

In beiden Fällen vollzieht sich die Addition der Senföle so leicht, dass es mir beinahe unmöglich erscheint, die Thioharnstoffe zu übersehen; wie dieses Hrn. Lawson dennoch passiren konnte, fühlt sich derselbe vielleicht veranlasst, mitzuthellen.

173. Eug. Lellmann und A. Remy: Zur Sandmeyer'schen Reaction.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 29. März.)

Die Aufklärung der eleganten, von Sandmeyer angegebenen Diazoreactionen bei Gegenwart von Kupferoxydulsalzen ist bis jetzt noch keine vollständige, da gerade über die für die Ausbeute so vortheilhafte Wirkungsweise dieser Salze bisher nur Vermuthungen existirten. Sandmeyer nahm die Bildung von Doppelverbindung zwischen Kupferchlorür und dem Diazochlorid an, ohne dass ihm bei der grossen Zersetzlichkeit dieser Körper eine Isolirung gelungen wäre. Das Studium einiger Naphtalinderivate erweckte in uns den Wunsch, die genannten Reactionen auch in dieser Reihe zu versuchen, da hier eine grössere Beständigkeit der Kupferverbindung nicht unwahrscheinlich war. Es gelang in der That, eine Doppelverbindung zu isoliren und ihre Zusammensetzung festzustellen.

Wir stellten zuvörderst Kupferbromür durch Erhitzen von Kupfersulfat, Bromkalium, Kupferspähen und Wasser bis zur Entfärbung dar und lösten das nach dem Erkalten ausgeschiedene Bromür in Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.5) auf. Ferner bereiteten wir in folgender Weise eine Lösung von β -Naphtalindiazobromid: 14.3 g β -Naphtylamin wurden mit 60 g starker Bromwasserstoffsäure verrieben, die Mischung durch hineingeworfene Eisstücke gekühlt, sodann eine Lösung von 7.3 g Natriumnitrit in 40 g Wasser langsam unter stetem Umrühren hinzugegeben und die Flüssigkeit zur Klärung filtrirt. Giesst man nun diese Lösung in diejenige des Kupferbromürs langsam ein, so bildet sich sofort ein feuerrother Niederschlag, den man absaugt und auf einem Thonteller im Vacuum trocknet. Verfäht man umgekehrt, indem man die Bromürlösung zu der Lösung des Diazobromids fügt, so resultirt ein schwarzer Niederschlag, der fortwährend Stickstoff entwickelt und offenbar in beständiger Zersetzung begriffen ist. Der rothen Kupferverbindung kommt die Formel $C_{10}H_7NNBr$. Cu_2Br_2 zu, wie folgende Analyse ergibt:

	Berechnet	Gefunden
Cu	24.28	24.31 pCt.

Die Bildung einer so reinen Substanz fand jedoch nicht bei jeder Darstellung statt; in einem anderen Präparate fand sich:

	Berechnet	Gefunden
Br	45.99	45.42 pCt.
Cu	24.28	26.07 »

Indessen dürften diese Analysen wohl kaum einen Zweifel über die Zusammensetzung der Doppelverbindung entstehen lassen; bei der immerhin leichten Zersetzlichkeit und bei der Unmöglichkeit, die Substanz zu reinigen, waren schärfere Resultate kaum zu erwarten. Bei längerem Aufbewahren wird die Kupferverbindung schwärzlich und beginnt nach β -Bromnaphthalin zu riechen; letzteres lässt sich auch vermittelst einer Loupe in Gestalt kleiner farblosen Blättchen entdecken. Kocht man die Verbindung mit Wasser, so zersetzt sie sich sehr bald unter Bildung von β -Bromnaphthalin, welches mit Wasserdampf überdestillirt wurde; der Schmelzpunkt desselben lag bei 58° .

Es sei erwähnt, dass die von Sandmeyer¹⁾ angegebene Methode zur Erzeugung von Brombenzol ohne die Verwendung von Bromwasserstoffsäure sich nicht auf das Bromnaphthalin anwenden lässt: wir erhielten nur eine äusserst geringe Ausbeute nach diesem Verfahren. Daher mussten wir behufs Darstellung grösserer Quantitäten β -Bromnaphthalin die nach obiger Angabe bereitete Lösung von Diazobromid zu dem Kupferbromür fließen lassen; dieses letztere brauchte indessen nicht in Bromwasserstoffsäure gelöst zu sein, es genügte da das durch Kochen von Kupfersulfat, Bromkalium und Kupferspähnen bereitete Product. Wir erhielten indessen auch so nur ca. 31 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute an reinem β -Bromnaphthalin.

Schliesslich sei bemerkt, dass wir auch versucht haben, die Verbindung $C_{10}H_7NNCl \cdot Cu_2Cl_2$ in ganz ähnlicher Weise darzustellen. Lässt man eine Lösung von β -Naphthalindiazochlorid in eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür fließen, so fällt ein hellgelber Niederschlag aus, in dem sich aber fortwährend viele Bläschen von Stickstoff entwickeln; man saugte den Niederschlag ab und trocknete denselben auf Thonplatten im Vacuum, wobei derselbe äusserlich eine grüne Farbe annahm. Die Zersetzung schritt jedoch so schnell vor, dass es nicht gelang, stimmende Zahlen zu erhalten; immerhin ist man wohl berechtigt, die Zusammensetzung $C_{10}H_7NNCl \cdot Cu_2Cl_2$ als die wahrscheinlichste anzusehen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2652.