

Anisal-m-nitrobenzolsulfonacetonitril oder m-Nitrobenzolsulfon- β (p)-methoxyzimtsäurenitril, $C_{16}H_{12}O_5N_2S = NO_2C_6H_4SO_2 \cdot C_6H_4OCH_3CN$, entsteht, wenn man jenes Nitril mit Anisaldehyd in wäßrig alkoholischer Suspension nach Zusatz eines Tropfens NaOH kurze Zeit erhitzt und das hierbei entstehende Reaktionsprodukt nochmals aus Alkohol krystallisiert. Seideglänzende, hellgelbe, bei 160° schmelzende Nadeln.

I. 0,1026 g gaben 0,2094 g CO_2 und 0,0321 g H_2O , entsprechend 55,64% C und 3,56% H (ber. 55,81% C und 3,49% H).

II 0,1020 g gaben 7,0 ccm N bei 18° und 752 mm, entsprechend 7,96% N (ber. 8,14%).

m-Nitrobenzolsulfonbenzolazoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des m-Nitrobenzolsulfonformylcyanids, $C_{14}H_{10}O_4N_4S = NO_2C_6H_4SO_2CH(N_2C_6H_5)CN$ bzw. $NO_2C_6H_4SO_2C(N \cdot NHC_6H_5)CN$ entsteht, wenn man Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer mit essigsauerm Natrium versetzten alkoholischen Lösung des m-Nitrobenzolsulfonacetonitrils gibt. Das Reaktionsprodukt ist mehr oder weniger harzig; es wird durch Lösen in KOH, Ausfällen mit HCl und Krystallisieren aus Alkohol in rotgelben, bei 175° schmelzenden Nadeln erhalten; die zur Salzbildung mit Basen befähigt sind.

0,0792 g gaben 11,25 ccm N bei 16° und 767 mm, entsprechend 16,93% N (ber. 16,97%)

Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf arylsulfonierte Acetonitrile und Propionitrile;

von

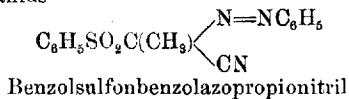
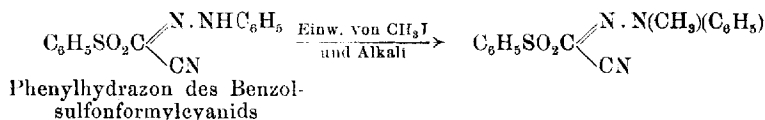
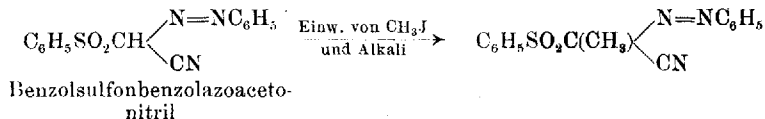
J. Tröger und R. Wunderlich.

(Eingegangen am 28. August 1920.)

Die beiden Ausgangsmaterialien, die arylsulfonierten Acetonitrile, RSO_2CH_2CN , und die arylsulfonierten Propionitrile, $RSO_2 \begin{matrix} CH_3 \\ \searrow \\ \end{matrix} > CH.CN$, welche in ihrem Verhalten aromatischen Diazoniumsalzen gegenüber studiert wurden, zeigen einen auffallenden Unterschied in ihrem Verhalten gegen starke anorganische Basen. Die Acetonitrilderivate lösen sich leicht in

Alkalilaugen unter Salzbildung, die Propionitrilderivate tun dies nicht. Durch den Eintritt eines Methyls in die Methylen-
 gruppe der Arylsulfonacetonitrile ist nicht bloß der saure
 Charakter des Methinwasserstoffatoms erloschen, sondern auch
 die Reaktionsfähigkeit der Propionitrilderivate im Gegensatz
 zu den außergewöhnlich reaktionsfähigen Acetonitrilderivaten
 wesentlich vermindert. Diazoniumsalzen gegenüber haben sich
 nun aber beide Klassen von Verbindungen als reaktionsfähig
 erwiesen. In alkoholischer Lösung in Gegenwart einer kon-
 zentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung gelingt es, beide
 Nitrilverbindungen mit Diazoniumsalz zu kuppeln. Bei den
 Acetonitrilderivaten ist diese Kupplung auch noch auf anderem
 Wege möglich, nämlich durch Einfließenlassen einer Diazonium-
 salzlösung in eine Lösung des Nitrils in Ätzalkali, ein Weg,
 der bei den Propionitrilderivaten an der Alkaliumlöslichkeit
 dieser Produkte scheitert. Hinsichtlich der Konstitution der
 bei diesen Umsetzungen entstehenden Verbindungen sind nach
 der umfangreichen Literatur, welche die Einwirkung von Di-
 azoniumsalzen auf Methylenverbindungen mit beweglichen
 Wasserstoffatomen behandelt, zwei Möglichkeiten denkbar. Man
 kann annehmen, daß bei den Acetonitrilderivaten wahre Azo-
 verbindungen, $\text{RSO}_2\text{CH}(\text{N}:\text{NR})\text{CN}$, oder, was wahrscheinlicher ist,
 Hydrazone, $\text{RSO}_2\text{C}(\text{N}:\text{NHR})\text{CN}$, entstehen, bei den Propionitril-
 derivaten kann es sich nur um die Entstehung von Azoverbin-
 dungen handeln. Die aus den beiden Nitrilderivaten mit Di-
 azoniumsalz entstehenden Verbindungen zeigen nun ebenso wie
 die als Ausgangsmaterialien benutzten Nitrile einen auffallenden
 Unterschied in ihrem Verhalten gegen Basen. Die Acetonitril-
 abkömmlinge zeigen eine ausgesprochene Fähigkeit zur Salz-
 bildung, die Propionitrilderivate hingegen nicht. Die bei den
 Acetonitrilabkömmlingen darstellbaren Salze konnten nicht in
 isomeren Formen, wie dies bei den vom Benzolazocyanessigester
 sich ableitenden Salzen (α, β -Salze) beobachtet ist, erhalten
 werden. Auch ein Ersatz des in den Alkalisalzen enthaltenen
 Metallatoms gegen alkoholische Radikale, der bei den Cyan-
 essigesterderivaten leicht gelingt, bietet bei den Acetonitril-
 derivaten Schwierigkeiten, so daß nach dem bisher vorliegenden
 Versuchsmaterial die Frage noch nicht endgültig entschieden
 werden konnte, ob ein solcher Ersatz möglich ist oder nicht.

Hätten sich hierbei praktische Schwierigkeiten nicht ergeben, so wäre dies der einfachste Weg gewesen, um die Frage zu entscheiden, ob bei Einwirkung von Diazoniumsalz auf Arylsulfoacetonitril ein Azokörper oder ein Hydrazone entsteht. Geht man nämlich von Aceto- und Propionitrilderivaten aus, die denselben Arylsulfonrest enthalten, und kuppelt mit demselben Diazoniumsalz, so würden, wenn wir als Arylradikal C_6H_5 wählen, folgende Verbindungen entstehen können:



Läge in dem Acetonitrilderivat ein wahrer Azokörper vor, so müßte man über dessen Alkalisalz bei der Methylierung zu dem entsprechenden Propionitrilderivat kommen. Sollte hierbei eine Identität ausgeschlossen sein, so spräche dies für die Hydrazonnatur des bei den Acetonitrilderivaten erhaltenen Reaktionsproduktes. Dieser Nachweis bot jedoch mancherlei Schwierigkeiten. So leicht und glatt bei den Acetonitrilderivaten die Salzbildung erfolgt, so schwierig gestaltet sich ein Austausch des Alkalis in solchen Salzen gegen Methyl, was um so mehr zu verwundern ist, da bei den Alkalisalzen des Benzolazocyanessigesters ein solcher Austausch keine Schwierigkeiten bietet. Aber nicht bloß bei einer Methylierung, sondern auch bei der Reinigung eines der Methylierung unterworfenen Produktes haben sich allerlei Schwierigkeiten herausgestellt, so daß das bisher zu dieser Beweisführung vorliegende experimentelle Material nicht ausreichend erscheint. Um bei den Acetonitrilderivaten die Frage, ob in diesen wahre Azokörper oder Hydrazone vorliegen, noch auf anderem Wege zu prüfen, wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dihalogen-substitute $RSO_2C(X_2)CN$ studiert, da es bisher nicht gelungen ist,

Ketonderivate der allgemeinen Formel RSO_2COCN darzustellen. Nach den Beobachtungen von M. Busch und E. Meussdörfer¹⁾ entstehen aus Dichloressigsäure und primären Hydrazinen die Hydrazone der Glyoxylsäure RNH.N:CH.COOH . Bei den oben angeführten halogenierten Nitrilen gestaltete sich jedoch die Reaktion in ganz anderem Sinne; das Phenylhydrazin wirkt reduzierend, es entstand das halogenfreie Nitril $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$, während neben Halogenwasserstoffbildung vermutlich der Hydrazinrest zerfällt.

Experimenteller Teil.

Zwei Wege dienen zur Darstellung der aus den Arylsulfonierten Nitrilen und den Diazoniumsalzen resultierenden Verbindungen. Der erste Weg bestand darin, daß man die Diazoniumsalzlösung unter guter Kühlung langsam zu dem in überschüssiger Natronlauge gelösten Arylsulfonacetonitril fließen läßt und die Abscheidung des Reaktionsproduktes durch Zusatz von Essigsäure vervollständigt. Bei den Arylsulfonpropionitrilen läßt sich diese Methode nicht anwenden, weil diese Produkte in Alkalien unlöslich sind. Der zweite Weg, der sich sowohl zur Gewinnung von Aceto- bzw. Propionitrilderivaten eignet, besteht darin, daß man die Diazoniumsalzlösung zu der gut gekühlten alkoholischen Nitrillösung, die mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumacetatlösung versetzt ist, fließen läßt. Für die Propionitrilderivate ist diese Methode der einzige Weg, für die Acetonitrilderivate der bessere Weg, da man hierbei die Reaktionsprodukte in reinerer Form und besserer Ausbeute gewinnt.

α -Naphtalinsulfonbenzoldiazoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des α -Naphtalinsulfonformylcyanids, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{CH}(\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5)\text{CN}$ bzw. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{C}(\text{N}:\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CN}$. Zu einer Lösung von 1,5 g α -Naphtalinsulfonacetonitril²⁾ in kalter verdünnter NaOH gibt man unter Eiskühlung die aus 0,6 g Anilin bereitete Diazoniumsalzlösung,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 121.

²⁾ Bei erneuter Darstellung dieser zuerst von J. Tröger und W. Hille (dies. Journ. [2] 71, 227) beschriebenen Verbindung wurde der Schmp. 111–112° (früher 109°) gefunden.

säuert mit verdünnter Essigsäure an und reinigt die goldgelbe gesammelte, gewaschene und getrocknete Fällung durch Krystallisieren aus 90 proz. Alkohol. Man erhält so das Reaktionsprodukt in rotgelben, sechseckigen Schüppchen vom Schmp. 203°. 0,7 g dieser Verbindung in gereinigtem Zustande resultierten, wenn man von 1 g Nitril ausgeht. 1 g Azoverbindung erhält man aus 1 g Nitril, wenn man den zweiten oben angedeuteten Weg einschlägt.

I. 0,1548 g gaben 0,3661 g CO₂ und 0,0539 g H₂O, entsprechend 64,50% C und 3,89% H.

II. 0,112 g gaben 12 ccm N bei 16° u. 762 mm, entspr. 12,69% N.

III. 0,0896 g gaben 0,0624 g BaSO₄, entsprechend 9,57% S.

Ber. auf die Formel C₁₈H₁₂O₂N₃S: C = 64,48; H = 3,88; N = 12,54; S = 9,55%.

Kaliumsalz, C₁₈H₁₂O₂N₃SK + 3H₂O. Löst man 0,5 g der vorgenannten Verbindung in 5 ccm KOH (15 proz.) und 10 ccm H₂O bei Wasserbadwärme, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung das Salz in goldgelben Krystallschüppchen mit 3H₂O ab, die es bei 105° abgab.

0,2016 g Salz verloren bei 105° an H₂O 0,0254 g, entsprechend 12,60% H₂O (ber. 12,65%).

0,1762 g H₂O-freies Salz gaben 0,0413 g K₂SO₄, entspr. 10,5% K (ber. 10,45%).

Natriumsalz. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und ist aus wäßriger Lösung nicht krystallisiert zu erhalten.

Bleisalz, (C₁₈H₁₂O₂N₃S)₂Pb, entsteht bei Zusatz von einer Bleiacetatlösung zu der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes als kanariengelber, amorpher Niederschlag.

0,0476 g gaben 0,0162 g PbSO₄, entspr. 23,3% Pb (ber. 23,66%).

Silbersalz, C₁₈H₁₂O₂N₃SAg, analog dem Pb-Salze als kanariengelbe Fällung erhalten.

0,1172 g gaben 0,0284 g Ag, entspr. 24,24% Ag (ber. 24,41%).

Versuche, ausgehend vom Kaliumsalz durch Zersetzen desselben mit CO₂ bzw. Mineralsäure, zwei isomere Formen der Pseudosäure zu gewinnen, was Haller und anderen Autoren bei analogen gemischten Azokörpern geglückt ist, hatten keinen Erfolg. Auf beiden Wegen resultierte dasselbe bei 203° schmelzende Ausgangsmaterial.

α -Naphthalinsulfon-p-toluolazoacetonitril bzw. p-Tolyhydrazon des α -Naphthalinsulfonformylcyanids, $C_{19}H_{15}O_2N_3S$, aus p-Diazotoluolchloridlösung und einer Lösung von α -Naphthalinsulfonacetonitril erhalten, orangerote Blättchen, aus 90 Prozent. Alkohol. Schmp. 193° .

- I. 0,0970 g gaben 0,2314 g CO_2 und 0,0374 g H_2O , entsprechend 65,07% C und 4,31% H
 II. 0,0664 g gaben 7 ccm N bei 21° u. 752 mm, entspr. 12,11% N.
 III. 0,0802 g gaben 0,0548 g $BaSO_4$, entsprechend 9,38% S.
 Ber. auf die Formel $C_{19}H_{15}O_2N_3S$: C = 65,33; H = 4,3; N = 12,03; S = 9,17%.

Kaliumsalz, $C_{19}H_{14}O_2N_3SK + 3H_2O$, analog dem Kaliumsalz der Benzolazoverbindung erhalten. Goldgelbe, glänzende Krystalschüppchen.

0,1536 g gaben bei 105° an H_2O ab 0,0189 g, entspr. 12,30% H_2O (ber. 12,24%), die Menge K_2SO_4 nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 betrug 0,0297 g, entspr. 8,67% K (ber. 8,86%).

Silbersalz, $C_{19}H_{14}O_2N_3SAg$, dunkelgelber, amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag.

0,1472 g gaben 0,0347 g Ag, entspr. 23,57% Ag (ber. 23,66%).

Das Natriumsalz erwies sich als sehr leicht wasserlöslich. Aus dem Kaliumsalze isomere Formen der Pseudosäure zu gewinnen, gelang nicht.

α -Naphthalinsulfon-o-toluolazoacetonitril bzw. o-Tolyhydrazon des α -Naphthalinsulfonformylcyanids, $C_{19}H_{15}O_2N_3S$, gewinnt man am besten, wenn man das Diazoniumsalz auf die alkoholische Nitrillösung in Gegenwart von Natriumacetat einwirken läßt. Dunkelgelbe prismatische Nadeln, Schmp. $149-150^{\circ}$.

- I. 0,1072 g gaben 11 ccm N bei 17° und 765 mm, entsprechend 12,15% N (ber. 12,03%).
 II. 0,1253 g gaben 0,0837 g $BaSO_4$, entspr. 9,18% S (ber. 9,17%).

Kaliumsalz. Dieses Salz schied sich aus seiner wäßrigen Lösung erst nach längerem Stehen in hellgelben Nadelchen ab. Das Natriumsalz erwies sich als in Wasser leicht löslich.

α -Naphthalinsulfon-p-anisolazoacetonitril bzw. p-Methoxyphenylhydrazon des α -Naphthalinsulfonformylcyanids, $C_{19}H_{15}O_3N_3S = C_{10}H_7SO_2CH(N:NC_6H_4OCH_3)CN$ bzw.

$C_{10}H_7SO_2C(N.NHC_6H_4OCH_3)CN$, wurde aus einer alkoholischen, mit Natriumacetat versetzten Nitrillösung und diazotiertem p-Anisidin erhalten. Carminrote, prismatische Nadeln (aus 90 Prozent. Alkohol), Schmp. 173° .

- I. 0,1030 g gaben 10 ccm N bei 15° und 765 mm, entsprechend 11,58% N (ber. 11,50%).
- II. 0,1121 g gaben 0,0709 g $BaSO_4$, entspr. 8,69% S (ber. 8,78%).

Kaliumsalz, $C_{19}H_{14}O_3N_3SK + H_2O$, schied sich aus wäßriger Lösung nach mehrstündigem Stehen in Form hellgelber, sechseckiger Schüppchen ab.

0,1514 g verloren bei 105° an H_2O 0,0070 g, entspr. 4,62% H_2O (ber. 4,27%) und gaben 0,0310 g K_2SO_4 , entspr. 9,19% K (ber. 9,26%).

Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich; es konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

β -Naphthalinsulfonbenzoloacetoneitril bzw. Phenylhydrazon des β -Naphthalinsulfonformylcyanids, $C_{18}H_{13}O_2N_3S$. Für das von J. Tröger und W. Hille¹⁾ zuerst beschriebene β -Naphthalinsulfonacetoneitril wurde gleichfalls ein höherer Schmp. 109° (anstatt 95°) gefunden. Aus diesem Nitril und Diazobenzolchlorid wurde nach den beiden oben erwähnten Methoden das Reaktionsprodukt nach dem Reinigen aus wäßrigem Aceton in ziegelroten, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 194 — 195° erhalten.

- I. 0,1976 g gaben 0,4684 g CO_2 und 0,0740 g H_2O , entsprechend 64,65% C und 4,19% H (ber. 64,48% C; 3,88% H).
- II. 0,0978 g gaben 10,5 ccm N bei 18° und 752 mm, entsprechend 12,46% N (ber. 12,54%).

Kaliumsalz, $C_{18}H_{12}O_2N_3SK + 3H_2O$, gelbbraune, glänzende Krystalschüppchen.

0,0916 g verloren bei 105° 0,0112 g H_2O , entspr. 12,22% H_2O und gaben 0,0184 g K_2SO_4 , entspr. 9,03% K (ber. 12,65% H_2O u. 9,15% K).

Natriumsalz ist aus wäßriger Lösung nicht krystallinisch zu erhalten, da in Wasser zu leicht löslich.

Bleisalz, $(C_{18}H_{12}O_2N_3S)_2Pb$; citronengelber, amorpher Niederschlag.

0,0908 g gaben 0,0313 g $PbSO_4$, entspr. 23,54% Pb (ber. 23,66%).

¹⁾ A. u. O.

Isomere Formen des Azoproduktes über das Kaliumsalz zu bereiten, gelang nicht.

Methylierungsversuche des β -Naphthalinsulfonbenzolazoacetonitrils. Wie schon in der Einleitung gesagt, hätte sich die Frage, ob gemischte Azoverbindungen oder Hydrazone vorliegen, experimentell auf dem Wege der Methylierung entscheiden lassen. Zwei mit dem oben genannten Nitril angestellte Versuche, bei denen das Nitril mit der für 1 Atom Natrium berechneten Menge C_2H_5ONa und der äquivalenten Menge Jodmethyl im Druckrohr 15 Stdn. bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurden, ergaben ein Reaktionsprodukt, das aus Alkohol gelbrote Schüppchen lieferte, die im einen Falle bei $167-169^\circ$, im anderen Falle bei 168° schmelzen.

0,0816 g gaben 0,1956 g CO_2 und 0,0354 g H_2O , entspr. 65,37% C und 4,85% H.

Das Ausgangsmaterial $C_{19}H_{13}O_2N_3S$ verlangt C = 64,48%, H = 3,88%
ein Methylderivat $C_{19}H_{15}O_2N_3S$ „ C = 65,33 „, H = 4,30 „.

Vom Ausgangsmaterial (Schmp. $194-195^\circ$) unterscheidet es sich durch den niederen Schmelzpunkt, von dem entsprechenden später behandelten Propionitrilderivat (Schmp. 120°) durch einen höheren Schmelzpunkt. Dieses Verhalten spräche also für die Hydrazonnatur des Ausgangsmaterials. Leider haben analoge Versuche zu keinem günstigen Ergebnis, nämlich häufig zum Ausgangsmaterial zurückgeführt, so daß die Methylierung doch nicht so glatt, wie es anfangs schien, vor sich geht.

β -Naphthalinsulfon-p-toluolazoacetonitril bzw. p-Tolyldiazon des β -Naphthalinsulfonformylcyanids, $C_{19}H_{15}O_2N_3S$. Das in üblicher Weise gewonnene Produkt zeigt geringes Krystallisationsvermögen. Aus wäßrigem Aceton erhält man es in orangefarbigem, sternförmig gruppierten Nadelchen vom Schmp. $189-190^\circ$. Isomerieerscheinungen wurden nicht konstatiert.

- I. 0,0828 g gaben 0,1989 g CO_2 und 0,0325 g H_2O , entsprechend 65,51% C und 4,39% H (ber. 65,33% C, 4,30% H).
- II. 0,0994 g gaben 10,3 ccm N bei 20° und 746 mm, entsprechend 11,85% N (ber. 12,03%).

Kaliumsalz, $C_{19}H_{14}O_2N_3SK + \frac{1}{2}H_2O$, amorph, eigelb gefärbt.

0,1022 g verloren 0,0026 g H₂O bei 105°, entsprechend 2,54% H₂O (ber. 2,27%) und gaben 0,0220 g K₂SO₄, entspr. 9,65% K (ber. 9,87%).

Natriumsalz, in Wasser sehr leicht löslich.

Silbersalz, C₁₉H₁₄O₂N₃SAg, amorphe, dunkelgelbe, lichtempfindliche Fällung.

0,1864 g gaben 0,0438 g Ag entspr. 23,49% Ag (ber. 23,66%).

Ein Methylierungsversuch, bei dem analog wie oben verfahren wurde, lieferte ein aus Alkohol in hellgelben Nadelchen krystallisierendes Produkt vom Schmp. 210—211°; das Ausgangsmaterial schmilzt bei 189—190°, das entsprechende Propionitrilderivat bei 119—120°.

0,0976 g gaben 0,2357 g CO₂ und 0,0436 g H₂O, entspr. 65,85% C und 4,99% H.

Eine Verbindung C₁₉H₁₅O₂N₃S verlangt 65,33% C, 4,3% H.

„ „ C₂₀H₁₇O₂N₃S „ 66,11% C, 4,68% H.

Der veränderte Schmelzpunkt und schließlich auch die Analyse scheinen für eine Methylierung zu sprechen, doch sind diese Versuche dadurch etwas fraglich geworden, daß bei anderen analogen Produkten eine solche nicht gelingen wollte.

β-Naphthalinsulfon-*m*-toluolazoacetonitril bzw. *m*-Tolylhydrazon des *β*-Naphthalinsulfonformylcyanides, C₁₉H₁₅O₂N₃S, ziegelrote, prismatische Nadeln, aus 90prozentigem Alkohol, Schmp. 160—161°.

I. 0,1134 g gaben 11,5 ccm N bei 14° und 767 mm, entsprechend 12,17% N (ber. 12,03%).

II. 0,0981 g gaben 0,0648 BaSO₄, entspr. 9,07% S (ber. 9,17%).

Das Kaliumsalz erhält man aus nicht zu verdünnter Lösung in Form rötlichgelber Schüppchen, das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und aus wäßriger Lösung nicht krystallinisch zu erhalten.

β-Naphthalinsulfon-*p*-phenetolazoacetonitril bzw. *p*-Äthoxyphenylhydrazon des *β*-Naphthalinsulfonformylcyanides, C₂₀H₁₇O₃N₃S = C₁₀H₇SO₂CH(N:NC₆H₄OC₂H₅)CN bzw. C₁₀H₇SO₂C(N.NHC₆H₄OC₂H₅)CN, aus *β*-Naphthalinsulfonacetonitril und diazotiertem *p*-Phenetidin. Hellbraune, wetzsteinähnliche Krystalle, aus 90prozent. Alkohol, Schmp. 165—166°.

I. 0,1211 g gaben 11 ccm N bei 14° und 768 mm, entsprechend 10,91% N (ber. 11,08%).

II. 0,0901 g gaben 0,0551 g BaSO₄, entspr. 8,40% S (ber. 8,46%).

Kaliumsalz, $C_{20}H_{16}O_3N_3SK + 2H_2O$, dunkelgelbe, hexagonale Schüppchen.

0,2838 g gaben bei 105° einen H_2O -Verlust von 0,0230 g entsprechend 8,10% H_2O (ber. 7,94%) und 0,0549 g K_2SO_4 , entsprechend 8,68% K (ber. 8,61%).

Im nachstehenden folgt die Beschreibung zweier durch Umsetzung von Diazoniumsalzen mit p-Brombenzolsulfonacetonitril¹⁾ (Schmp. 192 — 193°) erhaltenen Azoprodukte, bei denen die Darstellung fester Alkalisalze nur bei Ausschluß von Wasser gelang.

p-Brombenzolsulfonbenzolatoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des p-Brombenzolsulfonformylcyanids, $C_{14}H_{10}O_2N_3BrS$. Diese Verbindung erhält man, wenn man Benzoldiazoniumsalzlösung auf eine Lösung des p-Brombenzolsulfonacetonitrils in wäßriger Natronlauge oder in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat einwirken läßt. Reiner und in besserer Ausbeute entsteht das Produkt nach der zweiten Methode. Gelblichbraune, prismatische, bei 185° schmelzende Nadeln, aus 90prozentigem Alkohol.

I. 0,0926 g gaben 0,0474 g AgBr, entspr. 21,78% Br (ber. 21,95%).

II. 0,1504 g gaben 14,5 ccm N bei 18° und 760 mm, entsprechend 11,31% N (ber. 11,54%).

Natriumsalz, $C_{14}H_9BrO_2N_3SNa$. Da in wäßriger Lösung weder die Darstellung eines kristallisierten K- bzw. Na-Salzes gelang, wurde die Darstellung eines Na-Salzes bei Ausschluß von Wasser versucht. Dieselbe gelingt, wenn man das Ausgangsmaterial in der für ein Natriumatom berechneten Menge C_2H_5ONa unter Anwendung von möglichst wenig Alkohol löst und das Salz durch Ätherzusatz abscheidet. Man gewinnt es so als hellgelben, amorphen Niederschlag, der in Wasser unter hydrolytischer Spaltung in Lösung geht. Hierbei nimmt die Flüssigkeit alkalische Reaktion an und trübt sich unter Rückbildung des Ausgangsmaterials.

0,2216 g gaben 0,0407 g Na_2SO_4 , entspr. 5,95% Na (ber. 5,96%).

p-Brombenzolsulfon-p-phenetolazoacetonitril bzw. p-Äthoxyphenylhydrazon des p-Brombenzolsulfonformylcyanids, $C_{16}H_{14}BrO_3N_3S$, analog der obigen Verbindung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 71, 228.

unter Anwendung von diazotiertem p-Phenetidin erhalten. Hellbraune, prismatische Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 154—155°.

- I. 0,1564 g gaben 0,0722 g AgBr, entspr. 19,64% Br (ber. 19,59%).
 II. 0,1103 g gaben 10,0 ccm N bei 17° und 745 mm, entsprechend 10,41% N (ber. 10,30%).

Natriumsalz, $C_{16}H_{13}BrO_3N_3SNa$, analog dem obigen Natriumsalz in dunkelgelben Schüppchen gewonnen, wird durch Wasser hydrolytisch gespalten.

- 0,312 g gaben 0,0502 g Na_2SO_4 , entspr. 5,21% Na (ber. 5,35%).

Während bei den bisher besprochenen Verbindungen zwei Möglichkeiten hinsichtlich der Konstitution denkbar sind, ist bei den nachfolgenden Propionitrilderivaten nur ein Fall denkbar. Hierbei kann es sich nicht wie bei den Acetonitrilderivaten eventuell um Hydrazone, sondern nur um gemischte Azoverbindungen handeln, bei denen ebensowenig wie bei deren Ausgangsmaterialien eine mit Salzbildung verbundene Alkali-löslichkeit möglich ist. Als Ausgangsmaterialien dienten die von J. Tröger und R. Wunderlich¹⁾ zuerst beschriebenen Arylsulfonpropionitrile.

Benzolsulfonbenzolazopropionitril, $C_{15}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_5)CN$, erhält man, wenn man die gut gekühlte Benzoldiazoniumsalzlösung zu der mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung versetzten alkoholischen Lösung des Benzolsulfonpropionitrils (Schmp. 72°) langsam zufießen läßt und das zunächst ölig sich abscheidende, nach längerem Stehen aber fest werdende Reaktionsprodukt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Man erhält so kanariengelbe, bei 78° schmelzende prismatische Nadeln, die in Alkohol und Äther leicht löslich sind, unlöslich in verdünntem Alkali und verseifbar durch heiße Lauge sind.

- I. 0,1128 g gaben 0,2477 g CO_2 und 0,0434 g H_2O , entsprechend 59,9% C und 4,30% H (ber. 60,2% C; 4,35% H).
 II. 0,1032 g gaben 12,5 ccm N bei 15° und 757 mm, entsprechend 14,3% N (ber. 14,05%).
 III. 0,1264 g gaben 0,0985 g $BaSO_4$, entspr. 10,7% S (ber. 10,7%).

Benzolsulfon-p-toluolazopropionitril, $C_{16}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5SO_2C(CH_3)(N_2C_7H_7)CN$. Diese mit p-Toluoldiazoniumsalz zunächst ölig sich abscheidende Verbindung erstarrt nach

¹⁾ Arch. Pharm. 253, 214.

längerem Stehen und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in ziegelroten, prismatischen, bei 103—104° schmelzenden Nadeln.

I. 0,1240 g gaben 14,5 ccm N bei 17° und 746 mm, entsprechend 13,51% N (ber. 13,42%).

II. 0,181 g gaben 0,132 g BaSO₄, entspr. 10,02% S (ber. 10,22%).

Benzolsulfon-p-anisolazopropionitril, C₁₆H₁₅O₃N₃S = C₆H₅SO₂C(CH₃)(N₂C₆H₄OCH₃)CN, das mittels diazotiertem p-Anisidin entstehende Reaktionsprodukt scheidet sich erst ölig ab, bleibt auch nach längerem Stehen noch harzig und klebrig. Zur Reinigung entzieht man die Verbindung durch Ausschütteln mit Äther und krystallisiert den Abdampfrückstand aus 90prozentigem Alkohol. Citronengelbe, zu Büscheln angeordnete Krystallnadeln, Schmp. 81—82°.

I. 0,1048 g gaben 11,5 ccm N bei 22° und 750 mm, entsprechend 12,53% N (ber. 12,76%).

II. 0,1020 g gaben 0,072 g BaSO₄, entspr. 9,70% S (ber. 9,72%).

Benzolsulfon-p-phenetolazopropionitril,

C₁₇H₁₇O₃N₃S = C₆H₅SO₂C(CH₃)(N₂C₆H₄OC₂H₅)CN, mit diazotiertem p-Phenetidin bereitet, zunächst als rötlichbraunes, harziges Produkt erhalten, das nach wiederholtem Krystallisieren aus Alkohol unter Benutzung von Tierkohle hellgelbe, wetzsteinförmige, bei 96—97° schmelzende Krystalle bildet. Die Ausbeute ist schlecht, aus 1 g angewandtem Nitril etwa 1/2 g Azoverbindung.

I. 0,1028 g gaben 10,8 ccm N bei 22° und 747 mm, entsprechend 12,22% N (ber. 12,24%).

II. 0,1130 g gaben 0,0763 g BaSO₄, entspr. 9,27% S (ber. 9,33%).

β-Naphtalinsulfonpropionitril, C₁₃H₁₁O₂NS = C₁₀H₇SO₂CH(CH₃)CN. Dieses von J. Tröger und R. Wunderlich¹⁾ noch nicht beschriebene Nitril, das zur Darstellung des folgenden Azokörpers diente, wurde aus α-Chlorpropionitril und β-naphtalinsulfinsaurem Natrium durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung im Rohr bei 120—130° erhalten. Weiße, wachstartige Schüppchen, aus 80 proz. Alkohol, Schmp. 90—91°. Die Ausbeute ist schlecht, aus 2 g α-Chlorpropionitril resultierte nur 1 g der neuen Verbindung.

I. 0,1486 g gaben 0,3454 g CO₂ und 0,0626 g H₂O, entsprechend 63,40% C und 4,71% H (ber. 63,67% C, 4,48% H).

II. 0,1440 g gaben 7 ccm N bei 12° und 742 mm, entsprechend 5,68% N (ber. 5,71%).

¹⁾ A. a. O.

β -Naphthalinsulfonbenzolazopropionitril,

$C_{19}H_{15}O_2N_3S = C_{10}H_7SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_5)(CN)$, entsteht in schlechter Ausbeute aus dem vorgenannten Nitril und Benzoldiazoniumsalz. Das Reaktionsprodukt ist zunächst ölig und harzig; nach dem Krystallisieren aus 90prozentigem Alkohol bildet es dunkelgelbe Tetraeder vom Schmp. 120°.

- I. 0,0666 g gaben 7 ccm N bei 20° und 752 mm, entsprechend 12,11% N (ber. 12,03%).
- II. 0,1246 g gaben 0,0822 g BaSO₄, entspr. 9,06% S (ber. 9,17%).

 β -Naphthalinsulfon-p-toluolazopropionitril,

$C_{20}H_{17}O_2N_3S$, dunkelgelbe, bei 119—120° schmelzende Prismen, aus 90prozentigem Alkohol.

- I. 0,1152 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 746 mm, entsprechend 11,42% N (ber. 11,57%).
- II. 0,2042 g gaben 0,1281 g BaSO₄, entspr. 8,62% S (ber. 8,81%).

p-Chlorbenzolsulfonbenzolazopropionitril,

$C_{15}H_{12}ClO_2N_3S = C_6H_4(Cl)SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_5)(CN)$, aus dem bei 101—102° schmelzenden p-Chlorbenzolsulfonpropionitril und Benzoldiazoniumchlorid. Klebriges Harz, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol in dunkelgelben flachen, rhombischen, bei 90—91° schmelzenden Schüppchen erhalten wird. Ausbeute schlecht.

- I. 0,1141 g gaben 12,5 ccm N bei 18° und 752 mm, entsprechend 12,71% N (ber. 12,59%).
- II. 0,1014 g gaben 0,0430 g AgCl, entspr. 10,49% Cl (ber. 10,64%).

p-Chlorbenzolsulfon- β -naphthalinazopropionitril,

$C_{19}H_{14}ClO_2N_3S = C_6H_4(Cl)SO_2C(CH_3)(N_2C_{10}H_7)(CN)$, mittels diazotiertem β -Naphtylamin erhalten, erst als blutrotes, klebriges Produkt entstehend, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle bis zu blaßgelben seidenglänzenden, spießigen Nadeln entfärbt wird. Schmp. 154—155°.

- I. 0,1024 g gaben 9,75 ccm N bei 21° und 741 mm, entsprechend 10,78% N (ber. 10,95%).
- II. 0,0819 g gaben 0,0302 g AgCl, entspr. 9,12% Cl (ber. 9,26%).

p-Brombenzolsulfon-p-toluolazopropionitril,

$C_{16}H_{14}BrO_2N_3S = C_6H_4(Br)SO_2C(CH_3)(N_2C_7H_7)(CN)$. Das Reaktionsprodukt ist erst ölig, dann fest werdend, dunkelgelbe, prismatische Nadeln, aus 90prozent. Alkohol, Schmp. 151°.

170 Träger u. Wunderlich: Über Nitrilderivate.

I. 0,1024 g gaben 9,5 ccm N bei 18° und 755 mm, entsprechend 10,81% N (ber. 10,72%).

II. 0,1204 g gaben 0,0574 g AgBr, entspr. 20,29% Br (ber. 20,39%).

p-Brombenzolsulfon-p-anisolpropionitril,

$C_{16}H_{14}BrO_3N_3S = C_6H_4(Br)SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_4OCH_3)CN$. Das Reaktionsprodukt ist anfangs ölig, erstarrt allmählich, schwefelgelbe Prismen, aus 90prozentigem Alkohol, Schmp. 153°.

I. 0,1027 g gaben 9 ccm N bei 15° und 753 mm, entsprechend 10,29% N (ber. 10,30%).

II. 0,1848 g gaben 0,0850 g AgBr, entspr. 19,57% Br (ber. 19,59%).

Zum Schlusse sei noch ein bereits in der Einleitung besprochener Versuch erwähnt, der einen eventuellen Aufbau eines Hydrazons bezweckte, um auf diese Weise die noch fragliche Konstitution der oben erwähnten Acetonitrilderivate klarzustellen, der aber nicht in dem gewünschten Sinne verlief. Man hätte nämlich durch Umsetzung von $C_{10}H_7SO_2CBr_2CN$ mit Phenylhydrazin neben 2HBr die Entstehung einer Verbindung $C_{10}H_7SO_2C(N.NHC_6H_5)CN$ erwarten können, denn nach M. Busch und E. Meussdörfer¹⁾ geben Dichloressigsäure und primäre Hydrazine die Hydrazone der Glyoxylsäure. Als nun das von J. Träger und W. Kroseberg²⁾ beschriebene α -Naphthalinsulfondibromacetonitril (Schmp. 146°), in alkoholischer Lösung mit der für 2 Mol. Phenylhydrazin berechneten Menge acht Stunden am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, resultierte nach dem Abdampfen des Alkohols, Beseitigung von etwa nicht in Reaktion getretenem Phenylhydrazin mit HCl ein gelbrotes, halogenfreies Produkt, das in NaOH löslich war und aus dieser Lösung durch Mineralsäure wieder abgeschieden werden konnte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren zeigte das Produkt den Schmp. 108—109° und erwies sich mit dem α -Naphthalinsulfonacetonitril, $C_{10}H_7SO_2CH_2CN$ identisch. Das Phenylhydrazin hatte demnach analog auf das bromhaltige Ausgangsmaterial gewirkt, wie benzolsulfonsaures Salz, das nach den Versuchen von J. Träger und W. Kroseberg das Halogen durch Wasserstoff ersetzt. Analog verlief ein Versuch mit dem bei 121° schmelzenden p-Toluolsulfondibromacetonitril, das bei Einwirkung von Phenylhydrazin das p-Toluolsulfonacetonitril lieferte.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 75, 121.

²⁾ Ebenda 87, 79.