

208. Benno Hirsch: Zur Kenntniss halogenisirter Diazoniumchloride.

[Mittheilung aus dem chem. Institut d. Universität Würzburg.]

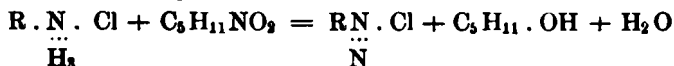
(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Reiner halogenisirter Diazoniumchloride benöthigte ich zur Fortsetzung des Studiums halogenisirter Diazoniumrhodanide und deren Umlagerung im Rhodandiazoniumchloride ¹⁾.

Ein Jeder, der sich mit der Darstellung fester trockner Diazoniumchloride beschäftigt hat, wird wohl den hierbei stets vorgeschriebenen Ueberschuss von Salzsäure, für wesentlich oder wenigstens für günstig halten, um so mehr, als die Diazotirung neutraler wässriger Lösungen zu mehr oder minder grossen Mengen von Diazoamidkörpern führt ²⁾.

Auch Knoevenagel giebt in seiner ersten Veröffentlichung ³⁾ an, dass er, ehe er Amylnitrit hinzugefügt habe, entweder von einer kalt gesättigten, alkoholischen Lösung des salzsauren Anilins, das durch Hinzufügen einiger Tropfen concentrirter Salzsäure angesäuert wurde, ausgegangen sei, oder noch vortheilhafter ⁴⁾, von einer alkoholischen Lösung des freien Amins, in welche trockne Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction eingeleitet wurde. Nach diesen Angaben kann man allerdings direct ziemlich reines gewöhnliches Diazoniumchlorid, $C_6H_5N_2Cl$, erhalten, niemals aber reine neutrale Diazoniumchloride aus halogenisirten Anilinen, da sauer reagirende Salze entstehen, die sich nur äusserst schwer neutral erhalten lassen ⁵⁾.

Das eingehendere Studium dieses eigenartigen Verhaltens hat nun, gerade im Gegensatz zu der bisher verbreiteten Meinung, als Ursache dieser ungünstigen Resultate die Anwesenheit überschüssiger Säure erwiesen. Reine, neutrale, halogenisirte Diazoniumchloride erhält man daher nur dann, wenn man salzsaure Chlor-, Brom- oder Jod-Aniline, die vollkommen von überschüssiger Säure befreit sind, in Alkohol mit Amylnitrit diazotirt. Die Umsetzung geht alsdann, auch bei Abwesenheit überschüssiger Säure, momentan und völlig glatt vor sich, gemäss der Gleichung:



Als Ursache der schädigenden Wirkung überschüssiger Säure wird für das *p*-Chlordiazoniumchlorid am Schlusse dieser Abhandlung die Bildung eines sauren Diazoniumchlorids nachgewiesen werden.

¹⁾ Hantzsch und Hirsch, diese Berichte 29, 947.

²⁾ Niementowski und Roszkowski, Phys. Chem. 22, 195.

³⁾ Diese Berichte 23, 2996.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2053.

⁵⁾ Vergl. auch diese Berichte 29, 950.

Die Gewinnung von Aminchlorhydraten, welche völlig frei von Salzsäure sind, ist nicht ganz einfach. Der Angabe von Knoevenagel, »Einleiten bis zur sauren Reaction« kann schon deshalb nicht gefolgt werden, weil Anilinsalze bereits an sich sauer reagiren. Auch durch Einleiten von trockner Salzsäure war es selbst durch directes Wägen geradezu unmöglich, den richtigen Moment zu treffen, an welchem die genügende Menge von Salzsäure vorhanden war. Ebenso ist beobachtet worden, dass die salzsauren Amine, namentlich salzsaures *p*-Chloranilin, nachdem sie durch Einleiten überschüssiger trockner Salzsäure in die concentrirte alkoholische oder ätherische Lösung des Amins und scharfes Absaugen der ausgeschiedenen Producte dargestellt waren; sehr fest noch überschüssige Salzsäure zurückhalten. Die aus ätherischer Lösung gefällten salzsauren Salze sind allerdings dann meist frei von Salzsäure, wenn nicht genügend Säure eingeleitet worden ist; dann ist aber natürlich die Ausbeute nicht quantitativ.

Als erprobteste Methode für die Darstellung reiner neutraler Diazoniumchloride hat sich daher die folgende erwiesen: Man stellt das salzsaure Salz des Amins durch Einleiten von überschüssiger trockner Salzsäure in die concentrirt alkoholische oder besser ätherische Lösung des Amins dar, und erwärmt das filtrirte Salz auf ungefähr 40–50° unter Umschaukeln, bis keine Spur von anhaftender Salzsäure durch den Geruch mehr wahrzunehmen ist. Darauf wird, je nach der Natur des darzustellenden Diazoniumchlorids, das salzsaure Salz in absolutem Alkohol vollkommen oder nur zum Theil gelöst und die entsprechende Menge Amylnitrit portionsweise unter Rühren hinzugegeben. Durch Füllen mit Aether erhält man nun sofort und in sehr guten Ausbeuten die reinen Diazoniumchloride. Ihre Reinheit giebt sich in der vollkommen neutralen Reaction auf Lakmus auch der concentrirtesten wässrigen Lösung kund.

Nach einiger Zeit wirken allerdings alle Diazoniumsalze auf Lakmus bleichend, indem sie den Farbstoff gelb färben. Diese Reaction tritt bisweilen ziemlich rasch ein, wenn man die festen Salze auf Lakmus bringt und dann erst Wasser hinzufügt.

Die hier beschriebenen Diazoniumchloride sind absolut ungefährlich; auch durch starkes Reiben lassen sie sich nicht zur Explosion bringen; beim Erhitzen verpuffen sie zwar lebhaft, ohne jedoch zu detoniren.

p-Bromdiazoniumchlorid.

2 g auf die angegebene Weise bereitetes salzsaures *p*-Bromanilin werden mit 10 cem absolutem Alkohol gut verrührt (es löst sich nicht alles) und 3 g Amylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur portionsweise unter stetem Rühren bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Durch Eingiessen schon von ziemlich wenig gewöhnlichem Aether wird eine

langsame, stete Krystallisation von schönen weissen Krystallen an-
gereggt. Das filtrirte und mit etwas Aether gewaschene Chlorid ist
hygroskopisch, hält sich aber im Exsiccator, besonders im dunkel
gefärbten, sehr lange Zeit. Das in Wasser dissociirte Chlor wurde
gewichtsanalytisch bestimmt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.17.

Gef. » » 16.06.

p-Joddiazoniumchlorid.

3 g salzsaures *p*-Jodanilin wurden vollkommen in 65 ccm abso-
lutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und 4.4 g Amyl-
nitrit portionsweise unter Schütteln hinzugegeben. Schon nach einigen
Minuten krystallisirte das Salz in schönen, weissen Nadeln aus. Es
wurde dann noch absoluter Aether zu seiner vollständigen Fällung
hinzugefügt. Das Salz ist sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.
1 g löst sich erst in etwa 54 ccm zu einer gelblichen Flüssigkeit.
Nachdem das Präparat 3 Stunden im Exsiccator-Vacuum über Kali
gestanden, ergab die Titration¹⁾

Analyse: Ber. Procente: Cl 13.32.

Gef. » » 12.90.

Ein Präparat, das 2 Tage im braunen Exsiccator gestanden hatte,
gab einen Fehlbetrag von $\frac{7}{10}$ pCt. Chlor. es scheint danach dieses Chlor-
rid nicht sehr beständig zu sein; auch hatte es einen Stich ins Gelb-
liche angenommen.

o-Chlordiazoniumchlorid.

Das salzsaure *o*-Chloranilin unterscheidet sich von dem salz-
sauren *m*- und *p*-Chloranilin durch seine ausserordentliche Schwer-
löslichkeit in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Man löst 2 g salzsaures Salz in 60–70 ccm absolutem Alkohol
in der Hitze, lässt dann erkalten, wobei kein Salz ausfällt, und ver-
fährt im Uebrigen nach den obigen Angaben. Das durch absoluten
Aether gefällte Salz ist fast rein weiss. Auch *o*-Chlordiazonium-
chlorid ist etwas schwerer löslich in absolutem Alkohol, als das Para-
salz, entwickelt aber mit diesem schon bei gewöhnlicher Temperatur
langsam und stetig Stickstoff.

Das frisch dargestellte Product ergab im Exsiccator-Vacuum ge-
trocknet:

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.29.

Gef. » » 20.01.

Fällt man dieses Diazoniumsalz bei seiner Darstellung anstatt
mit absolutem, mit gewöhnlichem Aether, so fallen schöne Krystalle

¹⁾ Alle folgenden Halogenanalysen wurden nur durch Zusatz von über-
schüssigem Silbernitrat und directes Zurücktitriren nach Volhard aus-
geführt, beziehen sich also nur auf das ionisirte Halogen.

von fleischröthlicher Farbe aus, deren Chlorgehalt auch nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd und Kali genau auf die Formel



stimmte.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.61.
Gef. • » 19.69.

m-Chlordiazoniumchlorid.

2 g salzsaures *m*-Chloranilin wurden in 24 ccm absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und bei 0° mit 3 g Amylnitrit, wie gewöhnlich, diazotirt. Mit absolutem Aether fällt dann sofort das weisse, neutrale Salz aus.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.29.
Gef. » » 19.96.

Wegen seiner Zersetzlichkeit durch Alkohol, in dem es sich nur in der Kälte ohne Stickstoffentwicklung zu einer dunkelgelben Flüssigkeit löst, kann es nicht durch Diazotirung bei gewöhnlicher Temperatur rein erhalten werden. Das bei dieser Temperatur dargestellte gelbe Salz enthielt nur 18.32 pCt. dissociirtes Chlor.

p-Chlordiazoniumchlorid.

Durch die vorstehenden Angaben sind auch die früheren Mittheilungen¹⁾ über die Darstellung dieses bereits beschriebenen Salzes etwas zu modificiren bzw. zu berichtigen. Dieses Salz lässt sich sofort und sicher dann neutral und rein erhalten, wenn man 2 g salzsaures *p*-Chloranilin, welches selbst beim Stehen über Kali nur schwer von der adhärenenden Salzsäure befreit werden kann, nach der Reinigung gemäss den obigen Angaben in 20 ccm absolutem Alkohol löst und mit 3 g Amylnitrit auf oben angegebene Weise diazotirt. Durch Zusatz von absolutem, nicht aber von gewöhnlichem Aether erstarrt das anfangs ölige Product beim Rühren zu schönen weissen Blättchen. Zum Unterschied von *o*- und *m*-Chlordiazoniumchlorid zeigt es keine Spur von Zersetzung beim Wiederauflösen in absolutem Alkohol.

¹⁾ Die früheren Angaben (diese Berichte 29, 950), nach welchen auch aus trockenem salzsaurem *p*-Chloranilin ein nur schwer neutral zu erhaltendes Salz hervorging, waren darauf zurückzuführen, dass das frisch dargestellte feste Aminchlorhydrat sofort, also ohne Entfernung der adhärenenden Salzsäure, diazotirt wurde. Der auf S. 949 gegebenen Vorschrift war hinzuzufügen versäumt worden, dass das daselbst verwandte salzsaure *p*-Chloranilin über Kali längere Zeit aufbewahrt worden war.

In derselben Arbeit bezieht sich die Fussnote 2 auf das Ende der Zeile 16, ferner ist im Texte auf Zeile 21 statt 2 zu setzen 3; endlich an Stelle von 3 zu setzen 4, diese Berichte 28, 681.

Warum bei Anwesenheit von überschüssiger Salzsäure ein sauer reagirendes, auch durch Umlösen nicht neutral zu erhaltendes *p*-Chlordiazoniumchlorid entsteht, erklärt sich nicht nach der früheren Vermuthung durch unvollständige Diazotirung, sondern durch Existenz eines relativ beständigen, sauren Salzes.

Saures *p*-Chlordiazoniumchlorid $3 \text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{HCl}$.

Dieses Salz bildet sich stets, gleichviel ob man die Salzsäure in sehr grossem oder nur geringem Ueberschuss, oder ob man sie bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Kälte in die alkoholische Lösung des Amins einleitet. Es behält auch beim öfterem Auflösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether diese Zusammensetzung bei, was aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, von denen nur folgende hier angeführt seien.

1. Versuch:

2 g *p*-Chloranilin wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und ungefähr 15 Minuten lang Salzsäure in ziemlich langsamem Strome bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde bei 0° mit 3 g Amylnitrit portionsweise unter Schütteln diazotirt. Durch Hinzugabe von absolutem Aether fiel beim Rühren ein Salz in prächtigen weissen Nadeln aus, das sich äusserlich schon von dem in Blättchen krystallisirenden, reinen, neutralen *p*-Chlordiazoniumchlorid unterschied, auch viel leichter erstarrte und stark sauer reagirte. Die Analysen des ionisirten Chlors wurden hier, wie bei allen folgenden Versuchen, erst nach längerem Stehenlassen im Vacuum des braun gefärbten Exsiccators über festem Kali ausgeführt. Hier speciell waren es 2 Tage.

Analyse: Ber. Procente: Cl 25.29.

Gef. » » 25.49.

2. Versuch.

Genau so angestellt wie der erste, nur wurden, um der völligen Diazotirung sicher zu sein, anstatt 3 g sogar 3.8 g Amylnitrit hinzugefügt; ferner wurde successive 3 Mal hinter einander in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Aether gefällt. Das ursprünglich erhaltene Product ergab:

Analyse: Gef. Procente: Cl 25.60.

Nach einmaligem Auflösen in 7 ccm absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether:

Analyse: Gef. Procente: Cl 25.30.

Nach nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ergab die Analyse Cl = 25.37; nach dreimaliger Wiederholung Cl = 25.16 pCt. Die Menge des ionisirten Chlors war also fast unverändert geblieben.

3. Versuch.

Wurde genau so ausgeführt wie Versuch 1, nur wurde diesmal während 45-Minuten bei 0° Salzsäure, also in sehr grossem Ueberschuss, eingeleitet.

Analyse: Gef. Procente: Cl 25.75.

Nach dreimalig wiederholtem Auflösen in je 8 ccm absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether wurde gefunden:

Analyse: Gef. Procente: Cl 25.55.

Also auch bei gewaltigem Ueberschuss von Salzsäure lässt sich kein Additionsproduct erhalten, welches auf 3 Moleküle *p*-Chlordiazoniumchlorid mehr als 1 Molekül Salzsäure enthält.

Würzburg, im April 1897.

209. A. Hantzsch: Ueber saure Diazoniumchloride.

(Eingegangen am 5. Mai: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das in der vorangehenden Notiz von Dr. B. Hirsch beschriebene Salzsäure-Additionsproduct des *p*-Chlordiazoniumchlorids, $3(\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{HCl}$, steht nicht isolirt da. Bereits vor langer Zeit ist im hiesigen Institut ein aus gleichen Molekülen Diazoniumchlorid und Salzsäure bestehendes Salz isolirt worden, und zufolge systematischer Untersuchungen durch die HHrn. Dr. Schleissing, Dr. Schmiedel und Jaeger sind die meisten Diazoniumchloride fähig, derartige saure Salze zu bilden, wenn auch von verschiedener Stabilität und auch von verschiedener Zusammensetzung. Von denselben sind 2 Typen bekannt geworden:

1. Einfach saure Salze, $\text{RN}_2\text{Cl} + \text{HCl}$; dieser einfachste Typus ist bisher nur bei zwei halogenreichen Diazoniumsalzen nachgewiesen worden, nämlich bei den Diazoniumsalzen aus gewöhnlichem 2, 4, 6-Tribromanilin und aus 2, 6-Dibrom-*p*-toluidin, die sich zugleich durch Krystallwassergehalt und noch andere Eigenthümlichkeiten auszeichnen.

2. Drittel-saure Salze, $3\text{RN}_2\text{Cl} + \text{HCl}$; aus den meisten anderen halogenisirten Diazoniumchloriden bei Ausschluss von Wasser leicht darstellbar und relativ stabil, so dass die angelagerte Salzsäure sich nicht leicht entfernen lässt. Beim *p*-Nitrodiazoniumchlorid und bei methyilirten Diazoniumchloriden scheinen zwar auch saure Salze zu existiren; doch sind sie viel zersetzlicher und schwerer rein zu erhalten, als die der halogenisirten Diazoniumchloride.

Bemerkenswerther Weise bildet aber gerade das einfache Diazoniumchlorid kein isolirbares Salzsäure-Additionsproduct. Ebenso ist die Existenz saurer Diazoniumsalze auf die Chloride beschränkt;