

zende Hydrochinon übergeführt, dessen verdünnte wässrige Lösung beim Stehen an der Luft durch Oxydation wieder das Chinon ergab.

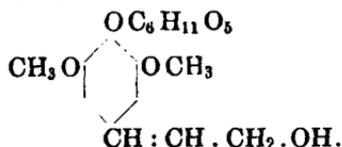
Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_8H_8O_4$.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_4$.

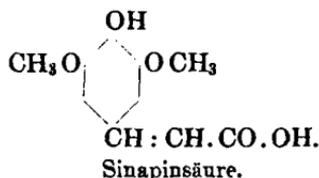
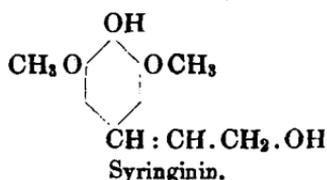
Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » • 57.27, » 4.88.

Zum Schluss sei auf die Beziehungen der Sinapinsäure zum Syringin hingewiesen. Das Syringin besitzt nach den Ermittlungen Körner's die Constitution



Demselben liegt also der Alkohol zu Grunde, dessen correspondirende Säure die Sinapinsäure ist;



Der ausführliche Bericht über die Sinapinsäure wird binnen Kurzem im »Archiv der Pharmacie« erscheinen.

420. A. Hantzsch: Umlagerung bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide.

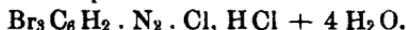
[Nach Versuchen der HHrn. A. Schleissing und M. Jäger.]

(Eingegangen am 12. October.)

Die ersten Andeutungen dieser eigenthümlichen intramolekularen Atomwanderung lassen sich einer bereits vor vierzehn Jahren erschienenen Arbeit von Silberstein über die Diazoderivate des symmetrischen Tribromanilins ¹⁾ entnehmen. Danach entsteht aus Tribrombenzoldiazoniumnitrat, $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot ONO_2$, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure neben anderen Producten Tribromdiazoniumchloriddibromid, $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot ClBr_2$, dessen Bildung nur möglich ist, wenn aus einem Theil des Tribromsalzes das Brom aus dem Benzolkern getreten ist und sich an einen anderen Theil des Salzes angelagert hat.

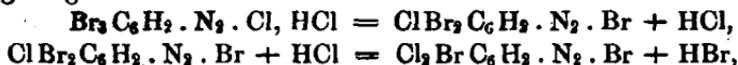
¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 27, 98.

Der wirkliche directe Nachweis eines intramolekularen Platzwechsels zwischen Brom und Chlor ist bereits vor mehr als Jahresfrist im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. A. Schleissing geliefert worden, und zwar gelegentlich der eingehenden Untersuchung der halogenreichen Diazoniumhaloide, die sich vielfach abweichend von dem gewöhnlichen Diazoniumchlorid verhalten — worüber später berichtet worden soll. Die Darstellung des einfachen Tribromdiazoniumchlorids, $\text{Br}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$, wollte Schleissing ebensowenig als früher Silberstein gelingen; er erhielt aber auffallender Weise anfangs bei der Diazotirung des gewöhnlichen Tribromanilins bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure in alkoholischer Lösung durch Fällen mit Aether gelbe explosible Salze, die nur ionisirbares Brom enthielten, also Bromide und nicht Chloride waren, und die andererseits durch Zersetzung mit Alkohol, ausser Tribrombenzol, noch wechselnde Mengen niedriger schmelzender Chlorbrombenzole ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClBr}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}$) ergaben, die also nur durch eine anscheinend freilich sehr unregelmässig verlaufende Verdrängung des im Benzolkern befindlichen Broms durch das aus der Salzsäure stammende Chlor entstanden sein konnten. Endlich gelang es, unter gewissen sehr subtilen Bedingungen allerdings nicht das neutrale Tribromdiazoniumchlorid zu isoliren, wohl aber dessen Salzsäureadditionsproduct darzustellen von der Formel:



An diesem Salze liess sich nun die indirect nachgewiesene Atomwanderung direct beobachten: denn das weisse, an sich nicht selbst-explosible Salz wurde sehr rasch gelb und sehr explosiv; es verwandelte sich hierbei in Gemische von Chlorbromdiazoniumbromiden; es fand also ein direct wahrnehmbarer Austausch von Bromatomen des Benzolkerns gegen die extraradicalen Chloratome statt. Aehnliche Beobachtungen wurden hierauf auch bei den Diazoniumchloriden aus 2.4-Dibromanilin und 2.6-Dibrom-*p*-toluidin gemacht; doch ging der Umtausch hier viel langsamer von Statten.

Die anscheinend leicht zu realisirende glatte Umlagerung eines Bromdiazoniumchlorids in ein einheitliches Chlordiazoniumbromid gelang anfangs nicht. Schleissing erhielt im Gegentheil trotz vieler Bemühungen stets nur Gemische von Chlorbrom-Diazoniumbromiden, da diese Salze durch Zersetzung mit Alkohol stets Gemische von Chlorbrombenzolen, häufig neben unverändertem Tribrombenzol, lieferten. Diese Erscheinung ist natürlich für das saure Tribromdiazoniumchlorid, $\text{Br}_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}, \text{HCl}$, dadurch zu erklären, dass ausser dem an der Diazogruppe gebundenen Chlor noch das der angelagerten Salzsäure, also sämtliches ionisirbare Chlor an der Umlagerung theilnimmt:



wodurch also bereits Gemische zweier Salze entstehen. Da nun ausserdem die Atomwanderung leicht nur in alkoholischer Lösung erfolgt, Diazoniumsalze aber bekanntlich durch Alkohol auch leicht zersetzt werden, so ist es sehr wohl möglich, dass Theile des unveränderten Tribromchlorids oder auch des Dibromchloridiazoniumbromids bereits vor der Umlagerung zersetzt werden, wodurch sich die Schwierigkeit, reine Salze zu isoliren, bezw. der Umstand erklärt, dass durch Zersetzung der abgeschiedenen Bromide mit Alkohol anfangs stets wechselnde und bisweilen kaum trennbare Gemische von Chlorbrombenzolen neben Tribrombenzol entstanden. Auch gelang es anfangs durchaus nicht, die Bromatome des Benzolkernes, trotz überschüssiger Salzsäure, vollständig durch Chlor zu ersetzen, also z. B. aus Tribromdiazoniumchlorid Trichlorbenzol zu erhalten, wohl weil, wie später nachgewiesen wurde, die Umlagerungsgeschwindigkeit dieser Reaction in dem Maasse abnimmt, als bereits im Benzolkern Chlor an Stelle von Brom eingetreten ist.

In Weiterführung der Arbeit des Hrn. Schleissing ist es jedoch Hrn. M. Jaeger gelungen, die einzelnen Zwischenphasen der Atomwanderung, also die Chlorbrombenzolsalze und sogar die völlig chlorirten Salze aus verschiedenen mehrfach bromirten Diazoniumsalzen zu isoliren, also den Platzwechsel zwischen ionisirbarem Chlor und dem nicht ionisirbaren Brom des Benzolkerns Schritt für Schritt bis zu Ende zu verfolgen; ferner durch Vergleich des Verhaltens verschiedener Bromdiazoniumchloride die genaueren Bedingungen dieser Reaction und namentlich den Einfluss der Zahl und Stellung der Bromatome im Benzolkern auf ihre Ersetzbarkeit durch Chlor festzustellen. Hiernach gilt Folgendes:

Die Umlagerung von Brom-Diazoniumchloriden in Chlor-Diazoniumbromide lässt sich, wenn sie überhaupt eintritt, an den festen Salzen in allen Fällen ebenso wie bei dem zuerst entdeckten und oben beschriebenen Beispiele des Tribromdiazoniumchlorids dadurch direct wahrnehmen, dass alle halogenisirten Diazoniumchloride farblos und an sich nicht oder kaum selbstexplosiv, die entsprechenden Diazoniumbromide dagegen stets gelb und in hohem Grade explosiv sind. Uebergang eines farblosen, nicht explosiven Salzes in ein gelbes, explosives Salz bedeutet also stets Uebergang eines Bromdiazoniumchlorids in ein Chlordiazoniumbromid.

Der Einfluss der äusseren Bedingungen (Temperatur und Lösungsmittel) auf die Atomwanderung ist, wie zu erwarten, sehr bedeutend. Obgleich bekanntlich mit steigender Temperatur die Reactionsgeschwindigkeit stets wächst, so ist es doch in vorliegendem Falle besonders auffallend, wie geringe Temperaturerhöhungen genügen, um die Umlagerung fast momentan herbeizuführen, und natürlich auch umgekehrt, wie geringe Temperaturerniedrigungen sie zu

verbindern vermögen. So tritt beim Tribromdiazoniumchlorid selbst in ätherischer Suspension bei ca. $+ 8^{\circ}$ das Chlor sehr rasch an die Stelle des Broms in den Benzolkern, was man an dem Gelbwerden erkennt, während bei $+ 5^{\circ}$ das weisse Salz in der Aetherflüssigkeit ungefähr 3 Stunden intact erhalten werden kann. So wird auch in alkoholischer Lösung, in der die Umlagerung bei mittlerer Temperatur fast momentan eintritt, dieselbe unter 0° fast zum Stillstand gebracht.

Eine Temperaturerhöhung könnte danach zur Beschleunigung einer glatten und vollständigen Umlagerung dienlich erscheinen, wenn dadurch nicht auch andererseits die totale Zersetzung der Diazoniumsalze in Stickstoff, Aldehyd und Halogenbenzol befördert würde, die unter Umständen die Atomwanderung überwuchern kann. Daher ist der glatte und totale Austausch zwischen Chlor und Brom bei jedem Salze an gewisse, ziemlich enge Temperaturgrenzen gebunden.

Bei den festen, trocknen Salzen geht die Wanderung meist ziemlich langsam von Statten, sie fällt zudem meistens mit einer beginnenden Zersetzung des Salzes zusammen, die sich durch den Verlust völliger Wasserlöslichkeit zu erkennen giebt, während die Atomwanderung sich, wie oben bemerkt, durch die Gelbfärbung der vorher weissen Salze bemerkbar macht. Nur das bromreichste Salz, das farblose, nicht explosive saure Tribromdiazoniumchlorid $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ lagert sich auch in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne gleichzeitige Zersetzung in ein Gemisch gelber, sehr explosiver Bromide um, und zwar so rasch, dass es mit Gefahr verbunden ist, das Salz länger als eine halbe Stunde im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur aufzubewahren.

In wässriger Lösung findet die Umlagerung noch langsamer statt, als in festem Zustande; nur das veränderlichste Tribromchlorid lässt eine langsame Isomerisation wahrnehmen, indem die Menge der Chlorionen allmählich zurückgeht und an ihrer Stelle Bromionen erscheinen. Auch hier wirkt höhere Temperatur stark beschleunigend. Aber im Gegensatz hierzu schreitet die Umlagerung in alkoholischer Lösung, wie bereits bemerkt wurde, sehr rasch fort, so dass aus den meisten umlagerungsfähigen Bromchloriden schon durch Lösen in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und sofortigen Zusatz von Aether grosse Mengen von Bromiden ausgefällt werden. Eisessig scheint als Beschleunigungsmedium eine Zwischenstellung zwischen Wasser und Alkohol einzunehmen; doch wurden eingehende Versuche in dieser Richtung nicht angestellt.

Nicht unerhebliche Unterschiede in der Beständigkeit zeigen sich zwischen neutralen und sauren Lösungen der Brom-Diazoniumchloride. Stets vollzieht sich die Wanderung in saurer Lösung rascher, als in neutraler. Dasselbe gilt sogar für die festen Salze: denn das saure Salz des Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorids wird bedeutend

rascher in das gelbe Bromid verwandelt, als das neutrale Salz. Ueberhaupt wirkt jeder Ueberschuss von Salzsäure beschleunigend auf die Umlagerung, aber wohlvermerkt nicht katalytisch passiv, sondern in so fern activ, als das gesammte ionisierbare Chlor an der Wanderung theilnimmt und schliesslich in stark salzsaurer, alkoholischer Lösung das Brom des Kerns total verdrängt.

Der Einfluss der Constitution, d. i. der Zahl und Stellung der Bromatome im Benzolkern auf die Atomwanderung ist sehr charakteristisch. Wie bereits Schleissing durch vergleichende Versuche mit 2.4.6-Tribrombenzol-, 2.4-Dibrombenzol- und 2.6-Dibromtoluol-Diazoniumchlorid fand, wird mit zunehmender Zahl der Bromatome die Atomwanderung beschleunigt. In Vervollständigung dieser Erscheinung wurde ferner festgestellt, dass bei dem *p*-Bromdiazoniumchlorid die Atomverschiebung überhaupt nicht eintritt, während sie bei dem 2.4-Dibromdiazoniumchlorid und den 2.4- und 2.6-Dibromtoluoldiazoniumchloriden wenigsten in alkoholischer Lösung ziemlich leicht, immerhin aber kaum in festem Zustand vor sich geht. Dass sie endlich bei dem noch halogenreicheren 2.4.6-Tribromdiazoniumchlorid unter gewöhnlichen Bedingungen schon von selbst eintritt, wurde bereits mehrfach erwähnt. Also es findet bei Anwesenheit von nur einem Atom Brom keine, von 2 Bromatomen langsame und von 3 Bromatomen rasche Wanderung statt; mit der Zahl der Bromatome des Benzolkerns steigt also die Umlagerungstendenz sehr stark.

Dies gilt jedoch, wohlvermerkt, nur für die in Ortho- und Para-Stellung zur Diazoniumgruppe befindlichen Bromatome. Denn noch bedeutender, als die Zahl ist die Stellung der Bromatome von Einfluss. Die in Ortho- und Para-Stellung zum Diazonium befindlichen Bromatome werden also ausgetauscht; und zwar ohne dass sich ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen beiden Stellungen feststellen liess; immerhin scheint es, da von den zwei stellungsisomeren Dibromtoluoldiazoniumchloriden



das letztere etwas rascher umgelagert wird, als ob die Ortho-Stellung dem Austausch etwas leichter zugänglich sei.

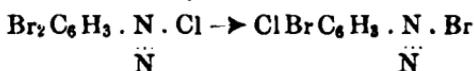
Sicher aber ist die Meta-Stellung der Atomwanderung ganz ungünstig; denn im Gegensatz zu den bisher besprochenen Dibromsalzen mit besetzter Ortho- und Para-Stellung bleibt das isomere 3.5-Dibromdiazoniumchlorid, mit zwei in Meta-Stellung befindlichen Bromatomen, auch unter den der Atomwanderung günstigsten Bedingungen intact. Wieder zeigt sich also hier in neuer Form der allbekannte Gegensatz

zwischen Ortho- und Para-Derivaten einerseits und Meta-Derivaten andererseits. Wieder sind die in Ortho- und Para-Stellung befindlichen Atome reactionsfähig, die in Meta-Stellung befindlichen reactionslos; *o*- und *p*-Bromatome wandern aus und Chloratome treten an ihre Stelle, *m*-Bromatome dagegen verharren unbeweglich an ihrem Platze.

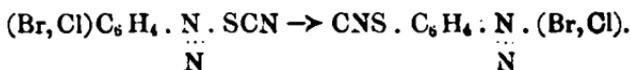
Der Verlauf der Atomwanderung ist in seinen einzelnen Phasen am einfachsten bei neutralen Dibromdiazoniumchloriden zu verfolgen. Hier gelang es bisweilen ohne Schwierigkeit, durch Austausch nur eines Bromatoms gegen ein einziges Chloratom, die primären Chlorbromdiazoniumbromide zu isoliren. Complicirter lagen die Verhältnisse bei den salzsauren Chloriden, weil sich hier, wie oben erwähnt, das gesammte ionisirbare Chlor an der Atomwanderung theiligt, und schwierig trennbare Gemische chlorärmerer und chlorreicherer Diazoniumbromide erzeugt. Dies führt natürlich bei dem salzsauren Tribromchlorid zu den grössten Complicationen, so dass hier nur bisweilen einheitliche Zwischenproducte isolirt werden konnten, und man sich meist auf deren indirecten Nachweis: Ueberführung in die zugehörigen Halogenbenzole durch verdünnten Alkohol beschränken musste. Selbst die totale Verdrängung des im Kern gebundenen Broms durch Chlor (Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf die Salze in alkoholischer Lösung) ist deshalb schwierig zu realisiren, weil die Geschwindigkeit der Wanderung mit der Zahl der bereits eingewanderten Chloratome abnimmt und durch die längere Reaktionsdauer auch die nur partiell umgelagerten Salze leicht in Halogenbenzole übergehen. Indess konnten doch aus den mehrfach bromirten Diazoniumsalzen wenigstens die zugehörigen mehrfach chlorirten Benzole gewonnen werden.

Allgemeine Bemerkungen über die intramolekulare Atomwanderung bei Diazoniumsalzen.

Die hier besprochene Verwandlung bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide, z. B.



erinnert in jeder Weise an die von Hantzsch und Hirsch¹⁾ vor Kurzem entdeckte Verwandlung chlorirter bzw. bromirter Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride bzw. Bromide, z. B.



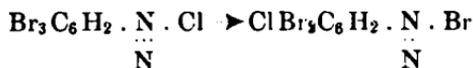
Beide Reactionen verlaufen unter gleichen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur; am leichtesten in alkoholischer Lösung,

¹⁾ Diese Berichte 29, 947.

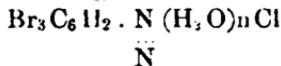
am schwersten in wässriger Lösung; beide werden durch überschüssige Säure beschleunigt, bei beiden wandern, wie Dr. Hirsch demnächst veröffentlichen wird, nur die in Ortho- und Para-Stellung befindlichen Halogenatome aus, die der Meta-Stellung bleiben unbeweglich. Zwischen beiden ist nur ein einziger, erheblicher, gradueller Unterschied vorhanden: da schon Monobrom- und Monochlor-Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride bezw. Bromide umgelagert werden, Monobromdiazoniumchloride aber nicht verändert werden, so zeigt sich daraus, dass das Rhodan eine noch grössere Neigung hat, an Stelle des Broms in den Benzolkern einzuwandern. Dem entsprechend vermag das Rhodan nicht nur das Brom, sondern auch das Chlor, das zufolge der vorliegenden Untersuchung statt des Broms in den Kern tritt, daraus zu verdrängen.

Diese Atomwanderungen, die hinsichtlich der Leichtigkeit ihres Eintritts wohl ohne Gleichen dastehen, unterscheiden sich ferner von den länger bekannten Wanderungen der erst in die Seitenkette eingetretenen negativen Gruppen in den Benzolkern (vergl. z. B. $C_6H_5 \cdot NCl \cdot NO_2 \rightarrow Cl(NO_2)C_6H_3 \cdot NH_2$) dadurch, dass in vorliegendem Falle gleichzeitig mit dem Einwandern negativer Complexe (Cl, SCN) andere, aber ebenfalls negative Atome (Cl, Br) aus dem Kern heraus und an den Diazoniumstickstoff treten.

Aus dem Umstande, dass die hier besprochene Wanderung in alkoholischer Lösung am raschesten, in wässriger Lösung am langsamsten und bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung anscheinend gar nicht mehr stattfindet, dass also die Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Dissociation abnimmt, ergibt sich, dass zwar die ionisierbaren, nicht aber die ionisirten Chloratome wandern. Es erfolgt also beispielsweise die Reaction:



höchst wahrscheinlich innerhalb des undissociirten Salz-moleküls; denn sie wird in dem Maasse verlangsamt, als in Folge zunehmender Dissociation das ionisierbare Halogen wirklich ionisirt und gemäss der Formel:



als Anion vom Kation durch das dazwischen geschobene Wasser abgedrängt wird. So vollzieht sie sich deshalb auch in der stark dissociirten wässrigen Lösung langsam, aber in der nach Versuchen von W. C. Davidson wenig dissociirten alkoholischen Lösung sehr rasch.

Dass die an das Diazonium gebundenen Haloide, entsprechend ihrer Ionisierbarkeit, auch bei dieser Wanderung leicht beweglich sind, kann nicht überraschen; wohl aber erscheint in höchstem Grade auf-

fallend die leichte Beweglichkeit des im Kern befindlichen Broms, da sie dem bekannten Satze von der Indifferenz der im Benzolkern enthaltenen Halogenatome zu widersprechen scheint. Doch kommt hier wohl der Unterschied in Betracht, dass das Halogen der Halogenbenzole sich bei den gewöhnlichen Reactionen gegenüber einem zweiten Stoff (NaOH , AgNO_3), also nur bei bimolekularen Reactionen indifferent verhält, dass aber die vorliegende Atomumlagerung monomolekular ist und daher, wohl durch eine viel nähere Berührung der auszutauschenden Gruppen, den Austausch begünstigen dürfte.

Nicht recht ersichtlich ist aber der wirkliche Grund, weshalb sich die Bromdiazoniumchloride in die Chlordiazoniumbromide umzulagern streben, zumal bei dieser Umlagerung weniger explosible Salze in explosiblere, also an sich weniger beständige Salze übergehen.

Hervorzuheben ist aber, dass diese leichte Atomwanderung in allen Fällen nur für Phenyl-Diazoniumsalze und nicht für die entsprechenden Phenyl-Ammoniumsalze, also z. B. wohl für das Salz des Tribromdiazoniums, nicht aber für das salzsaure Tribromanilin gilt¹⁾.

Andererseits scheint sie aber auch gerade nur für Diazoniumsalze und nicht für echte Diazoverbindungen (Syn- oder Antikörper) charakteristisch zu sein; denn sie vollzieht sich gerade in sauren Lösungen, in denen der Diazoniumtypus intakt bleibt, und ist bei keinem der zahlreich untersuchten halogenisirten Syn-Diazocyanide beobachtet worden. Vielleicht ist also die intramolekulare Atomwanderung ebenso charakteristisch für den Diazoniumtypus, wie der intramolekulare Zerfall für den Syndiazotypus.

Experimentelles.

Die Darstellung der als Ausgangsmaterialien dienenden Bromdiazoniumchloride ist im Wesentlichen bereits in meiner Publication »über saure Diazoniumchloride«²⁾ gegeben worden, woselbst auch das

¹⁾ Wie Wegscheider soeben publicirt hat (Wien. Monatsh. f. Chemie, Juni 1897) wird *s*-Tribromanilin allerdings durch concentrirte Salzsäure bei 200° zum Theil in *s*-Trichloranilin verwandelt. Diese Reaction ist indess, abgesehen davon, dass sie erst bei sehr hoher Temperatur stattfindet, der Umlagerung von Tribromdiazoniumsalz in Trichlordiazoniumsalz deshalb nicht vergleichbar, weil sie im Gegensatz zu letzterer auch umgekehrt verläuft, da auch Trichloranilin durch überschüssige Bromwasserstoffsäure in Tribromanilin verwandelt wird, es sich also hier um eine reciproke Massenwirkung handelt.

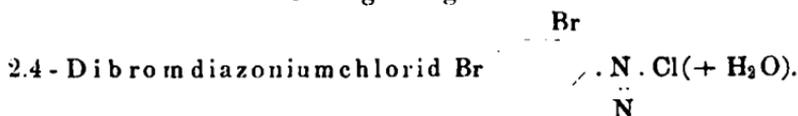
²⁾ Diese Berichte 30, 1153.

einfach saure Tribrombenzoldiazoniumchlorid $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$, $\text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$, sowie das einfach saure Dibrom-*p*-Toluoldiazoniumchlorid $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$, $\text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ nebst dem zugehörigen neutralen Salze beschrieben worden sind. Nur mag nochmals vor den halogenisierten Diazoniumbromiden und namentlich vor dem Tribrombromid $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ gewarnt werden, da diese Salze in reinem und trockenem Zustand entgegen der Angabe Silberstein's zu den gefährlichsten zu handhabenden Stoffen gehören, und meist schon bei leisester Berührung ähnlich wie Chlorstickstoff explodieren¹⁾.

Auf Atomwanderung untersucht wurden ausser dem Diazoniumchlorid aus 2.4.6-Tribromanilin noch die Chloride aus den dibromierten Basen 2.4-Dibromanilin, 2.4-Dibrom-*o*-toluidin und 2.6-Dibrom-*p*-toluidin, sowie, wenngleich erfolglos, die Chloride des diazotierten 3.5-Dibromanilins und des 4-Monobromanilins.

Um mit den bromärmsten Salzen zu beginnen, ist der Vollständigkeit halber hervorzuheben, dass im *p*-Bromdiazoniumchlorid $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ auch unter den zur Umlagerung günstigsten Bedingungen, nämlich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Salzes, niemals das Brom des Kerns gegen Chlor ausgetauscht werden konnte.

Diazoniumhaloide aus 2.4-Dibromanilin und deren Umlagerung.



Dieses bisher noch nicht beschriebene Salz wird aus 2.4-Dibromanilin nach der mehrfach angegebenen Methode durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische oder ätherische Lösung und Diazotieren mit Amylnitrit bei etwa $+ 5^\circ$ in schönen farblosen Nadeln, und zwar zunächst krystallwasserhaltig, erhalten. Das Salz reagirte nach viertelstündigem Stehen über Kali neutral und entsprach dann der Formel $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.21.

Gef. » » 11.19, 11.21, 11.39.

Im Exsiccator hielt es sich bei gewöhnlicher Temperatur fast drei Tage, ohne umgelagert zu werden; nur war es hierbei in das wasserfreie Salz übergegangen, welches übrigens auch durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether entsteht.

¹⁾ Wie unberechenbar manche Diazoverbindungen sind, dafür liefert sogar das gewöhnliche Diazoniumchlorid ein schlagendes Beispiel. Dieses viele hundert Male dargestellte und bisher harmlose Salz explodirte ein einziges Mal anscheinend spontan unter heftigster Detonation.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.89.

Gef. » » 11.83, 11.76.

Auch das wasserfreie Salz hielt sich noch weitere drei Tage rein weiss. Als sich alsdann die Umlagerung durch schwache Gelbfärbung anzeigte, war es gleichzeitig auch schon etwas zersetzt, d. i. nicht mehr klar in Wasser löslich.

Auch in wässriger Lösung tritt der Austausch der Halogene kaum merklich ein; denn das nach einstündigem Stehen gefällte Halogensilber (0.4534 g) verlor durch Glühen im Chlorstrom nur 0.0006 g, bestand also aus 99.5 g AgCl und 0.5 g AgBr. Wohl aber lagert sich das Salz in alkoholischer Lösung ziemlich leicht um; das nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lösung gefällte Halogensilber enthielt nur noch rund 40 pCt. AgCl, dafür aber bereits fast 60 pCt. AgBr.

Als erstes Umlagerungsproduct erhält man das gelbe

2.4-Chlorbrom-Diazoniumbromid, $\text{ClBrC}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$,

aus dem isomeren farblosen Dibromchlorid glatt folgendermaassen: Man lässt die alkoholische Lösung des letzteren Salzes reichlich zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt aber zweckmässig des Nachts etwas ab, um einer eventuellen Stickstoffentwicklung vorzubeugen, und fällt dann mit absolutem Aether. Das Chlorbrombromid fällt hierbei als gelbes, in Alkohol schwer lösliches krystallinisches Pulver nieder, während etwa unverändertes Dibromchlorid als viel leichter löslich in der Mutterlauge zurückbleibt.

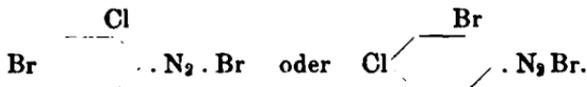
Analyse: Ber. Procente: ionisierbares Brom 26.77.

Gef. » » » 26.63, 26.71.

Dieses wie stets durch Titration nach Volhard bestimmte ionisierbare Halogen bestand zufolge des Glühens einer Probe im Chlorstrom auch wirklich fast nur aus Brom, denn es wurde so gefunden:

in 100 pCt. Halogensilber: AgBr 99.5 pCt., AgCl 0.5 pCt.

Für dieses Chlorbrombromid sind, seine Einheitlichkeit vorausgesetzt, je nachdem das Cl in die Ortho- oder in die Para-Stellung eingewandert ist, zwei Structurformeln möglich:

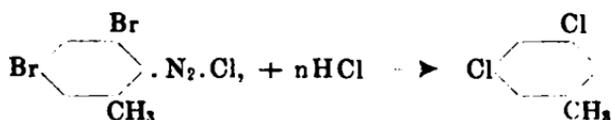


Leider lässt sich diese nicht uninteressante Frage deshalb nicht einfach lösen, weil keines der beiden isomeren, durch Kupferbromür zu erwartenden Dibromchlorbenzole bekannt ist.

2.4-Dichlordiazoniumbromid, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$

entsteht als Endproduct des Halogenaustausches aus dem Dibromchlorid, wenn man dessen alkoholische Lösung mit Salzsäuregas

durch Chlor verdrängt wird: durch Zersetzen der nach mehrföligem Stehen in alkoholischer Chlorwasserstofflösung gefällten gelben Salze mit Alkohol und Uebertreiben mit Wasserdampf entstand, allerdings eben anderen, höher schmelzenden Chlorbromtoluolen, auch symmetrisches Dichlortoluol vom Schmp. 26.5° (angegeben 26°). Letzteres kann aber in guter Ausbeute und ganz rein einfacher direct aus dem Dibromtoluoldiazoniumchlorid, unter Umgehung der intermediär gebildeten Salze, folgendermaassen erhalten werden: Man leitet etwa 3 Stunden Chlorwasserstoff unter Kühlung in die alkoholische Lösung des Dibromsalzes, erwärmt bis schliesslich zum Sieden, fällt mit Wasser und krystallisirt mehrmals aus verdünntem Alkohol um, wobei geringe Mengen des etwas schwerer löslichen Chlorbromtoluols entfernt werden. Alsdann schmolz das Dichlortoluol scharf bei 26°. Hiermit ist also die totale Verdrängung des Broms beim Dibrom-*o*-toluoldiazoniumchlorid durch Chlor nachgewiesen:



Diazoniumhaloide aus 2,6-Dibrom-*p*-toluidin und deren Umlagerung.

Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorid ist als einfach saures, drittelsaures und neutrales Salz bereits beschrieben worden¹⁾. Nachgetragen sei nur die Analyse des am einfachsten aus reinem salzsauren Dibrom-*p*-toluidin erhaltenen neutralen Salzes:

Analyse: Ber. für $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$.

Procente: Cl 11.36.

Gef. * * 11.31, 11.42, 11.49.

Das 2,6-Dibrom-*p*-toluolsalz lagert sich entschieden unter allen Bedingungen rascher um, als das isomere 2,4-Dibrom-*o*-toluol- und das 2,4-Dibrombenzol-Salz. Denn während letztere beiden sich im festen Zustande nur nach Tagen oberflächlich und unter partieller Zersetzung in Bromide umwandeln, färbt sich das farblose 2,6-Dibrom-*p*-diazotoluolsalz im Exsiccator schon nach einigen Stunden schwach und alsdann immer intensiver gelb, bleibt aber immer noch klar in Wasser löslich; es wird also ohne Zersetzung partiell in ein Bromid verwandelt. Auch in den wässrigen Lösungen treten ziemlich rasch Bromionen auf, und zwar beim sauren Salz entschieden noch rascher, als beim neutralen Salz. So enthielt z. B. das aus der wässrigen Lösung des neutralen Salzes nach sechsstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Halogensilber 2.5 pCt. Brom-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1157.

silber, während fast dieselbe Menge Bromsilber (2.8 pCt. des gesammten Halogensilbers) aus der Lösung des einfach sauren Salzes schon nach einer Stunde gefällt wurde. Aehnliche Unterschiede treten auch in alkoholischer Lösung hervor, worüber jedoch genau vergleichende Versuche nicht angestellt, sondern vor allem nur die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der wässrigen Lösung constatirt wurde. So wurde z. B. aus der alkoholischen Lösung des neutralen Salzes schon nach einer Stunde ein Halogensilber, welches zu 73.4 pCt. aus AgBr bestand; aus der des sauren Salzes unter annähernd gleichen Bedingungen ein solches mit 76.7 pCt. AgBr gefällt.

Die Versuche zur Isolirung der durch Atomwanderung erzeugten Diazoniumbromide wurden deshalb abgebrochen, weil die aus alkoholischer Lösung ausgefallten braunen Salze sich auffallender Weise auch nach gründlichem Auswaschen mit organischen Flüssigkeiten fast niemals klar in Wasser lösten und auch durch Zersetzung mit warmem Alkohol nicht einheitliche Halogenbenzole lieferten. Doch liess sich auch hier der Nachweis liefern, dass die beiden Orthobromatome vollständig durch Chlor ersetzt werden können, wenn man von der Isolirung der intermediär gebildeten Salze absieht, und man das gebildete 2.6-Dichlortoluoldiazoniumbromid auch hier durch Ueberführung in Dichlortoluol nachweist. Man leitet zu diesem Zwecke in die alkoholische Lösung des Dibromtoluoldiazoniumchlorids erst bei 0° etwa 3 Stunden lang Salzsäure ein, lässt noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und erwärmt schliesslich sehr langsam am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der Stickstoffentwicklung. Alsdann erhält man durch Fällung mit Wasser sofort reines symmetrisches Dichlortoluol vom Schmp. 26° in Form weisser Nadeln.

Durch dieselbe Behandlung des sauren Chlorids in rein alkoholischer Lösung, also bei Ausschluss überschüssiger Salzsäure, entsteht neben etwas Dichlortoluol vom Schmp. 26° ein sehr ähnliches, etwas höher schmelzendes und etwas schwerer lösliches Product vom

Schmp. 32 — 34°, vermuthlich Chlorbromtoluol $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{Br} \end{array}$, als

Zersetzungsproduct des primär zu erwartenden Chlorbromdiazoniumbromids.

Physikalische Modificationen der 2.6-Dihalogen-*p*-toluoldiazoniumbromide. Das oben flüchtig erwähnte, primäre Umlagerungsproduct des Dibromtoluolchlorids, d. i. das Chlorbromtoluoldiazoniumbromid $\text{ClBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$, vor allem aber das viel leichter zugängliche Dibromtoluoldiazoniumbromid $\text{Br}_2 \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ tritt in zwei Modificationen auf, die sich bei anscheinender

Gleichheit aller übrigen Eigenschaften nur durch ihre Farbe unterscheiden. Es existirt je ein gelbes und ein braunes Salz.

Das Dibromtoluoldiazoniumbromid, in üblicher Weise durch Diazotiren von Dibrom-*p*-toluidin mit Bromwasserstoff erhalten, fällt, wie sich durch oft wiederholte Versuche bestätigte, aus der alkoholischen Diazotirungsflüssigkeit durch sofortigen Zusatz von Aether stets in gelben Kryställchen, während das braune Salz meist erst nach längerem Stehen der Lösung in Eis durch Aether ausgeschieden wird. Beide Salze lösen sich, frisch bereitet, völlig klar und farblos in Wasser, reagiren beide völlig neutral und besitzen die Zusammensetzung des neutralen Bromids:

1) Gelbes Salz, ionisirbares Brom, Ber. Procente: 22.40, Gef. 22.27, 22.03.

2) Braunes Salz, „ „ „ „ „ „ 22.13, 22.08.

Der minimale Fehlbetrag von Brom bei beiden Salzen ist auf Spuren adhärirender Feuchtigkeit zurückzuführen, die deshalb unvermeidlich waren, weil beide Bromide sich in völlig trockenem Zustand sehr leicht zersetzen.

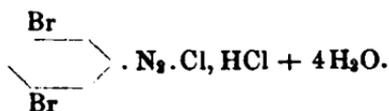
Beide Salze bilden rhomboëderähnliche Kryställchen und sind völlig trocken sehr explosiv; in Capillarröhrchen erhitzt ersetzen sich beide bei 97–98° unter scharfem Knall. Durch Erwärmen mit Alkohol geben beide 3.5-Dibromtoluol vom Schmp. 39°, beim Stehen im Exsiccator 3.4.5-Tribromtoluol vom Schmp. 88–89°.

Das braune Salz beginnt, ins directe Sonnenlicht gebracht, sofort in das gelbe Salz, ohne sichtbare Aenderung der Krystallform, überzugehen, und war, wenn es nicht zu lange exponirt worden war, immer noch klar in Wasser löslich. Derselbe Uebergang fand auch beim Fällen der alkoholischen Lösung des braunen Salzes mit Aether statt, wobei stets das gelbe Salz resultirte. Dagegen gelang es nicht, letzteres in ersteres zurückzuverwandeln. Das braune Salz ist also die labile, das gelbe Salz die stabile Modification. Bei der Gleichheit aller übrigen Eigenschaften sind diese nur durch Farbe (und wohl auch durch Krystallform) unterschiedenen Salze wohl sicher nur als physikalische Modificationen zu deuten, ähnlich wie das gelbe und das rothe Quecksilberjodid.

Diazoniumchloride aus 3.5-(*m*)-Dibromanilin.

Aus *m*-Dibromanilin entsteht nach Diazotirung in stark salzsäurehaltigem Alkohol durch Aether bei 0° zuerst krystallwasserhaltiges

Einfachsaures 3.5-Dibromdiazoniumchlorid,



Analyse des lufttrocknen Salzes:

Ber. Procente: Cl 17.53.

Gef. „ „ 17.55, 17.45.

Beim Stehen über Kali bis zur Gewichtsconstanz war es nach drei Tagen übergegangen in das drittelsaure Salz $(\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_3 + \text{HCl}$:

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.23.

Gef. » » 15.35, 15.41, 15.45.

Aus diesem entstand endlich durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether das neutrale Salz $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.89.

Gef. » » 11.86, 11.71, 12.08.

Umlagerungsversuche. Das neutrale, rein weisse Salz hielt sich etwa vier Tage unverändert im Exsiccator, d. i. es blieb wasserlöslich. Als es hierauf sich zu zersetzen anfang, war doch nie Gelbfärbung als sichtbares Zeichen der beginnenden Atomwanderung wahrzunehmen. Aber auch unter den dem Platzwechsel günstigsten Bedingungen, unter denen bei den Ortho- und Para-Derivaten das Chlor vollkommen das Brom im Kern verdrängt, also beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Dimetasalzes wurde auch nach tagelangem Stehen stets nur das ursprüngliche, rein weisse Dibromdiazoniumchlorid wieder gefällt: denn in dessen durch Silbernitrat gefälltem Halogensilber liess sich keine Spur von Bromsilber nachweisen. Ebenso lieferte dieses regenerirte Salz beim Eintragen in heisse Kupferbromürlösung sofort reines 1.3.5-Tribrombenzol vom Schmp. 119° .

Die Atomwanderung scheint demnach in der Metastellung unmöglich zu sein.

Diazoniumhaloide aus 2.4.6-Tribromanilin und deren Umlagerung.

Die sehr subtile Darstellung des sich ausserordentlich rasch umlagernden, einfach sauren Tribromdiazoniumchlorids,

Br

Br . $\text{N}_2 \cdot \text{Cl}, \text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Br

aus gewöhnlichem Tribromanilin ist schon früher¹⁾ gegeben worden. Hinzuzufügen ist, dass die Operation nur mit 0.5 bis höchstens 1 g des Tribromanilins auszuführen ist, da sie sonst fast regelmässig misslingt, und statt des rein weissen Chlorids fast stets bereits umgelagerte, gelbe Diazoniumbromide ergibt. Diazotirt man statt in Aether, in Eisessiglösung bei geringerem Salzsäureüberschuss, so entsteht meist statt des einfach sauren, das drittelsaure Chlorid $(\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_3, \text{HCl}$. Man löst weniger, als 1 g Tribromanilin in Eisessig, leitet Salzsäure ein, kühlt bis zur beginnenden Erstarrung

¹⁾ Diese Berichte 30, 1156.

der Lösung ab, fügt überschüssiges Amylnitrit hinzu, wodurch sich das suspendirte salzsaure Tribromanilin sehr rasch löst, und fällt sofort mit gut gekühltem, absolutem Aether. Das drittelsaure Salz unterscheidet sich vom einfach sauren nur durch seine grössere Beständigkeit; die durch Gelbfärbung angezeigte Atomwanderung macht sich erst nach etwa 4—5 Stunden bemerkbar, während sie beim einfach sauren Salz bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan beginnt.

Analyse: Ber. für $(C_6H_7Br_3N_2Cl)_3, HCl$.

Procente: Cl 12.14.

Gef. » » 12.32, 12.65, 12.10.

Dasselbe Salz entsteht auch unter ähnlichen Bedingungen bei der Diazotirung in absolut alkoholischer Lösung, jedoch nur bei guter Kühlung auf etwa -5° , was zugleich ein Zeichen dafür ist, dass die über 0° rapid verlaufende Atomwanderung unter 0° zum Stillstand gebracht wird. Analyse des so erhaltenen Salzes:

Ber. Procente: Cl 12.14.

Gef. » » 12.10. 12.35.

Die vielen erfolglosen Versuche zur Darstellung des neutralen Tribromdiazoniumchlorids sollen nicht angeführt werden: hierbei bildete sich entweder Hexabromdiazamidobenzol, oder es blieb Tribromanilin unverändert, oder es trat Umlagerung in Bromid ein.

Umlagerung. Dieselbe macht sich bei diesem Salze, welches an allen drei der Einwanderung des Chlors zugänglichen Stellen des Benzolkerns Bromatome enthält, schon im festen Zustande sehr rasch bemerklich, namentlich bei dem einfach sauren Salze. Nur die sofort mit Silbernitrat gefällte Lösung des ganz frisch bereiteten und noch blendend weissen Salzes enthält noch keine Bromionen; denn das entstandene Halogensilber blieb beim Erhitzen im Chlorstrom unverändert, oder verlor höchstens einige Milligramme an Gewicht; in Uebereinstimmung damit lieferte das Filtrat vom Chlorsilber durch Erwärmen mit Alkohol sofort reines Tribrombenzol vom Schmp 119° . Dasselbe Salz ergab aber nach vierstündigem Stehen im Exsiccator, wobei es gelb geworden war, auf 100 pCt. gefälltes Halogensilber nur noch 92 pCt. AgCl neben 8 pCt. AgBr; es war also die Zahl der ionisirebaren, aus dem Benzolkern stammenden Bromatome auf Kosten der Chloratome schon erheblich gewachsen. Weiter liess sich die Atomwanderung hier deshalb nicht verfolgen, weil sich das feste Salz bei noch längerem Stehen immer stärker zersetzte, bezw. explodirte. In wässriger Lösung geht der Halogenaustausch anscheinend langsamer vor sich; denn gleiche Volumina ein und derselben wässrigen Lösung des frischen Salzes ergaben bei Prüfung des ausgefüllten Halogensilbers auf Brom:

augenblicklich:	AgBr: 0.0 pCt.	AgCl 100.0 pCt.
nach 8 Stunden:	» 3.1 »	» 96.9 »
» 24 »	» 7.4 »	» 92.6 »

Die bei gewöhnlicher Temperatur langsam verlaufende Reaction wird aber durch Temperaturerhöhung erheblich beschleunigt. Eine frisch bereitete, wässrige Lösung ergab nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei sie völlig klar blieb und keinen Stickstoff entwickelte, AgBr 11.6, AgCl 88.4 pCt.

Dass in alkoholischer Lösung der Platzwechsel zwischen Chlor und Brom mit ausserordentlicher Geschwindigkeit vor sich geht, ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Frisch bereitetes, weisses Chlorid in kaltem Alkohol gelöst; sofort mit Sibernitrat gefällt. Das Halogensilber bestand zufolge Glühens im Chlorstrom nur noch aus 64.6 pCt. AgCl, neben bereits 35.4 pCt. AgBr.

Aus gleich bereiteter Lösung wurde durch Aether ein rein gelbes, trocken höchst explosives Salz gefällt; das aus diesem erhaltene Halogensilber war reines Silberbromid, das gelbe Salz bestand also ausschliesslich aus Diazoniumbromiden. Dieselben waren, obgleich die Atomwanderung nach dem erst angeführten Versuch noch nicht vollständig sein konnte, doch als schwerer löslich ausgefallen, während die noch unveränderten Chloride in der Mutterlauge geblieben waren.

Wie im allgemeinen Theil erörtert, lassen sich die einzelnen Zwischenproducte der Atomwanderung hier nur schwer isoliren. Das primäre Umlagerungsproduct

Dibromchlorbenzoldiazoniumbromid, $\text{Br}_2\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{Br}$, bildet sich, wie erst nach vielen erfolglosen Versuchen ermittelt wurde, wenigstens annähernd rein, wenn saures Tribromchlorid bei $+6^\circ$ in absolutem Alkohol gelöst und sofort mit wenig Aether versetzt wird. Innerhalb dieser nur wenige Secunden beanspruchenden Operation ist ganz vorwiegend nur ein Chloratom in den Kern eingetreten und ein Bromatom ausgewandert. Denn das so ausgefällte, gelbe, explosive Salz liess sich zwar direct schwer auf Einheitlichkeit untersuchen; indirect wurde aber die obige Formel dadurch festgestellt, dass sich das ionisirbare Halogen ausschliesslich als Brom erwies und dass beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit etwas Alkohol fast reines symmetrisches Dibromchlorbenzol $\text{Cl} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{Br} \end{array}$, Schmp. 96° , gewonnen wurde.

Analyse: Ber. Procente: Br 59.15, Cl 13.12.

Gef. " " 58.97, " 12.88.

Da dieses Halogenbenzol noch nicht bekannt war, wurde es zur sicheren Identificirung auch aus Metadibromanilin bzw. durch Ein-

tragen des 3,5-Dibromdiazoniumchlorids in heisse Kupferchloridlösung dargestellt und ebenfalls vom Schmp. 96° erhalten.

Analyse: Gef. Procente: Br 59.06, Cl 13.01.

Das zweite Umlagerungsproduct, Dichlorbromdiazoniumbromid, $\text{Cl}_2\text{BrC}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$, ist nach verschiedenen vorläufigen Versuchen noch schwieriger zu isoliren; es wurde indess wenigstens durch sein Zersetzungsproduct mit Alkohol, d. i. durch das symmetrische Dichlorbrom-

benzol $\text{Br} \left\langle \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \right\rangle$ nachgewiesen: wird einfach saures Tribrom-

benzoldiazoniumchlorid etwa 5—6 Stunden in alkoholischer Lösung bei etwa 6—8° sich selbst überlassen und hierauf sehr langsam bis zum Auflösen der Stickstoffentwicklung am Rückflusskühler erwärmt, so wird durch Ausfällen mit Wasser ein Halogenbenzol erhalten, als dessen Hauptbestandtheil durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das obige Dichlorbrombenzol vom Schmp. 82—84° nachgewiesen wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$.

Ber. Procente: Cl 31.41, Br 35.40.

Gef. » » 31.49, » 34.82.

Der totale Ersatz der drei Bromatome durch Chlor liess sich erst nach vielfachen vergeblichen Versuchen durchführen, da anfangs trotz vieler Variationen noch bromhaltige Diazoniumsalze, bezw. durch deren Zersetzung mit Alkohol Gemische von Chlorbrombenzolen resultiren. Als etwas unreines saures Trichlordiazoniumchlorid war vielleicht das Salz anzusehen, welches einmal erhalten wurde, als das Tribromchlorid in alkoholischer Lösung unter 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach mehrstündigem Stehen mit Aether gefällt wurde. Es stellte ein weisses, in Wasser leicht lösliches Salz von saurer Reaction dar, das sich selbst nach 24-stündigem Stehen über Kali kaum gelb gefärbt hatte und in Wasser noch löslich war, alsdann aber nur noch sehr schwach sauer reagierte. Zufolge der Chlorbestimmung dürfte anfangs das einfach saure Chlorid vorgelegen haben, das zuerst in drittelsaures und schliesslich fast in neutrales Salz übergegangen war.

Gef. nach $\frac{1}{4}$ St. Cl 24.81, 24.34. Ber. f. saures Salz Cl 25.41 pCt.

» » 15 » » 18.82. » » drittels. » » 18.47 »

» » 24 » » 15.78, 15.97. » » neutral. » » 14.50 »

Sicher entsteht aber durch Zersetzung dieses Endproductes (unter Verzicht auf seine Isolirung) symmetrisches Trichlorbenzol vom Schmp. 63.5°, wenn die nach obiger Vorschrift behandelte Lösung nicht mit Aether ausgefällt, sondern nach mehrstündigem Stehen sehr vorsichtig bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung

am Rückflusskühler (wegen der Flüchtigkeit des Trichlorbenzols) erwärmt und dann mit Wasser gefällt wird; bei einigen Versuchen musste es noch von etwas schwerer löslichem Dichlorbrombenzol (gef. Schmp. 82—84°) durch Umkrystallisieren aus warmem verdünntem Alkohol getrennt werden.

Die Analyse wurde durch Glühen des nach Carius erhaltenen Halogensilbers im Chlorstrom ausgeführt; hierbei ergab sich:

für Trichlorbenzol (Schmp. 63—64°) Gef. Proc. Cl 58.29, Br 0.54.
Ber. » » 58.69, » —

wonach dem Trichlorbenzol noch etwa 1 pCt. Dichlorbrombenzol beigemischt war.

Ausser diesen normalen Producten der Halogenwanderung, den Diazoniumbromiden, entsteht unter gewissen Bedingungen aus salzsaurem Tribromdiazoniumchlorid bisweilen auch, durch etwas abweichende Atomverschiebung, nicht ein gelbes Bromid, sondern ein weisses Chlorid, dem allerdings die Bildung eines ephemeren gelben Salzes vorausgeht. Dieses Salz ist

Dibromchlor-Diazoniumchlorid, $\text{Br}_2\text{ClC}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$.

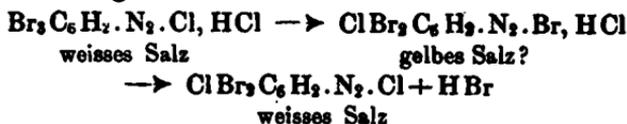
Wurde saures Tribromchlorid, $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$, $\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$, mit gewöhnlichem, nicht gekühltem Aether übergossen und ausgewaschen, so färbte sich das weisse Salz sofort gelb, nach dem Absaugen des Aethers aber allmählich wieder weiss. Bei nochmaliger Behandlung mit Aether trat dieselbe Erscheinung wieder, obgleich viel weniger intensiv, auf, bei der dritten Wiederholung blieb sie aus. Das sofort auf Thon getrocknete Salz war nach zehn Minuten im Exsiccator gewichtsconstant, reagirte neutral, war klar in Wasser löslich und blendend weiss. Die Ergebnisse der Gesamt-Halogenbestimmung nach Carius (wobei das Salz zur Vermeidung von Explosion vor der Berührung [mit der Salpetersäure mit Wasser angefeuchtet wurde] sowie der Bestimmung des ionisirten Halogens waren nur mit der Formel $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ vereinbar:

Ber. Proc.: Gesammthalogen 57.03, davon Br 39.50, Cl 17.53, Ionen-Chlor 8.76.
Gef. » » » 57.27, » » 39.38, » 17.48, » » 8.93.

Dass sich die zwei Bromatome beide noch im Kern befinden, ging daraus hervor, dass das Salz durch Erwärmen mit sehr verdünntem Alkohol (concentrirter könnte umlagernd wirken) in das bereits oben beschriebene Dibromchlorbenzol vom Schmp. 96° glatt überging.

Die Verwandlung des weissen Tribromchlorids in das weisse Dibromchlor-Chlorid unter intermediärer Bildung eines kaum einige

Secunden existenzfähigen gelben Salzes (also wohl eines Bromids) wäre vielleicht folgendermaassen zu formuliren:



wodurch zugleich ausgedrückt wäre, dass von den ionisirbaren Chloratomen nur diejenigen direct mit den Bromatomen des Kerns ihren Platz wechseln, welche direct an den Diazoniumstickstoff fixirt werden.

Bei diesem weissen Salz ist wieder die Atomwanderung zu beobachten, denn es färbt sich beim Aufbewahren rasch gelb. Leider scheiterten weitere Versuche daran, dass es sehr schwer ist, die Bedingungen, unter denen dieses Salz entsteht, festzustellen: denn bei öfterer Wiederholung seiner Darstellung wurden meist nicht einheitliche Salze (die durch Alkohol Gemische von Halogenbenzolen gaben), bisweilen auch stark zersetzte Producte erhalten.

Endlich sind noch einige Doppelsalze, Trihaloide und Diazoamidokörper aus Tribrom- und auch aus Trichlor-Diazoniumsalzen von Hrn. Schleissing dargestellt worden, vorwiegend in der Absicht, sie ebenfalls auf etwaige Atomumlagerung zu untersuchen. Da sie indess keine besonders erwähnenswerthe Eigenschaften zeigten, seien sie nur kurz beschrieben.

Doppelsalze mit Quecksilberhaloïden fallen als schwerlöslich beim Vermischen der Componenten direct aus. Tribromdiazonium-Quecksilberbromid lässt sich aus heissem Wasser unverändert in gelben Nadeln vom Schmp. 160° umkrystallisiren, die sich am Licht infolge oberflächlicher Zersetzung in Stickstoff, Tetrabrombenzol und Quecksilberbromid weiss färben. Tribromdiazoniumbromid und Kaliumquecksilberjodid giebt kein Doppelsalz, sondern stets lebhafte Stickstoffentwicklung; wohl aber lassen sich Jodcadmiumdoppelsalze des Tribromdiazoniumjodids isoliren. Ein gelbes Salz $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{J} + \text{CdJ}_2$ scheidet sich beim Eintragen der Diazoniumlösung in überschüssiges Kaliumcadmiumjodid bei guter Kühlung zuerst als dunkelrother Niederschlag ab, der jedoch sehr rasch gelb wird. Das Salz ist, zur Entfernung der infolge geringer Stickstoffentwicklung gebildeten organischen Zersetzungsproducte, erst nach dem völligen Trocknen über Schwefelsäure mit Aether auszuwaschen, da es frisch dargestellt und nur auf Thon abgesaugt, sich eigenthümlicher Weise in Berührung mit Aether, Aceton u. s. w. spontan zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: (Br + J) 74.37, Cd 13.41.

Gef. " " 74.48, " 13.35.

Ein zweites rothes Doppelsalz: $(\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{J})_2\text{CdJ}_2$, entsteht beim Zusammenbringen der auf diese Formel berechneten Mengen in wässriger Lösung unter 0° . Ist noch zersetzlicher, als das gelbe Salz.

Analyse: Ber. Procente: (Br+J) 75.76, Cd 8.57.

Gef. » » 75.97, » 8.27.

Von den 2, 4, 6-Trichlordiazoniumsalzen wurden nur verschiedene Haloïderivate deshalb dargestellt, um nachzuweisen, dass die Umkehrung der Halogenwanderung, d. i. die Verdrängung des im Kern gebundenen Chlors durch das am Diazonium gebundene Brom oder Jod niemals stattfindet. Nicht nur das Trichlordiazoniumbromid, sondern auch die verschiedenen Trichlordiazoniumperhaloïde (vom Typus des sogen. Diazobenzolperbromids) $R \cdot N_2 \cdot X_3$ sind hinsichtlich dieses Platzwechsels ganz indifferent. So wurden noch dargestellt:

Trichlordiazoniumchloriddibromid, $Cl_3 C_6 H_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot ClBr_2$;

durch Zusatz von Bromwasser zur wässrigen Lösung oder von Brom zur chloroformischen Suspension des Chlorids als gelbe Krystallmasse vom Schmp. 136° ausfallend.

Analyse: Ber. Procente: Cl 35.14, Br 39.60.

Gef. » » 35.27, » 39.37.

Trichlordiazonium-Chloriddijodid, $Cl_3 C_6 H_2 \cdot N_2 \cdot ClJ_2$, wird aus der alkoholischen Lösung des Chlorids durch Jodtinctur in schönen rothbraunen Krystallen gefällt, die in Alkohol und Aether unlöslich sind, von Wasser vollständig unter Jodausscheidung zersetzt werden und schon an der Luft beim Trocknen Jod verlieren. Deshalb wurde bei der Titrirung des durch Wasser ausgeschiedenen Jods statt der berechneten Menge von 51.00 pCt. nur 49.20 pCt. Jod gefunden. Bei längerer Einwirkung des Lichts, oder auch beim Erwärmen mit Eisessig zersetzt es sich gemäss den Gleichungen:



in Trichlorjodbenzol vom Schmp. 54° (ber. (Cl + J) 76.17, gef. 75.9 pCt.), welches aus der Eisessigmutterlauge durch Wasser gefällt wird und in Trichlordiazonium-Jodiddichlorid, welches aus der erwärmten Eisessiglösung auskrystallisirt, und auch bequemer aus dem Trichlordiazoniumbromid durch überschüssiges Chlorjod in alkoholischer Lösung gemäss der Gleichung:



entsteht. Krystallisirt aus Eisessig in hellgelben Prismen vom Schmp. 156°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 43.66, J 31.20.

Gef. » » 43.83, » 30.95.

Trichlordiazonium-Chloridbromidjodid, $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ClBrJ}$, entsteht in orangerothen Krystallen vnm Schmp. 132° , wenn man das Chlorid in alkoholischer Lösung mit Bromjod versetzt.

Analyse: Ber. Procente: (Cl + Br + J) 77.38.
 Gef. » » 77.08.

Bei dieser Gelegenheit seien endlich noch zwei von Schleissing erhaltene halogenreiche Diazoamidokörper beschrieben.

Hexachlordiazoamidobenzol, $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$, entsteht durch unvollständige Diazotirung von 2, 4, 6-Trichloranilin am leichtesten, wenn man es in alkoholischer Suspension mit etwa $\frac{1}{2}$ Mol. concentrirter Salzsäure und dann mit überschüssigem Amylnitrit versetzt. Scheidet sich als lockeres Pulver ab, das aus heissem Alkohol in sehr kleinen weissen Nadelchen erhalten wird, die sich bei 141° zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 52.72, N 14.00.
 Gef. » » 52.96, » 14.10.

Hexabromdiazoamidotoluol, $\text{Br}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)$, Br_3 entsteht analog aus 2, 4, 6-Tribrom-*m*-toluidin in Gestalt einer weissen schwammigen Masse.

Analyse: Ber. Procente: C 24.03, H 1.20, Br 68.66, N 6.00.
 Gef. » » [23.94, » 1.62, » 68.39, » 6.00.

Diese halogenreichen Diazoamidokörper sind also im Gegensatz zu den meisten anderen, vor allem zum gewöhnlichen Diazoamidobenzol¹⁾, völlig farblos.

¹⁾ Mit Bezug auf das von R. Walther im Journ. prakt. Chem. 55, 551 allerdings nur flüchtig beschriebene tiefschmelzende »Isomere« des gewöhnlichen Diazoamidobenzols (Schmp. ca. 80°) sei bemerkt, dass dadurch nach meiner Ansicht in erster Linie der in Perkin's und meiner ausführlichen Untersuchung über die tiefschmelzenden Modificationen der Halogendiazoamidobenzole (diese Berichte 30, 1394—1412) wiederholt (z. B. S. 1410) ausgesprochene »Verdacht, dass hartnäckig anhaftende Verunreinigungen den Schmelzpunkt so sehr herabdrücken«, verstärkt wird, ein Verdacht, den wir trotz vielen Bemühens auch bei den Halogendiazoamidokörpern nicht völlig beseitigen konnten.