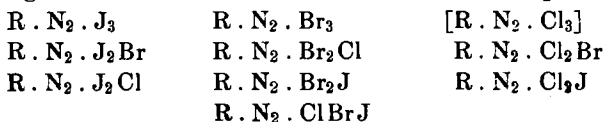


spontanen Zerfall der freien Säure in Schwefelsäure und Stickoxydul nicht zu erklären. Denn über intramolekulare Reactionen geben bekanntlich Structurformeln nicht die geringste Auskunft; sie lassen es z. B. offen, warum  $\text{CO}(\text{OH})_2$  sich anhydriert,  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$  aber nicht. Die Aufgabe, intramolekulare Reactionen zu erklären, kommt eben nicht den Structurformeln, sondern den Stereoformeln zu, welche in den angeführten Fällen noch zu entwickeln sind. Nach wie vor wird also das Verhalten der stickoxydschwefligsauren Salze am einfachsten durch die von mir befürwortete Formel einer Azoxy-oxysulfonsäure wiedergegeben; der von Raschig aufgestellten Formel  $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$  dürfte die Bedeutung einer tautomeren Nebenform zukommen. Auch hiernach gehört die stickoxydschweflige Säure zu den sogen. Isonitroaminen.

#### 544. A. Hantzsch: Ueber die Diazoperhaloide.

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. G. abriel.)

Von den Diazoperhaloïden sind bisher fast ausschliesslich Tribromide vom Typus  $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}_3$  erhalten worden; ausserdem hat nur Silberstein ein vom Tribromanilin derivirendes Chloridibromid  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ClBr}_2$  beschrieben. Aus sogleich anzugebenden Gründen habe ich mich mit der systematischen Untersuchung dieser Körperklasse befasst und in deren Verlaufe eine ganze Reihe von Verbindungstypen erhalten. Danach können Chlor, Brom und Jod nahezu in allen möglichen Verhältnissen an der Bildung dieser Trihaloïde theilnehmen; auch ein Trijodid hat gewonnen werden können. Nur die Versuche zur Darstellung von Trichloriden blieben erfolglos. Es bestehen also von den zehn möglichen Gruppen von Diazotrihaloïden (wobei R ein beliebiges aromatisches Radical bedeutet) nicht weniger als neun:



Die Diazotrihaloïde bezw. Diazoperbromide sind bisher wohl allgemein gemäss den Structurformeln



als Verbindungen vom Hydrzintypus aufgefasst worden; theils weil sie als Additionsproducte der Diazohaloïde entstehen und letztere bis vor Kurzem auf den Azotypus  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Br}$  bezogen wurden; theils weil sie durch Ammoniak glatt in sogen. Diazobenzolimide übergehen.

Nachdem indess von mir nachgewiesen worden ist, dass die sogen. normalen Diazoverbindungen in die zwei zwar genetisch nahe verwandten, aber structurell völlig verschiedenen Gruppen der ammonium-ähnlichen Diazoniumsalze und der azoähnlich constituirten normalen oder Syn-Diazokörper zu trennen sind, nachdem vor allem die Diazohaloide in ihrer überwiegenden Mehrzahl als Diazoniumhaloide,  $R \cdot N \cdot Cl$

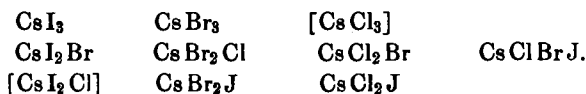
$\begin{matrix} \dots \\ N \end{matrix}$ , existiren und reagiren, war auch die Frage nach der Con-

stitution der Diazoperhaloide in neuer Gestalt aufzuwerfen und zu beantworten. Als Resultat dieser Untersuchung ergibt sich, dass die Diazoperhaloide, gleich den meisten Diazohaloiden, höchst wahrscheinlich auf den Diazoniumtypus zurückzuführen sind, und betrachtet werden müssen als



Für diese Auffassung spricht, zufolge der experimentell nachgewiesenen Thatsache, dass das Diazonium sich wie ein zusammengesetztes Alkalimetall und speciell wie ein quaternäres Ammonium verhält, die vollkommene Analogie der oben schematisch aufgeführten Diazotrihaloide mit den Alkalitrihaloiden; z. B. mit  $KJ_3$ , namentlich aber mit  $RbBr_3$ ,  $CsBr_3$ ,  $H_4N \cdot J_3$  und in der organischen Reihe mit  $(C_2H_5)_4N \cdot Br_3$ ,  $(CH_3)_4N \cdot J_2Cl$ ,  $(CH_3)_4N \cdot JBr_2$  u. a. m.<sup>1)</sup>

Diese Analogie tritt auch bei allen wesentlichen physikalischen Eigenschaften, namentlich bei Farbe und Löslichkeitsverhältnissen, zu Tage: Diazotrihaloide und Metall- (bzw. Ammonium-) Trihaloide sind ausgesprochen farbig und in den meisten Flüssigkeiten schwer und meist unter mehr oder minder vollständiger Zersetzung in Monohaloid und freies Halogen löslich. Ganz besonders deutlich erscheint diese Parallele, wenn man mit den Diazotrihaloiden die von H. L. Wells<sup>1)</sup> ebenfalls in grosser Zahl dargestellten Cäsiumtrihaloide vergleicht: von den zehn möglichen Körpern sind hier acht bekannt. Auch hier fehlt das Trichlorid, ausserdem aber noch (wohl mehr durch Zufall) das Chlorid-Dijodid. Man hat also in weitgehender Analogie mit den oben aufgeführten Diazotrihaloiden die Reihe der Cäsiumtrihaloide:



Auch zeigen letztere fast dieselben Farbennüancen wie erstere. Auch die Diazotrijodide sind blauschwarz, metallglänzend, fast undurchsichtig, die Dijodidbromide dunkel rothbraun, die Dibromidjodide etwa kirschroth, die Tribromide orange, die Chloridbromidjodide

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 1, 85.

dunkelgelb, und die übrigen Glieder etwas weniger intensiv gefärbt, so dass die Dichloridbromide hellgelb erscheinen. Natürlich hat auch ein im Benzolrest vorhandener Substituent einen Einfluss auf die Farbe der Halogenadditionsproducte.

Im Vergleich mit den Cäsiumtrihaloïden sind die Diazoniumtrihaloïde, wie zu erwarten, weniger beständig. Immerhin sind sie aber sämmtlich viel weniger explosiv als die Diazonium-Monohaloïde. In Wasser sind sie kaum und meist nur unter partieller Zersetzung löslich. Namentlich die Dijodidchloride und Dijodidbromide, z. B.  $C_6H_5N_2 \cdot ClJ_2$  und  $C_6H_5N_2 \cdot BrJ_2$ , zerfallen in Berührung mit Wasser spontan unter Abscheidung des gesammten Jods und geben eine Lösung von Diazoniumhaloïd, erinnern also auch in diesem Punkte an das Cäsiumdijodidbromid,  $CsBrJ_2$ . Gegen Wasser empfindlich sind auch Diazonium-Dibromidchlorid und Dichloridbromid,  $C_6H_5N_2 \cdot Br_2Cl$  und  $C_6H_5N_2Cl_2Br$ , viel beständiger sind Dibromidjodid und Dichloridjodid, sowie die Chloridbromidjodide.

In Alkohol sind die Diazoniumtrihaloïde viel leichter löslich und auch viel weniger zersetzlich; auch hier zeigt sich aber etwa dieselbe Scala der Beständigkeit. Aether löst kaum, bewirkt anscheinend, wie bei den Cäsiumverbindungen, langsame Zersetzung.

Wie die Parallele mit den Cäsiumverbindungen für die Diazoniumformel  $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ N \end{matrix} \cdot X_3$  spricht, so spricht gegen die Diazoformel  $R \cdot NX \cdot NX_2$

der Umstand, dass nach Versuchen von Hrn. O. W. Schultze die Diazocyanide ( $R \cdot N : N \cdot CN$ ) auch mit weniger als der 1 Mol. entsprechenden Menge Brom kein Additionsproduct vom Diazotypus, d. i. von der Formel  $RNBr \cdot NBrCN$  erzeugen, sondern unter Verdrängung des Cyans als Bromcyan das gewöhnliche Perbromid liefern. Hierbei entstand ferner, wie zu erwarten, aus beiden stereoisomeren *p*-Chlorbenzoldiazocyaniden,  $ClC_6H_4 \cdot N : N \cdot CN$ , ein und dasselbe *p*-Chlorbenzoldiazoniumtribromid,  $ClC_6H_4N_2 \cdot Br_3$ .

Man löst die Diazocyanide in Aether, und kühlt beim Zusatz des Broms in einer Kältemischung. Die ausgefallenen Krystalle werden am besten durch Fällen der Eisessiglösung mit Aether rein vom Schmelzpunkt  $106^\circ$  erhalten. Sie entstehen auch einfacher aus Chlordiazoniumchlorid und Brom in wässriger Lösung, und zeigen alle Eigenschaften der gewöhnlichen Perbromide.

Analyse: Ber. für  $ClC_6H_4N_2Br_3$ .

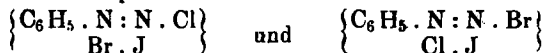
Procente: N 7.38, (Cl + Br) 72.6.

Gef. » » 7.54, » 73.3.

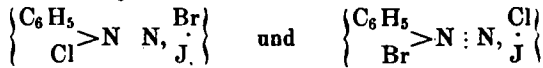
Von besonderem Interesse war auch die Frage nach einer eventuell vorhandenen Isomerie bei den Diazoperhaloïden, die allerdings nicht sterischer, sondern structureller Art sein müsste. Gerade diese Frage

hat auch den Anstoss zu der vorliegenden Untersuchung gegeben. Namentlich bei Annahme der bisher für die Perbromide gebräuchlichen Formel  $R \cdot NBr \cdot NBr_2$  hätte man je nach der verschiedenen Reihenfolge, in der die Halogene Chlor, Brom und Jod eingeführt werden, auch verschiedene structurisomere Perhaloide erhalten sollen. So hätte z. B. das Product aus Diazochlorid und Bromjod nicht identisch sein sollen mit dem Product aus Diazobromid und Chlorjod; gleichviel ob man den ursprünglichen Monohaloiden  $C_6H_5N_2X$  die Diazoniumformel oder die Diazoformel zu Grunde legt:

a) als Additionsproduct von Diazohaloïden:



b) als Additionsproduct von Diazoniumhaloïden:



Thatsache ist aber: Structurisomere Diazoperhaloïde sind nicht beobachtet worden; die Versuchsbedingungen sind zudem so mannigfach variirt worden, dass die Existenz dieser Isomerie mindestens höchst unwahrscheinlich ist.

Dieses Ergebniss könnte zwar bei dem bekannten leichten gegenseitigen Austausch der Halogene in keinem Falle gerade Wunder nehmen, erscheint aber doch unter der Annahme der Diazoniumformel

$R \begin{array}{l} \diagdown \\ \parallel \\ \diagup \end{array} N(X_3)$  viel natürlicher, besonders wenn man sich über die Constitution der Trihaloïde  $R \cdot X_3$  die folgenden, wohl kaum zu bezweifelnden Vorstellungen macht:

Was für das Kaliumtrijodid bereits nachgewiesen ist, dürfte nach F. W. Schmidt<sup>1)</sup> auch für die Alkalitrihaloïde im Allgemeinen, also nach den obigen Darlegungen auch für die Diazoniumtrihaloïde gelten: Alle Verbindungen von diesem Typus werden als Derivate bezw. Salze von Trihalogenwasserstoffsäuren  $HX_3$  aufzufassen sein und in diesem Sinne der Stickstoffwasserstoffsäure  $HN_3$  entsprechen.

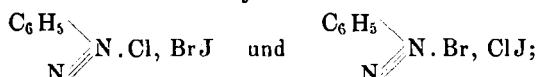
Nun ist die Verbindung  $N_3H$  lediglich unter der unbewiesenen Annahme, dass die Valenzeinheiten gesonderte Einzelkräfte seien, als Azimid  $H-N < \begin{array}{c} N \\ \vdots \\ N \end{array}$  bezeichnet und formulirt worden, wonach das sogen. Imidwasserstoff- oder Metallatom an ein bestimmtes der drei Stickstoffatome gebunden wäre. Berücksichtigt man aber, dass der sogen. Imidwasserstoff des Pyrazols nach Knorr<sup>2)</sup> zufolge des Verhaltens dieser Verbindung nicht an eines der beiden Stickstoffatome fixirt ist, und dass derselbe Imidwasserstoff des Tetrazols nach Thiele<sup>3)</sup> ebensowenig an eines-

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 9, 432.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 188.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 287, 248.

der vier Stickstoffatome des Tetrazols gebunden scheint, so wird man auch entgegen der üblichen Structurformel der Verbindung  $N_3H$  die Annahme vorziehen, dass auch der Complex  $N_3$  nicht eines seiner drei Stickstoffatome in specieller Bindung mit Wasserstoff enthalte, sondern als geschlossenes Ganzes mit dem H-Atom verbunden ist, wie ja auch die Stickstoffwasserstoffsäure in diesem Sinne dissociirt. Danach werden aber auch die Trihaloide  $X_3.R$  zu analogen Verbindungen, in denen das metallähnliche Radical R nicht an ein bestimmtes Halogen, sondern an die gesammte Gruppe »Trihalogen« gebunden ist<sup>1)</sup>. Hiernach können also z. B. Diazoniumchlorid-Bromjod und Diazoniumbromid-Chlorjod nicht verschieden bleiben als



sie müssen als  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)(\text{ClBrJ})$  identisch werden, womit also zugleich das Fehlen von Isomerie bei all' diesen Trihaloïden erklärlich wird.

All' dem gegenüber durfte der Umstand, dass sich die Bildung von Diazoimid aus Diazoperbromid mit der alten Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}$ .  $\text{NBr}_2$  besser formuliren lässt, wohl kaum die ihm früher nicht mit Unrecht zugeschriebene Bedeutung als Stütze dieser Formel besitzen. Verlaufen doch, wie ich zeigen konnte<sup>2)</sup>, gerade scheinbar einfache Umsetzungen bei Diazokörpern häufig keineswegs in einfachster Weise. Bedenkt man zudem, dass die Diazoniumgruppe durch alkalische Flüssigkeiten in die Diazogruppe verwandelt wird, indem der sogenannte zweite Stickstoff in Reaction tritt, so kann man auch die Umwandlung von Diazoniumperbromid durch Ammoniak in Diazoimid leichter verstehen.

Diazoniumtrijodide darzustellen, scheidet in den meisten Fällen an der grossen Zersetzlichkeit der einfachen Diazojodide (die deshalb vielleicht wirklich Syndiazojodide sind). Dagegen ist durch seine relativ grosse Beständigkeit bemerkenswerth das Diazomesitylenjodid. Dieses erst später zu beschreibende Salz giebt in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Jodtinctur

Mesityldiazoniumtrijodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{I}_3$ .

Dasselbe krystallisirt beim Stehen im Kältegemisch in Form dunkelbrauner Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer, und zersetzt sich bei etwa  $70^\circ$ .

Ber. Procente: Jod 72.16.

Gef. » » 71.73.

<sup>1)</sup> So dürften auch die Pentahaloïde, z. B.  $\text{CsJ}_5$  oder  $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{JCl}_4$  den noch zu entdeckenden Salzen der Pentastickstoffwasserstoffsäure  $\text{HN}_5$  analog sein.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1734 u. a. O.

**Benzoldiazonium-Chloriddijodid,  $C_6H_5N_2 \cdot ClJ_2$ ,**  
 entsteht analog aus reinem Diazoniumchlorid und der berechneten Menge alkoholischer Jodlösung. Dunkelviolette, glänzende Nadeln, die bei  $67^\circ$  ohne starke Gasentwicklung schmelzen; im Exsiccator recht beständig, am Licht oberflächlich langsam matt werdend; wird von Wasser augenblicklich und quantitativ in seine Componenten zer-  
 setzt, sodass bei der Analyse das ausgeschiedene Jod in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und titirt werden konnte. Auch in alkoholischer Lösung ist es grösstentheils dissociirt, sodass durch Aether Diazoniumchlorid gefällt wird.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2ClJ_2$ .

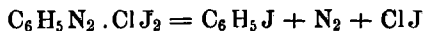
Procente: N 7.09, Cl 8.98, J 64.30.

Gef. » » 6.84, » 8.99, » 64.25.

Lässt man dagegen die alkoholische Lösung einige Zeit stehen, so erleidet sie eine eigenthümliche Zersetzung: durch Zusatz von Aether fällt alsdann eine in gelben Nadeln krystallisirende, viel beständigere Substanz; dieselbe hat sich durch die Untersuchung von Hrn. H. Günter erwiesen als

**Benzoldiazonium-Dichloridjodid,  $C_6H_5N_2 \cdot Cl_2J$**

und ist, wie auch durch die analoge Zersetzung der *p*-Bromdiazonium-  
 Verbindung erwiesen wurde, dadurch entstanden, dass ein Theil des Chloriddijodids nach der Gleichung



zerfällt, und dass das entstandene Chlorjod Veranlassung zur Bildung des Dichloridjodids gegeben hat.

Dasselbe Dichloridjodid entsteht natürlich glatt durch Einwirkung von Einfach-Chlorjod auf Diazoniumchlorid. Es ist weit beständiger als das Chloriddijodid, lässt sich aus Alkohol in Form von Blättchen umkrystallisiren und schmilzt bei  $86-87^\circ$  unter Zersetzung, ist unlöslich in Aether und Chloroform, leicht löslich aber in Essigäther.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2Cl_2J$ .

Procente: C 23.76, H 1.65, Cl 23.43, J 41.91.

Gef. » » 23.94, » 2.05, » 23.59, » 42.33.

**Benzoldiazonium-Bromiddijodid,  $C_6H_5N_2 \cdot BrJ_2$ ,** fällt beim Vermischen abgekühlter alkoholischer Lösungen der Componenten in-  
 prächtig glänzenden braunrothen Nadeln aus, und zeigt im übrigen das Verhalten des Chloriddijodids. Die Titration des durch Wasser abgespaltenen Jods ergab:

Analyse: Ber. Procente: 57.8.

Gef. » » 57.7.

**Benzoldiazonium-Dibromidjodid,  $C_6H_5N_2 \cdot Br_2J$ ,** entsteht nicht nur durch Zersetzung des Bromiddijodids in alkoholischer Lösung, und aus Diazoniumbromid und Bromjod, sondern auch aus Diazonium-

tribromid (Diazobenzolperbromid) und Jod. Die letzteren beiden Substanzen verflüssigen sich beim Zusammenmischen im trocknen Zustande. Durch Zusatz von Aether wird das Dibromidjodid in braunen Krystallen gefällt, welche sich bei  $77^{\circ}$  zersetzen.

Benzoldiazonium-Chloriddibromid,  $C_6H_5N_2.ClBr_2$ . Während Diazoniumchlorid in wässriger Lösung durch Brom bekanntlich als Perbromid gefällt wird, bleibt das Chlor am Diazonium haften, wenn man die Dissociation des Salzes durch Ausschluss von Wasser vermeidet: lässt man auf eine Suspension des trocknen Salzes in Chloroform Brom einwirken, so verwandelt sich das Salz in ein schweres Oel, welches durch Uebergiessen mit Aether rasch erstarrt. Das Chloriddibromid bildet ein rothgelbes krystallinisches Pulver vom Schmp.  $61^{\circ}$ . Es ist viel unbeständiger, als das Perbromid, und zersetzt sich ziemlich rasch schon im Exsiccator; durch Wasser wird es sofort verflüssigt und alsdann rasch zerstört.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2.ClBr_2$ .  
 Procente: Cl 11.80, Br 53.24.  
 Gef. » » 11.77, » 53.88.

Beim Eintragen in Jodkaliumlösung wird die berechnete Menge Jod (84.52 pCt.) in Freiheit gesetzt. (Gef. 84.54 pCt.).

Benzoldiazonium-Bromidichlorid,  $C_6H_5N_2.BrCl_2$ , entsteht bei der Behandlung des Perbromids in chloroformischer Suspension mit trockenem Chlor; unter starker Braunfärbung des Chloroforms wird das durch Waschen mit Aether krystallinisch werdende Bromidichlorid anfangs ölig abgeschieden.

Es kann aus Alkohol umkrystallisirt werden und bildet alsdann lange hellgelbe Nadelchen vom Schmp.  $63^{\circ}$ , verflüssigt sich aber sofort durch Wasser unter Verbreitung eines starken Chlorgeruchs und zerfließt auch an feuchter Luft.

Die Bestimmung des Gesammthalogens ergab

Analyse: Ber. für (Cl + Br).  
 Procente: 59.0.  
 Gef. » » 58.5.

Wie erwähnt, konnte ein Trichlorid nicht erhalten werden, Diazoniumchlorid wird durch Chlor unter keiner Bedingung angegriffen.

Benzoldiazonium-Chloridbromidjodid,  $C_6H_5N_2.ClBrJ$ , sowohl aus  $C_6H_5N_2Cl$  und  $BrJ$ , als auch aus  $C_6H_5N_2Br$  und  $ClJ$  sehr leicht entstehend, bildet goldgelbe Nadeln vom Schmp.  $80-81^{\circ}$  und liess nicht die mindeste Verschiedenheit je nach Art der Darstellung erkennen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_2.ClBrJ$ .  
 Gesammthalogen Procente: 69.77.  
 Gef. » » 70.34.

Auch *p*-Brom- und *p*-Nitrodiazoniumtrihaloide wurden zum Theil dargestellt. Wohl in Folge des weniger positiven Charakters dieser Radicale sind die Trihaloide, besonders in der Nitroreihe, zersetzlicher, was namentlich bei den Dijodiden hervortritt.

Bromdiazonium-Bromdijodid,  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Br}_2\text{J}$ , lässt sich nur bei etwa  $-15^\circ$  erhalten; braunrothe Blättchen, etwa bei  $79^\circ$  schmelzend.

Analyse: Ber. für  $(\text{Br} + \text{J})$ .

Procente: 79.9.

Gef. » 80.5.

Schon beim Stehen an der Luft verfärben sich die Blättchen allmählich und liefern unter Abgabe von Halogen, ganz ähnlich wie das nicht im Kern bromirte Product *p*-Bromjodbenzol.

Bromdiazonium-Dibromidjodid,  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{Br}_2\text{J}$ . Dasselbe entsteht, wie das nicht im Kern bromirte Salz, auch aus dem Bromid-dijodid durch Erwärmen mit Eisessig oder Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten aus. Die Mutterlauge enthält *p*-Bromjodbenzol. Es erwies sich mit dem aus Bromdiazoniumbromid und Bromjod glatt erhaltenen Additionsproduct als völlig identisch.

Braungelbe Nadeln, bei  $106\text{--}107^\circ$  unter Zersetzung schmelzend. Auch durch directe Einwirkung von Jod auf *p*-Bromdiazoniumbromid ohne Kühlung entsteht das Dibromidjodid neben Bromjodbenzol.

Bromdiazonium-Chloridbromidjodid,  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ClBrJ}$ , sowohl aus dem Chlorid durch Bromjod, als auch aus dem Bromid durch Chlorjodid in alkoholischer Lösung, aber auch bei Ausschluss von Alkohol identisch erhalten, bildet prächtig goldgelb gefärbte Nadeln vom Schmp.  $111\text{--}112^\circ$  und von relativ grosser Beständigkeit.

Die *p*-Nitrobenzoldiazoniumtrihaloide sind von Hrn. Günter untersucht worden; sie zeichnen sich durch noch grössere Unbeständigkeit aus. Das Chloriddijodid konnte selbst bei stärkster Abkühlung nicht erhalten werden; stets entstand unter deutlicher Stickstoffentwicklung *p*-Nitrojodbenzol vom Schmp.  $171^\circ$  und

Nitrobenzoldiazonium-Dichloridjodid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}_2\text{J}$ , welches vom beigemengten Nitrojodbenzol durch Ausschütteln mit Aether befreit wird und bei  $106^\circ$  unter Zersetzung schmilzt:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{J}$ .

Procente: Cl 20.00, J 36.20.

Gef. » » 19.41. » 35.61.

Nitrobenzoldiazonium-Chloridbromidjodid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ClBrJ}$ , wird, wie die übrigen Chloridbromidjodide, sowohl als Nitrodiazoniumchlorid-Bromjod als auch als Nitrodiazoniumbromid-Chlorjod von denselben Eigenschaften erhalten. Gelbe Krystalle vom Schmp.  $93^\circ$ ; beim Zersetzen durch Alkohol *p*-Nitrobrombenzol vom Schmp.  $124^\circ$  liefernd.



Analyse: Ber. für  $C_6H_4N_3O_2ClBrJ$ .

Procente: Cl 9.04, Br 20.05, J 32.34.

Gef. » » 8.89, » 20.34, » 31.81.

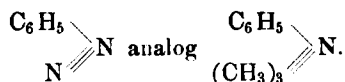
Versuche zur glatten Herausnahme bestimmter Halogene aus den Trihaloïden namentlich bei Ausschluss dissociirend wirkender Lösungsmittel wurden zwar angestellt, um zu sehen, ob die Diazoniumgruppe an ein bestimmtes der drei Halogene gebunden sei, hatten aber keinen Erfolg. Quecksilber erwies sich als ungeeignet, da die gebildeten Quecksilberhaloïde die weitere Untersuchung störten; Ammoniak wirkte in Chloroform-Suspension gar nicht ein; Schwefelwasserstoff führte zu schwefelhaltigen Substanzen. Bei dieser Gelegenheit werde nur noch erwähnt, dass Diazoniumperbromid sich in Aceton löst, aber rasch unter merklicher Erhitzung in Monobromaceton und auskrystallisirendes Diazoniumbromid umsetzt; ebenso, dass das Perbromid über Schwefelsäure langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff etwas Diphenyl bezw. Bromdiphenyl liefert.

Auch Versuche zur Darstellung von Diazoniumpentahaloïden  $(RN_2)X_5$ , analog den Cäsiumpentahaloïden  $CsX_5$ , wurden angestellt. Indessen konnten wohl definierte Verbindungen nach festen Verhältnissen nicht erhalten werden. Trotzdem scheint die Existenz halogenreicherer Additionsproducte dadurch angedeutet zu sein, dass sich nicht nur, wie bereits oben erwähnt, Diazoniumtribromid und Jod verflüssigen, sondern dass sich auch alle übrigen Trihaloïde mit Brom, Jod, Bromjod, Chlorjod, ja auch mit Dreifach-Chlorjod zu dunklen Oelen vereinigen. Diese Producte werden durch Chloroform und Schwefelkohlenstoff kaum gelöst oder angegriffen, freilich auch nicht in fester Form erhalten. Aether zersetzt sie, lässt aber unlösliche Trihaloïde zurück; so entsteht aus Diazoniumtribromid und Jod, wie erwähnt, das Dibromidjodid; ähnlich auch aus Diazoniumchlorid-Dreifachchlorjod das Dichloridjodid, und aus Nitrodiazoniumchloridbromidjodid und Einfachchlorjod schon durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform das Nitrodiazonium-Dichlorjodid.

Die Halogene tauschen sich also im »Trihalogen«-Complex sehr leicht gegenseitig aus, treten aber auch in noch so grossem Ueberschuss angewandt nie in den Benzolkern des Benzoldiazoniums ein.

Danach verhalten sich Phenyl Diazoniumsalze und Anilinsalze, d. i. Phenylammoniumsalze in diesem Punkte sehr verschieden. Denn Anilin und ebenso Mono- und Dimethylanilin werden bekanntlich auch in saurer Lösung rasch bromirt. Dagegen entfärben die quaternären Trimethylphenylammoniumsalze ebenso wie die Diazoniumsalze Bromwasser nicht und werden durch überschüssiges Brom ebenfalls als Perbromide gefällt — wonach sich das Ion der Diazosalze

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>) wiederum als das einer quaternären Ammoniumbase, als Benzol- oder Phenyldiazonium erweist:



Vielleicht dass auch aus den eigentlichen Anilinbasen zuerst Perbromide entstehen, dass diese aber in Bromwasserstoff und am Stickstoff bromirte Basen (z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHBr) zerfallen, und dass endlich erst diese in der Seitenkette substituirt Producte das Halogen in den Benzolkern wandern lassen. Danach würde sich ebenso die grosse Empfindlichkeit des Benzolrestes in den primären Basen, als die grosse Indifferenz desselben Restes in den quaternären Basen und in den Diazoniumsalzen befriedigend erklären.

Bei Ausführung dieser Arbeit hatte ich mich zunächst der Unterstützung des Hrn. Dr. C. Philipp, sodann der des Hrn. Dr. H. Ley zu erfreuen. Ich statue beiden HHrn. hierdurch meinen besten Dank ab.