

Drehung rasch zu, weil die Säure allmählich in ihr Lacton übergeht, und eine kleine Menge des Letzteren dürfte auch unserem Präparate beigemengt gewesen sein. Zur weiteren Identificirung diente das Phenylhydrazid, dessen Schmelzpunkt bei 200 — 203° gefunden wurde, und die Verwandlung in Schleimsäure. Die Ausbeute an Letzterer betrug 60 pCt. der Theorie; das Präparat wurde durch den Zersetzungspunkt, welcher bei raschem Erhitzen gegen 217° liegt, sowie durch die Analyse identificirt.

0.2012 g Sbst.: 0.2518 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 34.29, H 4.76.

Gef. » 34.13, » 5.03.

Zum Nachweis der Talonsäure in den Mutterlaugen vom galacton-sauren Cadmium wurde das früher angewandte Isolirungsverfahren<sup>1)</sup> benutzt. Das erhaltene Brucinsalz entsprach ganz der älteren Beschreibung und schmolz bei circa 130° unter Gasentwicklung. Die Menge der gebildeten Talonsäure lässt sich auch nicht annähernd angeben, da die Verluste bei dem umständlichen Reinigungsverfahren gross und schwankend sind.

### 343. A. Engler und A. Hantzsch: Diazoniumhydrate und Diazohydrate.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

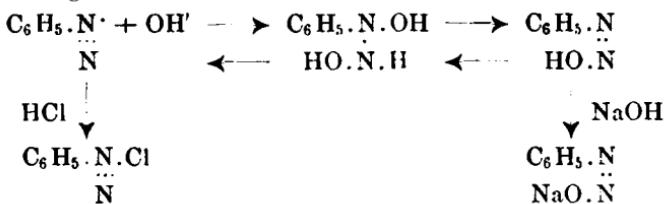
Wie der Eine von uns mit W. B. Davidson nachgewiesen hat<sup>2)</sup>, ist das gewöhnliche normale Diazobenzolhydrat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>.OH, in wässriger Lösung eine starke Base (K = 0.123 bei 0°); ihr dissociirter Anteil besteht aus den Ionen des Diazoniumhydrats, während ihr nicht dissociirter Anteil im Wesentlichen ebenso wenig undissociirtes Diazoniumhydrat ist, wie der nicht dissociirte Anteil einer wässrigen Ammoniaklösung im Wesentlichen nicht undissociirtes Ammoniumhydrat sein kann<sup>3)</sup>. Der undissociirte Anteil einer wässrigen Diazohydratlösung kann mit Rücksicht darauf, dass letztere durch Alkalien in feste Syndiazotate übergeführt wird, als das constitutiv veränderte, dem Diazoniumhydrat isomere »Syndiazohydrat«, oder auch als ein hydratisches Zwischenprodukt zwischen Diazonium- und Syndiazo-Hydrat oder vielleicht richtiger als ein Gleichgewicht dieser Stoffe aufgefasst werden, von denen das dissociirte Diazoniumhydrat

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 24, 3622.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1612.

<sup>3)</sup> Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. für phys. Chem. 30, 258.

der gegen Säuren, das undissozierte Syndiazohydrat der gegen Basen active Anteil ist, da ja durch Säuren Diazoniumsalze, durch Alkalien Syndiazotate gebildet werden:



Eine solche Lösung  $\text{Ar.N}_2\text{.OH}$  ist daher eigentlich nur mit demselben Rechte als Diazoniumhydratlösung zu bezeichnen, mit der man eine wässrige Ammoniaklösung Ammoniumhydrat nennt. Sie ist richtiger »normale Diazohydratlösung« zu nennen, wenngleich die Bezeichnung »Diazoniumhydratlösung« die unmittelbar hervortretende Reaction dieser Lösungen als Basen besser zum Ausdruck bringt, und daher meist beibehalten werden soll.

Wir haben nun die Stärke verschiedener substituierter Diazoniumhydrate bestimmt und dabei gefunden, dass ihre Affinitätskonstante, oder mit anderen Worten, dass das oben charakterisierte Gleichgewicht einer normalen Diazohydratlösung von der Natur der Substituenten im Benzolring ausserordentlich stark beeinflusst wird. Die Diazohydrate des Anisols und Pseudocumols sind in wässriger Lösung so weitgehend dissociert, dass sie (fast) nur aus den Ionen ihrer Diazoniumhydrate bestehen, und dass sie ebenso wenig wie die Alkalien eine Berechnung ihrer zweifellos sehr grossen Affinitätskonstanten gestatten. Jedenfalls können sie zufolge der Berechnung ihres Dissociationsgrades nur wenig hinter diesen stärksten aller Basen zurückstehen. Negative Substituenten dagegen vermindern erwartungsgemäss die Stärke der Diazoniumbasen. Die von uns gemessenen Basen lassen sich nach ihrer Stärke in folgende Reihe anordnen:

Anisol-Diazoniumhydrat	$\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{OH}$	$K$ unbestimbar gross,
Pseudocumol-Diazoniumhydrat	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.N}_2\text{OH}$	dem der Alkalien nahe.
Gewöhnliches Diazoniumhydrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{OH}$	$K = 0.123$
Parabrom-Diazoniumhydrat	$\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{OH}$	$K = 0.0149$
2.4-Dibrom-Diazoniumhydrat	$\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N}_2\text{OH}$	$K = 0.0136$
2.4.6-Tribrom-Diazoniumhydrat	$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.N}_2\text{OH}$	$K = 0.0014$

Die Tabelle zeigt trotz der geringen Zahl der sie umfassenden Glieder, dass die Stärke der Diazoniumbasen ausserordentlich variiert; sie umfasst Basen (fast) von der Stärke des Kalis und andererseits solche von noch geringerer Stärke als das Ammoniak. Geradezu auffallend ist der ausserordentliche Einfluss mancher Substituenten im Benzolrest auf die Stärke, wie sie sich wohl bei keiner anderen Basengruppe vorfindet. Durch den blossen Eintritt von Methoxyl (also einer

an sich doch nicht hervorragend positiven Gruppe) wird das den Ammoniakbasen und speciell dem Piperidin an Stärke nahestehende gewöhnliche Diazoniumhydrat zu einem an Stärke dem Kali vergleichbaren, wirklichen zusammengesetzten Alkalihydrat. Umgekehrt ist die Abschwächung des positiven Charakters durch Brom viel geringer als dessen enorme Steigerung durch das an derselben Stelle eingebrachte Methoxyl, und entspricht etwa normalen Verhältnissen.

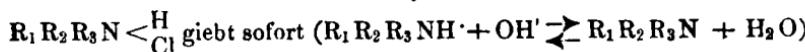
Je schwächer eine solche Lösung von »Diazoniumhydrat«, oder richtiger von »normalem Diazohydrat« ist, um so mehr wird ihr undissoziirter Anteil vom Syndiazotypus überwiegen; um so leichter wird dieselbe also als Säure fungiren und um so vollständiger durch Natron in Syndiazotat verwandelt werden. Der im experimentellen Theile folgende Vergleich der Hydrate  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$  und  $BrC_6H_4 \cdot N_2 \cdot OH$  gegen Natron bestätigt dies.

In allen diesen »normalen Diazohydratlösungen« wird, wie wir uns überzeugten, augenblicklich ein constanter Leitfähigkeitswerth, also augenblicklich der Gleichgewichtszustand zwischen undissoziirtem Diazoniumhydrat und undissoziirtem Syndiazohydrat hergestellt; oder mit anderen Worten: alle aus ihren Diazoniumsalzen durch Natron in Freiheit gesetzten Diazoniumhydrate werden mit einer nicht messbaren Geschwindigkeit in dem durch das Gleichgewicht bedingten Umfang partiell zu den »Pseudobasen«, den Syndiazohydraten isomerisirt, genau so wie das aus Ammoniumsalzen durch Natron in Freiheit gesetzte Ammoniumhydrat sofort entsprechend dem Gleichgewicht (ionisirtes Ammoniumhydrat und Ammoniak) partiell mit ummessbarer Geschwindigkeit anhydriert wird. Dies ist deshalb zu betonen, weil die Ammoniumhydrate vom Typus des Methylacridiniumhydrats und die echten Farbstoffammoniumbasen sich mit einer messbaren Geschwindigkeit, aber vollständig zu den Pseudoammoniumbasen isomerisiren.

Es giebt danach also zwei Unterabtheilungen solcher Ammoniumhydrate, die nur im undissoziirten Zustande sicher nachgewiesen sind, die also im undissoziirten Zustande selbst in Lösung wahrscheinlich nicht bestehen, nämlich:

I. Ammoniumhydrate, die in wässriger Lösung mit ihren Umwandlungsproducten (isomerisirten Pseudoammoniumhydraten oder anhydrierten Aminen) ein stabiles Gleichgewicht bilden, und dasselbe augenblicklich herstellen.

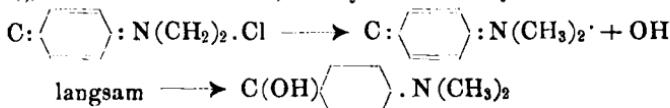
Hierher gehören erstens Ammoniumhydrat selbst, sowie mono-, di- und tri-substituirte Ammoniumhydrate:



Zweitens die Diazoniumhydrate:



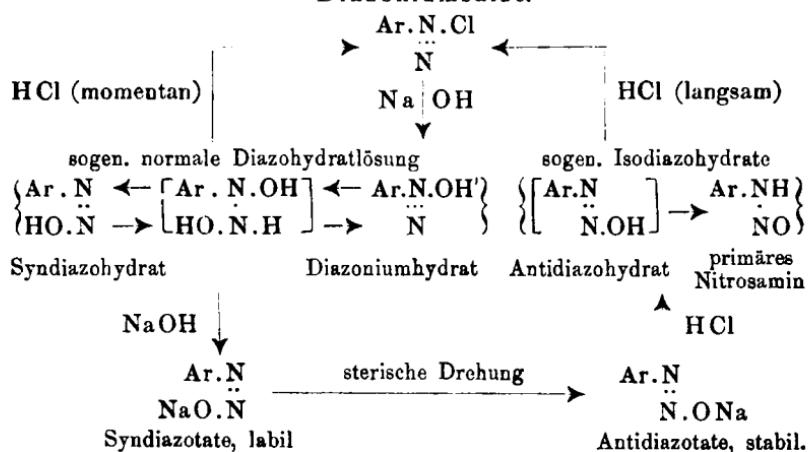
II. Ammoniumhydrate, die ein solches Gleichgewicht nicht bilden, die sich also auch im dissociirten Zustande vollständig, aber meist mit messbarer Geschwindigkeit in die Pseudoammoniumbasen umlagern. Hierher gehören Ammoniumbasen mit mehrfacher Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung, z. B. Farbstoffbasen, Methylacridiniumhydrate u. s. w.



Dadurch, dass eine »normale Diazohydratlösung« stets gewisse Mengen von ionisiertem Diazoniumhydrat enthält, erklärt es sich, dass sie, wie wir durch Leitfähigkeitsmessungen auch nochmals exact feststellten, durch Säuren ebenso augenblicklich in Diazoniumsalze übergeht, wie wässriges Ammoniak in Ammoniumsalze. Isodiazobenzolhydrate dagegen, die auch in wässriger Lösung nur als primäre Nitrosamine vorhanden sind, werden im Gegensatz zu den normalen Hydraten zwar auch (fast) quantitativ in Diazoniumsalze zurückverwandelt, aber erst langsam, wie sich scharf durch Verfolgung der Änderung der Leitfähigkeit eines solchen Systems nachweisen lässt. Durch dieses Verhalten lassen sich normale und Isodiazohydrate besonders scharf unterscheiden, eine Methode, die wir zum Beweis für die Existenz des primär aus Nitrodiazoniumsalzen hervorgehenden »normalen Nitrodiazobenzolhydrats« verwenden und damit feststellen konnten, dass die nur in einer Form bestehenden Nitrodiazotate trotz ihrer starken Kupplungsfähigkeit der Iso- oder Anti-Reihe zugehören.

Diese nunmehr geklärten, wenn auch durch Tautomerien und Gleichgewichtszustände bei den Diazohydraten etwas verwickelten Zustände und ihre Beziehungen zu Diazoniumsalzen einerseits und der stereoisomeren Anti-Diazotaten andererseits lassen sich etwa folgendermaassen veranschaulichen:

## Diazoniumsalze.



## Experimentelles.

Die Stärke der Diazoniumhydrate konnte nicht gut aus den Messungen der Lösungen der freien Hydrate abgeleitet werden, die aus den Diazoniumchloriden durch Silberoxyd entstehen, da hierbei viel unlösliches Silberdiazotat gebildet wird und die Lösungen vom Silber-niederschlag erst filtrirt und dann titriert werden müssen, wobei grosse Verluste und Ungenauigkeiten in Folge Zersetzung der Lösungen selbst bei  $0^\circ$  entstehen. Es wurde daher stets nur das System (Ar.N<sub>2</sub>.Cl + NaOH  $\longrightarrow$  Ar.N<sub>2</sub>.OH + NaCl) gemessen, welches, wie ich mit Davidson für das gewöhnliche Diazoniumhydrat zeigte, nach Abzug des Kochsalzwerthes fast denselben Leitfähigkeitswerth ergab wie die rein wässrige Diazoniumhydratlösung und daher mit Recht als eine Lösung von Diazoniumhydrat und Chlornatrium angesehen werden kann, in der das Kochsalz nur einen minimalen Einfluss durch Depression der Leitfähigkeit um reichlich eine Einheit hervorruft. Die Versuche wurden mit reinstem Natron, und reinen, neutralen Diazoniumsalzen bei  $0^\circ$  ausgeführt. Die beim Pipettiren und Vermischen beider Lösungen unvermeidliche geringe Temperaturerhöhung wurde erfahrungsgemäss dadurch fast völlig compensirt, dass die in die auf  $0^\circ$  gehaltene Diazolösung einfließende Natronlauge vorher auf  $-2$  bis  $-3^\circ$  abgekühlt wurde. Alsdann war die Temperatur der Mischung sofort fast  $0^\circ$ , sodass die Messung sofort vorgenommen werden konnte. Concentrirtere Lösungen als v<sub>128</sub> konnten wegen zu grosser Zersetzung nicht gemessen werden. Auch wurde für jede Verdünnung eine frische Lösung hergestellt, da sonst die Leitfähigkeit wenigstens bei nicht sehr verdünnten Gemischen ziemlich rasch abnahm.

Anisoldiazoniumhydrat, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.OH.

Anisoldiazoniumchlorid ergab bei  $0^\circ$  und v<sub>128</sub>:  $\mu = 52.0$  bei v<sub>256</sub>:  $\mu = 52.4$ , woraus folgt:  $\mu_\infty = 56.7$ , und daraus durch Subtraction von Chlor bei  $0^\circ = 38.8$  und Addition von Hydroxyl bei  $0^\circ = 116$ :

$$\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH bei } 0^\circ: \mu_\infty = 135.$$

Die Mischung (Chlorid + Natron) ergab nach Abzug des Kochsalzwerthes bei  $0^\circ$  in drei jedesmal frisch hergestellten Verdünnungen für Anisoldiazoniumhydrat:

v	128	256	512	$\infty$
$\mu$	116.3	118.2	[112.4]	135

welche sehr hohen Werthe sich unter Berücksichtigung des gegenseitigen Dissociationsrückganges im System (NaCl + Ar.N<sub>2</sub>.OH) noch um mindestens eine Einheit erhöhen würden. Auch ohnedem ersieht man jedoch aus dem Vergleich mit

$$\text{NaOH bei } 0^\circ \text{ und v}_{128}: \mu = 126, \mu_\infty = 142,$$

dass das Anisoldiazoniumhydrat fast eben so stark dissociert ist, wie Natron. Die Differenz  $\mu_{\infty} - \mu_{128}$  beträgt beim Natron 16, beim Anisoldiazoniumhydrat 19 Einheiten, also nur wenig mehr. Ausserdem zeigt sich, wie bekanntlich bei den Alkalien, auch hier bei hohen Verdünnungen ein Rückgang der Leitfähigkeit, wohl in Folge des Kohlensäurefehlers; denn die Base ergab bei  $v_{512}$  nur noch  $\mu = 112.4$ . Eine Affinitätskonstante liess sich, wie zu erwarten, ebenso wenig berechnen wie beim Natron. Der Dissociationsgrad (100 m) ist nur wenig geringer, als der des Natrons<sup>1)</sup>. Er beträgt bei  $v_{128} = 86$  pCt., bei  $v_{256} = 88$  pCt., gegenüber dem des Natrons bei  $v_{128} = 88.7$  pCt.

Die äusserst starke Base ist aber auch äusserst unbeständig, wie aus dem raschen Sinken der  $\mu$ -Werthe hervorgeht. Beobachtet wurde z. B.:

Zeit	1'	2'	3'	4'	5'	15'
$\mu$ bei $v_{128}$	116	—	113	—	111	—
» » $v_{256}$	118	117	—	116	—	110

woraus zugleich ersichtlich ist, dass die Haltbarkeit mit der Verdünnung zunimmt.

Pseudocumoldiazoniumhydrat,  $(CH_3)_3C_6H_2.N_2.OH$

ist fast gleich (oder ebenso) stark, aber noch zersetlicher. Die völlig farblose Lösung  $(CH_3)_3C_6H_2.N_2.Cl + NaOH = NaCl + (CH_3)_3C_6H_2.N_2.OH$ , ergab nach Abzug des Kochsalzwerthes:

$(CH_3)_3C_6H_2.N_2.OH$  bei  $0^{\circ}$ .  $\mu_{\infty} = 135$ .

Zeit	1'	3'	5'	9'	10'	15'	40'
$\mu$ bei $v_{128}$	107	—	96	—	92	90	—
» » $v_{512}$	—	103	—	100	—	—	94

Parabromidazo(nium)hydrat,  $BrC_6H_4.N_2.OH$ ,

konnte trotz seiner grösseren Haltbarkeit ebenfalls nur in stärkerer Verdünnung untersucht werden, weil die Lösung selbst bei  $v_{512}$  durch

<sup>1)</sup> Unerwartet und merkwürdig ist es, dass aus gewöhnlichem Diazoniumhydrat mit der Affinitätskonstante  $K = 0.123$  beim Uebergang in Anisoldiazoniumhydrat, d. i. durch blosse Einführung von Methoxyl, eine äusserst starke Base von nicht mehr bestimmbarer Affinitätskonstante entsteht, also eine Base der Ammoniakgruppe in eine solche der Alkaligruppe verwandelt wird. Ein ähnlicher, freilich viel geringerer Einfluss des Methoxyls lässt sich aber auch bei den Anilinbasen beobachten, da salzsäures Paranisidin erheblich weniger hydrolysirt ist als salzsäures Anilin, Anisidin also erheblich stärker als Anilin ist. Denn es wurde gefunden:

Anisidinchlorhydrat:

$CH_3O.C_6H_4.NH_3Cl$  bei  $v_{32}$ :  $\mu = 92.8$ ; bei  $v_{1024}$ :  $\mu = 117.7$   $A_{1024-32} = 24.9$ , dagegen ergiebt nach Bredig

Anilinchlorhydrat:

$C_6H_5.NH_3Cl$  bei  $v_{32}$ :  $\mu = 99.6$ ; bei  $v_{1024}$ :  $\mu = 144.0$   $A_{1024-32} = 44.4$ .

Zusatz von Natron zum Bromdiazoniumchlorid noch langsam gelbes Diazooxyd abscheidet. Erst bei  $v_{128}$  blieb die Lösung klar und gab während 15 Minuten constante Werthe. Der Dissociationsrückgang der Base durch das anwesende Chlornatrium wurde im System (Allylamin + NaCl) bestimmt, da Allylamin sich annähernd so stark erwies, wie Bromdiazoniumhydrat.

Gefunden wurde bei  $0^\circ$   $v_{256}$ :

$C_3H_5.NH_2$  allein:  $\mu = 12.5$ . KCl allein:  $\mu = 75.1$ . Additiv: ber. 87.7.  
( $C_3H_5.NH_2 + KCl$ ) gef. 86.0.

Mithin Rückgang = 1.8 Einheiten oder ca. 2 pCt.; welcher Werth, für die verschiedenen Verdünnungen corrigirt, zu den folgenden Leitfähigkeitswerthen hinzuaddirt worden ist.

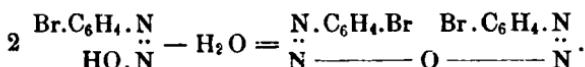
Br.  $C_6H_4.N_2.OH$  bei  $0^\circ$ .  $\mu_\infty = 135$ .

$v$	128	256	512	1024
$\mu$ (Mittel)	17.9	24.7	33.9	47
100 K	0.0152	0.0147	0.0148	0.0148
$K = 0.0149$ .				

Bromdiazoniumhydrat ist also 8—9-mal schwächer als gewöhnliches Diazoniumhydrat ( $K = 0.123$ ), aber noch etwa 8-mal stärker als Ammoniumhydrat bei  $0^\circ$  ( $K = 0.00162$ )<sup>1)</sup>.

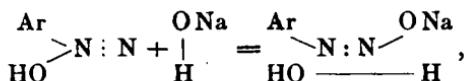
Die  $1/64$ -n.-Lösung blieb anfangs klar, schied aber schon nach einer Minute etwas Bromdiazooxyd ab, was ganz wie bei der Abscheidung von Methylchinolinoxyd aus Methylchinoliniumhydrat durch Rückgang der Leitfähigkeit zu verfolgen war:

Bei  $v_{64}$  sofort nach dem Mischen:  $\mu = 14.3$ , nach etwa 1 Minute  $\mu = 11.9$ . Da dieses Oxyd nicht dem Diazoniumtypus, sondern dem Diazotypus zugehört, so ist dasselbe aus dem undissozierten Syndiazohydrat entstanden:



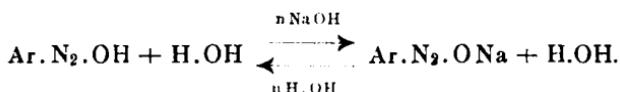
#### Verhalten des Bromdiazohydats gegen Natron.

Da die Lösung des bromirten Diazohydats,  $Br. C_6H_4.N_2.OH$ , weniger ionisiert ist, also mehr vom undissozierten Syndiazohydrat enthält, als die vom gewöhnlichen Diazohydrat,  $C_6H_5.N_2.OH$ , wächst auch die Tendenz, durch Natron in Syndiazotat überzugehen. Dieser Vorgang, der sich am einfachsten so darstellen lässt:



<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 30, 296.

führt wie Hantzsch und Davidson<sup>1)</sup> zeigten, tatsächlich in Lösung nur zu einem mit der Menge des Wassers und des Natrons sehr stark veränderlichen Gleichgewichte:



Die sehr starke Hydrolyse des normalen Diazotats wird also erst durch sehr viel überschüssiges Natron völlig zurückgedrängt.

Da nun Bromdiazohydrat schon an sich weniger Diazoniumhydrat und mehr Syndiazohydrat enthält, als gewöhnliches Diazo-hydrat, so bedarf Ersteres zur vollständigen Umwandlung in Brom-syndiazotat unter gleichen Bedingungen eines geringeren Ueberschusses von Natron, als Letzteres zur völligen Umwandlung in gewöhnliches Syndiazotat.

Wir verzichten an dieser Stelle auf ausführliche Wiedergabe unserer Versuche und Berechnung der im System  $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + (\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH} + \text{NaOH})$  mit steigendem Natronzusatz ausgeführten Messungen, und erwähnen nur das Resultat: Setzt man zu  $(\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.Cl} + 2 \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}, \text{NaOH})$  successive noch  $\frac{1}{4}$  Mol.-Gew. Natron bei gleichem Volum der wässrigen Lösung  $v = 128$ , so verschwindet durch partielle Salzbildung eine gewisse Menge des Natrons, bezw. der Hydroxylionen so lange, bis auf 1 Mol. Diazoniumsalz  $2\frac{1}{2}$  Mol. Natron kommen, während weiterer Natronüberschuss einen fast constanten Leitfähigkeitszuwachs erzeugt. Bei  $v_{128}$  ist also im System  $(\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.Cl} + 2\frac{1}{2} \text{NaOH})$  der Umsatz in  $\text{NaCl} + \text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.ONa}$  (fast) vollständig, während bei geringerem Natronüberschuss immer noch eine gewisse Menge freies Hydrat,  $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$ , vorhanden ist, das durch neues Natron in Syndiazotat verwandelt wird.

#### 2.4-Dibromdiazo(nium)hydrat, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N}_2\text{.OH}$ ,

wurde in der beim Monobromderivat beschriebenen Weise in dem System (Dibrom diazoniumbromid + Natron) bei starker Verdünnung gemessen. Von der Leitfähigkeit des so erhaltenen Gemisches (Dibrom diazoniumhydrat + Natriumchlorid) sind in den folgenden Zahlen die Kochsalzwerthe bereits in Abzug gebracht. So ergab sich, da  $\mu \infty$  aus der Leitfähigkeit des Dibrom diazoniumbromids zu 134 abgeleitet wurde, aus zwei von einander unabhängigen Versuchsreihen:

$$\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N}_2\text{.OH} \text{ bei } 0^\circ. \mu \infty = 137.$$

$$v = 256 \quad \mu = 23.7 \quad 100 m = 17.3 \text{ pCt.} \quad K = 0.0141.$$

$$v = 512 \quad \mu = 31.2 \quad 100 m = 22.7 \quad \gg \quad K = 0.0130.$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3110.

Die Constante ergiebt sich danach als Mittel aus den zwei freilich nur annähernd stimmenden Werthen zu  $K = 0.0136$ . Die Dibrombase ist also erwartungsgemäss schwächer als die Monobrombase, jedoch wirkt das zweite Bromatom nicht so beträchtlich, als in anderen Fällen, da die Differenz in der Stärke nur gering ist.

Für die Bestimmungen am Tribromdiazohydrat empfahl es sich, weder von dem sehr explosiven Tribromdiazoniumbromid, noch von dem äusserst empfindlichen Chlorid, sondern von dem weit beständigeren Nitrat auszugehen. Dies erforderte aber, um im System ( $\text{Ar.N}_2.\text{NO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{Ar.N}_2.\text{OH}$ ) die Leitfähigkeit des Diazohydrats bei  $0^\circ$  ermitteln zu können, die Kenntniss der

Leitfähigkeit von Natriumnitrat bei  $0^\circ$ :

0	32	64	128	256	512	1024	$\infty$
$\mu$	55.5	57.2	58.8	59.7	60.5	60.9	63.4.

### Tribromdiazo(nium)hydrat, $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{OH}$ .

Das zur Herstellung der Hydratlösung nöthige Nitrat wurde nach Silberstein<sup>1)</sup> erhalten, reagierte neutral, war klar in Wasser löslich und explodirte nicht schon bei  $85^\circ$ , sondern erst bei  $92-93^\circ$ . Bei grösserer Concentration als  $v_{512}$  fallen durch Zusatz von Natron Zersetzungspredkte aus; es konnte daher nur bei den höchsten Verdünnungen gemessen werden. Nach Abzug der Werthe für Natriumnitrat ergab sich

$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{OH}$  bei  $0^\circ$ .  $\mu \infty = 128$ .

$v$	$\mu$	100 m	100 K
1024	14.7	10.5	0.0014
2048	20.1	14.4	0.0014

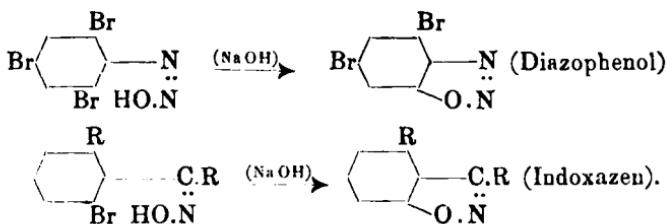
$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} K = 0.0014$

Das Tribromhydrat ist also 80-mal schwächer als das bromfreie und etwa 10-mal schwächer als das monobromirte Diazoniumhydrat, und noch ein wenig schwächer als Ammoniak ( $K = 0.00167$  bei  $0^\circ$ ). Das aus den Tribromdiazoniumsalzen durch Natron hervorgehende Zersetzungspredkt besteht nach Bamberger und Kraus<sup>2)</sup> im Wesentlichen aus Dibromorthodiazophenol. Die Bildung dieses Productes aus dem Tribromdiazohydrat lässt sich sterisch in vollkommene Analogie bringen zu der Bildung von Indoxazenderivaten aus Orthobromoximen, wenn man gemäss unseren Entwickelungen diese Reaction dem undissozierten Syndiazohydrat zuschreibt<sup>3)</sup>:

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. 27, 104.

<sup>2)</sup> Zürcher Vierteljahrsschrift 24, 259.

<sup>3)</sup> V. Meyer, diese Berichte 27, 1250.



In beiden Fällen reagiert das zum Benzolrest in Nachbarstellung befindliche Hydroxyl des Synkörpers mit dem Halogen des Benzolrestes unter Ringschliessung — die Ähnlichkeit zwischen stereoisomeren Oximen und stereoisomeren Diazokörpern auf eine neue Weise bekräftigend.

*p*-Nitrodiazoniumhydrat ist besonders zersetztlich und besonders geneigt, sich zum Isohydrat (*p*-Nitrophenylnitrosamin) zu isomerisiren. Die Lösungen

$(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH})$  sind schon anfangs selbst bei  $0^\circ$  und starker Verdünnung gelb, färben sich rasch dunkler und werden trübe. So zeigten die Leitfähigkeitsbestimmungen nur, dass außer dem Natriumnitrat noch eine Base, d. i. das Nitrodiazoniumhydrat, vorhanden sein muss. Die Affinitätskonstante sank, entsprechend der sich rasch zersetzen den Lösung stark mit steigender Verdünnung. Nach Abzug der Werthe für das Natriumnitrat ergab sich:

Leitfähigkeit von $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ bei $0^\circ$ . $\mu \infty = 137$ .				
v	64	128	256	512
$\mu_1$	9.9	12.5	15.4	18.2
$\mu_2$	—	13.3	15.6	18.3
100 m	7.2	9.7	11.4	13.4
[100 k]	0.0088	0.0072	0.0056	0.0040]

Trotz des starken Sinkens der K-Werthe genügen doch die Messungen wenigstens zu dem Nachweise, dass Nitrodiazoniumhydrat jedenfalls erheblich stärker als Ammoniak ( $K = 0.0017$  bei  $0^\circ$ ) ist. Das unten zu besprechende Verhalten gegen Salzsäure bestätigt ebenfalls die Anwesenheit eines »normalen« Diazohydrats in dieser Lösung.

#### Verhalten normaler und Isodiazohydrate gegen Salzsäure.

Dass die Rückverwandlung normaler Diazohydrate in Diazoniumsalze momentan erfolgt, wurde schon durch Titrationsversuche von Bamberger<sup>1)</sup> höchst wahrscheinlich, ganz sicher aber durch den folgenden Leitfähigkeitsversuch bewiesen: Eine Lösung von Bromdiazohydrat (+ NaCl) ergab, mit der berechneten Menge Salzsäure bei  $0^\circ$  versetzt, sofort den Leitfähigkeitswerth des Bromdiazoniumchlorides:

$\mu$  bei  $v_{512}$  und  $0^\circ$ : Ber. 56.5. Gef. 56.0.

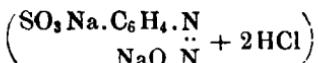
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 575.

Ganz im Gegensatz zu der momentanen Neutralisation eines normalen Diazohydrats zeigt ein Isodiazohydrat (primäres Nitrosamin) langsame Neutralisationsphänomene. Dies ergab sich aus dem Verhalten zwischen *p*-Nitrophenylnitrosamin und Salzsäure, das nach folgendem Versuche langsam aber vollständig in Nitrodiazoniumchlorid übergeht. Wegen der Schwerlöslichkeit und Zersetzungsfähigkeit des festen Nitrosamins wurde 1 Mol.-Gew. Nitroantidiazobenzolnatrium mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure bei  $v_{512}$  und 0° versetzt, wodurch nach früheren Versuchen sofort aus  $(NO_2C_6H_4.N:N.ONa + 2HCl)$  das System  $NaCl + NO_2.C_6H_4.NH.NO + HCl$  entsteht. Hierbei ergab sich für die Umwandlung  $(NO_2.C_6H_4.NH.NO + HCl \rightarrow NO_2.C_6H_4.N_2Cl + H_2O)$  nach Abzug des Kochsalzwertes folgender zeitlicher Reactionsverlauf:

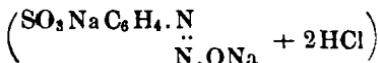


Erst nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden war also der constante Endwerth erreicht, d. i.: das Isohydrat vollkommen in Diazoniumsalz verwandelt.

Aehnliches ergab ein schon vor längerer Zeit von D. Gerilowski mit den beiden isomeren Diazotaten aus Diazosulfanilsäure bei 0° und  $v_{64}$  angestellter Versuch: Synsalz



ergab sofort  $\mu = 123$ , welcher Werth constant blieb und von dem für 2 NaCl berechneten von 118.2 sich nur um eine durch Versuchsfehler erklärbare Differenz unterscheidet. Antisalz



ergab dagegen die hohe Anfangsleitfähigkeit  $\mu_{64} = 282$ , deren um etwa 160 Einheiten höherer Werth ebenfalls erst nach mehreren Stunden bis (fast) auf den des Kochsalzes sank. Auch hier wurde also aus dem normalen Synsalz die ursprüngliche Diazoniumverbindung (Diazosulfanilsäure  $C_6H_5\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3$ ) sofort, aber aus dem Iso-Anti-salz erst langsam zurückgebildet.

Mit Rücksicht auf dieses verschiedene Verhalten gegen Salzsäure konnte auch für die Paranitroreihe bestätigt werden, dass die aus Nitrodiazoniumsalz und Natron bei 0° erhaltene Lösung im Wesentlichen (entsprechend den obigen Leitfähigkeitsbestimmungen) aus normalem Nitrodiazohydrat besteht, aber doch auch bereits etwas Isodiazohydrat (Nitrophenylnitrosamin) enthalten musste, das sich jeden-

falls unter dem Einfluss der Hydroxylionen des Nitrodiazoniumhydrats autokatalytisch gebildet haben musste. Gefunden wurde nämlich im System (NaNO<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.OH) nach Zusatz von Salzsäure und nach Subtraction der Werthe für Natriumnitrat:

Normales NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.OH + HCl bei 0° und V<sub>384</sub>.

Zeit	1'	3'	9'	30'	90'	180'	240'	300'
"	101	98	94	88	73	63	61	60.3

Der Anfangswerth ist also zwar um 40 Einheiten höher als der Endwerth (der in Folge von Versuchsfehlern bezw. secundären Zersetzung um drei Einheiten höher liegt als der des Nitrodiazoniumchlorids 57.3); da aber der Anfangswerth in der Isoreihe (s. die vorangehende Tabelle) den Endwerth um 160 Einheiten übertrifft, muss doch in vorliegendem Falle normales Nitrodiazobhydrat, also ein vom bekannten Nitrophenylnitrosamin verschiedener Stoff, in überwiegender Menge vorhanden sein.

Den HHrn. Dr. C. Schümann und Dr. G. Osswald statte ich für verschiedene, in vorliegender Arbeit mit aufgenommene Messungen meinen besten Dank ab.

Hantzsch.

---

#### 344. A. Hantzsch: Ueber einige Syndiazotate.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Von normalen Diazotaten sind bekanntlich bisher nur das Natrium- und Kalium-Salz der Diazosulfanilsäure in analysenreinem Zustand von Gerilowski und mir<sup>1)</sup> gewonnen worden. Denn das schon von Griess beschriebene, einfachste, normale Diazobenzol-Kalium ist, auch wenn es nach der Schraube'schen Vorschrift<sup>2)</sup> dargestellt wird, nach Bamberger's Analysen<sup>3)</sup> vom Zustande der Reinheit ziemlich entfernt. Ueber andere normale Diazotate liegen genauere Angaben überhaupt nicht vor. Es ist deshalb wohl nicht ohne Interesse, aber besonders auch aus theoretischen Gründen beachtenswerth, dass sich gewisse Syndiazotate so leicht aus den zugehörigen Diazoniumsalzen durch concentrirte Alkalien ausfällen lassen, dass diese Reaction als Vorlesungsversuch zur Vorführung dieser im Allgemeinen so empfindlichen Salze empfohlen werden kann, und dass sich dieselben auch wenigstens annähernd analysenrein erhalten lassen. Die betr. Salze sind das Anisol- und das Pseudocumol-Syndiazobenzolkalium, die beide beim Einfließen der Diazoniumsalzlösungen in überschüssige concentrirte Kalilauge unter Kühlung sofort als blendend weisse Niederschläge ausfallen.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2002.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 520.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 226.