

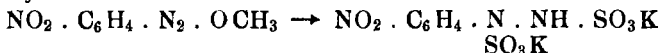
328. Eug. Bamberger und E. Kraus: Das Verhalten einiger Diazoverbindungen gegen Kaliumsulfit.

[XXVIII. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Ich stellte — gelegentlich der Erörterung¹⁾ des Verhaltens von *p*-Nitrodiazobenzolester gegen Alkalien — Versuche über »die Additionsfähigkeit der Isodiazohydrate (Salze und Ester)« in Aussicht. Die nachfolgende Mittheilung ist die Einlösung dieses Versprechens.

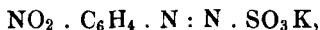
p-Nitrodiazobenzolmethylester nimmt in der That, wie ich es erwartet hatte, die Elemente des Kaliumsulfits additionell auf, aber nicht, ohne zugleich die Methoxyl- gegen die Sulfogruppe auszuwechseln; das Einwirkungsproduct, welches beim Schütteln des Esters mit Sulfite entsteht, besitzt daher die Formel eines disulfurirten *p*-Nitrophenylhydrazins:



Kochende Salzsäure verseift dasselbe zu *p*-Nitrophenylhydrazin.

Das gleiche Additionsproduct erhält man aus *p*-Nitroisodiazobenzolkalium und Kaliumsulfite; unter geeigneten Bedingungen ist auch das Trikaliumsalz, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{NK} \cdot \text{SO}_3\text{K} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, isolirbar.

Neben diesem Disulfonat entsteht aus dem Diazosalz in geringer Menge eine zweite Substanz, welche sich als paranitriertes benzoldiazosulfonsaures Kalium,



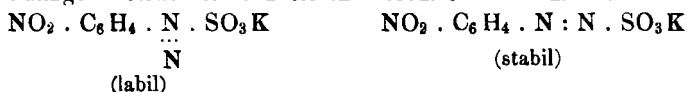
und zwar als Nitroderivat des E. Fischer'schen Salzes $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ erwies. Sehr viel bequemer lässt sich dieselbe aus *p*-Nitrophenyldiazoniumsalzen herstellen. Das Verhalten der letzteren gegen Kaliumsulfite ist nämlich folgendes:

Bei Anwendung zweier Moleküle Sulfite auf 1 Mol. Diazoniumsalz entsteht — und zwar momentan — das oben erwähnte Dikaliumsalz des zweifach sulfonirten *p*-Nitrophenylhydrazins, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$; bei Wechselwirkung äquimolekularer Mengen dagegen bildet sich — je nach den Versuchsbedingungen — entweder das schon genannte (stabile) *p*-nitrophenyldiazosulfonsaure Salz, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, welches ebensowenig im Stande ist, mit alkalischem Naphthol oder *R*-Salz unter den üblichen Bedingungen Farbstoffe zu erzeugen wie sein nichtnitriertes, von E. Fischer dargestelltes Analogon — oder aber es entsteht ein (labiles) Isomeres, höchst wahrscheinlich das Nitroproduct des »Hantzsch'schen labilen Salzes«, denn es besitzt wie letzteres die Eigenschaft, in hohem Grade selbstzersetzlich zu sein und mit alkalischen Phenollösungen sofort

¹⁾ Diese Berichte 28, 829.

Azofarbstoffe zu bilden. In wässriger Lösung lagert es sich in das erstgenannte Product um. Es explodirt (oder auch verharzt) so leicht, dass wir auf Analysen verzichten mussten. Die Behauptung, dass die beiden von uns erhaltenen Salze isomer sind, gründet sich daher lediglich auf die, freilich unverkennbare, Analogie mit den zwei Benzoldiazosulfonaten von E. Fischer bezw. A. Hantzsch.

Wer es mit uns für wahrscheinlich hält, dass sich letztere durch die Bindungsart der Stickstoffatome unterscheiden, wird auch die nachfolgend beschriebenen Salze als Diazonium- bezw. Phenylazoverbindungen betrachten und sie in diesem Sinne formuliren:



Einen nicht unerwähnenswerthen Unterschied gegenüber seinem nichtnitrierten Analogon zeigt unser stabiles Diazosulfonat, insofern es die Eigenschaft besitzt, in zwei wechselseitig in einander überführbaren Formen von der nämlichen Zusammensetzung aufzutreten. Im Allgemeinen krystallisirt es in orangerothern, glasglänzenden, compacten Prismen von hohem specifischem Gewicht; unter bestimmten, im experimentellen Theil angegebenen Bedingungen aber erscheint es in goldgelben, atlasglänzenden Blättchen oder flachen Nadeln, welche in trockenem Zustand haltbar, unter Wasser aber freiwillig in jene sehr viel schwereren Prismen übergehen; man kann diese Umwandlung nicht nur an der Aenderung der Farbe und Krystallform, sondern auch daran erkennen, dass die anfänglich die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Krystalle in dem Maasse zu Boden sinken, als sie sich in die begünstigtere Modification verwandeln.

Im Anschluss an die im Vorhergehenden besprochenen Versuche haben wir auch das Verhalten von normalem und Isodiazobenzolkalium gegen Kaliumsulfid untersucht und — wie erwartet — in beiden Fällen (die Reaction erfordert einige Stunden) das nämliche Product, das stabile benzoldiazosulfonsaure Kalium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, erhalten.

Wie man sieht, decken sich unsere Erfahrungen im Wesentlichen mit denjenigen¹⁾, welche v. Pechmann beim benzoldiazo- und diazobenzolsulfonsauren Kalium gemacht hat.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Kaliumsulfid auf p-Nitrodiazobenzolmethylester.

10 g des letzteren werden in ätherischer Lösung ungefähr 10 Stunden lang mit 20 ccm Sulfidlauge, welche mit 200 ccm Wasser verdünnt sind, durchgeschüttelt; unter »Sulfidlauge« wird hier und im Folgenden eine Flüssigkeit²⁾ verstanden, welche frisch bereitet ist

¹⁾ Diese Berichte 28, 863.

²⁾ ibid. 864.

durch Sättigung einer Lösung von 1 Th. Aetzkali in 5 Th. Wasser mit Schwefeldioxyd und nachherigen Zusatz von gepulvertem Kaliumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction¹⁾.

Die schon nach einigen Stunden bemerkbare Abscheidung eines gelben Krystallpulvers wird durch zeitweises, gelindes Erwärmen beschleunigt. Sobald sich die ätherische Schicht als frei von Diazoester erweist, wird zur Vervollständigung der Ausscheidung Alkohol hinzugefügt und abgesaugt. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird das Reactionsproduct leicht analysenrein erhalten.

Das Dikaliumsalz der *p*-Nitrophenylhydrazindisulfonsäure bildet hell schwefelgelbe, kleine Kryställchen (Nadeln), welche in kochendem Wasser leicht, in kaltem sehr viel schwerer löslich sind; Alkalien färben die Lösung in Folge der Bildung des Trikaliumsalzes (s. unten) tief roth.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NHSO}_3\text{K}$.

Proc.: C 18.5, H 1.29, N 10.77, S 16.5, K 20.05.

Gef. » » 17.95, 18.36, » 1.50, 1.52, » 10.87, 10.7, » 16.78, » 20.04, 20.06.

p-Nitrophenylhydrazin

entsteht in fast quantitativer Ausbeute bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Disulfonat; die Einzelheiten sind unten mitgetheilt. Die Base wurde in Form ihres Chlorhydrats analysirt, welches aus der erkaltenden Lösung in prachtvoll diamantglänzenden, hell bräunlich orangerothern Blättern ausfiel.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_3, \text{HCl}$.

Procente: N 22.16.

Gef. » » 22.30.

Die daraus mittels Natriumacetat dargestellte Hydrazinbase schmolz bei 157°.

Einwirkung von Kaliumsulfid auf p-Nitroisodiazobenzolkalium.

5 g des letzteren, gelöst in 120—130 ccm Wasser, werden mit 8—10 ccm Sulfidlauge unter öfterem Schütteln 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Die alsdann in reichlicher Menge abgeschiedenen, schwefelgelben Nadelchen sind identisch mit dem bereits beschriebenen Disulfonat; bei längerem Stehen krystallisiren weitere Mengen desselben aus.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NHSO}_3\text{K}$.

Procente: N 10.77, S 16.5.

Gef. » » 10.83, » 16.41.

Die Mutterlauge enthalten (ausser nitrophenyldiazosulfonsaurem Salz, s. später) das rothe Trikaliumsalz obiger Disulfonsäure, welches

¹⁾ Für 2 g Kali + 10 g Wasser etwa 3.6 g Carbonat.

durch Einleiten von Kohlendioxyd in das gelbe, erheblich schwerer lösliche Dikaliumsalz verwandelt wird; man kann daher weitere Ausscheidungen des letzteren erzielen, wenn man jene Mutterlaugen mit Kohlensäure sättigt.

Fügt man zu dem Filtrat dieser Ausscheidungen reichliche Mengen Stangenkali, so fällt das Trikaliumsalz in prächtig glänzenden, rubinrothen flachen Nadeln oder Blättchen aus; giebt man indess weniger hinzu (1—1½ Stangen), so scheiden sich nach kurzer Zeit prachtvoll ausgebildete, glasglänzende, compacte Prismen von tief orangerother Farbe ab, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind und daher durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Dieses, auf anderem Wege (s. später) bequemer erhältliche Salz erwies sich durch Eigenschaften und Analyse als *p*-nitrophenyldiazosulfonsaures Kalium:

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$.

Procente: N 15.61, S 11.89.

Gef. « » 15.67, » 12.00.

[Versuche, dieses Diazosulfonat ausschliesslich oder doch in überwiegender Menge zu erhalten, durch Anwendung der berechneten Sulfitmenge, ergaben ein negatives Resultat, denn auch in diesem Falle entstand grösstentheils das mehrfach erwähnte Additionsproduct (neben geringen Mengen des Diazosulfonats), indem ein entsprechender Theil Nitroisodiazobenzolkalium unverändert blieb; die Bildung des Diazosulfonats erfolgt offenbar so langsam, dass dasselbe stets hinreichende Mengen Sulfid vorfindet, um sich mit denselben additionell verbinden zu können].

Die Mutterlaugen der orangerother Prismen scheiden auf Zusatz weiterer Mengen Stangenkali rubinrothe Blättchen des Trikaliumsalzes, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NK} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, aus, welches am einfachsten durch Hinzufügen von Aetzkali zur concentrirt heissen Lösung des Dikaliumsalzes erhalten wird. Es ist in Wasser leicht löslich, die Lösung trübt sich aber bald, indem sie sich aufhellt und das Dikaliumsalz absondert. Ueber Aetzkali aufbewahrt, hält sich das kaliumreichere Salz beliebig lange, an der Luft geht es allmählich in das viel hellere, kaliumärmere Product über.

Die Einwirkung von Kaliumsulfid auf p-Nitrodiazobenzolnitrat¹⁾

ergiebt je nach der Versuchsanordnung drei verschiedene Producte. Versetzt man eine Lösung von 4.5 g des Diazoniumsalzes in

¹⁾ Mit Natriumpikrat entsteht aus dem Diazoniumnitrat das entspr. Diazoniumpikrat, in kaltem Wasser schwer lösliche, aus heissem gut umkrystallisirbare seideglänzende gelbe Nadeln, welche sich bei 109—110° unter Aufschäumen und Braunfärbung zersetzen. Auch in andern Fällen zeichnen sich die Diazoniumpikrate durch Schwerlöslichkeit und Krystallisationsvermögen aus.

150 ccm Wasser unter Kühlung mit 12 bis 15 ccm Sulfitlauge ¹⁾ und 20 ccm Wasser, so färbt sie sich momentan orangeroth ²⁾, um sich jedoch schon nach wenigen Minuten wieder aufzuhellen und allmählich trüb zu werden, in Folge der Abscheidung des *p*-nitrophenylhydrazindisulfonsauren Kaliums. Nach 8—12stündigem Stehen können von diesem Salz etwa 75 pCt. der theoretischen Menge abfiltrirt werden; weitere Mengen sind durch festes Kaliumcarbonat aussalzbar. Die Identität dieses Products mit dem bereits mehrfach erwähnten ergibt sich aus seinen Eigenschaften, der Verseifbarkeit zu Nitrophenylhydrazin und aus folgender Analyse.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NHSO}_3\text{K}$.

Procente: S 16.5, N 10.77.

Gef. " » 16.48, 16.41, " 10.84.

Fügt man obiger Nitrodiazoniumlösung statt 12 ccm Sulfitlauge nur deren 6 — wieder mit 20 ccm Wasser verdünnt — unter Wasserkühlung (die zweite Hälfte allmählich) hinzu, so scheiden sich nach einiger Zeit ³⁾ (Beginn nach etwa einer Stunde) orangegelbe Kryställchen aus, deren Menge nach 1tägigem Stehen 70—80 pCt. der Theorie beträgt. Sie sind identisch mit obigem nitrophenyldiazosulfonsauren Kalium. Das einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirte Product ergab folgende Analysenzahlen:

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$.

Procente: N 15.61.

Gef. " » 15.85, 15.90.

Löst man 2 g der orangerothern, glänzenden, schweren Prismen dieses Salzes in 25 g Wasser auf und kühlt (portionsweise in Reagenzgläsern) möglichst schnell unter fleissigem Schütteln an der Pumpe ab, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit atlasglänzenden, hell goldgelben, leichten Blättchen oder ganz flachen Nadeln, welche — ebenfalls wie das orangerothe Präparat über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebracht — die der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$ entsprechende Zusammensetzung zeigen. Analysen von Dr. Kraus und Hrn. Georg.

Analyse: Ber. Procente: C 26.76, H 1.46, S 11.9, N 15.61.

Gef. " » 26.59, 26.51, " 1.62, 1.49, " 12.01, 11.84, " 15.55.

¹⁾ Ein Ueberschuss schadet nicht.

²⁾ Indem sich zunächst das nachher beschriebene Diazosulfonat bildet.

³⁾ Anmerkung: Sollte sich sofort ein Niederschlag (des unten beschriebenen, labilen Salzes) bilden, so bringe man ihn durch Zusatz von etwas Wasser und ganz gelindes Erwärmen (auf 15—20°) schnell in Lösung. Die eventuell filtrirte Flüssigkeit scheidet dann nach einigem Stehen das labile Salz in schweren Kryställchen ab. Nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser ist es rein.

Suspendirt man die gelben Blätter unter Wasser, so verwandeln sie sich im Verlauf von 1—2 Tagen — allmählich zu Boden sinkend — in die orangerothern, schweren Prismen der beständigeren Modification.

Unterschiede im chemischen Verhalten beider haben wir nicht constatiren können.

Versetzt man eine doppelt so concentrirte Lösung von *p*-Nitrophenyldiazoniumnitrat¹⁾ (4.5 g in 60 ccm Wasser) bei — 2° mit 6 ccm Sulfidlauge, so entsteht momentan ein Niederschlag, welcher indess gleich wieder mit tiefrother Farbe in Lösung geht; nach wenigen Sekunden aber scheiden sich prächtig glänzende, orangegefärbte Kryställchen aus, welche nach kurzem Stehen die Flüssigkeit in einen Brei verwandeln. Frisch abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen, hält sich das Product auch bei strenger Winterkälte nicht lange; es färbt sich allmählich braun an der Oberfläche und riecht dann nach Nitrobenzol und Schwefeldioxyd. Das trockne, zur Analyse bestimmte Präparat verharzte entweder, im Vacuum über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt, oder verpuffte sogar — ohne jede äussere Veranlassung; des öfteren zersetzte sich auch das halbfeuchte Product bei 0° unter Aufschäumen und Hinterlassung eines kohligten Rückstandes.

Die Zersetzungserscheinungen sind übrigens so sehr von zufälligen Umständen abhängig, dass ein glücklicherer Experimentator vielleicht auch diesen Körper zur Analyse bringen wird.

Er unterscheidet sich von dem stabilen Salz — abgesehen von seiner Selbstzersetzlichkeit — durch die stärkere Löslichkeit in Wasser und vor allem durch die Fähigkeit momentaner Farbstoffbildung gegenüber alkalischen Phenollösungen. Die wässrige Lösung entfärbt Permanganat und Jodlösung momentan.

Lässt man dieselbe, nachdem sie mit etwas Kaliumcarbonat versetzt ist, mehrere Stunden unter guter Kühlung stehen, so scheiden sich die zuvor beschriebenen orangerothern Prismen des stabilen Salzes aus, welche sich auch aus den Mutterlaugen des labilen Sulfonats nach einigem Stehen absondern.

Die genannten Eigenschaften des letzteren machen es auch ohne Analyse sehr wahrscheinlich, dass es das Paranitroderivat des »labilen« Benzoldiazosulfonats von Hantzsch ist.

Die Verseifung des *p*-nitrophenylhydrazindisulfonsauren Kaliums dürfte die empfehlenswertheste Methode zur

Darstellung des p-Nitrophenylhydrazins

sein; wir geben daher folgende erprobte Vorschrift:

10 g *p*-Nitroanilin werden mit Wasser befeuchtet, mit 21 g Salzsäure (37 pCt.), etwas Eis und 6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser dia-

¹⁾ Vorschrift siehe D. B. 28, 239. Die Ausbeute erhöht sich noch (und das *p*-Nitranilin geht leichter in Lösung), wenn man statt der dort angegebenen 3 Mol. Salpetersäure deren 4 verwendet. Auf diese Weise wurden aus 10 g Base 13.5 g Diazoniumsalz erhalten, während sich 15.3 berechnen.

zotirt; die eventuell filtrirte Lösung wird, nachdem sie mittels gesättigter Sodalösung abgestumpft und auf 100 ccm verdünnt ist, langsam und unter Rühren in die auf 0° abgekühlte Sulfidlauge (50 ccm), zu welcher noch 10 g festes Kaliumcarbonat zuvor hinzugefügt sind, einlaufen gelassen. Die Flüssigkeit ist alsbald in einen Krystallbrei des Salzes $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NHSO}_3\text{K}$ verwandelt. Dasselbe wird scharf abgenutscht, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, filterfeucht in einer Schale mit 40 ccm Salzsäure (37 pCt.) + 40 ccm Wasser übergossen und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Gemenge von Chlorkalium und salzsaurem Nitrophenylhydrazin wird abgesaugt und in conc. wässriger Lösung zuerst unter Kühlung mit gesättigter Sodalösung, zum Schluss mit Natriumacetat versetzt; die alsdann ausgeschiedene Hydrazinbase ist ohne weiteres rein (Schmp. 157°).

Die stark salzsaure Mutterlauge (s. oben) wird zunächst unter guter Kühlung und Rühren mit pulverisirtem Natriumcarbonat, zum Schluss mit Acetat abgestumpft; das dadurch zur Ausscheidung gebrachte Nitrophenylhydrazin ist ebenfalls rein.

Der in den wässrigen (beiden) Mutterlaugen noch enthaltene geringe Rest kann durch Ausäthern gesammelt werden; auch er zeigt nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser den richtigen Schmelzpunkt.

Die Ausbeute entspricht nahezu den Forderungen der Theorie.

Einwirkung von Kaliumsulfid auf normales und Isodiazobenzolkalium.

3 g des betreffenden Diazosalzes werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm Sulfidlauge versetzt; nach mehrstündigem Stehen bei niedriger Temperatur hat sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden — in beiden Fällen identisch mit E. Fischer's benzoldiazosulfonsaurem Kalium. Bei Anwendung des Isosalzes ist die Ausscheidung ziemlich gering; sie muss durch Zusatz von Aetzkali vermehrt werden. Der Unterschied in der Menge der ausgeschiedenen Salze rührt offenbar davon her, dass das normale Diazobenzolkalium in Folge seiner Darstellungsart mit Mineralsalzen und Aetzkali vermischt ist, welche durch ihre aussalzende Wirkung die Abscheidung des Fischer'schen Körpers begünstigen. Analysen:

Product aus normalem Diazo-
benzolkalium.

Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$

Procente: S 14.29.

Gef. » » 14.49, 14.50.

Product aus Isodiazobenzol-
kalium.

Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$

Procente: S 14.29.

Gef. » » 14.40, 14.61.

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