

50. Eug. Bamberger und E. Kraus: Ueber Thiodiazo-verbindungen.

[XXIV. Mittheilung über Diazokörper von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die soeben erschienene, gleichbetitelte Abhandlung von Hantzsch und Freese¹⁾ — zur Hauptsache eine Beschreibung einiger neuer Thiodiazoäther, die sich den schon lange bekannten als weitere Repräsentanten dieser Körperklasse anreihen — würde uns nicht zu der nachfolgenden Publication veranlasst haben, wenn nicht am Schluss einige Versuche über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazophenole erwähnt wären, welche unsere seit längerer Zeit im Gange befindlichen Studien über einen ähnlichen Gegenstand sehr nahe berühren. Während Hantzsch und Freese merkwürdiger Weise ihre Zuflucht zu Diazophenolen nehmen mussten, haben wir die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die leichter zugänglichen Salze des *p*-Nitrodiazobenzols studirt und dabei bestimmtere und vor allem reichhaltigere Resultate erzielen können, als die Genannten mit ihren Versuchsojecten. Man wird aus dem Folgenden ersehen, dass die Bemerkung von Hantzsch und Freese »Diazophenole liefern wider Erwarten und in gewissem Gegensatz zu gewöhnlichen Diazosalzen . . . Körper, die wenigstens in fester Form kurze Zeit intact erhalten . . . werden können« in dieser Allgemeinheit jedenfalls unrichtig ist.

Unsere Studien sollen später auch auf andere, den betreffenden Vorversuchen schon vor längerer Zeit unterworffene Diazoverbindungen ausgedehnt werden²⁾.

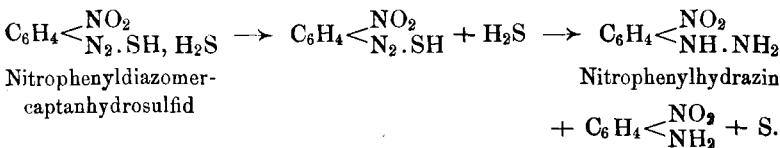
Hantzsch und Freese verwandelten *o*- und *p*-Diazophenol mittels Schwefelwasserstoff in rothgefärbte Producte, welche von ihnen nach keiner Richtung näher untersucht wurden und deren Zusammensetzung — der Formel OH.C₆H₄.N₂.SH, H₂S entsprechend — »nur unter Reserve angegeben werden kann«, da die zahlreich ermittelten Analysenzahlen sehr mangelhaft mit den Forderungen der Theorie übereinstimmen. Den Verfassern wird es daher erwünscht sein, zu erfahren, dass aus der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *p*-Nitrodiazobenzol ein in ponceaurothen, metallisch blau

¹⁾ Diese Berichte 28, 3237.

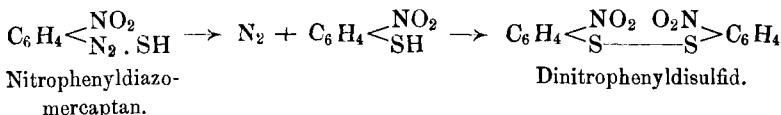
²⁾ Ich habe gelegentlich (vor längerer Zeit) beobachtet, dass Schwefelwasserstoff bei — 5° in eine wässrige Lösung von *p*-Bromdiazobenzolchlorid geleitet eine Substanz erzeugt, welche schon unter Wasser bei 0° explodirt und vielleicht ein Analogon des im Folgenden beschriebenen Diazosulfids ist. Wir wollen diese Substanz später eingehender untersuchen, wenn es irgend möglich ist.

schimmernden Nadeln krystallisirender Körper von ausgesprochen sauren Eigenschaften hervorgeht, welcher — auf Grund von analytischen und Molekulargewichtsbestimmungen — mit Bestimmtheit als $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ N_2 \end{matrix} . SH, H_2S$ formulirt werden kann. Derselbe ist durch sehr eigenthümliche Zersetzungerscheinungen charakterisirt. Ohne explosiv zu sein, verändert er sich äusserst leicht, sowohl für sich als in Lösung erwärmt. Erhitzt man ihn, so schmilzt er zunächst bei 86° , um alsdann wieder mit hellerer Farbe zu erstarren, nunmehr aber aus einem Gemisch von vier Umwandlungsproducten bestehend; dieselben sind: Schwefel, *p*-Nitrophenylhydrazin, *p*-Nitranilin und *p*-Dinitrophenyldisulfid. Die nämliche Zersetzung wird durch kochendes Ligroin oder Alkohol herbeigeführt. Sie verläuft vermutlich in folgender Weise:

Das rothe Diazomercaptanhydrosulfid zerfällt zunächst in Schwefelwasserstoff und Nitrophenyldiazomercaptan; ersterer aber reducirt letzteres theils zu Nitrophenylhydrazin, theils zu Nitranilin, unter Abscheidung von Schwefel:



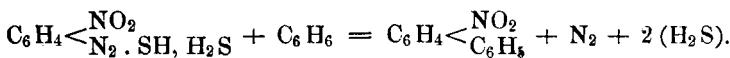
Ein Theil des Nitrophenyldiazomercaptans entzieht sich begreiflicher Weise der Reduktionswirkung des entweichenden Schwefelwasserstoffs und spaltet sich in Stickstoff und Nitrophenylmercaptan, welches bekanntlich durch den Luftsauerstoff sehr leicht zu dem entsprechenden Disulfid oxydiert wird:



(Dass eine wässrig-essigsaurer Suspension von *p*-Nitroisodiazobenzolhydroxyd durch Schwefelwasserstoff schon bei niedriger Temperatur reducirt wird und zwar zu einem Gemisch von Nitrophenylhydrazin und Nitranilin, wird im experimentellen Theil dargelegt werden.)

Durch aromatische Kohlenwasserstoffe wird das Diazomercaptan-hydrosulfid in gleicher Weise zerlegt wie durch blosse Temperaturerhöhung, nur gesellt sich in diesem Fall noch eine specifische Wirkung der Kohlenwasserstoffe hinzu, indem neben den oben aufgezählten vier Umwandlungsproducten bei Anwendung von Benzol

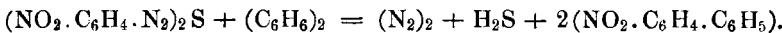
ausserdem *p*-Nitrodiphenyl, bei Anwendung von Toluol Nitrophenyltolyl erzeugt wird. Wohl gemäss folgender Gleichung:



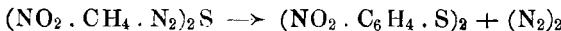
In neutraler Lösung ist das Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid luftbeständig, in ammoniakalischer wird es allmählich — nach Mercaptanart — unter Abscheidung von Schwefel (und Stickstoff) zu Dinitrophenyldisulfid oxydiert. Dieselbe Wirkung — nur viel schneller — übt alkoholisches Jod auf eine Acetonlösung der Substanz aus. —

Der Verlauf der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *p*-Nitrodiazobenzol hängt sehr von den Versuchsbedingungen ab. Operirt man mit einer nahezu neutralen, nur eben sauren Chloridlösung, so fällt momentan ein eigelber Niederschlag aus, welcher — rechtzeitig abfiltrirt — ganz oder nahezu ganz frei ist von dem bisher besprochenen Einwirkungsproduct und Dinitrophenyldiazosulfid ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2)_2\text{S}$ darstellt. Diese interessante Substanz — in Form glänzender, hell goldgelber Blättchen erhältlich — sollte trocken in nicht zu grosser Menge hergestellt werden, denn sie explodiert beim Erwärmen und auch schon beim Drücken und Reiben mit dem Spatel sehr heftig. Quantitäten von etwa 0.15 g (zur Analyse bestimmt) detonirten und zwar mit pistolenschussartigem Knall, als sie mit conc. Schwefelsäure befeuchtet oder den Dämpfen rauchender Salpetersäure ausgesetzt wurden. Einmal explodirte eine mit sehr viel Petroläther übergossene Substanzprobe bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade mit solcher Gewalt, dass die bei dem Versuch benutzte Porzellanschale zerschmettert wurde.

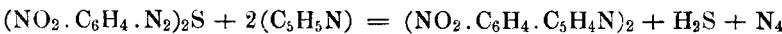
Durch aromatische Kohlenwasserstoffe wird das Diazosulfid bereits in der Kälte unter Stickstoff- und Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt; dabei entstehen Derivate des Diphenyls. Benzol erzeugt auf diese Weise Nitrodiphenyl, Toluol erzeugt Nitrophenyltolyl:



In beiden Fällen entstehen gleichzeitig — als Producte der Einwirkung des abgespaltenen Schwefelwasserstoffs auf das Diazosulfid — geringe Mengen Dinitrophenyldisulfid:



Pyridin wirkt nach Art des Benzols ein und erzeugt *p*-Nitrophenylpyridin:



Mit alkalischem α -Naphthol oder Resorcin zusammengebracht, zeigt das Diazosulfid typische Kupplungsfarben. —

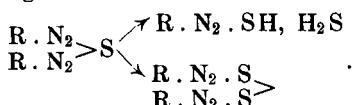
Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine *p*-Nitrodiazolösung, welche reichlich überschüssige Salzsäure enthält, so entsteht zwar

wiederum das zuletzt genannte Diazosulfid, es gesellen sich ihm aber — und zwar je länger man das Gas einleitet, um so reichlicher — zwei weitere Einwirkungsproducte hinzu: das schon oben erwähnte Nitrophenyldiazomercaptan-Hydrosulfid und Di-*p*-nitrophenyldiazodisulfid ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{S}_2$). Die Trennung dieser drei Producte bietet nach den im experimentellen Theil angegebenen Methoden keine allzugrossen Schwierigkeiten.

Das Diazodisulfid — wie die beiden anderen, schon oben beschriebenen einem bisher unbekannten Verbindungstypus angehörend — ist im Gegensatz zum Diazomonosulfid nicht explosiv. Mit alkalischem α -Naphtol erzeugt es zwar dunkle Färbungen, ohne indess das charakteristische Violetroth der *p*-Nitrophenylazo- α -naphtollösungen mit hinreichender Deutlichkeit erkennen zu lassen. Dadurch und auch in anderen Beziehungen unterscheidet es sich vom Diazomonosulfid.

Es ist im Allgemeinen sehr viel beständiger wie dieses. Zwar wird es von Benzol ebenfalls unter Stickstoffentwicklung zersetzt, doch selbst beim Erwärmen nur langsam und unter verhältnismässig schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung. Dementsprechend entsteht dabei neben freiem Schwefel in reichlicher Menge ein noch schwefelhaltiges Zersetzungsp product — Dinitrophenyldisulfid —, begleitet von etwa gleichen Mengen von *p*-Nitrodiphenyl. Das siedende Benzol übt also auch hier gleichzeitig zwei Wirkungen aus, einerseits specifische Benzolwirkung — daher die Bildung des Nitrodiphenyls —, andererseits Temperaturwirkung — daher der Zerfall in Stickstoff und Dinitrophenyldisulfid.

Die bisber geschilderten Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *p*-Nitrodiazobenzol zu beobachten sind, legten die Vermuthung nahe, dass das primäre Einwirkungsproduct — das Dinitrophenyldiazosulfid — allmäthlich durch weitere Einwirkung des Gases theils in das Mercaptanhydrosulfid, theils in das Diazodisulfid umgewandelt werden kann.



Ein daraufhin angestellter Versuch bestätigte diese Vermuthung.

Irgendwelche Andeutungen für die Existenz isomerer Thiodiazoverbindungen haben wir nicht wahrnehmen können.

Was die Constitutionsformeln der im Vorhergehenden erwähnten Substanzen betrifft, so lässt sich bei dem gegenwärtigen Stand der Diazofrage darüber nichts Bestimmteres sagen, als das, was in den obigen Symbolen bereits zum Ausdruck gebracht ist. Ich vermuthe, dass das explosive Nitrophenyldiazomonosulfid der normalen Reihe

angehört und durch die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ \dots \\ N \end{matrix} . S . \begin{matrix} O_2N \\ \dots \\ N \end{matrix} > C_6H_4$ wieder-

zugeben ist, während das Diazidisulfid vielleicht den Isodiazoverbindungen zuzuzählen und als $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ \dots \\ N : N \end{matrix} . S_2 . \begin{matrix} O_2N \\ \dots \\ N : N \end{matrix} > C_6H_4$ zu formuliren sein dürfte.

Um die Formel des Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfids, $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ \dots \\ N_2 . SH \end{matrix}, H_2S,$ weiter aufzulösen, fehlen zur Zeit sichere experimentelle Anhaltspunkte. Ich bin geneigt, es für ein disulfhydrirtes Nitrophenylhydrazin $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ \dots \\ N . N . H \end{matrix}$ zu halten. (Vergl. $SH \quad SH$

später die Formel des Quecksilbersalzes).

Experimenteller Theil.

Di-p-nitrophenyldiazosulfid, $(NO_2 . C_6H_4 . N_2)_2 . S$.

Man leitet unter Eiskühlung und fortwährendem Schütteln einen langsamem Schwefelwasserstoffstrom in eine aus 5 g *p*-Nitranilin bereitete und auf etwa 400 ccm verdünnte *p*-Nitrodiazobenzolchloridlösung, welche zuvor mit Natronlauge annähernd neutralisiert worden ist. Es fällt momentan ein krystallinischer, rein eigelber Niederschlag aus, welcher nach etwa 3 Minuten abgesaugt und sorgfältig mit Eiswasser ausgewaschen wird. In der Regel stellt derselbe reines, nur mit wenig Harz durchsetztes Diazosulfid dar; sollte er (wovon man sich leicht an einer Probe überzeugen kann) etwas von dem später zu beschreibenden Diazomercaptan-Hydrosulfid enthalten, so ist dasselbe leicht durch Extraction mit Ammoniak zu beseitigen, welches die Beimengung schon in der Kälte sofort mit tiefrother Farbe auflöst. Zur Reinigung wird das noch filterfeuchte Diazosulfid mit wenig Aceton durchgerührt und abermals abgesaugt; auf diese Weise behandelt, bleibt es als harzfreies, hellgelbes Krystallpulver zurück, welches durch (eventuell zu wiederholendes) Auflösen in stark gekühltem Aceton und vorsichtiges Ausspritzen mit Eiswasser in die Form glänzender, schwefelgelber, oft aus deutlich erkennbaren Nadelchen bestehender Krystallellchen gebracht wird. Die reine, scharf abgesaugte Substanz sollte bald und unter Vorsicht vom Filter abgelöst werden, da sie schnell trocknet und dann ungemein explosiv ist.

Dinitrophenyldiazosulfid zeigt einen scharfen Verpuffungspunkt bei 89°, löst sich in der Kälte in den meisten organischen Solventien ziemlich schwer, verhältnissmäßig leicht in Aceton auf und ist trotz

der grossen, schon in der Einleitung illustrirten Explosibilität¹⁾ in trocknem Zustand wochenlang unverändert haltbar. In Benzol, Alkohol, Ligroin zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald unter deutlicher Gasentwicklung; immerhin kann man es durch möglichst schnelles Verdunsten seiner ätherischen Lösung bei niedriger Temperatur in Form prächtiger mikroskopischer Nadelchen unverändert zurückhalten. In Alkalien (und Ammoniak) löst es sich in der Kälte nicht, in der Wärme nach einigen Minuten unter Gasentwicklung und theilweiser Verbarzung mit tief braunrother Farbe auf. Alkoholisches Kali ruft je nach der Concentration und Menge entweder in der Kälte nach einigen Minuten oder doch beim Erwärmen stürmische Zersetzung und tiefe Rothfärbung hervor. Ein Tropfen Natronlauge färbt die Acetonlösung der Substanz sofort intensiv violetroth, vermutlich in Folge der Bildung eines Formazylkörpers.

Die alkoholische Lösung erzeugt mit Bleiacetat beim Erwärmen eine Fällung von Bleisulfid. Mit freiem α -Naphtol kuppelt das Diazosulfid in wässrig-alkoholischer Lösung in der Wärme sofort, in der Kälte nach kurzem Stehen (einigen Minuten) orangegelb; auf Zusatz von Alkali tritt das charakteristische tiefe Violet des Farbsalzes hervor. α -Naphthylamin färbt die essigsaurer Lösung momentan violet, bei schwachem Erwärmen äusserst intensiv.

Wichtig ist, dass die mit wässrigem Alkohol angerührte Substanz auf Zusatz von α -Naphtol und dann von Natronlauge die charakteristisch violetrothe Kupplungsfarbe in typischer Weise erzeugt. Nach mehrständigem Stehen ist die Farbe so intensiv, dass die Lösung fast undurchsichtig ist. Das bekanntlich langsamer farbbildende *R*-Salz zeigt die Erscheinung durchaus nicht so scharf, wahrscheinlich, weil — ehe es hinreichend zur Wirkung kommt — bereits die durch das Alkali allein hervorgebrachte braunrothe Färbung eingetreten und dementsprechend die Farbnuance modifiziert ist. Mittels Resorcin konnte bei ein- bis mehrständiger Versuchsdauer das charakteristische Violetroth erzeugt werden.

Auch mit alkalischer β -Napbtollösung kuppelt das Diazosulfid direct.

Eine Elementaranalyse ist bei der grossen Explosibilität der Substanz nicht ausführbar; Versuche, den Diazostickstoff volumetrisch zu bestimmen, scheiterten daran, dass derselbe (wegen theilweiser

¹⁾ Man lasse sich nicht dadurch in Sicherheit einwiegen, dass man die Substanz des öfteren ungestraft reiben und drücken darf; es kann trotzdem ein anderes Mal schen bei verhältnismässig sanfter Berührung äusserst heftige Explosion eintreten. Wir haben derartige Erfahrungen wiederholt machen können. Dass man beim Arbeiten mit dem Diazosulfid eine stark-glasige Schutzbrille tragen muss, ist selbstverständlich.

Verharzung) nicht unter allen Umständen quantitativ als solcher abgeschieden wird. Auch Schwefelbestimmungen können nicht in gewöhnlicher Weise nach Carius ausgeführt werden, da Salpetersäuredämpfe eine pistolenschussartige Detonation hervorrufen. Die Schwefelbestimmung gelingt aber, wenn man die Substanz im Wägeröhrchen mit Eisessig benetzt, vorsichtig mit rauchender Salpetersäure bedeckt und nun im Oelbad vorsichtig zur Trockne bringt; der Rückstand kann alsdann gefahrlos in üblicher Weise im Einschlusserohr oxydiert werden. Auf diese Weise wurden Analysen I und II ausgeführt. Bei Analyse III wurde die abgewogene Substanz im Wägeröhrchen mit Eisessig benetzt und ohne Lüftung des Glasstopfens im Carius'schen Rohr mit Salpetersäure zerstört.

I. 0.1137 g — 0.0800 g BaSO₄. II. 0.1542 g — 0.1106 g BaSO₄.
III. 0.1394 g — 0.1003 g BaSO₄.

Analyse: Ber. für (NO₂.C₆H₄.N₂)₂S.

Procente: 9.64.

Gef. * 9.66, 9.84, 9.88.

Die Einwirkung von Benzol auf Dinitrophenyl-diazosulfid

vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoff- und Schwefelwasserstoffentwicklung und führt zur Bildung von Schwefel, *p*-Nitrodiphenyl und Di-*p*-nitrophenyldisulfid. Letzteres entsteht nur in geringer Menge.

2 g Diazosulfid, mit 20 ccm Benzol übergossen, hatten sich im Verlauf einiger Stunden bis auf etwas Harz vollständig mit dunkler Farbe aufgelöst. Der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassenen Flüssigkeit wurde der Dampfdestillation unterworfen. Die übergehenden, schwach strohgelben Kräckelchen zeigten nach einmaliger Krystallisation aus heißem Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 113° und alle sonstigen Eigenschaften des zum Vergleich zur Verfügung stehenden *p*-Nitrodiphenyls.

Analyse: Ber. für NO₂.C₆H₄.C₆H₅.

Procente: C 72.36, H 4.52.

Gef. » » 72.21, » 4.64.

Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmung.

Lösungsmittel: Benzol.

Ber. für M 199.

Gef. » 182, 183.2, 183, 184.

Der Rückstand der Dampfdestillation, durch Extraction mit wenig Aceton vom Harz befreit, hinterliess beim Auskochen mit Eisessig Schwefel, während *p*-Dinitrophenyldisulfid in Lösung ging, um sich (nach Entfärbung der Flüssigkeit durch Thierkohle) in weissen, glas-

glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 180.5° wieder auszuscheiden. Es zeigte alle diesem Körper zukommenden Eigenschaften (s. später).

Die Einwirkung von Toluol auf Dinitrophenyl-diazosulfid

entspricht genau derjenigen des Benzols. Alle 3 Reactionsprodukte — Schwefel, *p*-Nitrophenyltolyl und Dinitrophenyldisulfid — wurden nach oben angegebener Art isolirt. Das *p*-Nitrophenyltolyl — aus Alkohol (Thierkohle) umkristallisiert — zeigte den constanten Schmelzpunkt von 103°.

Einwirkung von Pyridin auf Dinitrophenyl-diazosulfid.

Letzteres — bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Pyridin eingetragen — löst sich sofort mit anfangs grün-braunrother, später tief bordeauxrother Farbe unter Gasentwicklung auf. Das durch Dampfdestillation von überschüssigem Pyridin befreite Reactionsproduct wird abfiltrirt, in wenig kochendem Benzol aufgenommen und so von etwas zurückbleibendem Harz getrennt. Der Trockenrückstand der Benzollösung — bald krystallinisch erstarrend — krystallisiert, nachdem er in heissem Alkohol aufgenommen und nahezu mit Thierkohle entfärbt ist, nach der Concentration und Abköhlen in strohgelben Nadeln, welche aus Benzol umkristallisiert constant bei 118° schmelzen. (Kühling¹⁾ 117°).

Analyse: Ber. für C₁₁H₈N₂O₂.

Procente: N 14.00.

Gef. » » 14.19.

p-Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid, NO₂.C₆H₄.N₂SH, H₂S.

In eine aus 20 g *p*-Nitranilin in üblicher Weise (mittels 3 Mol. Salzsäure) hergestellte und — ohne Neutralisation — auf etwa 250 ccm verdünnte Diazolösung wird unter äusserer und innerer Eiskühlung Schwefelwasserstoff eingeleitet, indem man (namentlich anfangs) zur Vermeidung von Klumpenbildung fleissig umschüttelt. Auch in diesem Fall scheidet sich sogleich ein Niederschlag ab, aber — in Folge der überschüssigen Säure — nicht von eigelber, sondern orangegelber Farbe. Nach 5—6 stündigem Durchleiten des Gases saugt man die inzwischen roth gewordene Fällung ab. Nachdem sie mit Eiswasser gründlich ausgewaschen, wird sie in einer Schale tüchtig mit kaltem Ammoniak verrieben; die tief blutrote, ganz undurchsichtige Lösung scheidet — sofort in stark gekühlte Essigsäure filtrirt — den in der Ueberschrift bezeichneten Körper in schön rothen, krystallinischen Flocken ab, deren Gewicht nach dem Auswaschen und Trocknen

¹⁾ Diese Berichte 28, 527.

durchschnittlich 10 g beträgt. Die in Ammoniak unlöslichen Producte werden unten besprochen werden.

Das schon ziemlich reine Rohproduct wird durch Umkristallisiren aus heissem Ligroin (welches dasselbe unter Hinterlassung von etwas Harz leicht aufnimmt) oder besser noch durch Lösen in kaltem Aceton und Anspritzen mit Eiswasser gereinigt. Man verwende bei derartigen Operationen nicht mehr als etwa 1.5 bis 2 g, da beim Lösen grösserer Mengen leicht von lebhafter Gasentwicklung begleitete Zersetzung eintritt.

Auf diese Weise oder bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen, chloroformischen etc. Lösung erhält man prächtig ponceaurote, metallisch glänzende Nadeln von blauem Oberflächenschimmer, welche bei 86° unter Aufschäumen schmelzen, um alsbald wieder zu einer hellgelben Masse zu ersticken. In Aceton, Benzol, Chloroform löst sich das Mercaptanhydrosulfid schon in der Kälte sehr leicht, in Alkohol, Eisessig, Aether leicht auf; in der Wärme zersetzen sich die Lösungen (Alkohol, Aceton etc.) unter lebhafter Gasentwicklung und Aufhellung der Farbe. Von Alkalien und Ammoniak wird die Substanz sofort mit tiefrother Farbe gelöst, Säuren scheiden sie unverändert in scharlachrothen Krystallflocken ab. Die alkalischen Lösungen kuppeln mit Phenolen weder an sich noch nach dem Ansäuern.

Mineralsäuren veranlassen beim Erwärmen lebhafte Gasentwicklung.

Analysen: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SH}$, H_2S .

Proc.: C 33.18, H 3.23, N 19.3, S 29.49.

Gef. » » 32.8, 33.1, 32.9, » 3.3, 3.3, 3.28, » 19.33, 19.6, » 29.46, 29.5.

Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen.

I. in Benzol.

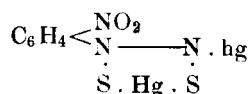
Ber. M 217.

Gef. » 215, 224.

II. in Eisessig.

Gef. M 200.8, 198.

Das Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid besitzt, wie die schon angegebenen Löslichkeitsverhältnisse zeigen, sauere Eigenschaften; seine alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Bleiacetat einen hellrothen, auf Thon getrocknet bronceglänzend tombakbraunen, auf Zusatz von Silbernitrat einen braunrothen, sich bald schwärzenden und auf Zusatz von Mercurichlorid einen glänzend-kristallinischen, hell orangegelben Niederschlag ab. Letzterer besitzt — im Vacuum getrocknet — die der Formel



entsprechende Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_3S_2Hg_{1.5}O_2$

Procente: N 8.17, S 12.45.
Gef. » » 8.23, 8.50, » 12.44.

Der Zerfall des Nitrophenylmercaptanhydrosulfids beim Schmelzen

findet statt unter Bildung von Schwefel, *p*-Nitranilin, *p*-Nitrophenylhydrazin und Dinitrophenyldisulfid.

25 g wurden auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Verflüssigung erwärmt; die stark aufschäumende Masse entwickelt ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Stickstoff und zeigt deutlichen Geruch nach Nitrobenzol. Die erstarrte Schmelze wird mit heissem Alkohol extrahiert. Von dem dabei hinterbleibenden gelben Krystallpulver soll später die Rede sein.

Der Rückstand der tiefrothen, durch Destillation von Alkohol befreiten Lösung wird wiederholt mit Wasser ausgekocht; es hinterbleibt ein nicht beträchtlicher, ölig-harziger Rückstand, während *p*-Nitranilin und *p*-Nitrophenylhydrazin in Lösung gehen. Letzteres scheidet sich beim Erkalten in Form orangerother, diamantglänzender Blättchen ab, welche nach wiederholtem Umkristallisiren aus Wasser und Ligoïn den constanten Schmp. 157° des von Purgotti sowie dem Einen von uns und Sternicki¹⁾ beschriebenen *p*-Nitrophenylhydrazins zeigen. Auch die übrigen Eigenschaften dieses Körpers, die erst grünbraune, dann dunkelgrüne Färbung, welche Alkalien erzeugen, die Ausscheidung des Nitrosamins, das Verhalten gegen Fehling's Lösung, welche zunächst braunroth, später violetroth²⁾ färbt und Nitrobenzol erzeugt, all das konnte mit Sicherheit constatirt werden.

Analyse: Ber. für $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$.

Procente: C 47.06, H 4.58, N 27.45.
Gef. » » 47.35, 47.07, 47.15, » 5.04, 4.73, 4.91, » 27.57.

Die wässrigen Mutterlaugen des Nitrophenylhydrazins geben ihren Inhalt bei wiederholtem Durchschütteln unschwer an Aether ab. Der Trockenrückstand dieses Extracts wird mit wenig stark verdünnter Salzsäure durchgearbeitet und filtrirt, dann das Filtrat mit Aether, die ätherische Lösung des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure durch geschüttelt. Darauf werden die salzsäuren und die ätherischen Lösungen vereinigt; erstere enthalten den Rest des Nitrophenylhydrazins, letztere das schwächer basische *p*-Nitranilin.

Die salzsäure Lösung scheidet auf Zusatz von Nartiumacetat die Hydrazinbase aus resp. giebt sie beim Schütteln mit Aether an diesen

¹⁾ Diese Berichte 26, 1306.

²⁾ Wenn die Lösung nicht all zu verdünnt ist.

ab. Die Base wird in oben angegebener Weise leicht rein erhalten (Schmp. 157°).

Die ätherische Lösung hinterlässt als Rückstand *p*-Nitranilin, das nach wiederholter Krystallisation aus kochendem Wasser und Ligroïn rein ist (Schmp. 147°). Es wurde ausser als solches auch in Form seines Reductionsproductes — als *p*-Phenylendiamin — identifizirt.

Wie oben bemerkt, hinterliess der erstarrte Schmelzfluss, welcher durch Erwärmung des Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfids hergestellt war, bei der Extraction mit kochendem Alkohol ein hellgelbes Krystallpulver. Dasselbe — bei etwa 140° schmelzend — ist ein Gemisch von Schwefel und Dinitrophenyldisulfid. Ersterer wird im Soxletapparat mittels Schwefelkohlenstoff beseitigt, das hinterbleibende Disulfid durch Behandlung der kochenden Benzollösung mit Thierkohle gereinigt. Wiederholt aus Benzol, Chloroform oder Eisessig unkristallisiert, stellt es prachtvoll glasglänzende, messbare, schneeweisse Prismen vom Schmp. 180.5° dar, welche sämmtliche Eigenschaften eines für Vergleichszwecke aus *p*-Chlornitrobenzol nach Willgerodt's Methode¹⁾ hergestellten Präparats zeigten.

Analyse: Ber. für (NO₂.C₆H₄.S)₂.

Procente: C 46.75, H 2.6, N 9.1, S 20.78.

Gef. » » 46.64, » 2.82, » 9.45, » 20.90.

Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung.

Lösungsmittel Chloroform.

Ber. M 308

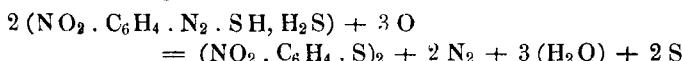
Gef. » 324.5, 304.9, 302.8.

Leuckart²⁾ hat dieselbe Substanz aus Diazobenzolchlorid und Kaliumxanthogenat erhalten, findet den Schmp. aber bei 168—70°. Eine Wiederholung seines Versuches ergab, dass auch das auf letzterem Wege dargestellte Präparat nach genügender Reinigung wie das unserige bei 180.5° schmilzt.

Den eben geschilderten Zersetzungsprocess, welcher durch Schmelzung des Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfids herbeigeführt wird, kann man auch durch Erwärmung dieser Substanz mit Alkohol oder längeres Kochen mit Ligroïn hervorrufen; Hr. Kraus, welcher die betreffenden Versuche ausgeführt hat, wird in seiner Dissertation darüber berichten.

Die Einwirkung von Luft auf die ammoniakalische Lösung des Mercaptanhydrosulfids

nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 18, 333.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 41, 199.

verlaufend, ist beendet, sobald die tiefrothe Lösung hellgelb geworden ist. Wenn man einen kräftigen Luftstrom bei Zimmertemperatur durch die Flüssigkeit saugt, erfordert die Oxydation von 5 g Substanz etwa 6 Stunden. Das abfiltrirte gelbe Pulver, durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff zunächst vom Schwefel befreit, wird durch Krystallisation aus Benzol und Eisessig gereinigt. Es zeigt alsdann den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften des bereits oben erwähnten Dinitrodiphenyldisulfids.

Die Einwirkung von alkoholischem Jod auf das Mercaptanhydrosulfid

ist gleicher Art wie die des Luftsauerstoffs. Ersteres wird zu der Acetonlösung des letzteren unter Wasserkühlung hinzugesetzt, so lange es entfärbt wird. Durch Ausspritzen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig ist das Dinitrophenyldisulfid leicht in reinem Zustand (Schmp. 180.5°) isolirbar.

Die Einwirkung von Benzol auf Nitrophenyldiazo- mercaptanhydrosulfid

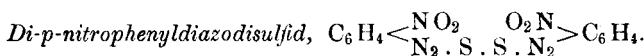
führt — wie der Schmelzprocess (s. oben) — zur Bildung von Dinitrophenyldisulfid, Nitrophenylhydrazin, Nitranilin¹⁾ und Schwefel; ausserdem aber entsteht als Product specifischer Benzolwirkung *p*-Nitrodiphenyl.

2 g Substanz wurden auf dem Wasserbad mit 20 ccm Benzol erwärmt, bis die Entwicklung von Stickstoff und Schwefelwasserstoff beendet war. Der Rückstand der zur Trockne eingedampften Lösung gab an verd. Schwefelsäure *p*-Nitrophenylhydrazin ab, welches nach angegebener Methode rein erhalten wurde (Schmp. 157°). Das Säure-unlösliche wurde durch Wasserdampf in *p*-Nitrodiphenyl einerseits und Schwefel und Dinitrophenyldisulfid andererseits zerlegt. Ersteres, im Destillat in Form glänzender Krystallflocken abgeschieden, zeigte nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 113° und alle übrigen Eigenschaften, die ihm zukommen. Letztere zwei — mit wenig Aceton vom Harz befreit — konnten durch Eisessig getrennt werden, welcher, den Schwefel hinterlassend, das Dinitrophenyldisulfid aufnahm, um es beim Erkalten (nach Behandlung mit Thierkohle) in den charakteristischen Prismen abzusetzen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt bei 180.5°.

¹⁾ Wir bemerken ausdrücklich, dass dasselbe in diesem Fall nicht isolirt wurde; nach dem Vorhergehenden ist aber kein Zweifel, dass es auch bei obiger Reaction erzeugt worden ist.

Die Einwirkung von Toluol auf Nitrophenyldiazo-
mercaptanhydrosulfid

verläuft analog derjenigen des Benzols. Die Verarbeitung entspricht den eben gemachten Angaben. An Stelle des Nitrodiphenyls entsteht *p*-Nitrophenyltolyl. Es wurde erst durch Dampfdestillation, dann durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 103°.



Bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine salzaure Lösung von *p*-Nitro diazobenzolchlorid entstehen ausser dem im Vorhergehenden beschriebenen Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid zwei in Ammoniak unlösliche und daher vom Hydrosulfid leicht trennbarer Produkte: Dinitrophenyldiazomonosulfid und Dinitrophenyldiazodisulfid. Anfänglich haben wir das Gemenge dieser zwei Körper, welches in Folge der Anwesenheit des ersten unangenehm explosive Eigenschaften besitzt, durch Erwärmen mit Benzol unschädlich gemacht und uns begnügt, die dabei entstehenden Reactionsprodukte zu isolieren; als solche fanden wir: Stickstoff, Schwefel, Dinitrophenyldisulfid, *p*-Nitrophenylhydrazin, *p*-Nitranilin, *p*-Nitrodiphenyl; ausserdem am Geruch erkennbar Nitrobenzol und Schwefelwasserstoff¹⁾. Später gelang es uns, nachdem wir mit den Eigenschaften des explosiven Diazosulfids vertraut geworden waren, die ursprünglichen Reactionsprodukte selbst in reinem Zustand abzuscheiden und zwar auf folgende einfache Weise:

Der in Ammoniak unlösliche Theil der Reactionsmasse (s. oben) — stets mehr oder minder explosiv und daher mit Vorsicht zu behandeln — wird auf Thon getrocknet, zur Entfernung harziger Beimengungen mit wenig Aceton durchgearbeitet und scharf abgesaugt. Das nun in hellgelbem, krystallinischem Zustand hinterbleibende Pulver wird alsdann mit einer grösseren Menge eiskalten Acetons in der Weise ausgezogen, dass ein nicht unbeträchtlicher Theil ungelöst bleibt. Dieser stellt, wenn die Mengenverhältnisse richtig getroffen waren, ohne Weiteres reines *p*-Nitrophenyldiazomonosulfid dar, welches — wie oben angegeben — den scharfen Verpuffungspunkt 89° zeigt. Sollte das nicht der Fall sein, so ist es durch Lösen in 0° kaltem Aceton und Zuspritzen von wenig Wasser unschwer zu reinigen. Es erwies sich in jeder Beziehung identisch mit demjenigen Product, welches durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine annähernd neutralisierte *p*-Nitro diazobenzolchloridlösung erhalten worden war (s.o.) und wurde überdies durch seine charakteristischen Spaltungsreactionen agnoscirt.

¹⁾ Die Methoden, welche zur Trennung und Reindarstellung aller dieser Körper dienten, werden in der Dissertation des Hrn. Kraus angegeben werden.

Die von dem Diazomonosulfid abfiltrirte Acetonlösung scheidet das Diazodisulfid ab, wenn man sie mit Eiswasser bis zur eben beginnenden Trübung anspritzt. Meist ist dasselbe, um chemisch rein zu sein, dieser Procedur (Lösen in Aceton und Ausscheiden durch vorsichtigen Zusatz von Eiswasser) wiederholt zu unterwerfen; bei einiger Uebung bereitet die Trennung der beiden Diazosulfide keine Schwierigkeiten.

Dinitrophenyldiazodisulfid krystallisiert in prächtig flimmernden, hell schwefelgelben Nadelchen oder Blättchen, welche — je nach dem Erhitzungstempo — bei 120 bis 123° unter Zersetzung (Gasentwicklung und Aufspritzen) schmelzen. Es ist völlig unexplosiv und hält sich wochenlang unverändert. In Aceton ist es wesentlich leichter löslich wie das Diazomonosulfid. Aether nimmt es ziemlich leicht auf und setzt es beim Verdunsten in goldgelben, bronceglänzenden Nadelchen ab. Alkohol und Benzol lösen etwas schwieriger.

Diese Lösungen zersetzen sich beim Erwärmten unter Gasentwicklung. Alkalien nehmen die Substanz in der Kälte nicht, beim Kochen unter lebhafter Gasentwicklung (grossenteils) mit rothbrauner Farbe auf. Eine alkoholische oder Acetonlösung wird durch einen Tropfen Natronlauge tief bordeauxroth gefärbt.

In Eisessig färbt sich das Disulfid mit α -Naphtylamin nach einiger Zeit violetroth, sehr viel langsamer als das Diazomonosulfid. Auch im Verhalten gegen α -Naphthol unterscheidet es sich von letzterem sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr erheblich. Das Monosulfid liefert bereits nach 5—10 Minuten langem Stehen in alkoholisch-wässriger Lösung auf Zusatz von Natronlauge ein intensives Roth-violet, das Disulfid unter gleichen Umständen ein dunkles Braunroth, das vielleicht einen leichten Stich ins Violette zeigt. Die Unterschiede beider Diazosulfide treten noch schärfer beim Verdünnen mit Wasser hervor. Die Färbung des Disulfids neigt zwar nach längerem Stehen mehr und mehr zum Violet, ohne indess selbst nach 4—5 Stunden den Farbenton zu zeigen, welchen das Monosulfid bereits nach 20 bis 30 Minuten erkennen lässt. Wenn jenes überhaupt mit alkalischen Phenolen kuppelt, so that es dies auf alle Fälle sehr viel schwächer und langsamer als dieses.

Im Verhalten gegen Resorcin treten die Unterschiede zwar auch, aber erheblich weniger scharf hervor.

Analyse des Diazodisulfids: Ber. für $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S)_2$.

Procente: N 23.08, S 17.58.

Gef. » » 23.10, 23.13, » 17.30.

Die Einwirkung von Benzol auf Dinitrophenyl-diazodisulfid

erfolgt ungleich schwieriger als diejenige auf das Monosulfid.

1.5 g wurden auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Gasentwicklung mit 30 ccm Benzol erwärmt. Der Trockenrückstand konnte nach oben angegebenen Methoden in Schwefel, Dinitrophenyl-disulfid und Nitrodiphenyl zerlegt werden. Letztere entstanden in ungefähr gleicher Menge.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitrophenyldiazomonosulfid,

welches fein vertheilt in eiskaltem, mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser suspendirt ist, wurde nach mehrständigem Einleiten als beendet angesehen. Dem etwas tiefer als das Ausgangsmaterial gefärbten Reactionsproduct lässt sich durch Ammoniak das Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid entziehen, welches durch Essigsäure in rothen Flocken ausgefällt und, wie oben beschrieben, gereinigt wird. Aus dem nicht sauren Theil lassen sich sowohl das Diazomono- wie das Disulfid unschwer in reinem Zustand abscheiden.

Das Verhalten von Iso-p-nitrodiazobenzolhydrat gegen Schwefelwasserstoff

wurde bisher nur oberflächlich untersucht. Unter den folgenden Bedingungen findet eine Reduction zu p-Nitrophenylhydrazin und p-Nitranilin statt.

5 g reines »Nitrosaminroth« ($\text{Iso NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{ONa} + \text{aq}$) werden in 60 ccm Wasser gelöst und mit 15 ccm doppeltnormaler Essigsäure versetzt. In den auf diese Weise abgeschiedenen Krystallbrei des Isodiazohydroxyds leitete man 14 Stunden lang bei einer Temperatur von — 10 bis 0° Schwefelwasserstoff ein. Die alsdann abfiltrirten braunen Krystallnadelchen wurden einer oftmals wiederholten Krystallisation aus kochendem Benzol und aus Wasser unterworfen und auf diese Weise — nicht ohne Mühe — in die zwei genannten Basen zerlegt, welche beide in reinem Zustand isolirt werden konnten. Das p-Nitrophenylhydrazin ist in diesem Fall ausser durch Schmelzpunkt (157°) und Farbreactionen auch noch in Form des prächtig krystallisirenden Aceton-p-nitrophenylhydrazons vom Schmp. 148° identifizirt¹⁾ worden.

Oeftere Wiederholung des Versuchs zeigte, dass das Mengenverhältniss der Basen sehr von zufälligen Versuchsbedingungen abhängt; bisweilen trat das Nitrophenylhydrazin sehr stark zurück gegenüber dem Nitranilin. — Die Versuche werden fortgesetzt.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Bamberger und Sternicki, diese Berichte 26, 1306.