

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;

saure Diazoniumbromide und Diazoniumnitrate konnten nicht erhalten werden.

Drittel-saures *p*-Bromdiazoniumchlorid, $3\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl} + \text{HCl}$, entsteht sowohl direct durch Diazotirung von *p*-Bromanilin in absolut alkoholischer Lösung bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure nach der mehrfach angegebenen Methode, als auch aus dem neutralen Salz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung und Fällen mit Aether. Es krystallisirt in Nadeln, das neutrale Salz in Blättchen.

Bei der Analyse wurde sowohl das gesammte ionisirbare Chlor durch Titration nach Volhard, als auch die addirte Salzsäure durch Titration der sehr verdünnten Lösung mit sehr verdünntem Natron auf den neutralen Punkt bestimmt. Letztere Methode giebt, wie an Lösungen von Diazoniumsalz, die mit bekannten Mengen Salzsäure versetzt worden waren, ermittelt wurde, wenigstens dann genügende Resultate, wenn ein localer Ueberschuss des auf Diazochlorid zerstörend wirkenden Alkalis durch gutes Rühren möglichst vermieden und statt des gegen Diazosalze empfindlichen Phenolphthaleins Methylorange als Indicator benutzt, oder auf Lakmuspapier getüpfelt wird.

Analysen des direct ausgefällten, eben über Kali gewichtsconstant gewordenen Salzes:

Gesammt-Chlor: Ber. 20.43, gef. 20.90 pCt.
 Addirte HCl: » 5.25, » 6.39 »

Das Salz verlor selbst nach vielen Stunden im Kali-Exsiccator sehr wenig an Gewicht, und hielt dabei auch noch einen geringen Ueberschuss (etwa 0.5 pCt.) von Salzsäure zurück; denn derartig getrocknete Salze ergaben nach 12 bezw. 24 Stunden:

Gesammt-Chlor: Ber. 20.43, gef. 20.77, 20.61, 20.70 pCt.
 Addirte HCl: » 5.25, » — 5.72, 5.90 »

Auch die Gewichtsanalyse ergab dasselbe geringe Plus an Chlor: 20.84 pCt. gegen 20.43 pCt.; ebenso gab sich dasselbe bei der Bestimmung des Gesammthalogens zu erkennen:

(Cl + Br): Ber. 54.96, gef. 55.61 pCt.

Erst nach nochmaligem Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether stimmte das Chlor genau:

Cl: Ber. 20.43, gef. 20.47 pCt.

Löst man aber öfter in Alkohol und fällt statt mit absolutem, mit gewöhnlichem Aether, so geht die Menge der addirten Salzsäure zurück, und es entsteht endlich das neutrale Salz. Deun bei zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens wurde nur noch 2.4 pCt. freies und 18.1 pCt. Gesammt-Chlor gefunden; beim dritten Male war das Salz von völlig neutraler Reaction und besass auch den Chlorgehalt des neutralen Salzes:

Analyse: Ber. für Br. $C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$.

Procente: Cl 16.17.

Gef. » » 15.91.

Drittelsaures Trichlordiazoniumchlorid, $3C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl$. Wird symmetrisches Trichloranilin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Salzsäuregas behandelt, und das anfangs ausgeschiedene Chlorhydrat durch Amylnitrit wieder in Lösung gebracht, so fällt durch Aether das obige Salz aus, das sich über Kali einige Zeit hielt, aber allmählich unter Gelbfärbung zersetzt wurde.

Ionisirbares Cl: Ber. 18.47, gef. 19.01, 19.10 pCt.

Dasselbe Salz entsteht auch bei Diazotirung in Eisessiglösung, wenn man entweder Salzsäuregas eingeleitet oder auch mindestens 2 Mol. concentrirte Salzsäure hinzugefügt hat. Das mit Aether gefällte und gut ausgewaschene Salz hielt sich im Exsiccator fast zwei Tage lang intact:

Ionisirbares Cl: Ber. 18.47, gef. 18.55, 18.57, 18.67 pCt.

Dieses Salz war also etwas reiner, als das aus alkoholischer Lösung erhaltene. Nach etwa 3-tägigem Stehen über Kali, oder auch nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol, war es in das neutrale Salz übergegangen:

Ionisirtes Cl: Ber. 14.50, gef. 14.73, 14.92, 15.41 pCt.

Diazotirt man *p*-Xylidin oder Pseudocumidin in absolut alkoholischer Lösung nach Einleiten überschüssigen trocknen Chlorwasserstoffs, so werden durch Aether ölige saure Salze gefällt, während bei Anwesenheit nur eines Moleküls Salzsäure unter gleichen Bedingungen die neutralen Salze direct in fester Form ausfallen. Die erwähnten Oele ergeben durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether zwar feste Salze von saurer Reaction, aber von grosser Hygroskopicität. Relativ die besten Zahlen ergab ein saures *p*-Xyloidiazoniumchlorid, welches aus dem neutralen Salz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung und Fällen mit Aether erhalten worden war und einige Minuten lang gewichtsconstant blieb.

Analyse: Ber. für $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N_2Cl]_3 + HCl$.

Procente: Cl 26.20, HCl 6.73.

Gef. » » 27.20, » 7.67.

p-Nitrodiazoniumchlorid verhielt sich nicht wie *p*-Bromdiazoniumchlorid, sondern ergab ein wenig gut definirtes saures Salz, dessen Analyse am ehesten der Formel $[(NO_2)C_6H_4 \cdot N_2Cl]_3 + HCl$ entsprach

Ber. Procente: Cl 20.9, HCl 4.8.

Gef. » » 21.6, » 5.0.

Gewöhnliches Diazoniumchlorid, ebenso aber auch Diazoniumnitrate und *p*-Bromdiazoniumbromid waren unter allen Umständen auch bei Gegenwart von sehr viel überschüssiger Säure nur neutral

zu erhalten; wenn die Salze aus stark saurer, absolut alkoholischer Lösung gefällt wurden, reagierten sie zwar anfangs sauer, wurden aber durch Auswaschen mit Aether und kurzes Verweilen über Kali rasch neutral.

Einfach-saures Tribrombenzoldiazoniumchlorid,
 $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\cdot\text{Cl}\cdot\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Dieses von Schleissing schon vor Jahresfrist genau untersuchte Salz, welches sich in mehr, als einer Hinsicht auszeichnet, entsteht unter folgenden Bedingungen, die wegen seiner leichten Umwandlung in ein Diazoniumbromid genau einzuhalten sind. Man löst gewöhnliches Tribromanilin in Aether, leitet Chlorwasserstoff im Ueberschuss ein, wobei salzsaures Tribromanilin ausfällt, fügt nach Abkühlung auf $+5^\circ$ einen geringen Ueberschuss von Amylnitrit hinzu, und schüttelt so lange bei etwa 0° , keinesfalls bei mehr als $+5^\circ$, bis das ursprünglich flockig in der Flüssigkeit vertheilte salzsaure Tribromanilin, ohne gelöst zu werden, in ein schweres, feinkrystallinisches Pulver verwandelt ist, das sich gut absetzt. Vollständige Diazotirung giebt sich durch vollständige Wasserlöslichkeit zu erkennen. Das so erhaltene Diazoniumchlorid wird mit ebenfalls auf 0° abgekühltem Aether rasch ausgewaschen und erst mit Fliesspapier, dann auf der Thonplatte im Exsiccator bis zur eben eintretenden Gewichtconstanz getrocknet. Alsdann entspricht es obiger Formel; die Analyse ist wegen der leichten Isomerisation des an sich farblosen und nicht explosiblen Chlorids in ein gelbes, explosives Bromid sofort auszuführen. Die von Hrn. Schleissing gefundenen Zahlen wurden von Hrn. Jaeger bestätigt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Procente: Br 49.80, Cl 14.60, N 5.76.

Gef. » » 48.90, 49.40, » 14.65, 14.86, 14.96, 15.26, » 5.75.

Hier wie in allen Fällen wurde das Gesammthalogen nach Carius, das Brom durch Glühen des Gesammthalogens im Chlorstrom, das ionisirbare Chlor nach Volhard und der Stickstoff durch Kochen der Eisessig-Lösung des Salzes im Kohlensäurestrom (die wässrige Lösung zersetzt sich kaum) bestimmt. Eine Verbrennung ist wegen der Umlagerung in ein explosives Diazoniumbromid nicht ausführbar.

Das saure Tribromdiazoniumchlorid bildet ein rein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeigt in Lösung alle Reactionen der Diazoniumsalze, nur dass es, wie alle halogenreichen Diazoniumsalze, in wässriger Lösung selbst beim Sieden nicht merklich Stickstoff entwickelt. Es ist an sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht explosiv, sondern zersetzt sich erst bei 67° unter scharfem Knall. Sehr auffallend ist jedoch seine geringe

Beständigkeit im festen Zustande; schon nach kurzer Zeit wird es an der Luft und im Exsiccator gelb; dabei scheint es zuvor 1 Mol. Wasser zu verlieren. Denn das eben lufttrocken gewordene Salz ergab, im Chlorcalciumexsiccator gerade bis zur Annahme einer schwach gelblichen Färbung getrocknet, einen Gewichtsverlust von 3.32 bezw. 3.33 pCt.

Ber. für Verlust von 1 H₂O: 3.70 pCt.; der Rückstand enthielt 15.99 bezw. 15.91 pCt. Chlor; ber. für Br₃C₆H₂N₂Cl.HCl, 3H₂O: 15.20 pCt.

Beim längeren Verweilen im Exsiccator nimmt das gelb gewordene Salz zwar auch noch langsam an Gewicht ab, löst sich dann aber nicht mehr klar in Wasser, beginnt also in Stickstoff und Halogenbenzole zu zerfallen.

Man kann das Salz auch durch Diazotiren in Eisessiglösung darstellen; das Amylnitrit wirkt hier sogar wegen der Löslichkeit der Chlorhydrate in Eisessig, rascher ein; das mit Aether ausgefällte Salz ist aber schwieriger von einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten.

Noch schwieriger kann aber das Chlorid durch Diazotiren in alkoholischer Lösung erhalten werden; statt dieses weissen, nicht explosiblen Salzes entstehen, wenn man nicht äusserst rasch und unter 0° arbeitet, gelbe, explosive Salze, welche sich als Diazoniumbromide erwiesen; es erfolgt unter diesen Bedingungen besonders leicht eine Atomwanderung zwischen dem ionisibaren Chlor der Diazoniumgruppe und den Bromatomen des Benzolkerns — eine Reaction, deren ausführliche Besprechung einer alsbald zu publicirenden Mittheilung vorbehalten bleibt.

Einfach-saures Dibromtoluoldiazoniumchlorid,



entsteht nach Versuchen des Hrn. Jaeger aus 2,6-Dibrom-*p*-toluidin durch Diazotiren nach obiger Vorschrift bei Anwendung von Aether oder von Eisessig und bei Gegenwart überschüssigen Chlorwasserstoffs.

Analyse: Ber. Procente: Br 41.56, Cl 18.44.

Gef. » » 41.51, » 18.41, 18.40, 18.39.

Das im Vergleich zum Tribromsalz viel haltbarere Dibromsalz verlor nach tagelangem Stehen über Kali sein Wasser und einen Theil der angelagerten Salzsäure; es war alsdann in drittel-saures Salz 3(CH₃ · C₆H₂Br₂ · N₂Cl) + HCl übergegangen:

Analyse: Ber. Procente: Cl 14.57.

Gef. » » 14.43.

Endlich ergibt es durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether das neutrale Salz (CH₃)C₆H₂Br₂ · N₂Cl, von neutraler Reaction, welches auch direct bei Diazotirung nicht sehr saurer Lösungen entsteht.

Ein einziges Mal wurde auch aus symmetrischem Trichloranilin ein einfach-saures Salz $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ erhalten: Ionisierbares Chlor Ber. 25.31 pCt., Gef. 25.35 pCt. Dasselbe konnte jedoch trotz wiederholter Versuche nicht wieder dargestellt werden; statt seiner schied sich immer nur drittel-saures Salz aus.

Was die Constitution der sauren Diazoniumhaloide betrifft, so könnte man allerdings daran denken, dass der addirte Chlorwasserstoff ähnlich dem Krystallwasser als »Krystallsalzsäure« molekular angelagert sei. Doch scheint mir die Annahme einer chemischen Bindung der Salzsäure bei diesen wohl definierten chemischen Individuen gerade auch mit Rücksicht auf den für die Säuresalze des Diazobenzols bewiesenen Diazoniumtypus viel wahrscheinlicher zu sein. Wenn danach $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} = \text{R} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Cl}$, so enthält dieses Salz einen Am-

moniumstickstoff N^{V} und einen Ammoniakstickstoff N^{III} , entspricht also in dieser Beziehung dem einfach salzsauren Hydrazin $\text{H}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Cl}$,
 $\text{H}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$

und wie letzteres noch ein Mol. HCl zu $\text{H}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Cl}$ fixiren kann, so ist
 $\text{H}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Cl}$

dies auch für Diazoniumchloride in Folge ihres Ammoniakstickstoffs denkbar. Danach werden die einfachen, gleichmolekularen Additionsproducte $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HCl}$ dem Typus $\text{R} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Cl}$ mit zwei Ammonium-
 $\text{Cl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{H}$

Stickstoffatomen entsprechen, und die Salze von der Form $3\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{HCl}$ werden Verbindungen von 2 Mol. neutralem und 1 Mol. saurem Diazoniumchlorid darstellen.

Auch theoretisch ist die Existenz dieser sauren Salze nicht ohne Interesse. Dieselben repräsentiren danach Verbindungen von dem allgemeinen Typus $\text{R} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{X}'$, dessen intermediäre Bildung ich zur Ver-
 $\text{X}'' \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{H}$

anschaulichung des leichten wechselseitigen Ueberganges zwischen Diazoniumsalzen und Syndiazoverbindungen als Zwischenphase bereits früher angenommen habe, und aus welchem entweder durch Abspaltung von HX' Syndiazokörper, oder durch Abspaltung von HX'' Diazoniumsalze erzeugt werden. Danach lässt sich also z. B. die Ueberführung von Diazoniumchlorid in Syndiazotat durch Kali, und umgekehrt die Rückverwandlung von Syndiazotat in Diazoniumchlorid durch Salzsäure durch Annahme des Zwischenproductes $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{Cl}$

$\text{HO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{H}$
darstellen, das durch Verlust von H_2O in Diazoniumchlorid, von HCl in Syndiazotat verwandelt werden wird.