

Die Constante des Isonitramins steigt also von 0 — 25° noch nicht einmal um 10 pCt., während die der Nitramine nach Baur sehr viel stärker, manchmal fast um 100 pCt., wächst.

Da nun das Phenylnitramin eine Pseudosäure mit Ionisationsisomerie, das Phenylisonitramin aber, gleichviel welcher Structurformel es wirklich entsprechen mag, in jeder Form eine Hydroxylverbindung, also eine echte Säure, ist (vgl. die vorangehende Abhandlung), so ist hiermit ein weiteres Beispiel für die zuerst bei der Violursäure nachgewiesene Erscheinung erbracht, dass sich Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie durch abnorm starkes Wachsthum der Affinitätsconstanten bei wachsender Temperatur auszeichnen.

39. B. Dybowski und A. Hantzsch: Ueber die angebliche Isomerie der Diazothiosulfonate.

(Eingegangen am 23. December 1901.)

Zufolge einer im Journ. für prakt. Chemie erschienenen, sehr umfangreichen Arbeit von T. Troeger und E. Ewers¹⁾ sollen die Producte aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und verschiedenen Diazoniumsalzen, also die »Benzolthiosulfonsauren Diazosalze« von der Formel $C_6H_5.SO_2.S.N_2.Ar$, die gemäss der Gleichung

$C_6H_5.SO_2.S.K + Ar.N_2.Cl = KCl + C_6H_5.SO_2.S.N_2.Ar$ gebildet werden, vielfach in zwei verschiedenen Formen existiren. Bei dieser Reaction entstehen zuerst gut krystallisirte Verbindungen, die sich alsdann von selbst allmählich in amorphe Modificationen verwandeln. Da Repräsentanten beider Reihen von den genannten Autoren analysirt wurden und sich hierbei als gleich zusammengesetzt erwiesen, wurde diese anscheinende Umwandlung aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand bei den Diazothiosulfonaten, $Ar.N_2.S.SO_2.C_6H_5$, in Parallele zu der von dem Einen von uns entdeckten Stereoisomerie der Diazosulfonate, $Ar.N_2.SO_2.Me$, gebracht, deren labile Synformen sich bekanntlich leicht in die stabilen Antiformen umwandeln.

Da diese Parallele jedoch von Troeger und Ewers nur angedeutet wurde, und da ausserdem der doch zu erwartende Nachweis nicht erbracht wurde, ob, bezw. in wie weit diese beiden Modificationen der Diazothiosulfonate den beiden stereoisomeren Diazosulfonaten wirklich analog sind, so haben wir diese angebliche Isomerie an besonders geeigneten Repräsentanten genauer untersucht. Dadurch sind wir freilich zu einem ganz anderen Resultat gekommen:

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 369—430.

Die angeblichen beiden Modificationen bezw. isomeren Diazothiosulfonate, $\text{Ar.N}_2.\text{S}.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$, existiren überhaupt nicht. Die primär gebildeten krystallinischen Producte besitzen zwar, gemäss der Auffassung ihrer Entdecker, diese Zusammensetzung und sind echte Diazoniumsalze der Benzolthiosulfonsäure, $\text{Ar.N}.\text{S}.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$; denn sie

lösen sich in Wasser und werden hierbei in ihre Ionen gespalten; sie sind in Aether und anderen organischen Flüssigkeiten (mit Ausnahme von Alkohol) fast unlöslich, kuppeln sofort — kurz, sie zeigen alle Eigenschaften der Diazoniumsalze. Dagegen sind die secundär gebildeten, amorphen Producte von gleicher Zusammensetzung, die sich nicht in Wasser, aber in organischen Flüssigkeiten (partiell) lösen, garnicht einheitliche Verbindungen, sondern Gemische von Diazosulfonen oder nach der neuen Nomenclatur ¹⁾ von Azosulfonen, $\text{Ar.N}:\text{N}.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ mit Schwefel, da sie schon in Berührung mit geeigneten indifferenten Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur sich in beide Componenten zerlegen lassen; es bleibt Schwefel zurück, während die bekannten, ziemlich indifferenten, nicht direct kuppelnden Sulfone, der Antreihe zugehörig, in Lösung gehen und alsdann leicht krystallisiren.

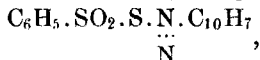
Die angebliche Umwandlung der krystallinischen in die amorphen Modificationen ist also nichts anderes als eine Zersetzung gemäss der Gleichung



Dieser Nachweis wurde geliefert an dem Producte aus β -Naphtalin-Diazoniumchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{S}.\text{N}_2.\text{C}_{10}\text{H}_7$, das Troeger und Ewers l. c. S. 369 beschrieben haben.

Wir stellten dasselbe zur Sicherheit aus reinem, festem Diazochlorid her.

Benzolthiosulfonsaures β -Naphtyldiazonium,



erhält man sofort rein, wenn man gleichmolekulare Mengen von benzolthiosulfonsaurem Kalium und β -Naphtalindiazoniumchlorid in wässriger, 2½—3-procentiger Lösung bei 0° vermischt: Nach einigen Minuten krystallisirt das Salz in dünnen, gut ausgebildeten Nadelchen von citronengelber Farbe; aus concentrirteren Lösungen scheidet es sich rascher, aber nur undeutlich krystallinisch, aus. Dieses Salz ist, rasch abgepresst, in Wasser völlig klar zu einer gelblichen Flüssigkeit von neutraler Reaction löslich, die mit β -Naphtol in alkalischer Lösung stark und augenblicklich kuppelt und beim Erwärmen Stick-

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 33, 2556 [1900].

stoff entwickelt. Es wird aber durch Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch zersetzt. In Alkohol ist es ebenfalls, nicht aber in Aether löslich.

Analyse des rasch getrockneten Salzes:

$C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.50.

Auch in trockenem Zustande verändert sich das Salz ziemlich rasch, gemäss den Angaben von Troeger und Ewers; die durchsichtigen Krystalle werden schon nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. matt; sie werden dabei dunkler und schliesslich braun; in dem Maasse, als die Umwandlung fortschreitet, vermindert sich die Wasserlöslichkeit. Producte, die noch nicht völlig zersetzt sind, also Gemische des ursprünglichen Salzes und seiner Zersetzungsproducte darstellen, lassen sich als solche dadurch erkennen, dass sie sich weder in Wasser noch in Aether vollständig lösen, wohl aber, wenn man sie mit beiden zusammenschüttelt. Doch ist auch in diesem Falle an der Trennungsschicht fast stets etwas feines Pulver — Schwefel — zu beobachten.

Da sich das Zersetzungsproduct in Aether löst, kann man das ursprüngliche Salz zweckmässiger als an der Luft unter Aether aufbewahren. Dabei wird es jedoch natürlich ebenfalls langsam zersetzt, was man schon daran erkennt, dass sich der Aether zunehmend gelb färbt.

So rasch die Zersetzung namentlich an der Oberfläche des Salzes beginnt, so langsam wird sie vollständig, da sich besonders im Innern der Masse selbst nach mehreren Tagen leicht noch etwas ätherunlösliches Salz vorfindet. Dass bei dieser Veränderung keine Gewichtsabnahme stattfindet, wurde dadurch constatirt, dass das Salz im Exsiccator über Schwefelsäure selbst nach 11 Tagen so gut wie gewichtsconstant blieb. Eine Probe dieses Productes zeigte auch noch die ursprüngliche Zusammensetzung (Gefunden 8.55 pCt. N). Diese Substanz war alsdann völlig umgewandelt: sie löste sich garnicht mehr in Wasser, leicht — aber doch nur unter bleibender starker Trübung — in Aether und Benzol. Sie schmolz bei ca. 85° (nach Troeger bei 87°). Der erwähnte, sehr schwer lösliche Rückstand war nichts anderes als Schwefel; aus dem Filtrat erhielt man — ganz rein durch Lösen in Aether und Fällern mit Ligroin —

Naphtylazophenylsulfon, $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$,

in schönen, gelbbraunen, sehr beständigen Krystallen, leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, schwieriger in Ligroin. Es zersetzt sich bei 96° . Die Analyse zeigte evident, dass sich das Product von dem ursprünglichen Salz durch den Mindergehalt von 1 Atom Schwefel unterschied.

$C_{16}H_{12}N_2SO_2$. Ber. S 10.81, N 9.46.

Gef. » 11.15, 10.71, » 9.52.

(Das ursprüngliche Salz $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$ enthält 19.51 pCt. S.)

Dass die Zersetzung der thiosulfonsauren Diazoniumsalze neben Schwefel Diazosulfone liefert, wurde schliesslich am *p*-Brom-Diazoderivat besonders evident festgestellt, weil das so erhaltene Sulfon direct mit dem synthetisch dargestellten identificirt werden konnte.

Benzolthiosulfonsaures *p*-Bromdiazonium, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br$, wurde aus thiosulfonsaurem Kalium und reinem Bromdiazoniumchlorid unter den oben angegebenen Bedingungen in Form schwefelgelber Krystalle vom Zersetzungspunkt $99-100^\circ$ entsprechend Troeger's Angaben erhalten.

Die in gleicher Weise vor sich gehende Zersetzung lieferte neben Schwefel *p*-Bromazophenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br$. Dasselbe schmolz zwar etwas niedriger (bei 113°) als das nach Hantzsch und Singer¹⁾, aus Benzolsulfonsäure und Bromdiazoniumsalz hergestellte Product vom Schmp. $115-116^\circ$, erwies sich jedoch durch alle übrigen Eigenschaften als mit diesem identisch.

Nach diesen Versuchen ist die Angabe von der Existenz zweier Modificationen bzw. zweier isomerer Diazoverbindungen, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot N_2 \cdot Ar$, aus der Literatur zu streichen. Die den thiosulfonsauren Diazoniumsalzen angeblich isomeren Modificationen sind Gemische von Azosulfonen mit Schwefel.

40. G. Bredig: Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. J. Walker über Sauerstoffbasen.

(Eingegangen am 31. December 1901.)

In Heft Nr. 17 des vierunddreissigsten Jahrganges der Berichte S. 4117 weist Hr. J. Walker darauf hin, dass das Aethylenoxyd entgegen einer vielfach verbreiteten Ansicht kaum merkliche basische Eigenschaften besitzt. Dabei ist ihm entgangen, dass ich für seine Behauptung bereits vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Usoff den experimentellen Beweis geliefert habe, freilich unter einem Titel, unter welchem Hr. Walker diese Beobachtung leicht übersehen konnte²⁾. In unserer damaligen kurzen Notiz heisst es wörtlich:

„Nach den heutigen Definitionen für die Stärke einer Base müssen wir aber sagen, dass das Aethylenoxyd eine sehr schwache

¹⁾ Diese Berichte 33, 3149 [1900].

²⁾ Bredig und Usoff, Ist Acetylen ein Elektrolyt? Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 116 [1896].