

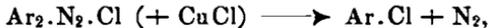
413. A. Hantzsch und J. W. Blagden: Zur Reaction von Diazoniumsalzen mit Cuproverbindungen.

(Eingegangen am 1. August.)

Gemäss den vorangehenden Arbeiten und Entwicklungen vollziehen sich die typischen Diazospaltungen niemals direct an den unveränderten Diazoniumsalzen als solchen, sondern an mehr oder minder labilen Syndiazokörpern, die aus den Diazoniumsalzen unter activer Betheiligung eines zweiten Stoffs gebildet, aber mehr oder minder rasch zerstört werden.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir auch die allbekanntesten, wichtigen »Sandmeyer'schen Reactionen« nochmals untersucht und hierbei die obige Auffassung ebenfalls bestätigt gefunden.

Dass sich Diazoniumhaloide durch Cuprohaloide nicht im Sinne der einfachsten katalytischen Reaction in Halogenbenzole verwandeln:



folgt bereits aus der Existenz der von Lellmann und auch von Sandmeyer dargestellten farbigen, unbeständigen Doppelsalze von Diazohaloïden mit Cuprohaloïden, die von dem Einen von uns¹⁾ im Gegensatz zu den farblosen beständigen Doppelsalzen, z. B. mit Quecksilberhaloïden, als Syndiazoverbindungen etwa folgendermaassen formulirt wurden:

$\begin{array}{c} \text{Ar}.\text{N} \\ \vdots \\ \text{Br}.\text{N} \end{array}, (\text{Cu}.\text{Br})_2$. Obgleich diese Cuprodoppelsalze

jetzt wohl richtiger analog den farbigen Diazo-Bromiden und -Jodiden als feste Lösungen von farbigen Syndiazohaloïden in farblosen Diazoniumhaloïden aufzufassen sein dürften, so ist doch jedenfalls, ganz unabhängig von jeder Formulirung dieser Doppelsalze, die Frage aufzuwerfen, ob bei der Zersetzung der Diazoniumhaloide durch Cuprohaloide das am Diazoniumstickstoff befindliche Halogen oder das Halogen des Cuprosalzes sich mit dem Benzolrest zu Halogenbenzol vereinigt. Zu diesem Zwecke lag es offenbar am nächsten, die Darstellung gemischter Doppelsalze zu versuchen, also z. B. der Salze $\text{Ar}.\text{N}_2.\text{Cl} + 2 \text{CuBr}$ oder $\text{Ar}.\text{N}_2.\text{Br} + 2 \text{CuCl}$, und deren Zersetzung zu studiren. Allein die Isolirung derartiger Haloïddoppelsalze scheiterte aus verschiedenen, im experimentellen Theil angeführten Gründen. Doch ist es gewissermaassen als Ersatz wenigstens gelungen, andere Diazoniumdoppelsalze darzustellen, deren Zersetzung eine gewisse Aehnlichkeit mit derjenigen der Cuprohaloïdverbindungen aufweist.

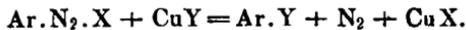
Es sind dies leicht zersetzliche Doppelsalze mit Quecksilbernitrit, die aus Diazoniumsalzen und Kaliumquecksilbernitrit bei tiefer Temperatur entstehen. Von denselben ist namentlich bemerkenswerth das

¹⁾ Diese Berichte 27, 1741.

Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit, $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$, welches durch Kupferpulver sehr glatt und fast quantitativ Nitrobenzol liefert, woraus also hervorgeht, dass wenigstens in diesem Falle nicht das am Diazonium haftende Säureradical, sondern das des addirten Componenten, d. i. die Nitrogruppe, sich mit dem Benzolrest verbindet. Auch Diazoniumchlorid-Quecksilbernitrite sind erhalten worden, doch ist deren katalytische Zersetzung durch Kupferpulver nicht gelungen, weil wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser eine innige Berührung mit Kupferpulver nicht zu Stande gebracht werden kann.

Nach dem Misslingen der Versuche zur Isolirung reiner gemischter Diazo-Cupro-Haloide blieb nur übrig, die Reaction zwischen Diazoniumchloriden und Kupferbromür, sowie zwischen Diazoniumbromiden und Kupferchlorür genauer zu studiren und ihr Endproduct in Gestalt des erhaltenen Halogenbenzols zu untersuchen.

Diese ebenfalls vielfach variirten Versuche verliefen zwar niemals nur in einem einzigen Sinne, also weder unter Bildung von reinen Chlorbenzolen noch von reinen Brombenzolen, was auch schwerlich zu erwarten gewesen wäre, wohl aber zeigen sie, und zwar gerade je sorgfältiger sie angestellt wurden, z. B. in indifferenten Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur, dass vorwiegend nicht das am Diazonium, sondern das am Kupfer gebundene Halogen sich mit dem Benzolrest vereinigt, dass also die Reaction vorwiegend in folgendem Sinne stattfindet:



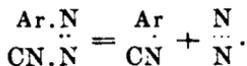
Ein glatter Umsatz im Sinne dieser Gleichung wäre aber auch unmöglich, weil ja auch das durch diese primäre Umsetzung entstehende CuX auf das noch unveränderte $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X}$ einwirken und so RX (ausser dem nach der primären Umsetzung entstandenen ArY) bilden wird. Auch Kupferjodür ergab mit Diazonium-Bromiden und -Chloriden wenigstens theilweise Jodbenzole; ebenso reagiren auch die von uns zuerst dargestellten und bereits beschriebenen Diazoniumjodide mit Kupferbromür und Kupferchlorür unter partieller Bildung von Brom- und Chlor-Benzolen.

Aehnlich setzte sich auch Kupfercyanür mit Diazoniumhaloïden stets unter Bildung eines Gemisches von Cyanbenzolen (Nitrilen) und Halogenbenzolen um, wobei freilich die Unlöslichkeit des Cuprocyanids in allen indifferenten Lösungsmitteln einem glatten Umsatz besonders hinderlich war.

Normale Diazocyanide verhalten sich gegen Cuprohaloïde ganz anders als Diazoniumhaloïde; was damit übereinstimmt, dass Erstere

eben keine Diazoniumcyanide, $\text{Ar} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{CN}$, sondern Syncyanide, $\text{Ar} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{CN}$ sind, also einem andern Typus angehören. Sie erzeugen nicht

wie die Diazoniumhaloide Cupro-Doppelsalze und werden selbst in concentrirter, alkoholischer Lösung durch festes Kupferchlorür nur äusserst langsam zersetzt. Diese relativ grosse Indifferenz ist jedenfalls eine Folge der Azobenzol-ähnlichen Constitution der normalen Cyanide und kann dadurch erklärt werden, dass in den Syndiazocyaniden die Synstelle, an welcher das Halogen des Cuprohaloïds unter Zersetzung der Diazoniumsalze eingreift, durch das fester haftende Cyan schon besetzt ist. Dagegen werden die Syncyanide, wie schon Hantzsch und O. W. Schultze fanden, im Gegensatz zu den Anticyaniden durch Kupferpulver zersetzt gemäss der Gleichung:



Diese Reactionsfähigkeit der Syncyanide mit Kupferpulver gegenüber ihrer Indifferenz gegen Cuprohaloide weist entschieden darauf hin, dass bei der Reaction mit Gattermann'schem Kupferpulver auch eine direct katalytische Wirkung mit in's Spiel kommt. Andererseits geht aus Obigem deutlich hervor, dass umgekehrt die Reaction des Cuprohaloïdes nicht wie die des Kupferpulvers eine katalytische ist, sondern dass sich das Cuprohaloïd unter Bildung labiler Doppelsalze activ an der Reaction betheiliget.

Eine ganz andere Zersetzung, welche bereits von Sandmeyer angedeutet und von H. Erdmann¹⁾ genauer nachgewiesen wurde, tritt namentlich bei den Salzen der Pseudocumolreihe in den Vordergrund, nämlich die Bildung von Azokörpern aus Diazoniumsalzen und Cuprohaloïden gemäss der Gleichung:



wobei sich also das Cuprochlorid gleichzeitig zu Cuprichlorid oxydirt.

Praktisch wichtig ist, dass vermitteltst der oben erwähnten Diazonium-Quecksilbernitrit-Doppelsalze ein besonders glatter Uebergang von Amidokörpern zu Nitrokörpern nach der Sandmeyer'schen Reaction ermöglicht wird. Dieser Ersatz der Amido-, bezw. Diazo-Gruppe durch die Nitrogruppe ist bereits von Sandmeyer durch Einwirkung von Natriumnitrit und Kupferhydroxydul auf Diazoniumsulfate ausgeführt worden. Die Ausbeuten liessen jedoch, entsprechend den ungünstigen Bedingungen, sehr zu wünschen übrig.

Eine wesentliche Verbesserung dieses Verfahrens wurde gelegentlich verschiedener, freilich an sich nicht erfolgreicher Versuche zur Isolirung von festem Cupronitrit erzielt. Eine aus Cuprosalzen und Alkalinitriten darstellbare Mischung reagirt nämlich wie Cupronitrit, trotzdem sie wegen ihrer raschen Oxydation kein festes Salz zu isoliren gestattet; sie enthält also wohl vorübergehend das dem Kalium-Quecksilber-Nitrit

¹⁾ Ann. d. Chem. 272, 144.

entsprechende Kalium-Kupfer-Nitrit. Als Cuprosalz eignet sich hierzu besonders das von Chevreul dargestellte rothe Cupro-Cupri-Sulfid. Mit einer solchen Mischung erhält man aus Diazoniumsulfaten ausserordentlich glatt (bisweilen bis 80 pCt. der theoretischen Ausbeute) Nitrobenzole, sodass man damit auch an sich schwer zugängliche Nitrokörper, wie β -Nitro-Naphtalin, relativ bequem gewinnen kann. Diese Reaction deutet auch rein theoretisch wieder darauf hin, dass nicht das im Diazonium-, sondern das im Cupro-Salz enthaltene Säureradical mit dem Benzolrest zusammentritt.

Versuche, durch Variation dieses sehr wirksamen Verfahrens, nämlich durch Reaction des Cuprosulfids mit Lösungen von Fluoriden und Natriumhyponitrit, Fluor, bezw. die Gruppe NO oder O.N:N.O in das Benzol einzuführen, waren nahezu erfolglos. Dagegen wurde zum Schluss noch constatirt, dass mit Diazoniumsalzen auch alle anderen Cuprosalze reagiren; nämlich ausser dem bereits hierauf von Gattermann und Haussknecht zur Wirkung gebrachten Kupfer-rhodanür, auch Cuprosulfid, Cuprocuprisulfid, Cuprosulfid, Cuproferrocyanid und Cuproferricyanid. Die ersten drei scheinen hauptsächlich Phenol, die beiden Ferrocyanide vorwiegend Nitril zu liefern. Das Rhodanür erzeugt bekanntlich Phenylrhodanide und Phenole. Wirkungslos aber sind die dem Kupferchlorür nächst verwandten Chloride, Quecksilberchlorür und Goldchlorür.

Nach diesen und den früheren Arbeiten lässt sich also über die vorliegende Reaction etwa Folgendes sagen:

Die Sandmeyer'sche Reaction ist mit allen Cuproverbindungen, aber auch nur mit diesen, möglich. Sie ist ferner nicht einfacher Natur, sondern umfasst wesentlich drei neben einander verlaufende Reactionen:

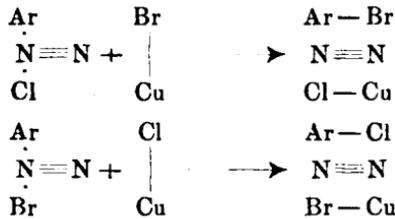
1. Die Bildung von labilen Cuprohaloïd-Doppelverbindungen, bezw. die Zersetzung von Diazoniumhaloïden mit Cuprohaloïden (oder Cupronitrit), wobei primär das ursprünglich am Kupfer haftende Halogen, bezw. die Nitrogruppe an den Benzolrest wandert.

2. Eine anscheinend katalytische Reaction (hauptsächlich durch Kupferpulver), welche bezüglich des Endresultats der ersten entgegenwirkt, indem sie nur den Stickstoff aus dem Diazokörper austreibt, sodass die am Diazostickstoff haftende Gruppe sich mit dem Benzolrest verbindet.

3. Die Bildung von Azokörpern, welche von einer Oxydation des Cuprosalzes zu Cuprisalz begleitet wird.

Der wirkliche Verlauf der beiden ersten Reactionen lässt sich noch nicht in allen Einzelheiten befriedigend erklären. Jedoch lässt sich wenigstens die erste und wichtigste Reaction, z. B. von Diazo-

niumchlorid mit Cuprobromid, oder von Diazoniumbromid mit Kupferchlorür etwa so darstellen:



Diese Reaction erscheint also in gewisser Parallele zu der bekannten Zersetzung der Diazoniumsalze mit Wasser:



Man begreift damit auch, dass normale Diazocyanide keine Cuprodoppelsalze geben und überhaupt gegen Cuprohaloide beständiger sind; denn da sie gemäss der Formel $\begin{array}{c} \text{Ar} \text{ CN} \\ \cdot \text{N} : \text{N} \end{array}$ von vornherein in der Synthese das fester haftende Cyan enthalten, werden sie vor der Bildung der Doppelverbindungen und damit vor Zersetzung besser geschützt sein, als die Diazoniumhaloide.

Experimentelles.

I. Reaction von Diazoniumhaloïden mit Cuprohaloïden.

Die zuerst angestellten Versuche zur Darstellung von Doppelsalzen des Kupferchlorürs mit Diazoniumbromiden, bezw. des Kupferbromürs mit Diazoniumchloriden seien wegen ihrer Erfolglosigkeit nur kurz angedeutet.

Aus einer Lösung von Cuprochlorid in möglichst wenig Halogenwasserstoffsäure wurde durch Diazoniumbromide, wie eigentlich zu erwarten war, zu Folge der Analyse stets ein Salzgemisch von wechselnder Zusammensetzung erhalten, das dementsprechend bei der Zersetzung auch ein Gemisch von Chlor- und Brom-Benzolen ergab. Es wurde sodann nach anderen indifferenten Lösungsmitteln für Cuprohaloide gesucht. Als solche kamen Natriumthiosulfat, Pyridin, Thioharnstoff und Methylsulfid in Betracht.

Von diesen ebenfalls erfolglosen Versuchen sei nur kurz die Reaction mit Thioharnstoff erwähnt. Eine Lösung von Cuprohaloïd in wässrigem Thioharnstoff erzeugt mit Diazoniumhaloïden in concentrirter, kalter, wässriger Lösung eine zuerst ölige, dann langsam krystallinisch werdende Verbindung, die Diazostickstoff, aber auch Kupfer

und Schwefel enthält, und wegen dieser complicirten Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde. In den übrigen Lösungsmitteln bewirkten Cuprohaloide schon unter 0° eine Zersetzung des Diazoniumsalzes. Deshalb musste auf die Darstellung und Untersuchung gemischter Diazoniumcuprohaloide verzichtet, also die Reaction zwischen Diazoniumhaloïden und Cuprohaloïden an sich genau studirt werden.

Die Sandmeyer'sche Reaction wird bekanntlich in ihrer ursprünglichen Form, in der nur die Amidogruppe einer Anilinbase durch Halogen ersetzt werden soll, so ausgeführt, dass die wässrige Lösung des betreffenden Diazoniumsalzes mit dem in Halogenwasserstoffsäure gelösten Cuprohaloïd (und zwar meist bei höherer Temperatur) zusammengebracht wird.

Da die folgenden Versuche in erster Linie den Zweck hatten, den wirklichen Verlauf dieses Processes näher aufzuklären, so musste selbstverständlich nach anderen, subtileren Reactionsbedingungen gesucht werden.

Lösungen von Diazoniumsalzen reagiren schon bei 0° energisch unter Stickstoffentwicklung auf in Wasser suspendirte Cuprohaloïde; deshalb wurden die nächsten Versuche folgendermaassen ausgeführt:

Gleichmolekulare Mengen von reinem neutralem Diazoniumbromid und Kupferchlorür, bezw. von reinem Diazoniumchlorid und Kupferbromür wurden in wässriger Lösung resp. Suspension zusammengebracht und zwar, um eine katalytische Reaction möglichst zu vermeiden, bei 0° . Ferner wurden vorwiegend *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazoniumhaloïde verwendet, da die so entstandenen *p*-Dihalogenbenzole bekanntlich fest und deshalb durch Schmelzpunktbestimmungen leicht zu charakterisiren oder in Form von Gemischen leichter zu trennen sind. In einigen Fällen wurden auch Analysen des Endproducts durchgeföhrt.

Die zahlreichen Einzelversuche, welche hier nicht näher angeführt sind, ergaben stets Gemische der beiden möglichen Halogenbenzole.

Da die eben besprochene Reaction eines gelösten Stoffes mit einem suspendirten unmöglich glatt verlaufen kann, so wurde für das Cuprohaloïd ein indifferentes Lösungsmittel gesucht, um durch Zusatz der Diazoniumlösung eine homogene Flüssigkeit zu erhalten. Auch hier erwiesen sich die meisten bereits zur Darstellung von festen Cuprodiazoniumhaloïden untauglichen Lösungsmittel als unzweckmässig, da in einigen Fällen Nebenreactionen, in anderen das nicht genügende Lösungsvermögen den glatten Verlauf der Reaction verhinderten. Dagegen hat sich recht gut das von A. Werner als Lösungsmittel für Cuprohaloïde entdeckte Methylsulfid bewährt. Cuprohaloïde in Methylsulfidlösung reagiren mit festen Diazoniumhaloïden, aber auch mit ihrer alkoholischen oder Eisessig-Lösung äusserst energisch, sodass sich beim Zusammengeben schon weit unter 0° augenblicklich Stickstoff

entwickelt. Nach der sehr rasch beendeten Gasentwicklung wurde zuerst das Methylsulfid abdestillirt, dann die entstandenen Halogenbenzole im Dampfstrom übergetrieben und untersucht.

Die hier nicht im Einzelnen wiedergegebenen Versuche mit *p*-Bromdiazoniumbromid und Kupferchlorür ergaben bei allen Variationen stets vorwiegend Chlorbrombenzol vom Schmp. 67° und nur untergeordnet Dibrombenzol vom Schmp. 89°.

Noch entscheidender sind die Umkehrungen der obigen Versuche. Aus *p*-Bromdiazoniumchlorid und Kupferbromür entstand unter gleichen Bedingungen fast durchweg Dibrombenzol und nur ganz wenig Chlorbrombenzol. Die Reaction verläuft also entschieden vorzugsweise unter Eintritt des ursprünglich am Kupfer gebundenen Halogens in den Benzolrest.

Auch mit Kupferjodür wurden ähnliche Versuche gemacht, doch mussten dieselben wegen der Schwerlöslichkeit des Jodürs in Methylsulfid in wässriger Suspension, also unter ungünstigeren Bedingungen ausgeführt werden. Sie erwiesen aber gleichfalls die Bildung von Jodbenzolen, also die active Betheiligung des Cuprojodids an der Reaction.

Die Umsetzung von Mesitylen- und Pseudocumol-Diazonium-Jodid mit Cuprohaloïden verläuft auf ähnliche Weise wie die der Chloride und Bromide. Z. B. gaben berechnete Mengen Pseudocumoldiazoniumjodid und Kupferchlorür ein Gemisch, dessen Schmp. 58–60° dem des Chlorpseudocumols (70–71°) sehr viel näher lag, als dem des Jodpseudocumols (37°); also zeigt sich wieder deutlich, dass auch Diazoniumjodide und Kupferchlorür vorwiegend Chlorbenzole und nicht Jodbenzole erzeugen, trotzdem Diazojodide bekanntlich besonders leicht in Jodbenzole übergehen.

Normale oder Syn-Diazocyanide und Cuprohaloïde erzeugen dagegen nicht den Diazoniumhaloïden analoge Doppelsalze und reagiren im Vergleich zu den Diazoniumhaloïden weit weniger energisch.

So wird z. B. eine alkoholische Lösung von *p*-Bromsyndiazocyanid durch eine Methylsulfidlösung von Kupferchlorür selbst beim Siedepunkt des Methylsulfids nicht verändert, während bei den Diazoniumsalzen die Reaction unter diesen Bedingungen selbst unter 0° äusserst heftig ist. Auch feste Cuprohaloïde wirken auf verdünnte alkoholische Syncyanidlösungen so gut wie garnicht, auf concentrirte nur langsam unter Stickstoffentwicklung ein. Um so merkwürdiger ist es, dass bekanntlich die Syncyanide mit Gattermann'schem Kupferpulver sich sehr rasch katalytisch unter Bildung von Nitril zersetzen.

Diazoniumhaloïde und Cuprocyanid reagiren dagegen ganz ähnlich, wie Diazoniumhaloïde und Cuprohaloïde, sodass sich bei Anwendung gleichmolekularer Mengen stets neben Halogenbenzol auch

eine ganz erhebliche Menge Nitril bildet. Nur sind die Bedingungen für glatteren Umsatz — Anwendung beider Salze in Lösung — deshalb hier nicht herzustellen, weil sich Kupfercyanür, wie übrigens auch Kupferjodür, im Gegensatz zum Chlorür und Bromür äusserst schwer in Methylsulfid löst.

Auf die Anführung der betreffenden Versuche kann deshalb verzichtet werden.

II. Reaction von Diazoniumsalzen mit Nitriten.

Nitritdoppelsalze und deren Zersetzung.

Kaliumquecksilbernitrit erzeugt anscheinend mit allen Diazoniumsalzen Doppelsalze, in denen das am Diazonium haftende Säureradical noch enthalten ist, weil aus Diazoniumnitraten, Sulfaten und Chloriden ganz verschiedene Fällungen erhalten werden, was bei der Bildung von »Diazoniumnitrit-Quecksilbernitrit« nicht möglich wäre.

Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit, $2C_6H_5.N_2.NO_3.Hg(NO_2)_2$.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Diazoniumnitrat unter Kühlung eine ebenfalls concentrirte Lösung von Kaliumquecksilbernitrit, so fällt sofort ein öligler Niederschlag aus, welcher nach kurzer Zeit krystallisirt. Derselbe stellt nach dem Filtriren ein hellgelbes, gut krystallisirtes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz vom Schmp. 76° dar, das aber nicht umkrystallisirt werden kann.

Die Analysen fielen in Anbetracht der Leichtlöslichkeit und Zersetzlichkeit des Salzes nicht ganz scharf aus.

Ber. N 17.88, Hg 31.39.

Gef. » 18.00, 17.88, » 32.87.

Dass dieses schwer rein zu erhaltende Salz wirklich ein Doppelsalz von Quecksilbernitrit mit Diazoniumnitrat und nicht etwa mit Diazoniumnitrit ist, lässt sich zwar durch die Analyse nicht sicher entscheiden, da das Doppelnitrit 18.85 pCt. Stickstoff und 33.66 pCt. Quecksilber enthalten würde. Jedoch spricht auch das Verhalten des Salzes für die Anwesenheit von Salpetersäure, denn es lässt sich nach dem Ansäuern und Kochen bis zur Austreibung der salpetrigen Säure noch sehr viel Salpetersäure nachweisen; zweitens spricht entschieden für die Nitratformel der Umstand, dass dieses Salz von den aus Diazonium-Sulfaten und -Chloriden mit Kaliumquecksilbernitrit entstehenden Fällungen ganz verschieden ist, und dass in Letzteren auch Schwefel- resp. Salz-Säure nachgewiesen werden kann. Läge ein einfaches Nitritdoppelsalz vor, so müssten alle diese Fällungen identisch sein.

Die wässrige Lösung dieses Doppelsalzes zersetzt sich beim Kochen in normaler Weise in Phenol, bezw. Nitrophenol. Fügt man aber Gattermann'sches Kupferpulver hinzu, so entsteht unter leb-

hafter Stickstoffentwicklung so gut wie quantitativ Nitrobenzol. Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb fast kein Harz zurück; das übergangene Nitrobenzol siedete sofort constant bei 210° , während sich Phenol nicht nachweisen liess.

Diazoniumsulfat-Quecksilbernitrit

ist noch bedeutend leichter in Wasser löslich, als das soeben beschriebene Nitrat, und kann deshalb nur aus äusserst concentrirten Lösungen von Diazoniumsulfat durch concentrirtes Kaliumquecksilbernitrit als ein bald krystallisirendes Oel gefällt werden, welches schon bei Handwärme wieder schmilzt. Wegen der Schwierigkeit, grössere Mengen des Salzes in reinem Zustande zu erhalten, wurde auf eine quantitative Analyse verzichtet und nur qualitativ nachgewiesen, dass es Schwefelsäure enthält und dass es ähnlich dem Nitrat mit Kupferpulver Nitrobenzol liefert. Parabrom- und Paranitro-Diazoniumnitrat geben mit Kaliumquecksilbernitrit ganz ähnliche Doppelsalze, die jedoch auch nicht leichter zu isoliren sind.

Die aus Diazoniumhaloïden und Kaliumquecksilbernitrit entstehenden Doppelsalze sind zwar umgekehrt äusserst schwer löslich, aber wegen ihrer grossen Veränderlichkeit nicht zu analysiren. Sie bilden weisse, in Wasser fast unlösliche, krystallinische Pulver. Wohl ihrer Unlöslichkeit wegen zersetzen sie sich auch nicht durch Berührung mit Kupferpulver; mit Wasser gekocht, liefern sie wie alle anderen Doppelsalze Phenole.

Die Einführung der Nitrogruppe an Stelle der Diazogruppe nach der bekannten Sandmeyer'schen Vorschrift giebt bekanntlich mit Ausnahme der Bildung des Nitrobenzols aus Anilin nur sehr geringe Ausbeuten. Unsere Versuche, Cupronitrit in fester Form darzustellen und zur Umsetzung zu verwenden, sind zwar erfolglos geblieben; jedoch konnten wenigsten Salzlösungen erhalten werden, in welchen die Gegenwart des Cupronitrits oder richtiger eines dem Kaliumquecksilbernitrit analogen Kaliumcupronitrits anzunehmen ist, und welche auch dem entsprechend reagiren.

Dass durch Einwirkung von Natrium- bzw. Kalium-Nitrit auf Kaliumkupferchlorürlösung die zu erwartende Umsetzung stattfindet, wird durch das Gelbwerden der Lösung höchst wahrscheinlich gemacht; ein festes Nitritdoppelsalz konnte jedoch trotz allen Bemühens nicht erhalten werden; es entsteht nur ein geringer Niederschlag von Cuprohydrat. Allein diese Lösung bildet mit Diazoniumsulfat unter lebhafter Reaction Nitrobenzol, aber natürlich wegen ihres Gehaltes an Chloriden auch Chlorbenzol; so wurden z. B. aus 5 g *p*-Chlor-diazoniumsulfat ca. 2 g eines Productes erhalten, das zu Folge einer Analyse der direct mit Wasserdampf übergetriebenen Masse zu rund

75 pCt. aus Nitrochlorbenzol, zu den übrigen 25 pCt. also wohl aus Dichlorbenzol bestand.

Die Bildung von Halogenbenzolen lässt sich jedoch völlig ausschliessen, wenn an Stelle der Cuprohaloide Cuprosulfid verwendet wird, wobei das etwas schwieriger zu erhaltende weisse Etard'sche Salz eben so gut durch das bequemer darstellbare rothe Chevreul'sche Cuprocuprisulfid ersetzt werden kann. Diese in Wasser unlöslichen Cuprosulfide werden durch Uebergiessen mit einer Lösung von Kaliumnitrit sofort gelb, wahrscheinlich indem sich das sehr zersetzliche und deshalb nicht analysirbare Kaliumcupronitrit bildet.

Dieses frisch bereitete Gemisch reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft und glatt mit Diazoniumsulfaten unter Bildung von Nitrobenzolen. Als Beispiele seien folgende Versuche angeführt, zu denen bemerkt sei, dass sich der von uns angewandte grosse Ueberschuss des Alkalinitrits bei rationeller Durchbildung des Verfahrens zweifellos verringern lassen würde.

p-Chlornitrobenzol aus *p*-Chlordiazoniumsulfat.

4 g reines *p*-Chlordiazoniumsulfat werden in Wasser gelöst und zu dem frisch bereiteten Gemisch von 5 g Cuprocuprisulfid und einer concentrirten wässrigen Lösung von 15—20 g Kaliumnitrit oder Natriumnitrit unter Umschütteln gegossen. Die Reaction verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur so stürmisch, dass die Stickstoffentwicklung nach etwa einer Viertelstunde beendigt ist. Die Lösung wird sodann schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Reactionsproduct war reines *p*-Chlornitrobenzol vom Schmp. 82—83°; die Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. N 8.9. Gef. N 9.1.

Die Ausbeute betrug 1.7 g, also 64 pCt. der theoretischen.

p-Bromnitrobenzol aus *p*-Bromdiazoniumsulfat. Aus *p*-Bromdiazoniumsulfat entstand genau auf die soeben beschriebene Weise ebenfalls sofort reines *p*-Bromnitrobenzol vom richtigen Schmp. 125—126°. Die Ausbeute betrug 45 pCt. der Theorie; Sandmeyer erhielt rund 17 pCt.

Tribromnitrobenzol aus Tribromdiazoniumsulfat entsteht in besonders guter Ausbeute. Erhalten wurden nämlich aus 3.5 g Tribromdiazoniumsulfat und aus 4 g mit Kaliumnitritlösung versetztem Cuprocuprisulfid 1.9 g reines, sofort bei 125° schmelzendes Tribromnitrobenzol = 65 pCt. der theoretischen Ausbeute.

$C_6H_2Br_3.NO_2$. Ber. N 3.9. Gef. N 3.9.

β -Nitronaphtalin aus β -Naphtalindiazoniumsulfat nach dem verbesserten Verfahren darzustellen, hatte deshalb ein besonderes Interesse, weil sich dieses Nitroderivat bekanntlich durch directes

Nitriren von Naphtalin nicht erhalten lässt. Deshalb galt das alte Sandmeyer'sche Verfahren, trotzdem es nur 7 pCt. der theoretischen Ausbeute ergab, doch noch als die beste Darstellungsweise dieses Körpers. Nach der folgenden Modification lässt sich die Ausbeute auf 25 pCt. erhöhen.

Eine wässrige Lösung von 3 g β -Naphtalindiazoniumsulfat, oder ebenso gut eine in üblicher Weise diazotirte Lösung von β -Naphtylaminsulfat wird bei Zimmertemperatur in ein Gemisch von 5 g Cuprocuprisulfid und ca. 20 g Kaliumnitritlösung unter gutem Umrühren eingetragen. Sobald die lebhafteste Stickstoffentwicklung beendigt ist, wird schwach alkalisch gemacht und mit überhitztem Wasserdampf destillirt, wobei das auch so nur schwierig flüchtige β -Nitronaphtalin langsam übergeht. Erhalten wurden 0.7 g = 25 pCt. der Theorie an reinem Nitrokörper vom richtigen Schmp. 78°.

$C_{10}H_7NO_2$. Ber. N 8.09. Gef. N 7.92.

Bei den soeben beschriebenen ersten Versuchen wurden zur Erprobung des Verfahrens reine, vorher in fester Form dargestellte Diazoniumsulfate verwendet. Da Letztere bekanntlich saure Sulfate sind, vollzog sich die Reaction in saurer Lösung. Aber auch mit einer auf gewöhnliche Weise aus Aminem bereiteten »Diazolösung« wurden gute Ausbeuten an Nitrokörpern erhalten.

So z. B. ergaben 4 g *p*-Chloranilin, mit 3.15 g Schwefelsäure und 2.33 g Natriumnitrit diazotirt und dann mit einem Gemisch von 5 g Cuprocuprisulfid + 20 g Natriumnitrit behandelt, 3.2 g reines *p*-Chlornitrobenzol, also 66 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Weitere Versuche mit *p*-Chloranilin, bei welchen die reagirenden Lösungen bald schwach sauer, bald schwach alkalisch gehalten wurden, ergaben fast dasselbe Resultat. In einem Falle wurde sogar eine Ausbeute von 70 pCt. der theoretischen an *p*-Chlornitrobenzol erhalten.

Da in dem Gemisch von Cuprocuprisulfid mit Kaliumnitritlösung als wirksamer Bestandtheil das Cupronitrit anzusehen ist, war es demnach möglich, durch einen Versuch mit molekularen Mengen die Einwirkung des Cupronitrits auf ein Diazoniumhaloid quantitativ zu verfolgen und dabei festzustellen, wie viel Nitrobenzol und wie viel Halogenbenzol hierbei entsteht. Dieser »Austausch«-Versuch, auf dessen Wichtigkeit schon oben hingewiesen wurde, verlief folgendermaassen:

1 Mol.-Gew. reines *p*-Chlordiazoniumchlorid wurde auf einmal mit einem Gemisch von genau 1 Mol.-Gew. reinem Natriumnitrit mit 1 Mol.-Gew. Cuprocuprisulfid bei 0° zusammengebracht; die Stickstoffentwicklung verlief zwar weniger energisch, war jedoch nach ungefähr einer halben Stunde beendigt, trotzdem die Temperatur stets auf 0° gehalten wurde. Das Reactionsproduct wurde in der üblichen

Weise isolirt. Erhalten wurde aus 3 g *p*-Chlordiazoniumchlorid, 1.26 g 94-procentigem Natriumnitrit und 3.2 g Cuprocuprisulfit beim Uebertreiben mit Wasserdampf ein Product vom Schmp. 63—65°, welches zu Folge directer Analyse aus etwa 74 pCt. *p*-Chlornitrobenzol und 26 pCt. *p*-Dichlorbenzol bestand.

Dieser Versuch zeigte also wieder unzweideutig, dass bei der Sandmeyer'schen Reaction vorwiegend nicht das am Diazonium haftende Halogen, sondern die Gruppe NO₂ des Cupronitrits an den Benzolrest tritt.

Nachdem sich die aus Cuprocuprisulfit und Kaliumnitrit hergestellte »Kaliumkupfernitrilmischung« als vorzüglich geeignet zur Einführung der Nitrogruppe an Stelle der Diazogruppe erwiesen hatte, lag es nahe, aus demselben Kupfersulfit auch andere Cuprosalzlösungen zu bereiten und auf ihre Reaction mit Diazoniumsalzen zu prüfen.

Am meisten hätte wohl die Einführung der Nitroso-Gruppe vermittels »Cuprohyponitritlösung« interessirt, zumal hierbei die zweifache Möglichkeit vorlag, entweder echte Nitrosobenzole, oder die damit polymeren, noch unbekanntenen Phenylhyponitrite, C₆H₅O.N:N.O.C₆H₅, zu erhalten. Derartige Versuche sind jedoch leider alle erfolglos geblieben und seien daher hier nicht beschrieben.

Auch die Einführung von Fluor in den Benzolkern vermittelst eines aus Cuprosulfit herzustellenden »Cuprofluorids« wurde auf ähnliche Weise versucht, ergab jedoch so geringe Mengen von Fluorbenzolen, dass diese Methode mit der bisher üblichen Wallach'schen (aus den Diazopiperididen mittels Fluorwasserstoffs) nicht concurriren kann. Beispielsweise werden nach einigen, allerdings vielleicht verbesserungsfähigen Versuchen Diazoniumsulfatlösungen mit einem Gemisch von Cuprocuprisulfit und überschüssiger Fluorkaliumlösung zersetzt und dann in üblicher Weise mit Wasserdampf behandelt.

Hierbei wurden noch die relativ günstigsten Resultate in der *p*-Nitroreihe erzielt. So erhielten wir aus 4 g *p*-Nitroanilin etwa 0.1 g des von Wallach und Heusler¹⁾ beschriebenen *p*-Fluornitrobenzols, welches gegen 22° schmolz.

Die oben erwähnte Bildung von Azokörpern bei der Sandmeyer'schen Reaction tritt in der Pseudocumolreihe besonders hervor.

Aus Pseudocumoldiazoniumsalzen und Cuprohaloïden erhält man, besonders bei tiefer Temperatur, auffallend schlechte Ausbeuten an den mit Wasserdampf flüchtigen Halogenpseudocumolen. Schüttelt man aber die röthlichen Destillationsrückstände mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdunsten und ein- bis zwei-maliger Krystallisation aus Eisessig reines Azopseudocumol in Gestalt ziegelrother

¹⁾ Ann. d. Chem. 243, 222.

Krystalle vom Schmp. 171—172° und zwar in einer Ausbeute von 50—70 pCt. der Theorie.

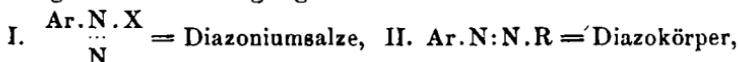
$C_{15}H_{22}N_2$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.4.

Da Azopseudocumol bisher nur schwierig zu erhalten war, so kann dieses Verfahren sogar als die bequemste Darstellungsmethode dieses Körpers gelten.

Auch aus gewöhnlichem Diazoniumchlorid liess sich durch Kupferchlorür bei 0° etwas Azobenzol vom Schmp. 66° im Rückstande der Dampfdestillation isoliren, freilich höchstens in einer Menge von 10 pCt. der Theorie.

414. A. Hantzsch: Zur Nomenclatur der Diazoverbindungen. (Eingegangen am 10. August.)

Nachdem die Arbeiten über Diazokörper bis zu einem gewissen Abschluss gelangt sind, möchte ich hiermit einige Vorschläge zur Nomenclatur derselben machen, um die einzelnen Untergruppen möglichst einheitlich durch Namen zu bezeichnen und zu unterscheiden. Den beiden constitutiv verschiedenen Hauptgruppen werden bekanntlich folgende Namen beigelegt:



die beiden configurativ verschiedenen, stereoisomeren Untergruppen der Diazokörper werden charakterisirt als



sogen. normale oder Syn-Diazokörper sogen. Iso- oder Anti-Diazokörper.

Von diesen Bezeichnungen hat sich die der Benzol-Diazoniumsalze gegenüber dem Blomstrand'schen Namen »Phenylazoammoniumsalze« und dem Bamberger'schen »Phenylazoniumsalze« ziemlich allgemein eingebürgert und damit wohl als zweckmässig erwiesen.

Ebenso allgemein ist die Bezeichnung der zweiten Hauptgruppe als Diazokörper, seitdem man die Natur des Griess'schen Diazobenzols, bezw. verschiedener seiner Derivate richtig gedeutet hat. Denn man nennt z. B. ganz allgemein die Metallsalze Ar.N:N.OMe Diazotate, die Verbindungen Ar.N:N.OCH_3 Diazoäther, die Verbindungen $\text{Ar.N:N.SO}_2.\text{OH}$ Diazosulfosäuren, die Verbindungen $\text{Ar.N:N.NH.C}_6\text{H}_5$ in rationeller Weise Diazoanilide u. s. w.; weshalb ich auch in Anlehnung an diese Nomenclatur die von mir entdeckten Körper Ar.N:N.CN als Diazocyanide, Ar.N:N.CO.NH_2 als Diazocarbamide, Ar.N:N.COOH als Diazocarbonsäuren u. s. w. bezeichnet habe.