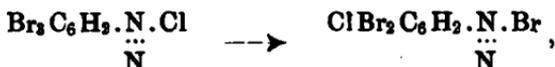


73. A. Hantzsch und J. S. Smythe: Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Die ersten Versuche über die Wanderung von Halogenatomen bei halogenisirten Diazoniumhaloïden wurden von Hantzsch in Gemeinschaft mit Schleissing, sodann ausführlicher mit Jäger<sup>1)</sup> ausgeführt.

Es wurde festgestellt, dass sich gewisse Bromdiazoniumchloride in Chlordiazoniumbromide umlagern, z. B.

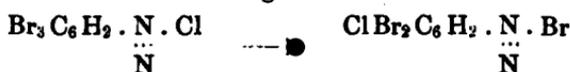


dass also einerseits das am Diazonium-Stickstoff gebundene Chlor in den Benzolkern, andererseits das Brom aus dem Kern an den Diazoniumstickstoff wandert. Von dieser eigenthümlichen Umlagerung und den Bedingungen, unter denen sie stattfindet, war bisher im Wesentlichen Folgendes bekannt: Die Umlagerungstendenz wächst mit der Zahl der in den Benzolring eingetretenen Bromatome; es werden jedoch nur die in Ortho- und Para-Stellung, nicht aber die in Meta-Stellung befindlichen Bromatome gegen Chloratome ausgewechselt; die Umlagerung vollzieht sich in äthylalkoholischer Lösung sehr rasch, in wässriger Lösung sehr langsam; sie wird anscheinend durch Anwesenheit freier Salzsäure mässig, durch Steigerung der Temperatur aber sehr stark beschleunigt. Alle bisherigen Studien waren jedoch mehr qualitativer Art. Wir haben nunmehr den Einfluss der Stellung und Zahl der im Kern befindlichen Bromatome, den Einfluss der Temperatur, des Lösungsmittels und der Verdünnung, sowie der Vermehrung sowohl von Chlorionen, als auch von Wasserstoffionen auf die Atomwanderung möglichst quantitativ bestimmt.

Hierbei musste vor allem die Frage entschieden werden, ob diese Umlagerung ein monomolekularer oder ein bimolekularer Process sei. Denn obgleich der Umstand, dass die Wanderung in alkoholischer Lösung viel rascher als in wässriger Lösung stattfindet und bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung anscheinend ganz aufhört, sich nur dadurch erklären lässt, dass zwar die ionisierbaren, nicht aber die bereits ionisirten Chloratome wandern, so könnte der Process dennoch sowohl intramolekular, also zwischen einem einzigen undissociirten Salzmolekül, als auch intermolekular, d. i. zwischen zwei Salzmolekülen verlaufen. Denn es wäre wohl denkbar, dass z. B. das ionisierbare Chloratom eines Moleküles mit dem im Kern befindlichen Bromatom eines zweiten Moleküles seinen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2337.

Platz wechselte. Die Entscheidung dieser Frage wurde durch Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit des Tribromdiazoniumchlorids in methylalkoholischer Lösung erbracht. Diese Werthe ergaben eine genügend übereinstimmende Constante nach der bekannten Gleichung für einen Process erster Ordnung  $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ , während nach der Gleichung für den Process zweiter Ordnung  $k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$  keine Uebereinstimmung vorhanden war. Dies ergibt zusammen mit der Thatsache der Reactionshemmung in dissociirend wirkenden Lösungsmitteln den directen Beweis dafür, dass die Reaction wirklich gemäss der einfachsten Gleichung



innerhalb eines einzigen undissociirten Moleküles stattfindet. So wird diese Reaction in dem Maasse verlangsamt, als in Folge zunehmender Dissociation das ionisirbare Chlor auch wirklich ionisirt und gemäss

der Formel  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \underset{\text{N}}{\text{N}} (\text{H}_2\text{O})_n \text{Cl}$  als Anion vom Kation durch das dazwischen geschobene Wasser abgedrängt wird. Deshalb vollzieht sie sich in der stark dissociirten, wässrigen Lösung langsam, in der wenig dissociirten alkoholischen Lösung aber sehr rasch.

Die verschiedenen Umlagerungsversuche wurden mit den folgenden bromirten Diazoniumchloriden angestellt:

1. *o*-Monobrombenzoldiazoniumchlorid,
2. 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid,
3. 2,6-Dibrombenzoldiazoniumchlorid,
4. 2,4-Dibrom-*o*-toluoldiazoniumchlorid,
5. 2,6-Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorid,
6. 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid,
7. 2,4,6-Tribrom-*m*-toluoldiazoniumchlorid,
8. Pentabrombenzoldiazoniumchlorid.

#### Versuchsergebnisse.

Einfluss der Zahl der Substituenten. Dass das *p*-Bromdiazoniumchlorid garnicht umlagerungsfähig ist, war bereits bekannt; aber auch unsere neuen Versuche mit *o*-Bromdiazoniumchlorid verliefen resultatlos, trotzdem, wie unten gezeigt werden wird, bei Dibromsalzen die Ortho-Stellung der Umlagerung noch leichter zugänglich ist als die Para-Stellung. Das obige negative Resultat zeigt also mit Sicherheit, dass sich Monobromdiazoniumchloride überhaupt nicht in Monochlordiazoniumbromide umlagern können. Diese Reaction tritt erst bei Dibromsalzen auf, natürlich nur bei solchen, die

nicht Bromatome in der Meta-Stellung besitzen. Die quantitativen Versuche haben ferner ergeben, dass sich alle vier, oben angeführten Dibrombenzol- bzw. Dibromtoluol-Diazoniumchloride langsamer umlagern, als das 2,4,6-Tribrombenzol- bzw. Tribromtoluol-Diazoniumchlorid, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Zahl der Bromatome sehr rasch zunimmt. Aber auch innerhalb der Dibromsalze einerseits und der Tribromsalze andererseits bestehen Unterschiede. Die Dibrombenzoldiazoniumchloride lagern sich rascher um als die Dibromtoluoldiazoniumchloride, ebenso das Tribrombenzoldiazoniumchlorid rascher als das Tribromtoluoldiazoniumchlorid. Danach wird die Umlagerungsgeschwindigkeit durch Anwesenheit einer Methylgruppe verlangsamt, und zwar nicht nur in Ortho- und Para-Stellung, sondern, was bemerkenswerth ist, auch in Meta-Stellung zum Diazoniumstickstoff.

**Einfluss der Stellung der Bromatome.** Da sich 2,6-Dibrombenzoldiazoniumchlorid rascher als 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid, und 2,6-Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorid rascher als 2,4-Dibrom-*o*-toluoldiazoniumchlorid umlagert, so wird damit die durch qualitative Versuche schon angedeutete Vermuthung sicher bestätigt, dass die Umlagerung in Ortho-Stellung zum Diazoniumstickstoff erheblich rascher vor sich geht, als in Para-Stellung.

Der Einfluss der Temperatur ist sehr bedeutend; so wurde z. B. vom Tribrombenzoldiazoniumchlorid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ , nach demselben Zeitintervall und unter gleichen Bedingungen der Verdünnung und des Lösungsmittels, bei  $0^\circ$  rund 14 pCt., bei  $4^\circ$  dagegen 23.4 pCt. und bei  $8^\circ$  rund 33 pCt. umgewandelt.

**Einfluss der Lösungsmittel.** Wie schon bekannt war, wirkt Wasser am meisten hemmend; hierauf folgt nach unseren Versuchen Methylalkohol, dann Eisessig, endlich Aethylalkohol, in welchem Letzterem sich also die Umlagerung am schnellsten vollzieht. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist also annähernd umgekehrt proportional der dissociirenden Kraft des Lösungsmittels. So sind alle im festen Zustand und in alkoholischer Lösung sehr rasch in Bromide übergehenden Chloride in wässriger Lösung sehr stabil; überhaupt konnte nur mit dem am geschwindesten sich umlagernden Tribromdiazoniumchlorid die Atomwanderung in wässriger Lösung constatirt und verfolgt werden.

Der Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel zeigt sich beispielsweise am Tribromdiazoniumchlorid folgendermaassen: Dieses Salz hatte sich nach einer Stunde bei  $0^\circ$  in wässriger Lösung gar nicht, in Methylalkohol-Lösung zu rund 11 pCt. umgewandelt. In Aethylalkohol lagerte sich das Salz so rasch um, dass die Geschwindigkeit der Reaction überhaupt nicht verfolgt werden konnte, weil sofort und an-

nähernd quantitativ das gelbe, in Alkohol kaum lösliche Bromid gebildet wurde.

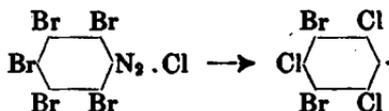
**Einfluss der Verdünnung.** Die Atomwanderung verlangsamt sich mit zunehmender Verdünnung und zwar, wie für Tribromdiazoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung im speciellen Theil gezeigt werden wird, annähernd proportional der Verdünnung. Dies wird, wie schon oben erwähnt, dadurch erklärt, dass, je vollständiger das ionisierbare Chlor wirklich ionisirt und durch das dazwischen geschobene Wasser bezw. der Methylalkohol als Anion vom Kation und damit vom Brom abgedrängt wird, es um so weniger mit Letzterem zu reagiren vermag. Bei genügend grosser Verdünnung würde also, wenigstens in dissociirend wirkenden Lösungsmitteln, die Umlagerung überhaupt aufhören.

**Einfluss der Vermehrung der Halogen- und Wasserstoff-Ionen.** Wie durch Versuche mit wässrigen Mischungen von Tribromdiazoniumchlorid mit Salzsäure einerseits und von Tribromdiazoniumchlorid mit Baryumchlorid andererseits ermittelt wurde, wächst in beiden Fällen die Umlagerungsgeschwindigkeit, jedoch nicht erheblich. Hervorzuheben ist aber, dass die Geschwindigkeit im ersteren Falle rascher wächst als im letzteren. Da in beiden Systemen die gleiche Anzahl von Chlorionen anwesend war, konnte dieser Unterschied nur durch den Einfluss der im ersten System vorhandenen Wasserstoffionen hervorgerufen worden sein. Die Atomwanderung wird also in wässriger Lösung durch Vermehrung der Halogenionen etwas beschleunigt, stärker durch Einführung von Wasserstoffionen. Die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen zeigt sich auch in Folgendem:

Saures Tribrombenzoldiazoniumchlorid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ , lagert sich unter gleichen Bedingungen viel rascher um, als bei Anwesenheit der molekularen Menge Natriumacetat; trotz gleichbleibender Zahl der Chlorionen ist also die Geschwindigkeit durch den Rückgang der Wasserstoffionen in Folge der Verwandlung von stark dissociirter Salzsäure in schwach dissociirte Essigsäure erheblich geringer geworden.

Analog den Tribromdiazoniumchloriden sollten auch noch höher bromirte Diazoniumchloride dargestellt und auf ihre Umlagerung untersucht werden. Hierzu schien sich als Ausgangsmaterial das Pentabromanilin zu eignen, doch liessen sich die betreffenden Versuche, wegen der Schwierigkeit, dasselbe in reine Pentabromdiazoniumsalze zu verwandeln, nur theilweise durchführen. Die durch die Schwerlöslichkeit des Pentabromanilins selbst in concentrirten Säuren sehr erschwerte Diazotirung ergab das Chlorid nur in annähernd reinem Zustande. Das Sulfat und das Nitrat liessen sich nur in kleinen Mengen herstellen; am leichtesten liess sich noch ein Perbromid,  $\text{C}_6\text{Br}_5\text{N}_2\text{Br}_3$ , isoliren. Doch konnte wenigstens aus dem nicht isolir-

ten, aber in Lösung vorhandenen Chlorid durch überschüssige Salzsäure und Kochen mit Alkohol 2, 4, 6-Trichlordibrombenzol erhalten werden, wodurch also die Atomwanderung auch hier wenigstens festgestellt ist. Dadurch, dass nicht Pentachlorbenzol als Endproduct entsteht, ist auch wieder constatirt, dass nur die in Ortho- und Para-Stellung zum Diazoniumstickstoff befindlichen Bromatome ausgetauscht werden, während die in der Metastellung unbeweglich bleiben.



Ein genaueres Studium der Umlagerung, des Einflusses des Lösungsmittels u. s. w. war aus den oben angegebenen Gründen hier nicht möglich. Mit Alkohol liefern die Pentabromdiazoniumsalze sehr leicht Pentabrombenzol, dessen Schmelzpunkt zwar überall zu 255° bzw. 260° angegeben ist, thatsächlich aber bei 158° liegt. Wahrscheinlich ist dieser Irrthum auf einen Druckfehler (260° bzw. 255° statt 160° bzw. 155°) zurückzuführen.

#### Experimentelles.

Bei allen Versuchen wurden die zuvor auf Reinheit sorgfältig geprüften bromirten Diazoniumchloride in dem betreffenden Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur aufgelöst und die Lösung in einem Thermostaten auf dieser Temperatur constant gehalten. Nach dem Verlauf bestimmter Zeiten wurden gemessene Volumina herauspipettirt und sofort in eine Silbernitratlösung einfließen lassen. Das Verhältniss zwischen Chlor und Brom in dem ausgefallenen Halogensilber wurde durch Glühen der getrockneten Fällung im Chlorstrom ermittelt und daraus die Menge des in Bromid umgelagerten Chlorids berechnet.

Versuche über den Einfluss der Zahl der Halogene.

##### Monobromdiazoniumchloride.

Wie schon im allgemeinen Theil erwähnt worden ist, findet bei dem *p*-Monobromdiazoniumchlorid keine Umwandlung statt; aber auch das *o*-Monobromdiazoniumchlorid ist, trotzdem nach später folgenden Versuchen das Chloratom am leichtesten in die Orthostellung einwandert, selbst in äthylalkoholischer Lösung bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure völlig stabil.

Drittelsaures *o*-Brombenzoldiazoniumchlorid,



wird ähnlich wie das *p*-Bromsalz gewonnen, nämlich durch Diazotiren von *o*-Bromanilin in alkoholischer Lösung in Gegenwart von

etwas überschüssiger Salzsäure mit geringem Ueberschuss von Amylnitrit. Das ausgefällte Halogensilber war, selbst wenn es aus äthylalkoholischer Lösung des Salzes erst nach längerem Stehen erhalten worden war, beim Glühen im Chlorstrom stets gewichtsconstant, bestand also aus reinem Chlorsilber, sodass damit erwiesen ist: Monobromdiazoniumchloride wandeln sich nicht in Monochlordiazoniumbromide um.

Versuche über die Umlagerung von Dibromdiazoniumchloriden wurden zuerst mit dem neutralen 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchloride angestellt, da dieses Salz bedeutend beständiger ist, als das 2,6-Dibromdiazoniumchlorid. 2,4-Dibromanilin wurde in Alkohol gelöst, Salzsäuregas im Ueberschuss eingeleitet und Amylnitrit in geringem Ueberschuss bei ungefähr  $+5^{\circ}$  hinzugefügt. Aus Alkohol schied sich das 2,4-Dibromdiazoniumchlorid durch Fällen mit Aether in schönen, farblosen Nadeln aus, die nach gutem Auswaschen mit Aether oder nach kurzem Stehen über Kali neutral reagiren.

Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wurde auch nach beliebig langer Zeit stets reines Chlorsilber ausgefällt, selbst bis zur Temperatur von etwa  $+15^{\circ}$ , bei der sich das Salz bereits etwas zu zersetzen begann.

In methylalkoholischer Lösung tritt jedoch die Atomwanderung, wenn auch langsam, ein.

0.9428 g 2,4-Dibromdiazoniumchlorid wurden bei  $20^{\circ}$  in 50 ccm Methylalkohol, also zu  $v = 16$  gelöst. Nach einer Stunde ergab die Halogenbestimmung:

0.2036 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0.0030 g und enthielt danach Chlorsilber 93.8 pCt.; Bromsilber 6.2 pCt.

Es waren also rund 6 pCt. des 2,4-Dibromdiazoniumchlorids in Chlordiazoniumbromid verwandelt worden.

2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid musste nothwendiger Weise als saures Salz  $C_6H_2Br_3N_2Cl \cdot HCl + 4 H_2O$  angewendet werden, da das neutrale Salz nicht in fester Form zu erhalten ist.

Hierbei sei zunächst die bisherige Vorschrift zur Darstellung dieses sehr unbeständigen Salzes so modificirt, dass sie stets das reine, noch nicht umgelagerte Chlorid ergibt.

Höchstens 1 g Tribromanilin wird in absolutem Aether gelöst, Salzsäuregas im geringen Ueberschuss eingeleitet und nach Kühlung auf  $0^{\circ}$  Amylnitrit ebenfalls in geringem Ueberschuss hinzugefügt; dann schüttelt man so lange bei  $0^{\circ}$ , bis eine Probe des Salzes in Wasser klar löslich ist. Ueber  $0^{\circ}$  konnte hierbei reines Tribrombenzoldiazoniumchlorid nicht erhalten werden, sondern stets ein partiell in Bromid übergegangenes Salz; doch versagte diese Methode bei  $0^{\circ}$  nie und ergab stets ein rein weisses, nie durch gelbes Bromid verunreinigtes Salz.

Auch dieses zur Atomwanderung geeignetste Salz ist in wässriger Lösung relativ sehr haltbar. Bei 0° in einer Verdünnung  $v = 32$  geht die Umlagerung garnicht vor sich. Bei 20° und nach einstündigem Stehen enthielt das ausgefällte Silberhaloïd ungefähr 5 pCt. Bromsilber. In methylalkoholischer Lösung geht dagegen die Halogenwanderung so viel rascher vor sich, dass bei 0° und  $v = 32$  das ausgefällte Halogensilber nach einer Stunde 11 pCt. Bromsilber enthielt:

0.1001 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0.0027 g und bestand danach aus Chlorsilber 88.6 pCt.: Bromsilber 11.4 pCt.

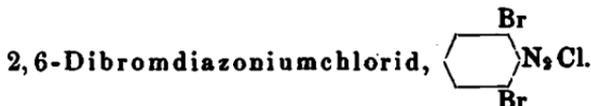
In äthylalkoholischer Lösung vollzieht sich der Process nicht nur bei 0°, sondern sogar unter 0° so rasch, dass unter allen Umständen aus der alkoholischen Lösung des weissen Chlorids selbst durch sofortiges Fällen mit Äther fast nur Diazoniumbromide gefällt werden konnten; denn das aus der wässrigen Lösung dieser gelben Salze durch Silbernitrat erhaltene Halogensilber war fast reines Bromsilber.

0.2194 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0.0518 g und bestand danach aus 99.7 pCt. Bromsilber.

Es zeigt sich also: Monobromsalze lagern sich unter keinen Bedingungen um; Dibromsalze lagern sich in wässriger Lösung nicht, in methylalkoholischer langsam, in äthylalkoholischer Lösung ziemlich rasch um; das Tribromsalz zeigt bereits in wässriger Lösung die beginnende Umlagerung, die sich in methylalkoholischer Lösung schnell, in äthylalkoholischer Lösung rapid vollzieht.

Versuche über den Einfluss der Stellung der Halogene.

Um den Einfluss bezw. den Unterschied der Ortho- und Para-Stellung zu ermitteln, wurden erstens 2,4- und 2,6-Dibrombenzoldiazoniumchlorid, zweitens 2,4-Dibromortho- und 2,6-Dibrompara-Toluoldiazoniumchlorid unter gleichen Bedingungen verglichen.



Dieses bisher noch nicht beschriebene Salz lagert sich viel rascher um, als das isomere 2,4-Dibromdiazoniumsalz. Deshalb ist es Anfangs nicht gelungen, das Salz ganz frei von Bromid zu bekommen. Es liess sich endlich nach folgender Vorschrift herstellen:

2,6-Dibromanilin (aus Dibromsulfanilsäure) wurde in Eisessig gelöst, Salzsäuregas in geringem Ueberschuss eingeleitet, die Lösung bis zur eben beginnenden Erstarrung des Eisessigs abgekühlt, dann Amylnitrit hinzugefügt und das Diazoniumchlorid mit gut gekühltem Äther ausgefällt.

Das Salz schied sich in schönen Nadeln aus, die nach gutem Auswaschem mit Aether neutral reagierten. Seine rein weisse Farbe bürgt für Abwesenheit eines (gelben) Bromids.

$C_6H_5Br_2N_2Cl$ . Ber. Cl 11.89. Gef. Cl 11.71, 11.72.

In festem Zustand lagert sich das Salz ziemlich rasch um; das ursprünglich weisse Salz war schon nach 3 Stunden im Exsiccator gelb gefärbt, also partiell in ein durch die gelbe Farbe charakterisiertes Bromid verwandelt, während das isomere 2,4-Dibromdiazoniumchlorid ungefähr drei Tage lang im Exsiccator unverändert aufbewahrt werden konnte.

Um die Umlagerung der beiden isomeren Salze in Lösung zu vergleichen, musste Methylalkohol angewandt werden, da das Diorthosalz in Aethylalkohol zu schwer löslich ist. Von beiden Salzen wurde eine  $\frac{1}{16}$ -norm. Lösung bei  $0^\circ$  hergestellt. Wurde nach einer Stunde Stehens bei  $0^\circ$  das Halogensilber ausgefällt und die Menge des Silberbromids bestimmt, so bestand dasselbe, wenn

aus 2,6-Dibromdiazonium erhalten, aus 21.4 pCt. Bromsilber und 78.6 pCt. Chlorsilber,

aus 2,4-Dibromdiazonium erhalten, aus 6.2 pCt. Bromsilber und 93.8 pCt. Chlorsilber.

Beim Diorthosalz ist also unter gleichen Bedingungen mehr als dreimal so viel Brom aus dem Kern ausgewandert, als bei dem Ortho-para-Salz; die Stellung der Bromatome übt also einen sehr grossen Einfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit aus, und zwar in dem Sinne, dass die Ortho-Stellung der Atomwanderung günstiger ist, als die Para-Stellung.

Dasselbe Resultat ergibt sich aus vergleichenden Versuchen mit dem 2,4-Dibromortho- und dem 2,6-Dibrompara-Toluoldiazoniumchlorid. Da aber die beiden Salze der Toluolreihe viel beständiger sind, als die entsprechenden Dibromsalze der Benzolreihe, so wurde die Umlagerung der beiden Toluolderivate nicht bei  $0^\circ$ , sondern bei  $+15^\circ$  untersucht; ebenso nicht in methylalkoholischer, sondern in äthylalkoholischer Lösung, da Erstere sich viel langsamer verändert, als Letztere.

Von beiden Salzen wurden  $\frac{1}{20}$ -norm. Lösungen bereitet und nach 2-stündigem Stehen bei  $+15^\circ$  in bekannter Weise untersucht.

Hierbei ergab die Lösung

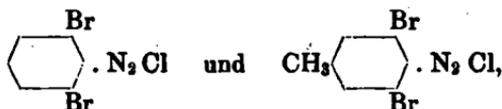
aus 2,6-Dibromtoluoldiazoniumchlorid 37.5 pCt. Bromsilber und 62.5 pCt. Chlorsilber,

aus 2,4-Dibromtoluoldiazoniumchlorid 29.1 pCt. Bromsilber und 70.9 pCt. Chlorsilber.

Auch hier zeigt also von den beiden structurisomeren Dibromtoluolsalzen dasjenige, welches beide Bromatome in Ortho-Stellung besitzt, die grössere Umlagerungstendenz, obgleich die Unterschiede hier nicht so

bedeutend sind, wie bei den Dibrombenzoldiazoniumsalzen. Ferner ergibt sich aus einem Vergleich zwischen den Umlagerungsbedingungen und den umgelagerten Mengen der Dibrombenzolsalze und der Dibromtoluolsalze, dass die Anwesenheit einer Methylgruppe die Umlagerungsgeschwindigkeit wesentlich verzögert.

Ferner folgt natürlich aus der grösseren Umlagerungstendenz der beiden 2,6-Dibromsalze



gegenüber den beiden 2,4-Dibromsalzen



dass das Chlor vorwiegend in die Orthostellung eintreten wird, also aus den 2,4-Dibromsalzen vorwiegend die Orthochlorsalze



und nur untergeordnet die Parachlorsalze



erzeugen wird.

Ueber den Einfluss der Lösungsmittel — Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig — wurden die ersten Versuche an dem besonders leicht rein zu erhaltenden neutralen Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorid angestellt; zuerst in wässriger Lösung bei 25° und bei  $v=20$ . Diese Anfangs neutrale Lösung reagirte aber bald sauer, ein Zeichen, dass Zersetzung stattgefunden hatte.

0.2314 g des nach einer Stunde ausgefällten Halogensilbers verlor durch Glühen im Chlorstrom nur 0.0001 g, bestand also aus fast reinem Chlorsilber. Umwandlung war danach kaum eingetreten.

Auch in methylalkoholischer Lösung bei 15° und  $v=20$  ging die Auswanderung noch sehr langsam vor sich. Selbst nach einigen Stunden enthielt das ausgefällte Halogensilber zu Folge der Analyse nur Spuren von Bromsilber, während gleichzeitig das Salz theilweise zersetzt war. Dagegen waren in einer äthylalkoholischen Lösung von der Verdünnung  $v=20$  bei 15° nach zwei Stunden bereits 37.5 pCt. des Salzes umgelagert.

Diese Zahlen erweisen den ausserordentlich günstigen Einfluss des Aethylalkohols auf die Atomwanderung, namentlich auch gegenüber dem hier kaum wirksamen Methylalkohol.

Da aber die Atomwanderung bei diesem Salz langsam vor sich geht, wurden weitere Versuche über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Umlagerung am 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid angestellt.

#### Tribrombenzoldiazoniumchlorid in wässriger Lösung.

So rasch sich das feste Chlorid in das gelbe Bromid schon bei gewöhnlicher Temperatur umlagert, so beständig ist es in wässriger Lösung. In derselben fand bei 25° noch gar keine und sogar bei 50° nur eine geringe Umwandlung statt.

Bei den folgenden Versuchen wurde stets eine  $\frac{1}{32}$ -Normallösung angewandt. Ferner wurde meist wegen der Schwierigkeit der Darstellung von reinem, festem, einfachsaurem Tribromdiazoniumchlorid, das Salz auf einem Umweg in Lösung erhalten. Es wurde nämlich das saure Diazoniumsulfat durch Diazotirung von Tribromanilinsulfat in alkoholischer Lösung bei etwa + 10° mit Amylnitrit dargestellt und in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Chlorbaryum versetzt. Auf diese Weise erhielt man Lösungen des reinen, sauren Tribromdiazoniumchlorids, welche auf die betr. Temperaturen erwärmt, nach bestimmten Zeiten rasch abgekühlt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und nunmehr in obiger Weise analysirt wurden.

Bei 50° verloren 0.0576 g des nach einer Stunde ausgefallten Halogensilbers durch Glühen im Chlorstrom nur 0.0002 g, es war also nur etwa 1 pCt. des Salzes umgewandelt.

Bei 70° ging die Umlagerung bedeutend rascher vor sich, sodass nach einer Stunde etwa 42 pCt. umgewandelt waren. Doch war die Umwandlung bereits mit merklicher Zersetzung des Diazoniumsalzes verbunden. 0.0759 g des mit Alkohol und Aether ausgewaschenen Halogensilbers verloren beim Glühen im Chlorstrom 0.0075 g, bestanden also aus 42.2 pCt. Bromsilber und 57.8 pCt. Chlorsilber.

Bei 100° wurden gefunden nach 15 Minuten: 52 pCt. Bromsilber; doch war die Lösung schon braun gefärbt und hatte durch Zersetzung des Diazoniumchlorids ausser Chlorbrombenzolen auch Harz abgeschieden.

Diese Versuche zeigen, dass die Atomwanderung beim Tribromsalz allerdings auch in wässriger Lösung erfolgt, dass aber eine wässrige Lösung für die Atomwanderung sehr ungünstig ist, weil die Temperatur für die Umlagerung so hoch liegt, dass sich das Salz gleichzeitig schon zersetzt.

Tribrombenzoldiazoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung lagert sich dagegen schon bei mittleren Temperaturen verhältnissmässig rasch um und zwar ohne gleichzeitige Zersetzung.

Da diese Versuchsreihen später bei der Ermittlung der Geschwindigkeitsconstanten ausführlicher behandelt werden sollen, seien an dieser Stelle nur einige Einzelversuche herausgegriffen.

In einer  $1/39$ -normalen Methylalkohol-Lösung des Tribromsalzes waren nach 1 Std. bei  $0^{\circ}$  11.4 pCt. des Salzes, bei  $+10^{\circ}$  nach derselben Zeit schon 45.7 pCt. umgewandelt. Die Abwesenheit von secundären Zersetzungsproducten in der Lösung wurde dadurch nachgewiesen, dass diese durch Zusatz von Wasser klar blieb, also kein Halogenbenzol abschied.

#### Tribrombenzoldiazoniumchlorid in äthylalkoholischer Lösung

liess sich wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes in absolutem Alkohol nur in  $1/28$ -norm. Lösung untersuchen. Die Umwandlung findet äusserst rasch statt; die bei  $+5^{\circ}$  hergestellte Lösung von  $v = 128$  enthielt nach zwei Stunden nur noch reichlich 4 pCt. unverändertes Chlorid, war also zu 96 pCt. in Bromid verwandelt, denn das ausgefällte Halogensilber ergab bei der Analyse 95.8 pCt. Bromsilber und 4.2 pCt. Chlorsilber.

Zur Verlangsamung der Reaction wurde ein weiterer Versuch in wässrig-alkoholischer Lösung angestellt. 0.3798 g Tribromsalz wurden bei  $+5^{\circ}$  in 10 ccm Wasser gelöst, und dann mit 90 ccm Aethylalkohol bei  $5^{\circ}$  versetzt, wodurch wieder eine  $1/128$ -norm. Lösung, aber in 90-procent. Alkohol entstand. Erst nach 40 Stunden waren bei  $+5^{\circ}$  knapp 90 pCt. des Salzes umgewandelt; denn das ausgefällte Halogensilber bestand aus 89.4 pCt. Bromsilber und 10.6 pCt. Chlorsilber.

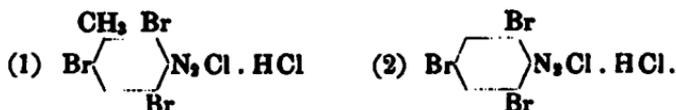
Die relativ kleine Wassermenge hatte also die Umlagerung so sehr gehemmt, dass nach 20-mal längerer Zeit in der 90-procent. alkoholischen Lösung noch immer mehr Chlorid in der Lösung vorhanden war, als in der absolut alkoholischen Lösung von gleicher Verdünnung und Temperatur.

Mit Eisessig als Lösungsmittel konnten deshalb keine Versuche gemacht werden, weil sich das Tribromsalz in ihm sehr wenig löste.

#### Einfluss des Methyls.

Schon aus den oben beschriebenen Versuchen mit Dibrombenzol- und Dibromtoluol-Diazoniumchloriden ging hervor, dass die Anwesenheit einer Methylgruppe im Benzolkern hemmend auf die Umlagerung wirkt, da sich die Atomwanderung bei den Toluolsalzen langsamer vollzieht, als bei den entsprechenden Benzolsalzen. Um dies auch bei Tribromsalzen festzustellen, wurde 2,4,6-Tribrom-meta-toluol-

Diazoniumchlorid (1) verglichen mit 2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid (2):



Tribrom-*m*-toluoldiazoniumchlorid lässt sich, ähnlich dem Tribrombenzolsalz, nur schwer rein herstellen. Tribrom-*m*-toluidin wurde in Aether gelöst, Salzsäuregas in kleinem Ueberschuss eingeleitet, die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt, Amylnitrit hinzugefügt und so lange bei 0° geschüttelt, bis eine Probe in Wasser klar löslich war. Das rasch mit Aether gewaschene Salz wurde durch Streichen auf Thonplatten getrocknet und sofort nach eben eingetretener Gewichtsconstanz analysirt. Es erwies sich als ein saures Chlorid von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HBr}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , also von analoger Zusammensetzung wie das Salz aus Tribromanilin.

Ber. Cl 14.33. Gef. Cl 14.33.

Das Salz war anfangs rein weiss gefärbt, also reines Chlorid, liess aber den Beginn der Atomwanderung schon nach sehr kurzer Zeit wahrnehmen, denn es wurde immer intensiver gelb. Doch ging diese Atomwanderung im festen Zustande bedeutend langsamer vor sich, als bei dem Tribrombenzolsalz.

Zu Umlagerungsversuchen in wässriger Lösung wurde auch hier, anstatt des schwer rein zu erhaltenden Chlorids, aus dem durch Diazotirung von Tribrom-*m*-toluidinsulfat in alkoholischer Lösung erhaltenen sauren Diazoniumsulfat durch Zusatz von Chlorbaryum eine wässrige Lösung des sauren Diazoniumchlorids von bestimmtem Gehalt dargestellt. In wässriger Lösung ist das Tribrom-*m*-toluoldiazoniumchlorid noch haltbarer als das Tribrombenzolsalz. Die  $\frac{1}{32}$ -norm. Lösung wurde im siedenden Wasserbade (also etwas unter 100°)  $\frac{1}{4}$  Std. lang erhitzt; das danach ausgefällte Halogensilber bestand aus 25.5 pCt. Bromsilber und 74.5 pCt. Chlorsilber.

Es waren also beim Tribromtoluolsalz 25.5 pCt. Chlor in den Kern gewandert. Die Atomwanderung geht demnach viel langsamer vor sich als bei dem Tribrombenzolsalz, bei welchem unter gleichen Bedingungen 52 pCt. Chlor in den Kern gewandert waren.

Der Einfluss der Zahl der Chlorionen auf die Umlagerung wurde am Tribromdiazoniumchlorid in wässriger Lösung studirt, da die Zahl der Chlorionen am einfachsten durch Zusatz wässriger Lösungen von Chloriden zu vermehren war. Für jeden Versuch wurde eine  $\frac{1}{32}$ -normale Lösung aus dem Diazoniumsulfat durch Umsetzen mit Chlorbaryum, wie schon oben beschrieben worden ist, dargestellt. Nach Absitzen des Baryumsulfats wurden bestimmte Volumina der

bei mittlerer Temperatur unveränderlichen Lösung in siedendes Wasser getaucht und nach  $\frac{1}{4}$  Stunde in bekannter Weise analysirt, wobei das ausgefällte Halogensilber zur Entfernung von in Wasser unlöslichen Zersetzungsproducten (Halogenbenzolen) vorher mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden musste.

1. Versuch:  $\frac{1}{32}$ -molekulare Lösung von  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$  ergab nach  $\frac{1}{4}$  Stunde 52 pCt. Bromsilber und 48 pCt. Chlorsilber. Es waren also im System  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ , in welchem auf 1 Diazoniumion 2 Chlorionen kommen, 52 pCt. Chlor in den Kern gewandert.

2. Versuch:  $\frac{1}{32}$ -molekulare Lösung von  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$  +  $2\text{BaCl}_2$  ergab unter gleichen Bedingungen nach Abzug des überschüssigen, aus dem Baryumchlorid stammenden Chlors 56 pCt. Bromsilber und 44 pCt. Chlorsilber. In diesem System, in welchem auf 1 Diazoniumion 6 Chlorionen kommen, waren also unter gleichen Bedingungen 56 pCt. Chlor in den Kern gewandert. Der Ueberschuss von Chlorionen wirkte also etwas beschleunigend auf die Atomwanderung, jedoch so unerheblich, dass der Mehrbetrag von rund 4 pCt. vielleicht nur durch den etwas grösseren Dissociationsrückgang veranlasst sein könnte, den das Diazoniumchlorid durch das Baryumchlorid erfahren haben wird.

Der Einfluss der Wasserstoffionen wurde durch die folgenden beiden Versuche ermittelt.

3. Versuch:  $\frac{1}{32}$ -molekulare Lösung von  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$  +  $4\text{HCl}$  ergab unter gleichen Bedingungen (nach Abzug des überschüssigen, aus der Salzsäure stammenden Chlors) 38 pCt. Chlorsilber und 62 pCt. Bromsilber. Im System 1 Diazoniumion + 5 Chlorionen + 4 Wasserstoffionen waren also 62 pCt. Chlor in den Kern gewandert. Dieser Versuch zeigt also im Vergleich mit Versuch 2, dass die Wasserstoffionen stärker beschleunigend auf die Umlagerung wirken als die Halogenionen.

Beim 4. Versuch wurde umgekehrt die Zahl der Wasserstoffionen vermindert, indem der Versuchsflüssigkeit 1 ( $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$  +  $\text{HCl}$ ) noch 1 Mol.-Gew. Natriumacetat hinzugefügt und dadurch eine  $\frac{1}{32}$ -molekulare Lösung ( $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$  +  $\text{NaCl}$  +  $\text{HAc}$ ) erzeugt wurde. Diese Lösung ergab nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad 37.9 pCt. Bromsilber und 62.1 pCt. Chlorsilber. Es waren also nur rund 38 pCt. Chlor (gegen 52 pCt. bei Abwesenheit von Natriumacetat) in den Kern gewandert. Bei gleichbleibender Zahl der Chlorionen, aber Verminderung der Zahl der Wasserstoffionen durch die gebildete Essigsäure ist also die Geschwindigkeit der Atomwanderung erheblich vermindert worden.

Tribrombenzoldiazoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung zeigt nach den obigen Versuchen im Gegensatze zu der sehr bestän-

digen wässrigen und der sehr rasch veränderlichen äthylalkoholischen Lösung eine mittlere, dem genaueren Studium besonders günstige Umlagerungsgeschwindigkeit. Deshalb wurde der Einfluss der Temperatur und Verdünnung, sowie die Constanten der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Systeme ermittelt. Das ursprüngliche Salz wurde stets auf Gehalt an Bromid untersucht und die nur in einem Falle vorhandene kleine Menge (0.4 pCt. Bromid) von vornherein in Abzug gebracht. Der methylalkoholischen Lösung wurden nach bestimmten Zeiten bestimmte Volumina entnommen und in bekannter Weise das Verhältniss der Chlorionen zu den Bromionen bestimmt.

**Einfluss der Verdünnung:** Tribromdiazoniumchlorid in Methylalkohol bei 0° in  $\frac{1}{32}$ -,  $\frac{1}{64}$ - und  $\frac{1}{128}$ -normalen Lösungen.

1.  $v = 32$ . Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 

1 Std.	aus	11.4 pCt. AgBr	und	88.6 pCt. AgCl
3 Stdn.	»	28.2 »	»	71.8 »
5 »	»	43.6 »	»	56.4 »
2.  $v = 64$ . Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 

1 Std.	aus	6.4 pCt. AgBr	und	93.6 pCt. AgCl
2 Stdn.	»	10.4 »	»	89.6 »
4 »	»	16.7 »	»	83.3 »
5 »	»	21.7 »	»	78.3 »
3.  $v = 128$ . Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 

1 Std.	aus	3.2 pCt. AgBr	und	96.8 pCt. AgCl
5 Stdn.	»	12.2 »	»	87.8 »

Danach ergibt sich die folgende Tabelle:

Zeit in Stdn.	Procente des gebildeten Bromids bei		
	$v = 32$	$v = 64$	$v = 128$
1	11.4	6.4	3.2
2	19.4	10.4	—
3	28.2	—	—
4	—	16.7	—
5	43.7	21.6	12.2

Wie man sieht, verhalten sich die umgelagerten Mengen des Salzes annähernd umgekehrt proportional der Verdünnung.

**Einfluss der Temperatur:**

$\frac{1}{32}$ -normale Lösung von Tribromdiazoniumchlorid in Methylalkohol.

1. Bei 0°: Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 

1 Std.	aus	11.4 pCt. AgBr	und	88.6 pCt. AgCl
3 Stdn.	»	28.2 »	»	71.8 »
5 »	»	43.6 »	»	56.4 »
2. Bei + 4°: Das ausgefällte Halogensilber bestand nach
 

1 Std.	aus	23.4 pCt. AgBr	und	76.6 pCt. AgCl
--------	-----	----------------	-----	----------------

3. Bei  $+8^{\circ}$ : Das ausgefällte Halogensilber bestand nach  
 $\frac{1}{2}$  Std. aus 22.3 pCt. AgBr und 77.7 pCt. AgCl  
 1 » » 32.7 » » » 67.3 » »  
 $1\frac{1}{2}$  Stdn. » 41.4 » » » 58.6 » »  
 18 » » 88.0 » » » 12.0 » »
4. Bei  $+10^{\circ}$ : Das ausgefällte Halogensilber bestand nach  
 $\frac{1}{2}$  Std. aus 34.5 pCt. AgBr und 65.5 pCt. AgCl  
 1 » » 45.7 » » » 54.3 » »  
 4 Stdn. » 87.8 » » » 12.2 » »

Man sieht also beispielsweise: Unter gleichen Bedingungen sind nach einer Stunde bei  $0^{\circ}$  11.4 pCt. des Salzes umgelagert, bei  $4^{\circ}$  mehr als die doppelte Menge, 23 pCt., bei  $8^{\circ}$  rund die dreifache, 33 pCt., und bei  $10^{\circ}$  rund die vierfache Menge, 46 pCt. Ebenso sind bei  $8^{\circ}$  nach 18 Stunden 88 pCt., bei  $10^{\circ}$  aber schon nach 4 Stunden etwa dieselbe Menge des Salzes umgelagert worden. Wesentlich höher als  $10^{\circ}$  konnte die Temperatur nicht gesteigert werden, weil sich dann bereits das Diazoniumsalz ziemlich stark unter Bildung von Halogenbenzolen zersetzte.

#### Constanten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Aus den Procentzahlen des in methylalkoholischer Lösung umgewandelten Tribromdiazoniumchlorids ergibt sich, wenigstens bei  $0^{\circ}$ , eine Constante nach der Gleichung I. Ordnung:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

wobei  $a$  die ursprüngliche, in Grammen pro Liter ausgedrückte Menge (also die des Chlorids),  $x$  die nach der Zeit  $t$  (in Minuten) umgewandelte Menge (also die des entstandenen Bromids) bedeutet.

#### 1. Versuchsreihe bei $0^{\circ}$ .

$t$	$x$	$a-x$	$\log \frac{a}{a-x}$	$k$
60	1.728	13.46	0.05251	0.00087
180	4.290	10.90	0.14413	0.00080
300	6.620	8.57	0.24858	0.00083

#### 2. Versuchsreihe bei $4^{\circ}$ .

60	3.357	11.63	0.11598	0.00193
----	-------	-------	---------	---------

#### 3. Versuchsreihe bei $8^{\circ}$ .

30	3.387	11.50	0.10968	0.00365
60	4.971	10.22	0.17211	0.00287
90	6.282	8.91	0.23168	0.00257

#### 4. Versuchsreihe bei $10^{\circ}$ .

30	5.245	9.94	0.18417	0.00613
60	6.940	8.25	0.26511	0.00442
240	13.332	1.86	0.91205	0.00382

Von diesen Versuchsreihen ist die erste, bei tiefster Temperatur ausgeführte die normale und damit die wichtigste. Sie zeigt unzweideutig, dass, da der  $k$ -Werth constant bleibt, der Process monomolekular ist. Je höher die Temperatur steigt, um so grösser wird, wie zu erwarten, auch die Geschwindigkeit; aber die Constante sinkt innerhalb der einzelnen Versuchsreihen mit der Zeit immer stärker, was jedenfalls auf den Einfluss von Nebenreactionen (Zersetzung des Salzes durch den Methylalkohol) zurückzuführen ist.

#### Pentabromdiazoniumsalze und deren Umlagerung.

Pentabromanilin wurde durch Bromiren von 3,5-Dibromanilin in Eisessig-Lösung sofort fast rein erhalten. Es wird am besten aus einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol mit 2 Vol. Toluol umkrystallisirt und schmilzt bei 225°.

Die Diazotirung ist ungemein schwierig und gelingt nur bei starkem Ueberschuss von Säuren mit sehr kleinen Mengen der Base. Festes Pentabromanilinsulfat reagirt in der Kälte auch bei Anwesenheit von Alkohol kaum mit Stickstofftrioxyd; bei gelindem Erwärmen entsteht Pentabrombenzol. Zur Diazotirung in der Kälte ist ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure nöthig, da sich das Salz sonst bei Abkühlung wieder ausscheidet; dieser Ueberschuss ist aber wieder der Ausfällung des festen Diazoniumsulfats hinderlich. Wir verfahren folgendermaassen: Pentabromanilin wurde unter Erwärmen in nur soviel concentrirter Schwefelsäure gelöst, dass das Salz bei späterer Abkühlung gerade noch in Lösung blieb, darauf wurde absoluter Alkohol, und sodann bei etwa + 5° Amylnitrit hinzugefügt. Bei Verwendung kleiner Mengen Pentabromanilin wird Alles diazotirt, da diese Lösung bei Zusatz von Wasser, ohne Pentabromanilin abzuschneiden, klar bleibt. Doch konnten wir trotz zahlreicher Versuche das feste Diazoniumsulfat nur in sehr geringen Mengen durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung isoliren. Wie die übrigen halogenisirten Diazoniumsalze, so zersetzt sich auch das Pentabromsalz in wässriger Lösung nur sehr langsam; um so empfindlicher ist es gegen Alkohol. So wurde zugleich als Beweis, dass die Lösung ein Diazoniumsalz enthielt, durch Erwärmen mit Alkohol Pentabrombenzol gewonnen. Letzteres soll nach den Literatur-Angaben bei 260° schmelzen; das von uns wiederholt dargestellte Product wurde öfters aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt, auch zur Entfernung etwa vorhandenen Perbromphenols mit Natronlauge gewaschen, schmolz aber stets ziemlich scharf bei 158°. Es liess sich unter sehr geringer Zersetzung sublimiren, behielt aber auch so denselben Schmelzpunkt bei. Wegen der grossen Differenz zwischen dem von mir gefundenen Schmelzpunkt und dem in der Literatur

angeführten, wurde das Product analysirt. Es erwies sich darnach als reines Pentabrombenzol.

$C_5HBr_5$ . Ber. C 15.22, H 0.21, Br 84.56.  
Gef. » 15.35, » 0.64, » 84.18, 84.62.

Ein Versuch, bei welchem Stickstofftrioxyd direct in die kochende alkoholische Lösung von Pentabromanilin eingeleitet wurde, lieferte dasselbe Pentabrombenzol vom Schmp. 158°. Auffallender Weise bekommt man aber auch bei Nichtvorhandensein von Alkohol aus wässriger Lösung von Pentabromdiazoniumsulfat nicht Pentabromphenol, wie man nach der bekannten Zersetzung von Diazoniumsalzen in wässriger Lösung erwarten sollte, sondern auch in diesem Falle nur Pentabrombenzol, während ein Theil des Salzes sich unter Bildung harzähnlicher Producte zersetzt.

Zur Darstellung von Pentabromdiazoniumnitrat wurde Pentabromanilin unter Erwärmen in etwas mehr als der berechneten Menge 100-procentiger Salpetersäure gelöst, darauf Alkohol und dann bei etwa 35° Amylnitrit hinzugefügt. Hierbei fiel das Diazoniumnitrat in Form kleiner Blätter aus; es ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol, verpufft beim Erhitzen und bildet mit alkalischem  $\beta$ -Naphtol einen orangerotheren Azofarbstoff.

Reines Pentabromdiazoniumchlorid war nicht zu erhalten. Pentabromanilin wurde in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas als salzsaures Salz gefällt; alsdann wurde Amylnitrit zugegeben und längere Zeit umgeschüttelt; doch war das Salz nicht weiss, wie alle Diazoniumchloride, sondern mehr oder minder gelb, was bereits auf eine partielle Umlagerung in ein Diazoniumbromid hindeutete. Versucht man, zur Vermeidung der Umlagerung bei tieferer Temperatur, z. B. bei 0°, zu diazotiren, so wird das Pentabromanilinsalz kaum angegriffen.

Versuche zur Gewinnung des Diazoniumbromids lieferten stets sogleich

Pentabromdiazoniumtribromid,  $C_5Br_5 \cdot N_2 \cdot Br_3$ .

Etwa 1 g Pentabromanilin wurde in Aether gelöst, Bromwasserstoffgas eingeleitet und Amylnitrit bei etwa + 15° zugegeben. Hierdurch löst sich das Salz zuerst vollständig auf; nach einiger Zeit fiel das Perbromid als gelber, krystallinischer Körper aus. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit Aether gewaschen; es ist in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen explodirt es gegen 170°, aber nicht sehr heftig. Die Analyse kennzeichnete es als Perbromid.

$C_5Br_5N_2Br_3$ . Ber. N 3.78, Br 86.48.  
Gef. » 3.44, » 86.71.

Die drei am Pentabromdiazonium gebundenen Bromatome werden durch Ammoniak fast glatt abgespalten. Denn es wurde nach dem Behandeln des Tribromids mit wässrigem Ammoniak durch Titration mit Silbernitrat gefunden:

Ber. für 3 At.: Br 32.4. Gef.: Br 32.7, 31.4, 31.9, 31.7.

Gleichzeitig wurde eine sehr kleine Menge Hexabrombenzol, als Hauptproduct aber eine gegen 155° sich zersetzende Substanz gebildet, die der Analyse zu Folge im Wesentlichen Pentabromdiazobenzolimid,  $C_6Br_5.N_3$ , war, aber nicht ganz rein erhalten wurde.

Durch Kochen mit Alkohol lieferte das Perbromid als Hauptproduct nicht Pentabrombenzol, sondern ein über 310° schmelzendes Product: es war zu Folge der Brombestimmung Hexabrombenzol.

$C_6Br_6$ . Ber. Br 86.95. Gef. Br 86.60.

Auch durch langsames Erhitzen des Perbromids wurde Hexabrombenzol gebildet.

Die Atomwanderung zwischen Chlor und Brom im Pentabromdiazoniumchlorid liess sich folgendermaassen nachweisen:

Salzsaures Pentabromanilin wurde in ätherischer Suspension nach obiger Angabe diazotirt. Das so erhaltene Salz wurde dann in absolutem Alkohol suspendirt, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann zwei oder drei Tage lang stehen gelassen und endlich durch Kochen der Lösung zersetzt. Als Endproduct ergab sich nicht Pentachlorbenzol vom Schmp. 85°, sondern Trichlorbrombenzol<sup>1)</sup> vom Schmp. 119°.

#### 74. A. Hantzsch: Ueber den Jodstickstoff $N_3J$ .

(Eingegangen am 10. Februar.)

Dieser neue Jodstickstoff, der gelegentlich einer vorläufig erfolglosen und daher nicht genauer anzugebenden Versuchsreihe entdeckt wurde, und Triazojodid genannt werde, entsteht aus Stickstoffsilber und Jod nach der einfachen Gleichung:



Den bisher bekannten Jodstickstoffen, die bekanntlich Jodsubstitutionsproducte des Ammoniaks sind, ähnelt er nur hinsichtlich seiner Unbeständigkeit und Explosibilität, worin er sie sogar noch übertrifft; in allen anderen Punkten weicht er von ihnen wesentlich ab. Man kann ihn hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften am ehesten dem Jodecyan vergleichen. Eine gewisse Aehnlichkeit beider Ver-

<sup>1)</sup> Langer, Ann. d. Chem. 215, 119.