlorid in wässriger Lösung verwendet und der  
 Ueberschuss an freier Mineralsäure mit Natriumbicarbonat be-  
 seitigt. Vor dem Gebrauch wurde die Diazolösung jedesmal  
 filtrirt.

Di-thiophenylsulfon-bisdiazoditoly,  $C_{26}H_{22}N_4S_4O_4$   
 $= C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot SN \equiv N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N \equiv N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ .  
 Entsteht in verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit,  
 in concentrirten Lösungen fast momentan, wenn man eine  
 Lösung von benzolthiosulfonsaurem Salz zu einer wässrigen,  
 völlig neutralen Lösung von Bisdiazoditolychlorid giebt, und  
 zwar in den der Theorie entsprechenden Mengen. Wir er-  
 hielten so einen gelben Niederschlag, der nach kurzer Zeit sich  
 als krystallinisch erwies und unter dem Mikroskop ganz ein-  
 heitlich ausgebildete feine Krystallnadeln zeigte. Diese kry-  
 stallinische Structur verliert sich aber mit der Zeit wieder,  
 und man erhält ein amorphes Produkt. Den Zersetzungspunkt  
 bestimmten wir bei ca.  $132^\circ$ .

Die Analysen bestätigen die vermuthete Zusammensetzung.

Analysen:

I. 0,1642 Grm. Substanz gaben 0,3230 Grm.  $CO_2$ , entsprechend  
 0,0880909 Grm. C = 53,64 % C und 0,0572 Grm.  $H_2O$ , entsprechend  
 0,006355 Grm. H = 3,87 % H.



II. 0,1521 Grm. Substanz gaben 0,2404 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,03301 Grm. S = 21,7 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> O <sub>4</sub> :	I.	II.
C <sub>28</sub> = 312 = 53,61	53,64	—
H <sub>22</sub> = 22 = 3,78	3,87	—
N <sub>4</sub> = 56 = 9,62	—	—
S <sub>4</sub> = 128 = 21,99	—	21,7 %.
O <sub>4</sub> = 64 = 10,99	—	—
582 99,99.		

Di-thio-p-tolylsulfon-bisdiazoditolylyl,  
 $C_{28}H_{26}N_4S_4O_4 = C_6H_4CH_3SO_2SN=N.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3)N=N.S.SO_2C_6H_4CH_3$ . Wird als orangegelber Niederschlag aus Bisdiazoditolylchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Salz erhalten. In einigen Fällen beobachteten wir das Auftreten eines krystallinischen Niederschlages; in anderen das Auftreten einer amorphen Fällung. Sehr auffallend war der Umstand, dass wir auch gleichzeitig beide Modifikationen sich bilden sahen. Es entstand zuweilen in der Hauptmenge die amorphe Fällung, während beim Absaugen das völlig klare Filtrat nach einigem Stehen die krystallinische Modification abschied. Diese krystallinische Modification, aus wässriger Lösung abgeschieden, scheint aber mit der Zeit in Wasser schwer löslich, bezw. unlöslich zu werden. Der Zersetzungspunkt der Verbindung ergab sich bei 135°—136°.

#### Analyse.

0,2385 Grm. Substanz gaben 0,3570 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,04903 Grm. S = 20,55 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> O <sub>4</sub> :	
S = 20,98	20,55 %.

Di-thio-o-tolylsulfon-bisdiazoditolylyl, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.  
 Ergab einen orangerothern Niederschlag, theilweise amorph, theilweise krystallinisch beim Vereinigen einer neutralen Lösung von Bisdiazoditolylchlorid mit o-toluolthiosulfonsaurem Salz.

#### Analyse.

0,1462 Grm. Substanz gaben 0,2237 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,030722 Grm. S = 21,01 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> O <sub>4</sub> :	
S = 20,98	21,01 %.

Di-thio- $\alpha$ -naphthylsulfon-bisdiazoditoly!,  
 $C_{34}H_{26}N_4S_4O_4 = C_{10}H_7SO_2SN=N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)N=N \cdot S \cdot SO_2C_{10}H_7$ . Bildet sich aus Bisdiazoditoly!chlorid und  $\alpha$ -naphthalinthiosulfonsaurem Salz. Sind die Lösungen concentrirt, so scheidet sich das Reactionsprodukt als anfangs harziges, beim Stehen aber festwerdendes Produkt ab. Aus verdünnter Lösung erfolgt die Abscheidung langsamer, ohne Verharzung. Beide Ausfällungen sind amorph und je nach der Concentration der Lösungen, aus denen sie erhalten sind, orange bis dunkelorange gefärbt. Der Zersetzungspunkt des Reaktionsproductes liegt bei  $108^\circ$ .

## Analysen:

I. 0,1698 Grm. Substanz gaben 0,3740 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,1020 Grm. C = 60,07 % C und 0,0575 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,006388 Grm. H = 3,76 % H.

II. 0,2343 Grm. Substanz gaben 0,3216 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,044168 Grm. S = 18,85 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{34}H_{26}N_4S_4O_4$ :	I.	II.
$C_{34} = 408 = 59,82$	60,07	—
$H_{26} = 26 = 3,81$	3,76	—
$N_4 = 56 = 8,21$	—	—
$S_4 = 128 = 18,76$	—	18,85 %.
$O_4 = 64 = 9,38$	—	—
682 99,98.		

Di-thio- $\beta$ -naphthylsulfon-bisdiazoditoly!,  
 $C_{34}H_{26}N_4S_4O_4$ . Wird aus  $\beta$ -naphthalinthiosulfonsaurem Salz und Bisdiazoditoly!chlorid erhalten, aus concentrirter Lösung anfangs harzig, dann amorph werdend, aus verdünnter Lösung direct amorph. Farbe des Niederschlages je nach Concentrationsverhältnissen der Lösungen orange bis dunkelorange. Zersetzungspunkt  $112^\circ$ .

## Analysen.

I. 0,1633 Grm. Substanz gaben 0,3546 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,09671 Grm. C = 59,22 % C und 0,0666 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,0074 Grm. H = 4,53 % H.

II. 0,2504 Grm. Substanz gaben 0,3554 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,04881 Grm. S = 19,49 % S.

Ber. auf die Formel $C_{34}H_{26}N_4S_4O_4$ :	Gefunden:
C = 59,82	59,22 %
H = 3,81	4,53 „
S = 18,76	19,49 „.

## C) Bisdiazodiphenylchlorid und sulfinsaure Salze.

Im Anschluss an die thiosulfonsauren Salze haben wir aus dem oben angeführten Grunde auch verschiedene sulfinsaure Salze mit den Diazoverbindungen des Benzidins und Tolidins in Reaction gebracht. Die so gewonnenen sulfinsauren Diazosalze entstehen momentan, auch sind hinsichtlich ihrer Bildung nicht so grosse Vorsichtsmaassregeln nöthig, wie wir bei der Darstellung der thiosulfonsauren Salze gezwungen waren, einzuhalten.

Die sulfinsauren Diazosalze bilden sich sowohl in neutraler als auch in mineralaurer sowie in essigsaurer Lösung. Die erhaltenen Produkte sind goldgelb gefärbt, amorph und in Wasser unlöslich.

Di-phenylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $C_{24}H_{18}N_4S_2O_4$   
 $= C_6H_5SO_2 \cdot N \equiv N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N \cdot SO_2C_6H_5$ . Entsteht als goldgelber amorpher Niederschlag aus Bisdiazodiphenylchlorid und benzolsulfinsaurem Salz.

Dass das Reactionsprodukt der obigen Formel entspricht, bestätigen nachstehende Analysen.

## Analysen:

I. 0,2023 Grm. Substanz gaben 0,2040 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,02801 Grm. S = 13,8 % S.

II. 0,2104 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Kupferoxyd 21,3 Ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 758 Mm. Druck, entsprechend 11,49 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{24}H_{18}N_4S_2O_4$ :	
S = 13,1	13,8 %
N = 11,43	11,49 „.

Di-p-tolylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $C_{26}H_{22}N_4S_2O_4$   
 $= CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2N \equiv N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N \cdot SO_2C_6H_4CH_3$ . Bildet sich als goldgelber amorpher Niederschlag aus Bisdiazodiphenylchlorid und p-toluolsulfinsaurem Salz.

## Analyse:

0,2150 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 21,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 27° und 749 Mm. Druck, entspr. 10,87 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{26}H_{22}N_4S_2O_4$ :	
N = 10,81	10,87 %.

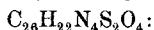
Di-o-tolylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $C_{26}H_{22}N_4S_2O_4$ . Wird als goldgelber amorpher Niederschlag aus Bisdiazodiphenylchlorid und o-toluolsulfinsaurem Salz erhalten. Der Körper ist in Chloroform löslich und lässt sich aus dieser Lösung durch Petroläther wieder ausfällen.

## Analyse:

0,1040 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 9,1 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 757 Mm. Druck, entsprechend 10,84 % N.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



$$N = 10,81$$

$$10,84 \%$$

Di- $\alpha$ -naphtylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $C_{33}H_{22}N_4S_2O_4$  =  $C_{10}H_7SO_2N \equiv N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4N \equiv N \cdot SO_2C_{10}H_7$ . Wurde als gelber, amorpher Niederschlag aus Bisdiazodiphenylchlorid und  $\alpha$ -naphtalinsulfinsaurem Salz dargestellt. Löst man den Niederschlag in Essigäther und fügt dann Petroläther zur Lösung, so fällt das Produkt amorph wieder aus, jedoch etwas dunkler, mehr orange gefärbt.

## Analyse.

0,1521 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Kupferoxyd 12,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 26° und 753 Mm. Druck, entsprechend 9,25 % N.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



$$N = 9,45$$

$$9,25 \%$$

Di- $\beta$ -naphtylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $C_{33}H_{22}N_4S_2O_4$ . Entsteht aus Bisdiazodiphenylchlorid und  $\beta$ -naphtalinsulfinsaurem Salz und bildet eine gelbe, amorphe, in Essigäther lösliche Verbindung.

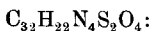
## Analysen.

I. 0,1608 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 12,8 Ccm. feuchten N bei 21° und 745 Mm. Druck, entspr. 8,92 % N.

II. 0,2254 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 19,7 Ccm. feuchten N bei 21° und 760 Mm. Druck, entspr. 9,94 % N.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



$$N = 9,45$$

I. II.

$$8,92 \quad 9,94 \%$$

Di-bromphenylsulfon-bisdiazodiphenyl,  $C_{24}H_{16}Br_2N_4S_2O_4$  =  $Br \cdot C_6H_4SO_2N \equiv N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4N \equiv N \cdot SO_2C_6H_4Br$ . Dasselbe wurde aus Bisdiazodiphenylchlorid und

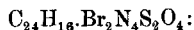
p-brombenzolsulfinsäurem Salz gewonnen. Es bildet einen goldgelben, amorphen Niederschlag.

Analyse.

0,1883 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 14,2 Ccm. feuchten N bei 21° und 761 Mm. Druck, entsprechend 8,7 % N.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



$$\text{N} = 8,64$$

$$8,70 \%$$

Auch hier bei all' den sulfinsäuren Diazosalzen des Benzidins zeigt sich analog den thiosulfonsäuren Diazosalzen der Benzidin- und Tolidinreihe, dass das mit der Sulfongruppe verbundene Radical keinen Einfluss auf die Färbung des Reaktionsproduktes ausmacht, selbst ein in die Phenylgruppe eingetretenes Bromatom erweist sich ohne jeden Einfluss.

D) Bisdiazoditolychlorid und sulfinsäure Salze.

Die Versuche in der Tolidinreihe wurden analog denjenigen der Benzidinreihe ausgeführt und lieferten durchweg goldgelbe, amorphe Produkte, die in Wasser unlöslich sind.

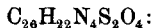
Di-phenylsulfon-bisdiazoditoly,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{N}\equiv\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}\equiv\text{N}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Entsteht aus benzolsulfinsäurem Salz und Bisdiazoditolychlorid als goldgelber, amorpher Niederschlag, dessen Zersetzungspunkt bei ca. 119° liegt.

Analyse.

0,1446 Grm. Substanz gaben 14,5 Ccm. feuchten N (beim Erhitzen mit Nitrobenzol) bei 22° und 747 Mm. Druck, entsprechend 11,16 % N.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



$$\text{N} = 10,81$$

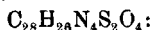
$$11,16 \%$$

Di-p-tolylsulfon-bisdiazoditoly,  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\text{N}\equiv\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}\equiv\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Wird als goldgelber, amorpher Niederschlag aus Bisdiazoditolychlorid und p-toluolsulfinsäurem Salz dargestellt. Zersetzungspunkt ca. 128° (sintert schon früher).

Analyse.

0,2050 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 19,7 Ccm. feuchten N bei 22° und 755 Mm. Druck, entsprechend 10,81 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
--------------------------	-----------



$$\text{N} = 10,22$$

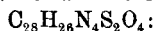
$$10,81 \%$$

Di-o-tolylsulfon-bisdiazoditoly,  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4$ . Bildet sich aus Bisdiazoditolychlorid und o-toluolsulfinsaurem Salz, als goldgelber, amorpher Niederschlag, dessen Zersetzungspunkt annähernd bei  $119^\circ$  liegt.

Analyse.

0,1115 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 9,5 Ccm. feuchten N. bei  $21^\circ$  und 754 Mm. Druck, entsprechend 9,64 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
--------------------------	-----------



$$\text{N} = 10,22$$

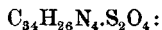
$$9,64 \%$$

Di- $\alpha$ -naphtylsulfon-bisdiazoditoly,  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ . Entsteht als goldgelber, amorpher Niederschlag aus Bisdiazoditolychlorid und  $\alpha$ -naphtalinsulfinsaurem Salz. Zersetzungspunkt ca.  $130^\circ$ .

Analyse.

0,1978 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 15,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $22^\circ$  und 752 Mm. Druck, entsprechend 8,72 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
--------------------------	-----------



$$\text{N} = 8,91$$

$$8,72 \%$$

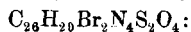
Di- $\beta$ -naphtylsulfon-bisdiazoditoly,  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4$ . Erhält man aus Bisdiazoditolychlorid und  $\beta$ -naphtalinsulfinsaurem Salz als goldgelben, amorphen Niederschlag, der sich bei ca.  $128^\circ$  zersetzt.

Di-bromphenylsulfon-bisdiazoditoly,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ . Entsteht als goldgelber, amorpher Niederschlag aus Bisdiazoditolychlorid und p-brombenzolsulfinsaurem Salz. Zersetzungspunkt ca.  $128^\circ$ .

Analyse.

0,2997 Grm. Subst. gaben beim Erhitzen mit Nitrobenzol 22,3 Ccm. feuchten N bei  $25^\circ$  und 750 Mm. Druck, entsprechend 8,18 % N.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
--------------------------	-----------



$$\text{N} = 8,26$$

$$8,18 \%$$

## II. Theil.

**Ueber die Einwirkung von arrylthiosulfonsauren Salzen auf Diazosalze primärer Amine.**

Zur Umsetzung wurden die Diazosalze der primären Amine entweder als Nitrate oder als Chloride verwendet. Zu diesem Zwecke wurden die Amine entweder in concentrirter salpetersaurer, wässriger Lösung durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure, oder in absolut alkoholischer Salzsäure durch Amylnitrit diazotirt und die Diazosalze in fester Form durch Aether, im ersten Falle durch Alkohol und Aether abgeschieden, mit Aether bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und dann in Eiswasser gelöst. Die so erhaltene, völlig neutrale Lösung setzte sich mit thiosulfonsauren Salzen glatt um und hat diese Arbeitsweise zugleich den Vortheil, dass man mit sehr concentrirten Lösungen arbeiten kann, ein Umstand, der um so wichtiger war, als manche Körper aus verdünnten Lösungen nur nach langem Stehen und unter theilweiser Zersetzung erhalten wurden. Wo hingegen diese Methode sich nicht als unbedingt nothwendig erwies, wurde das bereits im ersten Theil der Arbeit beschriebene Verfahren angewandt, d. h. das Amin in wässriger Lösung diazotirt und die überschüssige freie Säure durch Zusatz von festem Natriumbicarbonat neutralisirt und dann die Lösung mit der äquivalenten Menge des in Wasser gelösten thiosulfonsauren Salzes versetzt. Schieden sich die Reaktionsprodukte schwierig ab, so wurden, wie schon erwähnt, möglichst concentrirte Lösungen oder mit Kochsalz gesättigte Lösungen der Componenten angewandt. Erfolgt die Abscheidung der Reaktionsprodukte leicht, so sind verdünnte Lösungen vorzuziehen, da man dann die Umsetzungsprodukte in grösserer Reinheit erzielt. Die im nachstehenden experimentellen Theile angeführten arrylthiosulfonsauren Diazosalze oder Diazothiosulfone sind relativ beständig, indifferent gegen Säuren und Alkalien und lassen sich nur schwierig spalten. Mit alkalischer Phenollösung geben dieselben theils schon in der Kälte, theils erst beim Erwärmen Oxyazokörper unter Abspaltung der Thiosulfonsäure in Form ihres Alkalisalzes. Beim Aufbewahren zersetzen sich die Körper oft spontan unter Abspaltung von Diazostickstoff und Hinterlassung

eines zähen, klebrigen, dunkel gefärbten Rückstandes. Diese Zersetzung tritt bei derselben Verbindung nicht immer nach einer bestimmten Aufbewahrungszeit ein und ist wohl zum Theil abhängig von der mehr oder minder grossen Reinheit des betreffenden Produktes. Eine ähnliche Zersetzung tritt beim Erwärmen ein, wobei die Körper unter Stickstoffentwicklung schmelzen. Auch die Zersetzungstemperatur ist je nach dem Alter des Produktes geringen Schwankungen unterworfen. Unter Abspaltung von Stickstoff zersetzen sich die Diazothiosulfone beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Quantitativ wird der Stickstoff abgespalten beim Erhitzen mit Nitrobenzol. Dieses letztere Verhalten wurde zur Bestimmung des Diazostickstoffs benutzt. Ueber die Art der Bestimmung des Diazostickstoffs sei auf den ersten Theil der Arbeit, in dem dieses Verfahren beschrieben ist, verwiesen.

Die Diazothiosulfone sind nach ihrer Abscheidung fast sämmtlich unlöslich in Wasser, mehr oder weniger löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Lösen in genannten Reagentien tritt jedoch eine Zersetzung ein, so dass man das ursprüngliche Produkt nicht wieder aus solchen Lösungen gewinnen kann. Es wurden daher zur Analyse die gut ausgewaschenen und getrockneten Rohprodukte verwendet. Durchwegs wurden befriedigende Resultate erhalten, nur zuweilen ergaben die Schwefelbestimmungen etwas zu hohe Werthe, was sich durch eine theilweise Zersetzung des thiosulfonsauren Salzes in wässriger Lösung erklärt. Die angeführten Diazosulfone sind theils amorph, theils krystallinisch, aus Blättchen oder Nadeln bestehend. Manche Lösungen geben zunächst ölige Abscheidungen, welche beim Stehen erhärten, während dann meist weitere Mengen des Reaktionsproduktes sich aus der wässrigen Lösung krystallinisch abscheiden. Einige Produkte sind gleich bei ihrer Abscheidung krystallinisch und wasserlöslich, werden beim Liegen amorph und wasserunlöslich, so dass man wohl hier es mit einer labilen und stabilen Modification zu thun haben wird. Die Färbung der Diazothiosulfone ist verschieden: blassgelb, goldgelb, orange, roth bis braun. Bleiben sie längere Zeit, dem Licht ausgesetzt, liegen, so nehmen sie an der belichteten Oberfläche oder auch wohl in ihrer ganzen Masse eine dunklere Färbung an, die in



Dunkelbraun bis Violett übergehen kann. Im Nachstehenden sind die einzelnen Verbindungen, die wir mit den Diazosalzen verschiedener primärer Aminbasen und verschiedenen arrylthiosulfonsauren Salzen dargestellt haben, angeführt und näher charakterisirt.

#### Diazobenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Anilin (1 Mol.) wurde mit concentrirter Salzsäure (2 Mol.) versetzt und der entstandene Brei von salzsaurem Anilin unter Umrühren mittelst einer Rührvorrichtung durch langsamen Zusatz einer concentrirten, wässrigen Natriumnitritlösung (1 Mol.) diazotirt. Die erhaltene Lösung wurde mit festem Natriumbicarbonat neutralisirt, mit einer Lösung von thiosulfonsaurem Salz (1 Mol.) gemischt und bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur der Ruhe überlassen. Bei Benzol- und p-Toluolthiosulfonat war eine starke Concentration der Lösungen erforderlich, da aus verdünnten Lösungen nur geringe Mengen eines mehr oder weniger zersetzten Productes erhalten wurden. Die beiden Naphtalinthiosulfonate hingegen ergaben besser aus verdünnten Lösungen fast momentan Fällungen des gewünschten Umsetzungsproductes.

Benzolthiosulfon - Diazobenzol,  $C_{12}H_{10}N_2S_2O_2 = C_6H_5N \equiv N.S.SO_2.C_6H_5$ , wird durch Vermischen und 24stündiges Stehenlassen der Lösungen äquivalenter Mengen von Diazobenzolchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium als goldgelber, aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag erhalten. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform nicht vollständig auf; in Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich, doch lässt er sich in seiner ursprünglichen Zusammensetzung nicht wieder abscheiden. Die Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff wurde mit etwas Alkohol versetzt und im Luftstrom zur Verdunstung gebracht; es resultirte ein ebenfalls gelber, krystallinischer Körper, welcher, wie der gefundene Kohlenstoffgehalt von 54,50% zeigte, ein Gemenge von benzolsulfonsaurem (58,45% C) und benzolthiosulfonsaurem (51,79% C) Diazobenzol darstellte. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Product erst beim Erwärmen unter Bildung einer rothgefärbten Lösung von Benzolazoresorcin. Der Zer-

setzungspunkt des reinen Benzolthiosulfon-Diazobenzols liegt bei 75°.

#### Analysen.

I. 0,2026 Grm. Substanz gaben 0,3865 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,105409 Grm. C = 52,02 % C, und 0,0675 Grm. H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,0075 Grm. H = 3,70 % H.

II. 0,2106 Grm. Substanz gaben 19,1 Ccm. feuchten Stickstoff bei 19° und 734 Mm. Druck = 10,06 % N.

III. 0,1472 Grm. Substanz gaben 0,2504 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,034389 Grm. S = 23,36 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	I.	II.	III.
C <sub>12</sub> = 144 = 51,79	52,02	—	—
H <sub>10</sub> = 10 = 3,59	3,70	—	—
N <sub>2</sub> = 28 = 10,07	—	10,06	—
S <sub>2</sub> = 64 = 23,03	—	—	23,36 %
O <sub>2</sub> = 32 = 11,52	—	—	—
278	100,00.		

p-Toluolthiosulfon-Diazobenzol, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=N.S.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>. Concentrirte Lösungen äquivalenter Mengen von Diazobenzolchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium werden vereinigt und 24 Stunden lang bei 25° sich selbst überlassen. Es scheidet sich ein hellgelber Körper ab, der unter dem Mikroskop neben feinen Nadeln auch amorphe Theile erkennen lässt. Der Körper löst sich in Schwefelkohlenstoff. In Alkohol ist er beim Erwärmen theilweise löslich, er spaltet dabei etwas Stickstoff ab. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das p-Toluolthiosulfon-Diazobenzol in der Kälte nicht, beim Erhitzen löst es sich unter Schmelzen und theilweiser Abspaltung des Diazostickstoffs mit rother Farbe auf. Der Zersetzungspunkt der reinen Verbindung liegt bei 88°—89°.

#### Analysen.

I. 0,1660 Substanz gaben 0,3230 Grm. CO<sub>2</sub>, entspr. 0,08809 Grm. C = 53,06 % C und 0,0700 Grm. H<sub>2</sub>O, entspr. 0,00777 Grm. H = 4,68 % H.

II. 0,2673 Grm. Substanz gaben 23,7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 734 Mm. Druck = 9,78 % N.

III. 0,1735 Grm. Substanz gaben 0,2732 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,03752 Grm. S = 21,62 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{13}H_{12}N_2S_2O_2$ :	I.	II.	III.
$C_{13} = 156 = 53,42$	53,06	—	—
$H_{12} = 12 = 4,11$	4,68	—	—
$N_2 = 28 = 9,59$	—	9,78	—
$S_2 = 64 = 21,91$	—	—	21,62 %
$O_2 = 32 = 10,96$	—	—	—
292	99,99.		

$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-Diazobenzol,  $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$  =  $C_6H_5N=N.S.SO_2C_{10}H_7$ , wird beim Vermischen verdünnter Lösungen der äquivalenten Mengen von Diazobenzolchlorid und  $\alpha$ -naphtalinthiosulfonsaurem Kalium sofort als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. In kaltem Alkohol ist derselbe wenig löslich, mit siedendem Alkohol giebt er eine opalisirende Lösung unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes. In Schwefelkohlenstoff löst sich der Körper glatt auf. Alkalische Resorcinlösung wirkt auf den Körper in der Kälte nur wenig ein, beim Erwärmen erfolgt die Reaction lebhafter unter Bildung einer gelbrothen Lösung. Die Krystallnadelchen zerfallen beim Trocknen, so dass der Körper in trockenem Zustande ein amorphes Pulver darstellt, welches bei  $95^\circ$ — $96^\circ$  unter Zersetzung schmilzt.

#### Analysen.

I. 0,2418 Grm. Substanz gaben 0,5170 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,1410 Grm. C = 58,31 % C und 0,0819 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,0091 Grm. H = 3,76 % H.

II. 0,2050 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $19^\circ$  und 734 Mm. Druck = 8,65 % N.

III. 0,3786 Grm. Substanz gaben 0,5452 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,074877 Grm. S = 19,77 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$ :	I.	II.	III.
$C_{16} = 192 = 58,54$	58,31	—	—
$H_{12} = 12 = 3,65$	3,76	—	—
$N_2 = 28 = 8,54$	—	8,65	—
$S_2 = 64 = 19,51$	—	—	19,77 %
$O_2 = 32 = 9,76$	—	—	—
328	100,00.		

$\beta$ -Naphtalinthiosulfon-Diazobenzol,  $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$  =  $C_6H_5N=N.S.SO_2C_{10}H_7$ , scheidet sich sofort nach dem Vereinigen der verdünnten Lösungen von  $\beta$ -naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und Diazobenzolchlorid in weissgelben Blätt-

chen aus. In kaltem Alkohol ist der Körper wenig löslich, beim Kochen mit Alkohol ergibt sich unter Stickstoffentwicklung eine trübe Lösung. In Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist der Körper theilweise löslich. Beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff hinterbleibt ein weisser Rückstand. Mit alkalischer Resorcinlösung setzt sich der Körper erst beim Kochen langsam um. Das bei seiner Bildung fast farblose Produkt färbt sich beim Aufbewahren zunächst goldgelb und wird zuletzt braun. Nach einigen Monaten trat unter Stickstoffabspaltung spontane Zersetzung ein.

Der Zersetzungspunkt des reinen Körpers liegt bei  $79^{\circ}$ — $80^{\circ}$ .

#### Analysen.

I. 0,1913 Grm. Substanz gaben 0,4120 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,11236 Grm. C = 58,73 % C und 0,0669 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,007433 Grm. H = 3,88 % H.

II. 0,2129 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 755 Mm. Druck = 8,27 % N.

III. 0,2032 Grm. Substanz gaben 0,2914 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,04002 Grm. S = 19,69 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ :	I.	II.	III.
$\text{C}_{16} = 192 = 58,54$	58,73	—	—
$\text{H}_{12} = 12 = 3,65$	3,88	—	—
$\text{N}_2 = 28 = 8,54$	—	8,27	—
$\text{S}_2 = 64 = 19,51$	—	—	19,69 %
$\text{O}_2 = 32 = 9,76$	—	—	—
328 100,00			

#### p-Diazotoluolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

p-Toluidin wurde in gleicher Weise, wie beim Anilin angegeben, diazotirt, die Lösung mit Natriumbicarbonat neutralisirt, mit der äquivalenten Menge Thiosulfonatlösung versetzt und sich selbst überlassen. Die Fällungen der thiosulfonsauren Diazokörper traten bei Anwendung concentrirter Lösungen nach kurzer Zeit auf und wurden nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt. Ein Umkrystallisiren war ebenso wenig möglich, wie bei den Diazobenzolprodukten.

Benzolthiosulfon-p-Diazotoluol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , scheidet sich bald nach dem Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen der Compo-

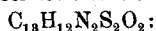
nennten als gelbes, krystallinisches Pulver ab. Die nach einigen Stunden abfiltrirte Substanz verliert beim Trocknen das krystallinische Gefüge. Der Körper ist in Alkohol unvollständig löslich, der hinterbleibende Rückstand ist schwefelhaltig. In Schwefelkohlenstoff ist der Körper vollständig ohne Rückstand löslich. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Benzolthiosulfon-p-Diazotoluol in der Kälte nicht, beim Kochen bildet sich unter theilweiser Abspaltung des Diazostickstoffs eine rothgefärbte Lösung von p-Toluolazoresorcin. Der reine Körper schmilzt unter Zersetzung bei 80°.

#### Analysen.

I. 0,1617 Grm. Substanz gaben 0,3146 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,0858 Grm. C = 53,06 % C und 0,0687 Grm. H<sub>2</sub>O, entspr. 0,007633 Grm. H = 4,72 % H.

II. 0,1568 Grm. Substanz gaben 0,2573 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,035337 Grm. S = 22,53 % S.

Berechnet auf die Formel



C = 53,42

H = 4,11

S = 21,91

Gefunden:

I.	II.
----	-----

53,06	—
-------	---

4,72	—
------	---

—	22,53 %.
---	----------

p-Toluolthiosulfon-p-Diazotoluol, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N≡N.S.SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>, beginnt gleich nach dem Vermischen der Lösungen seiner Componenten sich als gelbes, krystallinisches Pulver abzuscheiden.

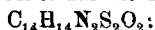
Die Kryställchen zerfallen beim Aufbewahren in trockenem Zustande. Der Körper ist in Alkohol, sowie in Schwefelkohlenstoff bis auf einen geringen Rückstand löslich, mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er erst langsam beim Kochen unter theilweiser Zersetzung. Der Zersetzungspunkt des reinen p-Toluolthiosulfon-p-Diazotoluols liegt bei 93°.

#### Analysen.

I. 0,1700 Grm. Substanz gaben 0,3414 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,093109 Grm. C = 54,77 % C und 0,0788 Grm. H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,008755 Grm. H = 5,15 % H.

II. 0,2556 Grm. Substanz gaben 0,3907 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,05365 Grm. S = 20,99 % S.

Berechnet auf die Formel



C = 54,90

H = 4,57

S = 20,91

Gefunden:

I.	II.
----	-----

54,77	—
-------	---

5,15	—
------	---

—	20,99 %.
---	----------

$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol,  $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ , scheidet sich beim Vereinigen der gelösten Componenten sofort in gelben Nadelchen aus. Die Krystalle sind auch im trockenen Zustande haltbar. Der Körper löst sich fast vollständig klar in warmem Alkohol auf, in Schwefelkohlenstoff nur theilweise. Im Gegensatz zu dem Benzol- und p-Toluolthiosulfon-p-Diazotoluol reagirt das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol bereits in der Kälte mit alkalischer Resorcinlösung; beim Erwärmen findet die Umsetzung schneller statt. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $115^\circ$ .

## Analysen.

I. 0,1875 Grm. Substanz gaben 0,4089 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,111518 Grm. C = 59,47 % C und 0,0810 Grm.  $H_2O$ , entsprechend 0,009 Grm. H = 4,80 % H.

II. 0,2391 Grm. Substanz gaben 0,3269 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,04489 Grm. S = 18,77 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

 $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$ :

I. II.

C = 59,64

59,47

—

H = 4,09

4,80

—

S = 18,71

— 18,77 %.

$\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol,  $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ , scheidet sich fast momentan beim Vermischen äquivalenter Lösungen von p-Diazotoluolchlorid und  $\beta$ -naphtalinthiosulfonsaurem Kalium als weisses, krystallinisches Pulver aus. Der frisch abgeschiedene Körper ist wasserlöslich. Beim Trocknen wird derselbe oberflächlich hellgelb und verliert seine krystallinische Structur. Das trockene Produkt ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich wenig in kaltem Alkohol, etwas leichter bei schwachem Erwärmen; bei weiterem Erhitzen trübt sich die bis dahin klare Lösung plötzlich. Dieses eigenthümliche Verhalten wird wahrscheinlich auf einen Zerfall des Körpers unter Abspaltung von Schwefel zurückzuführen sein. In Schwefelkohlenstoff löst sich der Körper unter Hinterlassung eines weissen, krystallinischen Rückstandes. Gleichwie das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol reagirt das  $\beta$ -Naphtalinprodukt mit alkalischer Resorcinlösung bereits in der Kälte, eine Wärmezufuhr beschleunigt auch hier die Reaction. Bei  $92^\circ$  schmilzt das  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol unter Zersetzung.

## Analysen.

I. 0,2162 Grm. Substanz gaben 0,4716 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,12861 Grm. C = 59,48 % C und 0,0792 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,0088 Grm. H = 4,07 % H.

II. 0,1607 Grm. Substanz gaben 11 Ccm. N bei 23° und 764 Mm. Druck = 7,75 % N.

III. 0,1319 Grm. Substanz gaben 0,1835 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,025201 Grm. S = 19,10 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ :	I.	II.	III.
C <sub>17</sub> = 204 = 59,64	59,48	—	—
H <sub>14</sub> = 14 = 4,09	4,07	—	—
N <sub>2</sub> = 28 = 8,19	—	7,75	—
S <sub>2</sub> = 64 = 18,71	—	—	19,10 %
O <sub>2</sub> = 32 = 9,36	—	—	—
342	99,99.		

## o-Diazotoluolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

o-Diazotoluolchlorid, welches in ganz analoger Weise in neutraler Lösung erhalten wurde wie Diazobenzolchlorid, gab mit benzol- und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium Produkte, die nicht analysenrein zu erhalten waren, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalin-thiosulfonat hingegen resultirten beständige krystallinische, reine Verbindungen.

Benzolthiosulfon-o-Diazotoluol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , scheidet sich aus concentrirten Lösungen seiner Componenten langsam ab; es wurde nach 24stündigem Stehen, wobei die Lösung viel Stickstoff entwickelt, als klebriger, dunkelbrauner, stark nach Kresol riechender Körper erhalten. Zur Entfernung des Kresols wurde derselbe mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit reinem Wasser nachgespült und dann getrocknet. Eine Schwefelbestimmung ergab jedoch nur einen Schwefelgehalt von 20,25 %, während das reine Salz 21,91 % S erfordert.

Ein reineres Produkt konnte durch Sättigen der Lösungen der Componenten mit Kochsalz, Filtration und Mischen erhalten werden. Die Abscheidung war in diesem Falle nach Verlauf einer halben Stunde reichlich erfolgt, der erhaltene Körper stellte ein dunkelorange gefärbtes, geruchloses, amorphes Pulver dar, welches sich beim Trocknen braun färbte und wieder Phenolgeruch annahm. Der Körper löst sich fast voll-

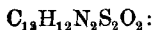
ständig in Alkohol auf, die Lösung trübt sich in kurzer Zeit, wahrscheinlich durch abgespaltenen Schwefel. Mit alkalischer Resorcinlösung reagiert derselbe bei gelindem Erwärmen. Nach einigen Wochen trat spontane Zersetzung unter Stickstoffabspaltung ein. Auch dieses Produkt erwies sich als nicht völlig rein, wie nachstehende Analysen zeigen. Im frischen, lufttrocknen Zustande schmilzt der Körper bei  $52^{\circ}$  und zersetzt sich bei ca.  $55^{\circ}$ .

#### Analysen.

I. 0,2430 Grm. Substanz gaben 0,4950 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,1350 Grm. C = 55,55 % C und 0,0820 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,00919 Grm. H = 3,74 % H.

II. 0,1984 Grm. Substanz gaben 0,2972 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,040817 Grm. S = 20,57 % S.

#### Berechnet auf die Formel



C = 53,42

H = 4,11

S = 21,91

#### Gefunden:

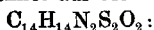
I.	II.
55,55	—
3,74	—
—	20,57 %.

p-Toluolthiosulfon-o-Diazotoluol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , bot bei seiner Darstellung die gleichen Schwierigkeiten wie das Benzolprodukt. Aus den reinen concentrirten Lösungen wurde ebenfalls ein dunkelbrauner, klebriger Körper von starkem Phenolgeruch erhalten. Die mit Kochsalz gesättigten Lösungen gaben nach einigen Minuten ein gelbbraunes, amorphes, geruchloses Pulver, welches nach dem Trocknen dunkler gefärbt ist und bei  $79^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt. Mit alkalischer Resorcinlösung reagiert das Produkt beim Erwärmen unter starker Stickstoffabspaltung. In heissem Alkohol ist es bis auf einen geringen Rückstand löslich. Auch dieser Körper war nicht das reine p-Toluolthiosulfon-o-Diazotoluol, jedoch enthielt er weniger Verunreinigungen als das Benzolthiosulfon-o-Diazotoluol.

#### Analyse:

0,1837 Grm. Substanz gaben 0,2706 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,03716 Grm. S = 20,23 % S.

#### Berechnet auf die Formel



S = 20,91

#### Gefunden:

20,23 %.

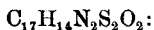


$\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-o-Diazotoluol,  $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$   
 $= C_6H_4(CH_3)N \equiv N.S.SO_2C_{10}H_7$ , wird beim Vermischen mässig  
 concentrirter Lösungen seiner Componenten sofort als gelber,  
 krystallinischer Niederschlag erhalten. Der Körper behält  
 auch nach dem Trocknen seine krystallinische Structur und  
 ist überhaupt sehr beständig. Mit alkalischer Resorcinlösung  
 reagirt derselbe erst beim Kochen unter theilweiser Stickstoff-  
 abspaltung. Beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff löst er  
 sich auf, ebenso beim Kochen mit Alkohol; im letzteren Falle  
 wird die Lösung bald trübe, indem wahrscheinlich eine Zer-  
 setzung in  $\alpha$ -Naphthalinsulfon-o-Diazotoluol und Schwefel ein-  
 tritt. Zersetzungsp.  $86,5^\circ$ .

## Analyse:

0,1530 Grm. Substanz gaben 0,2108 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend  
 0,02895 Grm. S = 18,92 % S.

Berechnet auf die Formel                      Gefunden:



$$S = 18,71$$

$$18,92 \%$$

$\beta$ -Naphthalinthiosulfon-o-Diazotoluol,  $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$   
 $= C_6H_4(CH_3)N \equiv N.S.SO_2C_{10}H_7$ , scheidet sich beim Vereinigen  
 neutraler Lösungen von o-Diazotoluolchlorid und  $\beta$ -naphthalin-  
 thiosulfonsaurem Kalium momentan als ein aus gelben Nadeln  
 bestehendes, krystallinisches Pulver ab. Der Körper ist gleich-  
 wie das  $\alpha$ -Naphthalinthiosulfonprodukt beständig und bleibt beim  
 Trocknen krystallinisch. Mit alkalischer Resorcinlösung re-  
 agirt er bereits etwas in der Kälte, besser beim Erwärmen;  
 beim Kochen tritt etwas Stickstoffabspaltung ein. In Schwefel-  
 kohlenstoff ist der Körper nicht vollkommen löslich, beim  
 Kochen mit Alkohol resultirt eine Lösung, die durch ab-  
 geschiedenen Schwefel getrübt ist, auch findet eine Abspaltung  
 von Stickstoff statt. Das reine Produkt schmilzt unter Zer-  
 setzung bei  $92,5^\circ$ .

## Analysen:

I. 0,2035 Grm. Substanz gaben 0,4443 Grm.  $CO_2$ , entsprechend  
 0,121172 Grm. C = 59,54 % C und 0,0864 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,0096 Grm.  
 H = 4,71 % H.

II. 0,1741 Grm. Substanz gaben 12,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei  
 $21^\circ$  und 754 Mm. Druck = 7,91 % N.

III. 0,1676 Grm. Substanz gaben 0,2240 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend  
 0,03076 Grm. S = 18,35 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$ :	I.	II.	III.
$C_{17} = 204 = 59,64$	59,54	—	—
$H_{14} = 14 = 4,09$	4,71	—	—
$N_2 = 28 = 8,19$	—	7,91	—
$S_2 = 64 = 18,71$	—	—	18,35 %.
$O_2 = 32 = 9,36$	—	—	—
342    99,99.			

### m-Diazoxylolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

m-Xylidin (1:3:4) wurde auf die beim Diazobenzolchlorid angegebene Weise diazotirt und nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat mit den abgekühlten Lösungen der thiosulfonsauren Salze im äquimolekularen Verhältniss vereinigt. Benzolthiosulfonsaures Kalium gab hierbei einen öligen, orangerothen Körper, der schon in der Kälte sich unter Stickstoffabspaltung zersetzte. p-Toluolthiosulfonsaures Kalium bildete mit dem m-Diazoxylolchlorid einen gleichfalls unbeständigen Körper, der beim Trocknen Stickstoff abgab. Beständig waren nur das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-m-Diazoxylol.

$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-m-Diazoxylol,  $C_{18}H_{16}N_2S_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.N \equiv N.S.SO_2C_{10}H_7$ , scheidet sich aus m-Diazoxylolchlorid- und  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfonatlösung beim Vermischen sofort als gelblich-weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Im Gegensatz zur Benzol- und p-Toluolthiosulfonverbindung ist dieser Körper an der Luft vollkommen beständig. Er löst sich in Alkohol auch beim Kochen nicht vollständig auf. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er nur in der Wärme unter Bildung von m-Xylolazoresorcin. Das reine Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 98°—99°.

#### Analyse.

0,2744 Grm. Substanz gaben 0,3632 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,04988 Grm. S = 18,17 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{18}H_{16}N_2S_2O_2$ :	
S = 17,93	18,17 %.

$\beta$ -Naphtalinthiosulfon-m-Diazoxylol,  $C_{18}H_{16}N_2S_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.N \equiv N.S.SO_2C_{10}H_7$ , bildet sich aus m-Diazoxylolchlorid und  $\beta$ -naphtalinthiosulfonsaurem Kalium beim Vermischen ihrer neutralen, wässrigen Lösungen in der Kälte.

Es scheidet sich als gelblich-weisses, krystallinisches Pulver ab, welches sich glatt in siedendem Alkohol löst. Mit alkalischer Resorcinlösung reagiert es momentan in der Kälte unter Bildung von m-Xylolazoresorcin. Beim Erhitzen auf 87°–88° schmilzt das  $\beta$ -Naphthalinthiosulfon-m-Diazoxylol unter Zersetzung.

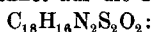
#### Analysen.

I. 0,2402 Grm. Substanz gaben 0,5300 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,14454 Grm. C = 60,17 % C und 0,1012 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,011244 Grm. H = 4,68 % H.

II. 0,1831 Grm. Substanz gaben 13,7 Ccm. feuchten Stickstoff, bei 25° und 746 Mm. Druck = 8,18 % N.

III. 0,2886 Grm. Substanz gaben 0,3726 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,051172 Grm. S = 17,73 % S.

Berechnet auf die Formel



$$\text{C}_{18} = 216 = 60,67$$

$$\text{H}_{16} = 16 = 4,49$$

$$\text{N}_2 = 28 = 7,87$$

$$\text{S}_2 = 64 = 17,98$$

$$\text{O}_2 = 32 = 8,99$$

$$356 \quad 100,00.$$

Gefunden:

I.	II.	III.
60,17	—	—
4,68	—	—
—	8,18	—
—	—	17,73 %
—	—	—

#### Diazopseudocumolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Diazopseudocumolchlorid giebt mit Benzol- und p-Toluolthiosulfonat nur in sehr concentrirter Lösung, und dann auch erst nach einiger Zeit amorphe Niederschläge. Mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonat erhält man zunächst ölige, bald fest werdende Produkte, nach deren Erhärten sich krystallinische Körper ausscheiden.

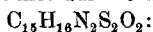
Benzolthiosulfon-Diazo- $\psi$ -cumol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}=\text{N}.\text{S}.\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , erhält man aus concentrirten Lösungen von Diazopseudocumolchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium nach etwa einstündigem Stehen als orangerothen, amorphen Niederschlag, der an der Luft klebrig wird und verharzt. Beim Trocknen wird der Körper wieder hart und spröde. Mit alkalischer Resorcinlösung setzt er sich erst beim Kochen unter Stickstoffabspaltung um. In Alkohol löst er sich auch in der Wärme nicht vollkommen auf, beim Kochen tritt Abspaltung des Diazostickstoffs ein. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 73°.

## Analyse.

0,1492 Grm. Substanz gaben 0,2193 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,030118 Grm. S = 20,18 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



S = 20,00

20,18 %.

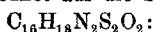
p-Toluolthiosulfon-Diazo- $\psi$ -cumol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}\equiv\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , fällt aus concentrirten Lösungen von Diazo- $\psi$ -cumolchlorid und p-Toluolthiosulfonat nach kurzer Zeit als hellgelbes, amorphes Pulver aus, welches sich an der Luft nicht verändert. In heissem Alkohol löst es sich vollkommen auf, mit alkalischer Resorcinlösung tritt die Bildung eines Oxyazokörpers erst beim Kochen und unter Abspaltung eines Theiles des Diazostickstoffs ein. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei  $87^\circ$ .

## Analyse.

0,1773 Grm. Substanz gaben 0,2518 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,034581 Grm. S = 19,50 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



S = 19,16

19,50 %.

$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-Diazo- $\psi$ -cumol,

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}\equiv\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ , scheidet sich beim Vermischen der Lösungen seiner Componenten zunächst als öliger Körper ab, erhärtet in kurzer Zeit und fällt weiter als weissgelbes, krystallinisches Pulver aus. Der aus dem Oel entstandene feste Körper ist von orangegelber Farbe. Beim Aufbewahren im trockenen Zustande besitzt das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-Diazopseudocumol grosse Neigung, sich unter Stickstoffentwicklung spontan zu zersetzen. Diese Zersetzung erfolgte bei verschiedenen Produkten nach 2—4tägiger Aufbewahrung. Mit alkalischer Resorcinlösung setzt sich der Körper, im Gegensatz zu der Benzol- und p-Toluolthiosulfonverbindung, schon in der Kälte glatt um. Beim Erwärmen mit Alkohol löst er sich auf, dann findet eine Abscheidung von Schwefel statt, auch eine geringe Stickstoffentwicklung war zu beobachten. Der Körper erweicht bei  $52^\circ$ — $53^\circ$ , bläht sich bei  $57^\circ$  etwas auf, bleibt jedoch an der Wandung des Röhrchens fest haften. Bei  $90^\circ$ — $91^\circ$  tritt kräftige Stickstoffentwicklung und vollkommene Verflüssigung ein.

## Analysen:

I. 0,1736 Grm. Substanz gaben 0,3950 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,10772 Grm. C = 62,05 % C und 0,0804 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,008933 Grm. H = 5,14 % H.

II. 0,2323 Grm. Substanz gaben 0,2934 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,040295 Grm. S = 17,34 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ :	I.	II.
$\text{C}_{19} = 228 = 61,62$	62,05	—
$\text{H}_{18} = 18 = 4,86$	5,14	—
$\text{N}_2 = 28 = 7,57$	—	—
$\text{S}_2 = 64 = 17,29$	—	17,34 %
$\text{O}_2 = 32 = 8,65$	—	—
370 99,99.		

$\beta$ -Naphtalinthiosulfon-Diazo- $\psi$ -cumol,  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.N=N.S.O}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ , verhält sich bei seiner Abscheidung analog der  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfonverbindung. Das abgeschiedene Oel erstarrt zu einem orangegelben, festen Körper, die abgeschiedenen Nadeln sind gleichfalls hellgelb. Das  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-Diazopseudocumol ist bedeutend beständiger als die  $\alpha$ -Verbindung, eine spontane Zersetzung wurde erst nach etwa 2 Monaten beobachtet. In alkalischer Resorcinlösung löst es sich bereits in der Kälte zu  $\psi$ -Cumolazoresorcin, in alkalischer Phenollösung beim Erwärmen zu  $\psi$ -Cumolazophenol, welches beim Verdünnen mit viel Wasser in hellgelben Blättchen von Schmelzp.  $94^\circ$ <sup>1)</sup> auskrystallisirt. Das  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-Diazopseudocumol giebt mit warmem Alkohol unter geringer Stickstoffabspaltung eine klare Lösung, doch tritt bald eine Abscheidung von Schwefel auf. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $85^\circ$ .

## Analysen.

I. 0,1020 Grm. Substanz gaben 0,2298 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,06267 Grm. C = 61,44 % C und 0,0440 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,00488 Grm. H = 4,79 % H.

II. 0,1802 Grm. Substanz gaben 11,2 Ccm. N bei  $19^\circ$  und 766 Mm. Druck = 7,19 % N.

III. 0,2008 Grm. Substanz gaben 0,2592 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,03559 Grm. S = 17,72 % S.

<sup>1)</sup> Ber. 24, 2313.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{19}H_{18}N_2S_2O_2$ :	I.	II.	III.
$C_{19} = 228 = 61,62$	61,44	—	—
$H_{18} = 18 = 4,86$	4,79	—	—
$N_2 = 28 = 7,57$	—	7,19	—
$S_2 = 64 = 17,29$	—	—	17,72 %
$O_2 = 32 = 8,65$	—	—	—
370	99,99.		

 $\alpha$ -Diazonaphtalinchlorid und thiosulfonsaure Salze.

$\alpha$ -Naphtylamin wurde mit der berechneten Menge Salzsäure (25%) übergossen und in der angegebenen Weise diazotirt. Die concentrirte, mit Natriumbicarbonat neutralisirte Lösung des  $\alpha$ -Diazonaphtalinchlorids gab jedoch mit Benzol- und p-Toluolthiosulfonat keine Fällungen. Um die erwarteten Umsetzungsprodukte zu erhalten, wurden die Lösungen der Componenten mit Kochsalz gesättigt und filtrirt, worauf nach dem Vermischen eine reichliche Ausscheidung der gewünschten Körper erfolgte.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonat gaben hingegen ohne Schwierigkeiten mit  $\alpha$ -Diazonaphtalinchlorid die erwarteten Diazothiosulfone.

Benzolthiosulfon- $\alpha$ -Diazonaphtalin,  $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7N \equiv N \cdot SO_2C_6H_5$ , scheidet sich beim Vermischen mässig concentrirter, mit Kochsalz gesättigter Lösungen von  $\alpha$ -Diazonaphtalinchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium als hellbraunes, amorphes Pulver ab. Bei Anwendung von möglichst concentrirten Lösungen erhält man zunächst eine dunkelbraune, klebrige Masse, die, mit Alkohol ausgewaschen, fest wird. Die von dieser Ausscheidung getrennte trübe Flüssigkeit lässt dann einen hellbraunen, amorphen Niederschlag ausfallen. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Benzolthiosulfon- $\alpha$ -Diazonaphtalin beim Erwärmen ohne erhebliche Stickstoffabspaltung. In heissem Alkohol löst es sich vollkommen auf. Bei 90°—91° schmilzt das Produkt unter Zersetzung.

## Analyse.

0,2125 Grm. Substanz gaben 0,3014 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,74139 Grm. S = 19,47 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$	
S = 19,51	19,47 %.

p-Toluolthiosulfon- $\alpha$ -Diazonaphtalin,  $C_{17}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7.N \equiv N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$ , scheidet sich beim Vermischen der mit Kochsalz gesättigten und filtrirten Lösungen seiner Componenten zunächst als ölicher Körper ab, welcher bald erhärtet. Darauf fällt ein krystallinisches Pulver aus. Das erhaltene Produkt ist von rother Farbe und wird an der Luft dunkelbraun und etwas klebrig. Der Körper ist gleich nach seiner Abscheidung wasserlöslich, verliert diese Eigenschaft jedoch beim Trocknen. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt derselbe beim Erwärmen, beim Kochen tritt Stickstoffentwicklung ein. In siedendem Alkohol ist er löslich. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $97^\circ$ .

## Analysen.

I. 0,1602 Grm. Substanz gaben 0,3516 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,09589 Grm. C = 59,85 % C und 0,0620 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,006888 Grm. H = 4,29 % H.

II. 0,1502 Grm. Substanz gaben 0,2061 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,028305 Grm. S = 18,84 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_{17}H_{14}N_2S_2O_2$ :	I.	II.
$C_{17} = 204 = 59,64$	59,85	—
$H_{14} = 14 = 4,09$	4,29	—
$N_2 = 28 = 8,19$	—	—
$S_2 = 64 = 18,71$	—	18,84 %
$O_2 = 32 = 9,36$	—	—
342    99,99.		

$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon- $\alpha$ -Diazonaphtalin,  $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7.N \equiv N.S.SO_2C_{10}H_7$ , bildet sich momentan aus  $\alpha$ -Diazonaphtalinchlorid und  $\alpha$ -naphtalinthiosulfonsaurem Kalium. Es scheidet sich zunächst als bald erhärtendes Oel, dann als krystallinisches Pulver ab. Der Körper ist nach dem Trocknen von brauner Farbe. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er in der Kälte nicht, beim Kochen resultirt unter heftiger Stickstoffentwicklung eine gelbrothe Lösung. In Alkohol löst sich der Körper auch beim Kochen nur schwer und unvollständig, eine Stickstoff- oder Schwefelabspaltung wurde nicht beobachtet. Zersetzungspunkt  $108^\circ$ .

## Analysen.

I. 0,1880 Grm. Substanz gaben 0,4392 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,11978 Grm. C = 63,71 % C und 0,0679 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,007544 Grm. H = 4,01 % H.

II. 0,2748 Grm. Substanz gaben 17,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 757 Mm. Druck = 7,31 % N.

III. 0,1666 Grm. Substanz gaben 0,2018 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,027715 Grm. S = 16,63 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{20}H_{14}N_2S_2O_2$ :	I.	II.	III.
$C_{20} = 240 = 63,49$	63,71	—	—
$H_{14} = 14 = 3,70$	4,01	—	—
$N_2 = 28 = 7,40$	—	7,31	—
$S_2 = 64 = 16,93$	—	—	16,63 %
$O_2 = 32 = 8,47$	—	—	—
378	99,99.		

$\beta$ -Naphthalinthiosulfon- $\alpha$ -Diazonaphthalin,  
 $C_{20}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7N=N.S.SO_2.C_{10}H_7$ , scheidet sich beim Vermischen mässig concentrirter, neutraler Lösungen von  $\alpha$ -Diazonaphthalinchlorid und  $\beta$ -naphthalinthiosulfonsaurem Kalium als gelber, krystallinischer Körper ab. Derselbe setzt sich schon in der Kälte mit alkalischer Resorcinlösung zu  $\alpha$ -Naphthalinazoresorcin und thiosulfonsaurem Salz um. Von Alkohol wird er auch beim Kochen nicht vollständig gelöst. Die trockne Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 101°—102°.

#### Analyse.

0,1532 Grm. Substanz gaben 0,1878 Grm. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,02579 Grm. S = 16,83 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{20}H_{14}N_2S_2O_2$ :	
S = 16,93	16,83 %.

#### $\beta$ -Diazonaphthalinchlorid und thiosulfonsaure Salze.

$\beta$ -Naphthylamin wurde diazotirt und die concentrirte, neutrale Lösung mit der entsprechenden Menge Thiosulfonatlösung versetzt. Die Abscheidung der Produkte trat schnell und reichlich ein. Die erhaltenen Körper waren krystallinisch und wurden beim Trocknen amorph. Benzol- und p-Toluolthiosulfon zeigten bedeutend grössere Beständigkeit, als die beiden Naphthalinthiosulfone.

Benzolthiosulfon- $\beta$ -Diazonaphthalin,  $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7N=N.S.SO_2C_6H_5$ , scheidet sich einige Minuten nach dem Vereinigen der concentrirten Lösungen seiner Componenten in gut ausgebildeten, rothgelben Nadeln ab, die sich in viel Wasser wieder lösen. Nach dem Trocknen war der



Körper unlöslich in Wasser und stellte nunmehr ein roth-braunes, amorphes Pulver dar vom Zersetzungspunkt  $87^{\circ}$ . In Alkohol löst sich der Körper beim Erwärmen vollständig auf. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er erst langsam beim Kochen.

#### Analysen.

I. 0,1260 Grm. Substanz gaben 0,2700  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,07363 Grm. C = 58,44 % C und 0,0484 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,005377 Grm. H = 4,26 % H.

II. 0,1526 Grm. Substanz gaben 11,5 Ccm. N bei  $27^{\circ}$  und 760 Mm. Druck = 8,31 % N.

III. 0,1396 Grm. Substanz gaben 0,1970 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,027055 Grm. S = 19,38 % S.

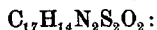
Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ :	I.	II.	III.
$\text{C}_{16} = 192 = 58,54$	58,44	—	—
$\text{H}_{12} = 12 = 3,65$	4,26	—	—
$\text{N}_2 = 28 = 8,54$	—	8,31	—
$\text{S}_2 = 64 = 19,51$	—	—	19,38 %
$\text{O}_2 = 32 = 9,76$	—	—	—
328	100,00.		

p-Toluolthiosulfon- $\beta$ -Diazonaphtalin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$  =  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{N}.\text{S}.\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ . Beim Vereinigen der concentrirten Lösungen von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid scheidet sich zunächst eine geringe Menge eines orangerothern Oeles ab, dann erfolgt reichliche Ausscheidung eines aus feinen Nadeln bestehenden, schwefelgelben Niederschlages. Nach etwa halbstündigem Stehen durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, wurde derselbe an der Luft weich und klebrig, erhärtete jedoch beim Verreiben mit Eisstückchen. Nach dem Trocknen stellte der Körper eine amorphe, spröde, braungefärbte Masse dar, die bei  $104^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt. Das p-Toluolthiosulfon- $\beta$ -Diazonaphtalin löst sich in warmem Alkohol ohne Rückstand auf, beim Kochen der Lösung tritt Stickstoffentwicklung ein. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt es nur beim Kochen, langsam unter Schmelzen und theilweiser Abspaltung des Diazostickstoffs.

#### Analyse.

0,1966 Grm. Substanz gaben 0,2694 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,03699 Grm. S = 18,81 % S.

Berechnet auf die Formel



$$\text{S} = 18,71$$

Gefunden:

$$18,81 \%$$

 $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon- $\beta$ -Diazonaphtalin,

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{N}.\text{S}.\text{SO}_2.\text{C}_{10}\text{H}_7$ . Sofort nach dem Vermischen der Lösungen von  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid und  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfonat scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Vereinigt man dieses erstarrte Produkt mit der Lösung, so wird zunächst das ganze ausgeschiedene Oel fest, sodann scheidet sich ein hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Beim Trocknen verharzt das Reactionsprodukt, wird nach kurzer Zeit wieder fest und lässt sich pulvern. Es stellt im trocknen Zustande ein gelbbraunes, amorphes Pulver dar vom Zersetzungspunkte  $115^\circ$  bis  $116^\circ$ . In alkalischer Resorcinlösung ist das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon- $\beta$ -Diazonaphtalin erst beim Kochen löslich, von heissem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen.

## Analysen.

I. 0,1782 Grm. Substanz gaben 0,4131 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,11266 Grm. C = 63,22 % C und 0,0619 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,006877 Grm. H = 3,85 % H.

II. 0,2224 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. Stickstoff bei  $27^\circ$  und 751 Mm. Druck = 7,59 % N.

III. 0,1800 Grm. Substanz gaben 0,2262 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,031066 Grm. S = 17,25 % S.

Berechnet auf die Formel



$$\text{C}_{20} = 240 = 63,49$$

$$\text{H}_{14} = 14 = 3,70$$

$$\text{N}_2 = 28 = 7,40$$

$$\text{S}_2 = 64 = 16,93$$

$$\text{O}_2 = 32 = 8,47$$

$$378 \quad 99,99.$$

Gefunden:

I.	II.	III.
63,22	—	—
3,85	—	—
—	7,59	—
—	—	17,25 %
—	—	—

 $\beta$ -Naphtalinthiosulfon- $\beta$ -Diazonaphtalin,

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7.\text{N}=\text{N}.\text{S}.\text{SO}_2.\text{C}_{10}\text{H}_7$ , zeigt bei seiner Abscheidung genau dasselbe Verhalten, wie das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon- $\beta$ -Diazonaphtalin. Das verharzte, trockne Produkt giebt beim Verreiben ein röthlich-braunes, amorphes Pulver. Es löst sich beim Erwärmen in alkalischer Phenollösung zu einer rothgefärbten Flüssigkeit, die auf Zusatz von kaltem Wasser eine rothe Fällung von  $\beta$ -Naphtalinazophenol giebt.

Mit alkalischer Resorcinlösung reagiert der Körper erst beim Kochen unter Stickstoffabspaltung. In Alkohol ist er selbst beim Kochen nur wenig löslich, auch hier tritt eine Stickstoffentwicklung auf. Beim Erwärmen auf  $55^{\circ}$  wird der Körper weich, verflüssigt sich nach und nach und spaltet bei  $95^{\circ}$ — $96^{\circ}$  den Diazostickstoff ab.

#### Analysen.

I. 0,1792 Grm. Substanz gaben 0,4162 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,113509 Grm. C = 63,34 % C und 0,0608 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,006755 Grm. H = 3,76 % H.

II. 0,1760 Grm. Substanz gaben 11,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $30^{\circ}$  und 760 Mm. Druck = 7,27 % N.

III. 0,1437 Grm. Substanz gaben 0,1808 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,02483 Grm. S = 17,27 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ :	I.	II.	III.
$\text{C}_{20} = 240 = 63,49$	63,34	—	—
$\text{H}_{14} = 14 = 3,70$	3,76	—	—
$\text{N}_2 = 28 = 7,40$	—	7,27	—
$\text{S}_2 = 64 = 16,93$	—	—	17,27 %
$\text{O}_2 = 32 = 8,47$	—	—	—
378 99,99.			

#### p-Diazochlorbenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Eine in der beim Diazobenzolchlorid angegebenen Weise dargestellte neutrale Lösung von p-Diazochlorbenzolchlorid gab mit thiosulfonsauren Salzen beständige, gelb gefärbte Verbindungen.

Benzolthiosulfon-p-Diazochlorbenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{S}_2\text{O}_2$  =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}=\text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , erhält man beim Vermischen concentrirter, neutraler Lösungen äquivalenter Mengen von p-Diazochlorbenzolchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium nach einstündigem Stehen als ein schwefelgelbes, amorphes Pulver. Beim Beginn der Abscheidung besteht der abgeschiedene Körper, wie man unter dem Mikroskop erkennt, aus zähen, öligen Tröpfchen, die binnen Kurzem erhärten. Das Produkt ist sehr beständig, eine spontane Zersetzung wurde bisher nicht beobachtet. Mit alkalischer Resorcinlösung reagiert dasselbe beim Kochen unter Stickstoffabspaltung; beim Erwärmen mit Alkohol geht es vollständig in Lösung, eine Stickstoffentwicklung findet dabei nicht statt. Das reine Benzol-

thiosulfon-p-Diazochlorbenzol zersetzt sich beim Erhitzen auf  $99^{\circ}$ — $100^{\circ}$ .

#### Analysen.

I. 0,2273 Grm. Substanz gaben 0,3818 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,10412 Grm. C = 45,80 % C und 0,0710 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,00788 Grm. H = 3,47 % H.

II. 0,1956 Grm. Substanz gaben 0,2962 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,040679 Grm. S = 20,79 % S.

Berechnet auf die Formel



C = 46,08

H = 2,86

S = 20,48

Gefunden:

I. II.

45,80 —

3,47 —

— 20,79 %.

p-Toluolthiosulfon-p-Diazochlorbenzol,  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.N}\equiv\text{N.S.SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , verhält sich der Benzolthiosulfonverbindung analog. Es ist ein schwefelgelbes, amorphes Pulver von grosser Beständigkeit, welches sich in heissem Alkohol vollständig löst, ohne dass hierbei eine Stickstoffabspaltung zu bemerken ist. Gegen alkalische Resorcinlösung ist es ziemlich beständig, erst beim Kochen tritt unter theilweiser Stickstoffabspaltung Lösung ein. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $106^{\circ}$ .

#### Analysen.

I. 0,1428 Grm. Substanz gaben 0,2501 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,068209 Grm. C = 47,76 % C und 0,0501 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,005566 Grm. H = 3,89 % H.

II. 0,1710 Grm. Substanz gaben 13,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $27^{\circ}$  und 751 Mm. Druck = 8,60 % N.

III. 0,2116 Grm. Substanz gaben 0,3084 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,042355 Grm. S = 20,01 % S.

Berechnet auf die Formel



$\text{C}_{13} = 156 = 47,77$

$\text{H}_{11} = 11 = 3,36$

$\text{Cl} = 35,5 = 10,90$

$\text{N}_2 = 28 = 8,57$

$\text{S}_2 = 64 = 19,60$

$\text{O}_2 = 32 = 9,80$

326,5 100,00.

Gefunden:

I. II. III.

47,76 — —

3,89 — —

— — —

— 8,60 —

— — 20,01 %

— — —

$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol,  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.N}\equiv\text{N.S.SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ , scheidet sich beim Vereinigen mässig concentrirter, neutraler Lösungen von

p-Diazochlorbenzolchlorid und  $\alpha$ -naphtalinthiosulfonsaurem Kalium als gelber, amorpher Körper ab. Derselbe wird beim Trennen von der überstehenden Flüssigkeit weich und klebrig, beim Trocknen harzig und erhärtet schliesslich zu einer festen Masse, die sich pulvern lässt. Der trockne Körper ist von orangerother Farbe. Beim Erhitzen mit Alkohol zersetzt sich derselbe unter Stickstoffentwicklung. Die Zersetzungsprodukte sind nur schwer in Alkohol löslich. Mit alkalischer Resorcinlösung reagiert das Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol nur langsam beim Kochen unter starker Stickstoffabspaltung.

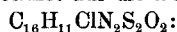
Zersetzungspunkt  $116^{\circ}$ .

#### Analysen.

I. 0,2114 Grm. Substanz gaben 14 Ccm. Stickstoff bei  $24^{\circ}$  und 764 Mm. Druck = 7,46 % N.

II. 0,2128 Grm. Substanz gaben 0,2738 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,087603 Grm. S = 17,67 % S.

Berechnet auf die Formel



N = 7,72

S = 17,65

Gefunden:

I.	II.
----	-----

7,46

—

— 17,67 %.

$\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}=\text{N}.\text{S}.\text{SO}_2.\text{C}_{10}\text{H}_7$ , erhält man aus p-Diazochlorbenzolchlorid und  $\beta$ -Naphtalinthiosulfonat als fast weisses, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erkannt wurde. Schüttelt man eine geringe Menge des frisch gefällten Körpers mit viel Wasser, so löst sich derselbe auf; diese Eigenschaft verliert das Produkt beim Trocknen, wobei auch die Farbe in ein blasses Gelb übergeht. Die krystallinische Structur geht beim Trocknen gleichfalls verloren. Mit alkalischer Resorcinlösung reagiert der Körper schon in der Kälte, besser beim Erwärmen.

In Alkohol löst er sich vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit, welche aber bald durch sich abscheidenden Schwefel getrübt wird. Der Zersetzungspunkt der reinen Verbindung liegt bei  $113^{\circ}$ — $114^{\circ}$ .

#### Analysen.

I. 0,1880 Grm. Substanz gaben 0,3639 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,099245 Grm. C = 52,78 % C und 0,0602 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,006688 Grm. H = 3,55 % H.

II. 0,1856 Grm. Substanz gaben 0,2416 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,03318 Grm. S = 17,87 % S.

Berechnet auf die Formel



C = 52,96

H = 3,03

S = 17,65

Gefunden:

I. II.

52,78

—

3,55

—

— 17,87 %.

### m-Diazochlorbenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Von den bei der Umsetzung der Thiosulfonate mit m-Diazochlorbenzolchlorid erhaltenen Körpern war nur das Benzolthiosulfon-m-Diazochlorbenzol beständig.

p-Toluolthiosulfonsaures Kalium giebt mit m-Diazochlorbenzolchlorid ein orangerotes Oel, welches sich, ohne zu erhärten, bei Zimmertemperatur unter Stickstoffabspaltung zersetzt. Der Rückstand wird nach eintägigem Stehen fest und ist gleichfalls von orangerother Farbe.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinthiosulfonsaures Kalium gaben mit m-Diazochlorbenzolchlorid zunächst eine klebrige, weiche Masse, dann erfolgt Abscheidung eines weissen, krystallinischen Pulvers. Beim Trocknen an der Luft verharzt das Pulver und wird klebrig. Nach kurzer Zeit zersetzen sich die Körper unter Stickstoffentwicklung.

Benzolthiosulfon-m-Diazochlorbenzol,

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.N}=\text{N.S.O}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , scheidet sich beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von Benzolthiosulfonsaurem Kalium und m-Diazochlorbenzolchlorid als hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Der Körper ist jedoch in dieser Form wenig beständig, er wird bald klebrig, dann flüssig und erhärtet wieder nach einigen Minuten zu einer orangegelben amorphen Masse. Dieses eigenthümliche Verhalten ist vielleicht durch molekulare Umlagerung einer labilen Form in eine isomere, stabile hervorgerufen. Eine ähnliche Umwandlung konnte noch bei anderen in o- und m-Stellung durch Halogen substituirten Diazothiosulfonen beobachtet werden.

Der Körper ist sehr beständig gegen alkalische Resorcinlösung, erst beim Kochen setzte er sich langsam mit derselben um. Hierbei wurde eine geringe Stickstoffabspaltung wahrgenommen. In heissem Alkohol, sowie in Schwefelkohlenstoff

löst sich das Benzolthiosulfon-m-Diazochlorbenzol völlig auf. Es schmilzt bei  $52^{\circ}$ — $53^{\circ}$  und zersetzt sich bei  $59^{\circ}$ .

#### Analyse.

0,1704 Grm. Substanz gaben 0,2536 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,034829 Grm. S = 20,43 % S.

Berechnet auf die Formel



S = 20,48

Gefunden:

S = 20,43 %.

#### o-Diazochlorbenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Mit o-Diazochlorbenzolchlorid geben Benzol- und p-Toluolthiosulfonat beständige Körper,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonat ölige Produkte, welche langsam er härten und leicht zersetzlich sind. Lässt man diese letzteren Körper bei  $4^{\circ}$  stehen, so stellen sie feste, harzige, orangeroth gefärbte Massen dar, die beim Berühren am Finger kleben, bei Zimmertemperatur erweichen und bald Stickstoff abspalten. Beim Erwärmen mit Alkohol lösen sich dieselben unter starker Stickstoffentwicklung und theilweiser Oxydation des Alkohols zu Aldehyd auf. Es wurde versucht, die Naphthalinthiosulfonprodukte bei  $4^{\circ}$  im Exsiccator über Schwefelsäure zu trocknen, doch trat auch hierbei Zersetzung ein.

Benzolthiosulfon-o-Diazochlorbenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.N}=\text{N.S.O}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , scheidet sich aus concentrirten Lösungen äquivalenter Mengen von benzolthiosulfonsaurem Kalium und o-Diazochlorbenzolchlorid zunächst als weisslich-gelber krystallinischer Körper ab, der in wenigen Minuten weich und klebrig wird und nach kurzer Zeit wieder zu einer orangerothern, amorphen Masse erhärtet. Der Körper ist gegen alkalische Resorcinlösung sehr beständig, auch beim Kochen tritt nur eine geringe Umsetzung ein. In Alkohol löst er sich glatt auf, eine Stickstoffabspaltung war beim Kochen nicht zu bemerken. Bei  $87^{\circ}$ — $88^{\circ}$  schmilzt das Produkt unter Zersetzung. Völlig rein war dasselbe nicht zu erhalten, in trockenem Zustande war ein deutlicher Geruch nach Phenol wahrzunehmen, welches durch Zersetzung geringer Mengen von Diazochlorid, die sich aus dem klebrigen Produkt nicht vollständig entfernen liessen, entstanden war. Der Kohlenstoffgehalt ist dadurch

etwas zu hoch, Schwefel- und Stickstoffgehalt zu niedrig gefunden worden.

#### Analysen.

I. 0,1879 Grm. Substanz gaben 0,3212 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,0876 Grm. C = 46,62 % C, und 0,0530 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,00588 Grm. H = 3,13 % H.

II. 0,2318 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 751 Mm. Druck = 8,69 % N.

III. 0,2610 Grm. Substanz gaben 0,3826 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,052545 Grm. S = 20,13 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{S}_2\text{O}_2$ :	I.	II.	III.
$\text{C}_{12} = 144 = 46,08$	46,62	—	—
$\text{H}_9 = 9 = 2,86$	3,13	—	—
$\text{Cl} = 35,5 = 11,36$	—	—	—
$\text{N}_2 = 28 = 8,96$	—	8,69	—
$\text{S}_2 = 64 = 20,48$	—	—	20,13 %
$\text{O}_2 = 32 = 10,25$	—	—	—
312,5	99,99.		

#### p-Toluolthiosulfon-o-Diazochlorbenzol,

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.N}=\text{N.S.SO}_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ , scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen seiner Componenten als orangerother, öliges Körper ab, der innerhalb einiger Stunden erhärtet. Eine krystallinische Abscheidung war hierbei trotz mehrfacher Versuche nicht wahrzunehmen. Auch diese Verbindung ist gegen alkalische Resorcinlösung äusserst beständig, erst beim Kochen tritt langsame Umsetzung unter Stickstoffabspaltung ein. In Alkohol ist der Körper löslich, beim Kochen der Lösung tritt Schwefelabspaltung ein, die sich durch Trübung der vorher klaren Flüssigkeit bemerkbar macht. Der Zersetzungspunkt des Körpers liegt bei 89°—90°.

#### Analyse.

0,2240 Grm. Substanz gaben 0,3152 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,043289 Grm. S = 19,32 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{S}_2\text{O}_2$ :	
S = 19,60	19,32 %.

#### p-Diazobrombenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Das p-Diazobrombenzolchlorid giebt mit thiosulfonsauren Salzen fast momentan gelbe Fällungen, die von grosser Be-



ständigkeit sind und mit Ausnahme der  $\alpha$ -Naphthalinthiosulfonverbindung krystallinische Struktur zeigen. Das  $\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-p-Diazobrombenzol besitzt grosse Neigung zu verharzen und ist in dieser Hinsicht ein vollkommenes Analogon des  $\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzols.

Benzolthiosulfon-p-Diazobrombenzol,  $C_{12}H_9BrN_2S_2O_2 = C_6H_4BrN \equiv N.S.SO_2C_6H_5$ , bildet sich aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazobrombenzolchlorid beim Vermischen ihrer concentrirten, wässrigen Lösungen als schwefelgelbes, krystallinisches Pulver. Die Ausscheidung erfolgt wenige Minuten nach der Vereinigung der Componenten und ist in kurzer Zeit vollendet. Der Körper reagirt mit alkalischer Resorcinlösung erst langsam beim Kochen, in siedendem Alkohol löst er sich glatt auf. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $99^\circ$ – $100^\circ$ .

#### Analysen.

I. 0,2150 Grm. Substanz gaben 0,3204 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,08738 Grm. C = 40,64 % C und 0,0502 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,005577 Grm. H = 2,59 % H.

II. 0,1916 Grm. Substanz gaben 13,7 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $19^\circ$  und 757 Mm. Druck = 8,18 % N.

III. 0,1722 Grm. Substanz gaben 0,2274 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,0312309 Grm. S = 18,13 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{12}H_9BrN_2S_2O_2$ :	I.	II.	III.
$C_{12} = 144 = 40,33$	40,64	—	—
$H_9 = 9 = 2,52$	2,59	—	—
$Br = 80 = 22,41$	—	—	—
$N_2 = 28 = 7,85$	—	8,18	—
$S_2 = 64 = 17,93$	—	—	18,13 %
$O_2 = 32 = 8,96$	—	—	—
<hr/>			
357	100,00.		

p-Toluolthiosulfon-p-Diazobrombenzol,  $C_{13}H_{11}BrN_2S_2O_2 = C_6H_4BrN \equiv N.S.SO_2C_6H_4CH_3$ , scheidet sich aus concentrirten Lösungen von p-Diazobrombenzolchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium sofort nach dem Vermischen in hellgelben Nadelchen ab. Der Körper ist äusserst beständig, reagirt erst langsam beim Kochen mit alkalischer Resorcinlösung und löst sich vollkommen in heissem Alkohol auf. Beim Erhitzen auf  $111^\circ$  schmilzt derselbe unter Zersetzung.

# 410 Troeger u. Ewers: Ueb. arylthiosulfons. Diazosalze.

## Analyse.

0,1707 Grm. Substanz gaben 0,2180 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,029939 Grm. S = 17,53 % S.

Berechnet auf die Formel



S = 17,25

Gefunden:

17,53 %.

$\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-p-Diazobrombenzol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}=\text{N}.\text{S}.\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ , wird beim Vereinigen verdünnter Lösungen von  $\alpha$ -naphthalinthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazobrombenzolchlorid zunächst als gelbes Oel erhalten, welches rasch erhärtet. Beim Trocknen verharzt sodann die Masse, wird weich und klebrig. Durch Waschen mit Alkohol erhält man wieder einen festen, amorphen Körper. Derselbe löst sich in siedendem Alkohol sehr schwierig auf, mit alkalischer Resorcinlösung reagiert er nur beim Kochen und unter starker Zersetzung. Das Produkt schmilzt bei  $105^\circ$ — $106^\circ$ .

## Analyse.

0,2228 Grm. Substanz gaben 0,2554 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,035076 Grm. S = 15,74 % S.

Berechnet auf die Formel



S = 15,72

Gefunden:

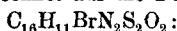
15,74 %.

$\beta$ -Naphthalinthiosulfon-p-Diazobrombenzol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4.\text{Br}.\text{N}=\text{N}.\text{S}.\text{SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ , bildet sich momentan beim Vereinigen verdünnter Lösungen von  $\beta$ -naphthalinthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazobrombenzolchlorid. Der Körper ist von gelber Farbe und krystallinischer Struktur. Beim Aufbewahren zeigt derselbe keine Veränderung. Er löst sich sehr schwer in Alkohol und reagiert mit alkalischer Resorcinlösung nur langsam beim Kochen unter Stickstoffabspaltung. Das Produkt schmilzt bei  $108^\circ$ — $109^\circ$  unter Zersetzung.

## Analyse.

0,2503 Grm. Substanz gaben 0,2830 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,038867 Grm. S = 15,52 % S.

Berechnet auf die Formel



S = 15,72

Gefunden:

15,52 %.

## m-Diazobrombenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die aus m-Diazobrombenzolchlorid und Thiosulfonaten erhaltenen Körper verhalten sich ganz analog den aus m-Diazochlorbenzolchlorid dargestellten Produkten. Im trocknen, analysirungsfähigen Zustande konnte auch hier nur das Benzolthiosulfonprodukt erhalten werden.

p-Toluolthiosulfon-m-Diazobrombenzol schied sich als orangerother, öligler Körper ab, der sich etwa eine halbe Stunde nach der Entstehung langsam unter Stickstoffabspaltung zersetzte. Der Rückstand ist orangeroth und fest.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinthiosulfon-m-Diazobrombenzol fielen zunächst als orangegelbe, klebrige Massen aus, darauf als gelblich-weiße, krystallinische Pulver. Die Produkte wurden getrennt gesammelt und bei Zimmertemperatur zum Trocknen ausgebreitet. Nach 12 Stunden waren sie unter Stickstoffabspaltung zersetzt.

Benzolthiosulfon-m-Diazobrombenzol,  
 $C_{12}H_9BrN_2S_2O_2 = C_6H_4Br.N \equiv N.S.SO_2C_6H_5$ , fällt beim Vereinigen äquivalenter Mengen seiner in concentrirter, neutraler Lösung befindlichen Componenten als hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, wird dann klebrig und weich, ohne jedoch vollkommen zu zerfließen, und bald wieder fest. Der trockne Körper stellt nach dem Zerreiben ein gelbes, amorphes Pulver dar, welches bei ca.  $60^\circ$  zu einer zähflüssigen Masse schmilzt und sich bei  $80^\circ$  zersetzt. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er erst langsam beim Kochen unter Stickstoffabspaltung. In Alkohol löst sich der Körper unter Hinterlassung eines rothen Rückstandes. Die zunächst klare Lösung wird bei längerem Erwärmen durch sich abscheidenden Schwefel getrübt.

## Analysen.

I. 0,2301 Grm. Substanz gaben 0,3420 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,09327 Grm. C = 40,53 % C und 0,0632 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,007022 Grm. H = 3,05 % H.

II. 0,2346 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $19^\circ$  und 757 Mm. Druck = 7,80 % N.

III. 0,2116 Grm. Substanz gaben 0,2782 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,038207 Grm. S = 18,05 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{12}H_9BrN_2S_2O_2$ :	I.	II.	III.
$C_{12} = 144 = 40,33$	40,53	—	—
$H_9 = 9 = 2,52$	3,05	—	—
$Br = 80 = 22,41$	—	—	—
$N_2 = 28 = 7,85$	—	7,80	—
$S_2 = 64 = 17,93$	—	—	18,05 %
$O_2 = 32 = 8,96$	—	—	—
357 100,00.			

## p-Diazonitrobenzochlorid und thiosulfonsaure Salze.

p-Nitranilin wurde in concentrirter Lösung diazotirt, mit Natriumbicarbonat neutralisirt und nach der Filtration mit Thiosulfonatlösung vereinigt. Benzol- und p-Toluolthiosulfonat gaben ölige, später erhärtende Abscheidungen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonat feste, amorphe Körper.

Benzolthiosulfon-p-Diazonitrobenzol,  $C_{12}H_9N_3S_2O_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , scheidet sich aus concentrirten Lösungen von p-Diazonitrobenzochlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium gleich nach dem Vermischen derselben als zähes, orangeroths Oel ab, welches auch bei Kühlung mit Eis nicht erstarrt. Nach längerem Stehen der Lösung fällt noch eine geringe Menge als amorphes Pulver aus. Das Oel erhärtet beim Stehen im Eisschrank im Verlauf von etwa 24 Stunden, und ergibt beim Verreiben dann ein orangerotes, amorphes Pulver. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt der Körper beim schwachen Erwärmen unter mässiger Stickstoffabspaltung und Bildung einer braunrothen Lösung. In Alkohol ist der Körper wenig löslich, beim Erwärmen tritt eine geringe Stickstoffentwicklung auf. Er schmilzt unter Zersetzung bei  $113^\circ$ .

## Analyse.

0,2122 Grm. Substanz gaben 0,3112 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,042739 Grm. S = 20,14 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_{12}H_9N_3S_2O_4$ :	
S = 19,81	20,14 %.

p-Toluolthiosulfon-p-Diazonitrobenzol,  $C_{13}H_{11}N_3S_2O_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , wird wie das Benzolthiosulfonprodukt aus den concentrirten Lösungen seiner Componenten zunächst als orangeroths, klebriges Oel erhalten.

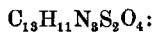
Beim Verreiben mit dem sich später abscheidenden festen Körper unter Eiszusatz erhärtet das Oel schnell und wird auch bei Zimmertemperatur nicht wieder klebrig. Der trockne Körper stellt eine orangerothe Masse dar, die beim Verreiben ein amorphes Pulver giebt und bei  $116^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er beim Erwärmen, wobei eine geringe Stickstoffabspaltung auftritt, unter Bildung einer braunrothen Lösung von p-Nitrobenzolzazoresorcin. In Alkohol löst sich der Körper beim Erwärmen auf.

## Analyse.

0,2241 Grm. Substanz gaben 0,3152 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,043289 Grm. S = 19,31 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



S = 18,99

19,31 %.

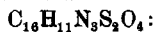
$\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol,  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{SSO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , scheidet sich beim Vermischen neutraler Lösungen von p-Diazonitrobenzolchlorid und  $\alpha$ -naphthalinthiosulfonsaurem Kalium momentan als hellgelbes, amorphes Pulver ab. Beim Trocknen wird das Produkt harzig und später wieder fest. Nach dem Verreiben stellt es ein orangerothes, amorphes Pulver dar, welches sich in alkalischer Resorcinlösung erst beim Kochen, unter starker Stickstoffabspaltung, schwierig löst. Beim Kochen mit Alkohol geht der Körper unter Stickstoffentwicklung in Lösung; die Flüssigkeit trübt sich binnen Kurzem durch Schwefelabspaltung. Beim Erhitzen erweicht der Körper und zersetzt sich bei  $58^{\circ}$ . Der Körper färbt sich bei längerem Aufbewahren braunroth und spaltet etwas Stickstoff ab. Er ist demnach bedeutend unbeständiger, als die übrigen p-Diazonitrobenzolphthiosulfone.

## Analyse.

0,2556 Grm. Substanz gaben 0,3198 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,04392 Grm. S = 17,18 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



S = 17,15

17,18 %.

$\beta$ -Naphthalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol,  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_4 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , scheidet sich beim Vereinigen der Lösungen seiner Componenten sofort als hell-

gelbes, amorphes Pulver ab, welches sich beim Trocknen nicht verändert. Der Körper wird durch alkalische Resorcinlösung erst in der Wärme angegriffen, doch ist hierbei kaum eine Stickstoffabspaltung zu beobachten. In Essigäther, Chloroform löst sich der Körper auf, schwerer in Alkohol. Bei der Bestimmung des Stickstoffs war es möglich, den in der Diazogruppe enthaltenen Stickstoff vom Nitrostickstoff gesondert durch Erwärmen des Körpers mit Nitrobenzol zu erhalten. Der Gesamtstickstoffgehalt wurde durch Verpuffen der Substanz im offenen Rohre im Schiffchen in einer Kohlensäureatmosphäre ermittelt. Das  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol schmilzt unter Zersetzung bei  $127^{\circ}$ .

#### Analysen.

I. 0,2019 Grm. Substanz gaben 0,3844 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,10483 Grm. C = 51,92 % C und 0,0612 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,0068 Grm. H = 3,36 % H.

II. 0,1833 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen im Rohr mit Kupferoxyd 17,2 Ccm. Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 761 Mm. Druck = 10,75 % N.

III. 0,1976 Grm. Substanz gaben beim Erwärmen mit Nitrobenzol 13,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $22^{\circ}$  und 753 Mm. Druck = 7,49 % N.

IV. 0,1371 Grm. Substanz gaben 0,1722 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,023649 Grm. S = 17,24 % S.

Berechnet auf die Formel		Gefunden:			
$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NN}_2\text{S}_2\text{O}_4$ :		I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_{16}$ = 192 =	51,47	51,92	—	—	—
$\text{H}_{11}$ = 11 =	2,95	3,36	—	—	—
(Nitro) N = 14 =	3,76	— } 10,75	—	—	—
(Diazo) $\text{N}_2$ = 28 =	7,50				
$\text{S}_2$ = 64 =	17,15	—	—	—	17,24 %
$\text{O}_4$ = 64 =	17,15	—	—	—	—
373 99,98.					

#### m-Diazonitrobenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

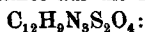
Die Thiosulfone des m-Diazonitrobenzols sind bedeutend beständiger als die des m-Chlor- und m-Bromdiazobenzols. Das Benzol- und p-Toluolthiosulfonprodukt haben mit den entsprechenden Verbindungen des p-Diazonitrobenzols die grosse Neigung, sich flüssig abzuscheiden und schwer zu erhärten gemein. Die Abscheidung eines krystallinischen Körpers, wie beim Benzolthiosulfon-m-Diazochlorbenzol und -Brombenzol, wurde nicht beobachtet.

Benzolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol,  $C_{12}H_9N_3S_2O_4 = C_6H_4(NO_2).N \equiv N.S.SO_2C_6H_5$ , konnte auf verschiedene Weise erhalten werden. Aus verdünnten Lösungen liess sich das Produkt nur dadurch abscheiden, dass die Lösungen der Componenten mit Kochsalz gesättigt, filtrirt und sodann vereinigt wurden. Bei Anwendung möglichst concentrirter Lösungen schied sich der Körper auch ohne Zusatz von Kochsalz ab. Das erhaltene Produkt war zunächst ein zähes, klebriges Oel, welches im Verlauf von 24 Stunden bei Zimmertemperatur erstarrte. Der mittelst Kochsalz ausgesalzene Körper war trotz guten Knetens mit Wasser nicht ganz von seinem Kochsalzgehalt zu befreien, er hinterliess beim Verbrennen auf dem Platinblech immer noch einen Rückstand. Die aus concentrirten Lösungen ohne Zusatz von Chlornatrium erhaltene Verbindung war rein, wie aus der angegebenen Schwefelbestimmung hervorgeht. Gegen alkalische Resorcinlösung ist das Benzolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol äusserst beständig, selbst beim Kochen tritt nur eine geringe Umsetzung ein. In siedendem Alkohol löst es sich fast vollkommen auf, ohne Stickstoff abzuspalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $109^{\circ}$ — $110^{\circ}$ .

#### Analyse.

0,2470 Grm. Substanz gaben 0,3531 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,048494 Grm. S = 19,63 % S.

Berechnet auf die Formel



S = 19,81

Gefunden:

19,63 %.

p-Toluolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol,  $C_{13}H_{11}N_3S_2O_4 = C_6H_4(NO_2).N \equiv N.S.SO_2C_6H_4.CH_3$ , wurde auf ganz analoge Weise wie das Benzolthiosulfonprodukt erhalten durch Einwirkung von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium auf m-Diazonitrobenzolchlorid. Der Körper ist gleichfalls bei seiner Abscheidung ölig, erhärtet aber erst nach 3—4 Tagen. Auch hier konnte der mit Hülfe von Kochsalz ausgesalzene Körper nicht rein erhalten werden, doch gab die concentrirte Lösung ein analysenreines Produkt.

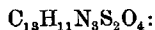
Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das p-Toluolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol, ebenso wie die Benzolthiosulfonverbindung, selbst beim Kochen nur wenig; in Alkohol ist es

fast vollständig löslich, eine Stickstoffabspaltung war auch hier nicht zu beobachten. Zersetzungspunkt:  $92^{\circ}$ — $93^{\circ}$ .

#### Analyse.

0,2445 Grm. Substanz gaben 0,3356 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,046091 Grm. S = 18,85 % S.

Berechnet auf die Formel



S = 18,99

Gefunden:

18,55 %.

$\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-m-Diazonitrobenzol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , scheidet sich beim Vermischen der mässig concentrirten Lösungen von m-Diazonitrobenzolchlorid und  $\alpha$ -naphthalinthiosulfonsaurem Kalium momentan als amorphes, gelbes Pulver ab. Beim Trocknen sintert der Körper zusammen, wird weich und harzig, um dann wieder zu einer festen Masse zu erstarren, die beim Verreiben ein orangerotheres, amorphes Pulver liefert. Die Beständigkeit ist im Gegensatz zum Benzol- und p-Toluolthiosulfon-m-Diazonitrobenzol nur eine geringe. Alkalische Phenollösung zersetzt die Verbindung schon bei gelindem Erwärmen, Resorcinlösung erst beim Kochen unter starker Stickstoffabspaltung. Beim Kochen mit Alkohol tritt unter kräftiger Stickstoffentwicklung theilweise Lösung ein, und es hinterbleibt ein orangerother Rückstand. Beim Erhitzen im Röhrchen wird der Körper bei ca.  $50^{\circ}$  weich und beginnt bei  $56^{\circ}$ — $57^{\circ}$  sich zu zersetzen. Nach Verlauf mehrerer Tage zersetzte sich der Körper bei Zimmertemperatur spontan unter Stickstoffentwicklung und hinterliess einen klebrigen, dunkel gefärbten Rückstand. Ein später dargestelltes Produkt hielt sich längere Zeit und färbte sich oberflächlich dunkelviolet.

#### Analysen.

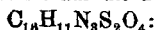
I. 0,1674 Grm. Substanz gaben 0,3164 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,08629 Grm. C = 51,54 % C und 0,0465 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,005166 Grm. H = 3,08 % H.

II. 0,1978 Grm. Substanz gaben beim Erwärmen mit Nitrobenzol zwecks Bestimmung des Diazostickstoffs: 13,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $25^{\circ}$  und 762 Mm. Druck = 7,69 % N.

III. 0,1948 Grm. Substanz gaben 0,2440 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,03351 Grm. S = 17,20 % S.



Berechnet auf die Formel



C = 51,47

H = 2,95

Diazo-N = 7,50

S = 17,15

Gefunden:

I. II. III.

51,54 — —

3,08 — —

— 7,69 —

— — 17,20 %.

$\beta$ -Naphtalinthiosulfon-m-Diazonitrobenzol,  $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4 = C_6H_4(NO_2) \cdot N \equiv N \cdot S \cdot SO_2C_{10}H_7$ , wird wie das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfonprodukt als gelbes, amorphes, beim Trocknen verharzendes Pulver erhalten. Die Farbe des trocknen Produktes ist orangegeb. Auch dieser Körper ist nur wenig beständig. Beim Erhitzen mit Alkohol löst er sich theilweise unter starker Stickstoffabspaltung auf und hinterlässt einen rothen Rückstand. In alkalischer Phenol- und Resorcinlösung ist er etwas schwieriger löslich, als die  $\alpha$ -Verbindung. Der Körper erweicht bei etwa  $50^\circ$  und zersetzt sich bei  $56^\circ$ — $57^\circ$ . Nach einigen Tagen tritt spontan Zersetzung bei Zimmertemperatur ein.

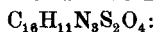
## Analysen.

I. 0,2185 Grm. Substanz gaben 0,4160 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,11345 Grm. C = 51,92 % C und 0,0628 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,006977 Grm. H = 3,19 % H.

II. 0,2044 Grm. Substanz gaben beim Erwärmen mit Nitrobenzol zwecks Bestimmung des Diazostickstoffs 13 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $24^\circ$  und 761 Mm. Druck = 7,14 % N.

III. 0,1232 Grm. Substanz gaben 0,1540 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,02115 Grm. S = 17,16 % S.

Berechnet auf die Formel



C = 51,47

H = 2,95

Diazo-N = 7,50

S = 17,15

Gefunden:

I. II. III.

51,92 — —

3,19 — —

— 7,14 —

— — 17,16 %.

## o-Diazonitrobenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Benzol- und p-toluolthiosulfonsaures Kalium gaben mit o-Diazonitrobenzolchlorid zunächst feste, dann ölig werdende Abscheidungen, die sich nach einigen Minuten unter Stickstoffentwicklung zersetzten. Auch die aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und o-Diazonitrobenzolchlorid erhaltenen Produkte sind sehr unbeständig. Die Körper scheiden sich

fest und krystallinisch ab, verharzen nach wenigen Minuten, werden in der Kälte fest und erweichen wieder bei Zimmertemperatur. Beim Kochen mit Alkohol lösen sich die Körper unter Stickstoffabsplaltung, hierbei tritt ein deutlicher Geruch nach Nitrobenzol und Acetaldehyd auf. Die Farbe der Körper ist braunroth.

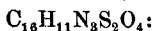
Das  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-o-Diazonitrobenzol war beim Trocknen nach etwa 12 Stunden vollständig zersetzt.

$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-o-Diazonitrobenzol,  $C_{16}H_{11}N_3S_2O_4 = NO_2.C_6H_4.N \equiv N.S.SO_2.C_{10}H_7$ , begann nach 12stündigem Stehen eben sich aufzublähen und Stickstoff abzuspalten. Eine sofort nach dem Trockenwerden ausgeführte Schwefelbestimmung ergab noch den richtigen Schwefelgehalt. Der Körper reagirt mit alkalischer Resorcinlösung beim Erwärmen unter starker Stickstoffabsplaltung. Nach 24stündigem Aufbewahren hatte sich das Produkt vollkommen zersetzt.

#### Analyse.

0,2184 Grm. Substanz gaben 0,2712 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,037246 Grm. S = 17,05 % S.

Berechnet auf die Formel



S = 17,15

Gefunden:

17,05 %.

#### p-Diazoanisolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die erhaltenen Körper sind von grosser Beständigkeit, eine spontane Zersetzung trat erst nach mehreren Monaten ein. Benzol- und p-Toluolthiosulfon-p-Diazoanisol scheiden sich langsam aus ihren Lösungen ab, während  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol sofort ausfallen. Sämmtliche Produkte sind krystallinisch.

Benzolthiosulfon-p-Diazoanisol,  $C_{13}H_{12}N_2S_2O_3 = CH_3.O.C_6H_4.N \equiv N.S.SO_2.C_6H_5$ , scheidet sich aus concentrirten Lösungen seiner Componenten langsam als hellgelber, aus Blättchen bestehender Niederschlag ab, der sich an der Luft dunkel färbt. Die Trennung des abgeschiedenen Körpers von der Lösung wurde 24 Stunden nach dem Vereinigen der Componenten vorgenommen; während dieser Zeit wurde die Mischung im Eisschranke aufbewahrt. Der trockne Körper löst sich in heissem Alkohol bis auf einen geringen Rückstand, eine Stick-

stoffabspaltung wurde nicht beobachtet. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Produkt erst langsam beim Kochen unter Stickstoffentwicklung. Das Benzolthiosulfon-p-Diazoanisol schmilzt bei  $70^{\circ}$ — $71^{\circ}$  und zersetzt sich bei  $73^{\circ}$ .

Analyse.

0,1842 Grm. Substanz gaben 0,2796 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,0884 Grm. S = 20,84 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



S = 20,78

20,84 %.

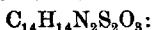
p-Toluolthiosulfon-p-Diazoanisol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.N=N.S.SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$ , wird aus concentrirten Lösungen von p-toluolthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazoanisolchlorid nach 24stündigem Stehen als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Gegen alkalische Resorcinlösung ist das Produkt in der Kälte beständig, beim Kochen wird unter theilweiser Stickstoffabspaltung p-Anisolazoresorcin gebildet, welches die Lösung intensiv roth färbt. In heissem Alkohol, sowie in Schwefelkohlenstoff löst der Körper sich auf. Bei  $102^{\circ}$ — $103^{\circ}$  schmilzt derselbe unter Zersetzung.

Analyse.

0,1136 Grm. Substanz gaben 0,1644 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,022578 Grm. S = 19,87 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



S = 19,87

19,87 %.

$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.N=N.S.SO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ , scheidet sich aus mässig concentrirten Lösungen von  $\alpha$ -naphtalinthiosulfonsaurem Kalium und p-Diazoanisolchlorid zunächst als hellgelbes Oel aus, welches nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen, gelben Masse erhärtet. In Alkohol löst sich der Körper auch beim Kochen nur schwierig. Mit alkalischer Resorcinlösung giebt er schon in der Kälte, besser beim Erwärmen p-Anisolazoresorcin. Das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol schmilzt bei  $100^{\circ}$ — $101^{\circ}$  unter Zersetzung.

Analyse.

0,1896 Grm. Substanz gaben 0,2476 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,034005 Grm. S = 17,93 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



$$\text{S} = 17,87$$

$$17,93 \%$$

$\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazoanisol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{N}=\text{N.S.O}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ , scheidet sich, wie die  $\alpha$ -Verbindung, zunächst als gelbes, bald erhärtendes Oel ab, dann erfolgt eine Ausscheidung von weissen Kryställchen, die sich beim Trocknen gelb färben. In warmem Alkohol ist der Körper glatt löslich. Die alkoholische Lösung trübt sich beim Köchen durch abgeschiedenen Schwefel. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt das Produkt in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen leicht. Der Zersetzungspunkt der reinen Verbindung liegt bei  $91,5^\circ$ .

## Analysen.

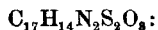
I. 0,2687 Grm. Substanz gaben 0,5610 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,1530 Grm. C = 56,94 % C und 0,0959 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,01065 Grm. H = 3,96 % H.

II. 0,1832 Grm. Substanz gaben 12,5 Ccm. Stickstoff bei  $19^\circ$  und 765 Mm. Druck = 7,89 % N.

III. 0,2860 Grm. Substanz gaben 0,3737 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,051323 Grm. S = 17,94 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



$$\text{C}_{17} = 204 = 56,98$$

$$56,94$$

$$—$$

$$—$$

$$\text{H}_{14} = 14 = 3,91$$

$$3,96$$

$$—$$

$$—$$

$$\text{N}_2 = 28 = 7,82$$

$$—$$

$$7,89$$

$$—$$

$$\text{S}_2 = 64 = 17,87$$

$$—$$

$$—$$

$$17,94 \%$$

$$\text{O}_3 = 48 = 13,41$$

$$—$$

$$—$$

$$—$$

$$358 \quad 99,99.$$

## o-Diazoanisolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Die thiosulfonsauren o-Diazoanisele sind etwas weniger beständig, als die p-Diazoanisolderivate. Beim Benzolthiosulfon-o-Diazoanisol bot die Abscheidung des Produkts einige Schwierigkeiten. Es gelang nur, aus sehr concentrirten Lösungen eine reichliche Menge des gewünschten Körpers zu erhalten. Die übrigen Körper fallen schon aus mässig concentrirten Lösungen, die Naphtalinprodukte sofort, das p-Toluolprodukt nach längerem Stehen in reinem Zustande aus.

Benzolthiosulfon-o-Diazoanisol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{N}=\text{N.S.O}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , fällt aus möglichst concentrirten

Lösungen seiner Componenten langsam als orangeroth bis hellbraun gefärbtes, zum Theil krystallinisches Pulver aus. Die Abscheidung beginnt einige Minuten nach dem Vereinigen der Lösungen und ist nach mehrstündigem Stehen bei niederer Temperatur beendet. An der Luft nimmt der Körper eine braune Farbe an. Beim Erwärmen mit Alkohol geht er in Lösung, alkalische Resorcinlösung wirkt nur beim Kochen langsam ein. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei  $73^{\circ}$ .

#### Analyse.

0,2222 Grm. Substanz gaben 0,3380 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,04642 Grm. S = 20,89 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :	
S = 20,78	20,89 %.

p-Toluolthiosulfon-o-Diazoanisol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , bildet sich aus o-Diazoanisolchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium, wenn man beide Körper in concentrirten, neutralen Lösungen in äquivalenten Mengen aufeinander einwirken lässt. Die Abscheidung geht langsam vor sich. Der nach 24 Stunden von der überstehenden Flüssigkeit getrennte Körper ist mikrokrySTALLINISCH und von orangegelber Farbe. Er schmilzt unter Stickstoffentwicklung bei  $82^{\circ}$ . Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt er nur in der Wärme unter Stickstoffabspaltung. In heissem Alkohol löst sich der Körper glatt auf.

#### Analyse.

0,1342 Grm. Substanz gaben 0,1936 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,02658 Grm. S = 19,81 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :	
S = 19,87	19,81 %.

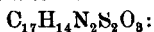
$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-o-Diazoanisol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , wird beim Vereinigen neutraler, mässig concentrirter Lösungen von  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfonat und o-Diazoanisolchlorid momentan als orangegelber, amorpher Niederschlag erhalten. Der Körper löst sich schwierig in Alkohol und spaltet beim Kochen mit Alkohol Stickstoff ab. Mit alkalischer Resorcinlösung setzt sich das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-o-Diazoanisol bei gelindem Erwärmen glatt um, bei

stärkerem Erhitzen tritt Stickstoffabspaltung ein. Bei  $95^{\circ}$ — $96^{\circ}$  schmilzt es unter Zersetzung.

#### Analyse.

0,1655 Grm. Substanz gaben 0,2176 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,029885 Grm. S = 18,05 % S.

Berechnet auf die Formel



$$\text{S} = 17,87$$

Gefunden:

$$18,05 \%$$

$\beta$ -Naphthalinthiosulfon-o-Diazoanisol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$  =  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \equiv \text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , scheidet sich beim Vermischen mässig concentrirter Lösungen seiner Componenten in feinen, hellgelben Nadeln aus. Die Abscheidung erfolgt fast momentan. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt der Körper schon in der Kälte, besser beim gelinden Erwärmen. In Alkohol löst er sich bei mässiger Wärme vollkommen auf, beim Kochen der Lösung entsteht plötzlich eine Trübung durch Abscheidung von Schwefel. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $92^{\circ}$ .

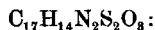
#### Analysen.

I. 0,2472 Grm. Substanz gaben 0,5150 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,14045 Grm. C = 56,81 % C und 0,0891 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,0099 Grm. H = 4,00 % H.

II. 0,2774 Grm. Substanz gaben 19 Ccm. feuchten Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 765 Mm. Druck = 7,88 % N.

III. 0,2358 Grm. Substanz gaben 0,3072 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,04219 Grm. S = 17,89 % S.

Berechnet auf die Formel



$$\text{C} = 56,98$$

$$\text{H} = 3,91$$

$$\text{N} = 7,82$$

$$\text{S} = 17,87$$

Gefunden:

I.	II.	III.
56,81	—	—
4,00	—	—
—	7,88	—
—	—	17,89 %

#### p-Diazophenetolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

p-Phenetidinchlorhydrat (1 Mol.) wurde mit concentrirter Salzsäure (1 Mol.) übergossen und mit Natriumnitrit in concentrirter Lösung diazotirt. Behufs Umsetzung mit Benzol- und p-Toluolthiosulfonat wurde die Lösung nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat in concentrirtem Zustande, zur Darstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonprodukte etwas verdünnt angewendet. Die Produkte waren sämmtlich gut haltbar.

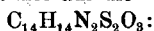
Benzolthiosulfon-p-Diazophenetol,  $C_{14}H_{14}N_2S_2O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , scheidet sich nach dem Vereinigen concentrirter Lösungen seiner Componenten langsam als orangegelbes, krystallinisches Pulver ab. Das erhaltene Produkt wurde, nachdem es 24 Stunden lang im Eisschrank gestanden, abfiltrirt, und das Filtrat mit Kochsalz versetzt. Auf diese Weise konnten noch weitere Mengen des gewünschten Körpers erhalten werden. Benzolthiosulfon-p-Diazophenetol ist gegen alkalische Resorcinlösung sehr beständig, es setzt sich damit erst beim Kochen unter theilweiser Abspaltung des Stickstoffs um. In Alkohol löst es sich beim Kochen fast völlig auf, wobei eine Stickstoffabspaltung nicht wahrzunehmen war. Das reine Produkt schmilzt bei  $81^\circ - 82^\circ$  unter Zersetzung.

#### Analyse.

0,2608 Grm. Substanz gaben 0,3864 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,053067 Grm. S = 20,34 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



$$S = 19,87$$

$$20,34 \%$$

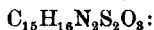
p-Toluolthiosulfon-p-Diazophenetol,  $C_{15}H_{16}N_2S_2O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , entsteht als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus p-Diazophenetolchlorid und p-Toluolthiosulfonat bei ihrer Vereinigung in concentrirten, neutralen Lösungen. Die Abscheidung des Produkts beginnt nach etwa einer halben Stunde, und im Verlauf von 24 Stunden erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei. Von alkalischer Resorcinlösung wird der Körper erst bei längerem Kochen unter geringer Stickstoffabspaltung langsam zersetzt. In Alkohol löst er sich auch beim Kochen nicht vollkommen auf, die erhaltene hellgelbe Lösung trübt sich beim Erkalten plötzlich, wahrscheinlich durch Abscheidung von Schwefel. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei  $116^\circ$ .

#### Analyse.

0,2844 Grm. Substanz gaben 0,4013 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,055112 Grm. S = 19,37 %.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



$$S = 19,05$$

$$19,37 \%$$

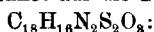
$\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-p-Diazophenetol,  
 $C_{18}H_{16}N_2S_2O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.N \equiv N.S.SO_2C_{10}H_7$ , scheidet sich beim Vermischen einer verdünnten, neutralen Lösung von p-Diazophenetolchlorid mit einer verdünnten Lösung von  $\alpha$ -naphthalinthiosulfonsaurem Kalium momentan als gelbweisser, krystallinischer Niederschlag ab. Mit alkalischer Resorcinlösung reagirt derselbe, im Gegensatz zu der Benzol- und p-Toluolverbindung, schon in der Kälte; stärker geht die Reaction bei gelindem Erwärmen vor sich. In Alkohol ist der Körper bei vorsichtigem Erwärmen klar löslich, beim Kochen tritt eine Schwefelabspaltung ein, wodurch die Lösung plötzlich getrübt wird. Beim Aufbewahren wird die Farbe des Körpers allmählich dunkler. Der Zersetzungspunkt des reinen  $\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-p-Diazophenetols liegt bei  $121^{\circ}$ — $122^{\circ}$ .

## Analyse.

0,1786 Grm. Substanz gaben 0,2246 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,030846 Grm. S = 17,27 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



S = 17,20

17,27 %.

$\beta$ -Naphthalinthiosulfon-p-Diazophenetol,  
 $C_{18}H_{16}N_2S_2O_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.N \equiv N.S.SO_2C_{10}H_7$ , scheidet sich beim Vermischen verdünnter, neutraler Lösungen von  $\beta$ -Naphthalinthiosulfonat und p-Diazophenetolchlorid als fast weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Die Farbe des Körpers wird beim Trocknen gelb und dunkelt beim Aufbewahren noch etwas nach. Auf alkalische Resorcinlösung wirkt derselbe, ähnlich wie die  $\alpha$ -Verbindung, schon in der Kälte kräftig unter Bildung von p-Phenetolazoresorcin ein. In Alkohol löst sich der Körper bei gelindem Erwärmen glatt auf, beim Kochen tritt Spaltung unter Schwefelabscheidung ein. Zersetzungspunkt:  $108^{\circ}$ .

## Analysen.

I. 0,1894 Grm. Substanz gaben 0,4064 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,110836 Grm. C = 58,51 % C und 0,0810 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,009 Grm. H = 4,75 % H.

II. 0,2034 Grm. Substanz gaben 13,9 Ccm. Stickstoff bei  $22^{\circ}$  und 746 Mm. Druck = 7,59 % N.

III. 0,1765 Grm. Substanz gaben 0,2192 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,030104 Grm. S = 17,05 % S.



Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$C_{13}H_{16}N_2S_2O_3$ :	I.	II.	III.
$C_{13} = 216 = 58,06$	58,51	—	—
$H_{16} = 16 = 4,30$	4,75	—	—
$N_2 = 28 = 7,52$	—	7,59	—
$S_2 = 64 = 17,20$	—	—	17,05 %
$O_3 = 48 = 12,91$	—	—	—
372	99,99.		

### p-Diazo-azobenzolchlorid und thiosulfonsaure Salze.

Amidoazobenzol wurde mit der berechneten Menge Salzsäure übergossen und genau in der beim Diazobenzolchlorid angegebenen Weise diazotirt. Die mit Natriumbicarbonat neutralisirte Lösung gab auf Zusatz äquivalenter Mengen der Thiosulfonatlösungen sofort reichliche Abscheidungen.

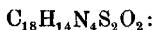
Es ist bei den Diazobenzolthiosulfonen möglich, den Diazostickstoff getrennt vom Azostickstoff durch Erwärmen der Substanz mit concentrirter Salzsäure auszulösen und quantitativ zu bestimmen. Die Anwendung von Nitrobenzol zum gleichen Zwecke ergab zu hohe Resultate, da hierbei wahrscheinlich in Folge der höheren Temperatur der Azostickstoff zum Theil mit abgespalten wird. Die Bestimmung des gesammten Stickstoffs durch Verbrennen im Rohr mit Kupferoxyd im Kohlen säurestrom wurde beim Benzol- und p-Toluolthiosulfon-Diazobenzol versucht, jedoch wurden in beiden Fällen zu niedrige Werthe erhalten. Durch Verpuffen und Glühen im Schiffchen, was beim  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazonitrobenzol zu einem guten Resultate geführt hatte, wurde ein bedeutender Theil des Stickstoffs in der gebildeten Kohle zurückgehalten und entging in Folge dessen der Messung.

Benzolthiosulfon-Diazoazobenzol,  $C_{13}H_{14}N_4S_2O_2 = C_6H_5N \equiv N.C_6H_4.N \equiv N.S.SO_2C_6H_5$ , wird aus Diazoazobenzolchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium als schwefelgelber, amorpher, voluminöser Niederschlag erhalten. Derselbe ist in Alkohol fast unlöslich und reagirt mit alkalischer Resorcinlösung erst beim Erwärmen unter Bildung eines rothviolett gefärbten Disazokörpers. Das Benzolthiosulfon-Diazoazobenzol schmilzt unter Zersetzung bei  $120^\circ$ .

#### Analyse.

0,2510 Grm. Substanz gaben 0,3024 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,04153 Grm. S = 16,54 % S.

Berechnet auf die Formel



$$\text{S} = 16,75$$

Gefunden:

$$16,54 \%$$

p-Toluolthiosulfon-Diazoazobenzol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , wird beim Vereinigen mässig concentrirter Lösungen seiner Componenten sofort als orangegelber, amorpher Niederschlag erhalten. In Alkohol ist der Körper schwer löslich. Mit alkalischer Resorcinlösung giebt er beim Kochen einen Diazofarbstoff. Bei  $114^\circ$  schmilzt das p-Toluolthiosulfon-Diazoazobenzol unter Zersetzung.

## Analysen.

I. 0,1711 Grm. Substanz gaben 0,3620 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,09872 Grm. C = 57,70 % C und 0,0596 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,006622 Grm. H = 3,87 % H.

II. 0,1651 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zur Ermittlung des Diazostickstoffs 10,3 Cem. feuchten Stickstoff bei  $20^\circ$  und 748 Mm. Druck = 7,02 % N.

III. 0,1430 Grm. Substanz gaben 0,1724 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,023677 Grm. S = 16,55 % S.

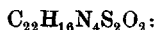
Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2:$	I.	II.	III.
$\text{C}_{19} = 228 = 57,57$	57,70	—	—
$\text{H}_{16} = 16 = 4,04$	3,87	—	—
Azo- $\text{N}_2 = 28 = 7,07$	—	—	—
Diazo- $\text{N}_2 = 28 = 7,07$	—	7,02	—
$\text{S}_2 = 64 = 16,16$	—	—	16,55 %
$\text{O}_2 = 32 = 8,08$	—	—	—
396	99,99.		

$\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-Diazoazobenzol,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ , scheidet sich beim Vermischen der Lösungen seiner Componenten momentan als amorpher, orangerother Niederschlag aus. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich, mit alkalischer Resorcinlösung findet beim Kochen Umsetzung statt. Bei  $117,5^\circ$  schmilzt das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-Diazoazobenzol unter Zersetzung.

## Analyse.

0,2122 Grm. Substanz gaben 0,2334 Grm.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0,03205 Grm. S = 15,10 % S.

Berechnet auf die Formel



$$\text{S} = 14,80$$

Gefunden:

$$15,10 \%$$

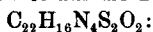
$\beta$ -Naphthalinthiosulfon-Diazoazobenzol,  
 $C_{22}H_{16}N_4S_2O_2 = C_6H_5.N \equiv N.C_6H_4.N \equiv N.S.SO_2C_{10}H_7$ , fällt beim Vereinigen der mässig concentrirten Lösungen von Diazoazobenzolchlorid und  $\beta$ -naphthalinthiosulfonsaurem Kalium als orangegelber, amorpher Niederschlag aus. In Alkohol löst sich derselbe schwer und setzt sich mit alkalischer Resorcinlösung beim Kochen unter theilweiser Stickstoffabspaltung um. Bei  $116,5^0$  schmilzt er unter Zersetzung.

## Analyse.

0,1993 Grm. Substanz gaben 0,2176 Grm.  $BaSO_4$ , entsprechend 0,02988 Grm. S = 14,99 % S.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:



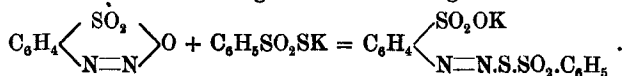
S = 14,80

14,99 %.

Die vorstehend beschriebenen Diazothiosulfone sind ausnahmslos in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Es wurde nun ferner versucht, die Diazoverbindung des p-Amidophenols mit thiosulfonsauren Salzen umzusetzen. Bei den dahin zielenden Versuchen entstanden jedoch selbst in stark concentrirten Lösungen keine Fällungen. Auch durch Aussalzen mit Chlornatrium konnten die etwa entstandenen Produkte nicht erhalten werden, es schied sich vielmehr, obwohl die Diazolösung im Ueberschuss verwendet wurde, das unveränderte thiosulfonsaure Salz ab. Besonders auffällig war dieses beim  $\beta$ -naphthalinthiosulfonsauren Kalium, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei von unverändertem Kaliumsalz erstarrte.

Während bei diesen Versuchen die Möglichkeit vorliegt, dass eine Umsetzung überhaupt nicht stattfindet, verhielt sich Diazobenzolsulfonsäure folgendermaassen:

Fügt man feste p-Diazobenzolsulfonsäure, die in reinem Wasser unlöslich ist, zu einer Lösung von thiosulfonsaurem Salz, so löst sich dieselbe glatt auf. Dieses Verhalten erklärt sich durch die Bildung des Kaliumsalzes einer Diazothiosulfonbenzolsulfonsäure nach folgender Gleichung:



Ein festes Produkt der betreffenden Zusammensetzung war jedoch nicht zu erhalten. Auf Zusatz von Baryumchlorid entstand zwar ein voluminöser Niederschlag, der sich nur schwer

absetzte und nach dem Sammeln eine geringe Menge eines anscheinend schon zersetzten, klebrigen Körpers ergab. Versuche, die freie Säure durch Salzsäure abzuscheiden, bezw. in Aether aufzunehmen, gaben auch nur negative Resultate.

Wie aus den vorliegenden Ausführungen hervorgeht, ist die Beständigkeit der Diazothiosulfone eine sehr verschiedene und hängt auch in bedeutendem Maasse von der Natur und der Stellung der ausser der Diazogruppe im Benzolkern eingetretenen Substituenten ab.

Negative Atome oder Radikale, wie Cl, Br, NO<sub>2</sub>, erhöhen, wenn sie zur Diazogruppe in Parastellung treten, die Beständigkeit bedeutend. In der Metastellung hingegen werden die Produkte unbeständiger, und zwar sind die thiosulfonsauren Salze des m-Diazonitrobenzols weniger leicht zersetzlich, als die des m-Chlor- und m-Bromdiazobenzols. In Bezug auf den Einfluss der verschiedenen Thiosulfonate wurde hierbei festgestellt, dass die Benzolthiosulfonprodukte am beständigsten sind, dann folgen die p-Toluol- und zuletzt die Naphtalinthiosulfonverbindungen. Während vom m-Diazonitrobenzol sämtliche Thiosulfone in trockenem Zustande erhalten und analysirt wurden, konnte vom m-Chlor- und m-Bromdiazobenzol nur das Benzolthiosulfon in beständiger Form erhalten werden.

Unter den Orthoverbindungen gab das o-Diazonitrobenzolchlorid unbeständigere Thiosulfonate als das o-Diazochlorbenzolchlorid. Es gelang erst nach vielen Versuchen, das  $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-o-Diazonitrobenzol analysenrein zu erhalten, und auch dann zersetzte sich das Produkt binnen 12 Stunden. Vom o-Diazochlorbenzol können hingegen Benzol- und p-Toluolthiosulfon Monate lang unverändert aufbewahrt werden, während sich wiederum die Naphtalinthiosulfone schnell zersetzen.

Die leichte Zersetzlichkeit der in Ortho- oder Metastellung durch negative Radikale substituirten Diazothiosulfone erreicht demnach ihren höchsten Grad bei den naphtalinthiosulfonsauren Diazosalzen, dann folgt das p-Toluolthiosulfon, während das Benzolthiosulfon meist noch gut beständig ist.

Im Gegensatz hierzu beeinflussen in den Benzolkern ein tretende Methylgruppen die Beständigkeit der Diazothiosulfone in umgekehrter Weise. Es bleiben hier die Naphtalinthiosulfone beständig, und die p-Toluol- und Benzolthiosulfone werden leichter zersetzt.

Die thiosulfonsauren Salze des p-Diazotoluols sind freilich sämtlich etwas beständiger als die entsprechenden Diazobenzolprodukte und überhaupt nur wenig von diesen verschieden.

Vom o-Diazotoluol waren die Benzol- und p-Toluolthiosulfonverbindung nur schwierig zu erhalten und zersetzten sich bald spontan.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinthiosulfone wurden glatt und rein gebildet.

Die Benzol- und p-Toluolsulfone des m-Diazoxylols zersetzten sich beim Trocknen, die Naphtalinthiosulfone waren beständig.

Beim Diazopseudocumol war, obwohl sämtliche Thiosulfone analysenrein erhalten wurden, doch die Zersetzlichkeit der Benzol- und p-Toluolthiosulfonprodukte die grössere.

Durch ihre Haltbarkeit, welche bei manchen Verbindungen ein mehrmonatiges und längeres Aufbewahren gestattet, unterscheiden sich die thiosulfonsauren Diazosalze von den unbeständigen Diazochloriden, -nitraten, -sulfaten u. s. w. und stellen sich den Diazosulfonen, sowie den Antidiazosulfonaten an die Seite.

Bei einigen Diazothiosulfonen wurden Vorgänge beobachtet, welche auf die Existenz mehrerer Modificationen hinweisen. So waren das  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazotoluol, das p-Toluolthiosulfon- $\alpha$ -Diazonaphtalin, das Benzolthiosulfon- $\beta$ -Diazonaphtalin und das  $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-Diazochlorbenzol kurz nach ihrer Bildung wasserlöslich und krystallinisch, und gingen beim Trocknen in eine unlösliche, amorphe Modification über.

Viele Körper scheiden sich zunächst krystallinisch ab und verharzen beim Trocknen, z. B. die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinthiosulfonprodukte von  $\beta$ -Diazonaphtalin und m-Diazochlorbenzol. Bei einigen Verbindungen (Benzolthiosulfonprodukte der in m- oder o-Stellung durch Halogen substituirten Diazosalze) ge-

sah dieser Uebergang so schnell, dass erst nach mehrmaligen Versuchen die intermediäre Bildung einer krystallinischen Modification beobachtet wurde.

Hiernach ist es doch nicht unwahrscheinlich, dass gewisse dieser Thiosulfonate in zwei Modificationen vorkommen, deren Existenz man durch stereoisomere Formeln nach Hantzsch erklären könnte.

---

## Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile;

von

O. Hesse.

### Fünfte Mittheilung.

In der gegenwärtigen Mittheilung habe ich mich in der Anordnung des zahlreichen Materials wieder an Sydow's Werk: Die Flechten Deutschlands, gehalten, indess im Zweifelfalle unter Anderen die Werke Körber's „*Systema Lichenum*“ und „*Parerga lichenologica*“ zu Rathe gezogen. Um in dem einen oder anderen Falle ganz sicher über die Art der Flechte zu sein, habe ich dieselbe auch Hrn. Dr. Arnold (München) vorgelegt, der mich, ebenso wie Herr Abbé Hue (Paris), noch durch Ueberlassung von verschiedenen Flechten meine Untersuchung unterstützte, wofür ich beiden Herren auch hier meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Die Untersuchung dieser Flechten erfolgte genau in der früher<sup>1)</sup> angegebenen Weise, also die Extraction mit Aether am Rückflusskühler, Waschung der Aetherlösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat und endlich Concentration der gewaschenen Aetherlösung. Dadurch wurden die betreffenden Stoffe, sofern sie sich bei der Extraction nicht schon zum Theil aus der Aetherlösung abgeschieden hatten

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 57, 233.