

Der neue Körper ist von neutralem Charakter, in organischen Solventien leicht löslich, in Wasser praktisch unlöslich.

Da nach den bei Biphenylderivaten gesammelten Erfahrungen unter analogen Umständen Carbazol entstand, ist nicht ausgeschlossen, dass auch hier Dimethylcarbazol aus der Diazolösung der Base durch Kupferpaste entstehen wird. Die Bedingungen, welche diese Reactionen regeln, sollen noch eingehend untersucht werden.

Lemberg, September 1901. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

#### 499. A. Hantzsch und E. Jochem: Zur Zersetzung der Diazoniumsalze durch Alkohole.

(Eingegangen am 5. October 1901.)

Diese vielfach untersuchte Reaction, die bekanntlich aus Diazoniumsalzen theils Phenoläther, theils Benzolkohlenwasserstoffe erzeugt, ist von uns deshalb nochmals und zwar möglichst quantitativ studirt worden, weil in zwei etwa gleichzeitig erschienenen Arbeiten gewisse Widersprüche betreffs der Mengenverhältnisse der auftretenden Phenoläther und Kohlenwasserstoffe enthalten sind, welche erklärt bzw. beseitigt werden sollten.

Nach den im hiesigen Laboratorium von E. Spear<sup>1)</sup> ausgeführten Versuchen sollen aus Benzoldiazoniumchlorid durch absoluten Methylalkohol bzw. Aethylalkohol nur rund 20–25 pCt. der berechneten Menge Anisol bzw. Phenetol entstehen. Aus *p*-Bromdiazoniumchlorid wurden nur geringe Mengen, aus Tribromdiazoniumsulfat nur Spuren bromirter Phenoläther, also in zunehmender Menge bromirte Benzole erhalten.

I. Remsen und seine Schüler, besonders F. K. Cameron<sup>2)</sup>, erhielten dagegen — allerdings meist aus Diazoniumsulfaten (aber auch aus Diazoniumchloriden) und Methylalkohol — weit mehr, in der Regel 50 bis über 60 pCt. Anisol; Cameron speciell hat sogar aus *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazoniumsulfaten und Methylalkohol gar kein Chlor- bzw. Brom-Benzol gewinnen können.

Die zur möglichst quantitativen Untersuchung der Reactionproducte erforderlichen grösseren Mengen von reinen Diazoniumchloriden konnten weder durch Diazotirung nach Griess<sup>3)</sup> mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2537 [1900].

<sup>2)</sup> Americ. chem. Journ. 9, 337 [1887]; 15, 235 [1894]; 20, 239 [1898].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 137, 39.

werden, (da hierbei — abgesehen von der Umständlichkeit, das feste Salz zu fällen — ein durch Diazoniumnitrat verunreinigtes, trocken mehr oder minder explosives Chlorid entstand) noch auch nach Knövenagel, bezw. der von B. Hirsch empfohlenen Modification<sup>1)</sup>; denn in diesem Falle resultirte bei Anwendung grösserer Mengen von Anilinchlorhydrat fast stets, auch nach stundenlanger Einwirkung des Amylnitrits, ein sauer reagirendes, nachweislich durch unverändertes Anilinsalz verunreinigtes Diazoniumchlorid. Selbst die an sich glattere Diazotirung von *p*-Chlor- und *p*-Brom-Anilin lieferte häufig bei Verwendung grösserer Mengen kein ganz reines Diazoniumchlorid.

Weitaus sicherer und vollkommener verläuft die Diazotirung bei Anwesenheit von Eisessig. Danach ist als beste Methode zur Darstellung grösserer Mengen von reinem Diazoniumchlorid folgende zu empfehlen:

50 g reines salzsaures Anilin werden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst resp. suspendirt und unter Turbiniren portionenweise bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur mit etwas mehr als der berechneten Menge Amylnitrit versetzt. Das ungelöste Anilinsalz verschwindet rasch; die Diazotirung ist vollständig, sobald eine gezogene Probe mit Natriumacetat keine gelbe Färbung mehr giebt. Wird die Lösung hierauf mit Aether versetzt, so scheidet sich ein dicker Krystallbrei weisser Nadeln von Diazoniumchlorid ab, das sich durch seine neutrale Reaction als rein erweist. Die Ausbeute an gut ausgewaschenem, exsiccatorrocknem Salze ist fast quantitativ, da aus 50 g Anilinsalz rund 53 g Diazoniumchlorid, also 98 pCt. der Theorie, erhalten wurden.

Analog entsteht sehr bequem Diazoniumsulfat, wenn in gleicher Weise Anilinsulfat bei Anwesenheit der berechneten Menge Schwefelsäure diazotirt wird. Die Krystallabscheidung wird ebenfalls mit Aether bewerkstelligt, nachdem dem Eisessiggemische zuvor etwas Alkohol zugefügt war.

Aus 54 g Anilinsulfat wurden erhalten 56 g Diazoniumsulfat, also 95 pCt. der Theorie.

*p*-Brom- und *p*-Chlor-Diazoniumchlorid liessen sich in grossen Mengen ebenfalls durch Uebergiessen der aus ätherischer Lösung der Basen gefällten, bei etwa 50° getrockneten, salzsauren Salze erst mit der dreifachen Menge Eisessig und dann mit Amylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur bereiten. Absoluter Aether und fleissiges Rühren mit einem Glasstabe schieden reine, neutral reagirende Diazoniumsalze ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2995 [1890]; 28, 2048 [1895]; 30, 1148 [1899].

35 g salzsaures *p*-Bromanilin ergaben 34 g Diazoniumsalz oder 94 pCt. der Theorie.

35 g salzsaures *p*-Chloranilin lieferten 33 g Diazoniumsalz oder 91 pCt. der Theorie.

Auch Tribromdiazoniumsalze lassen sich so sehr bequem darstellen. So z. B. entstand das Sulfat aus Tribromanilin und der betreffenden Menge concentrirter Schwefelsäure fast in quantitativer Ausbeute. 20 g Tribromanilin ergaben 25 g, gleich 98 pCt. Tribromdiazoniumsulfat.

#### Benzoldiazoniumchlorid und Methylalkohol.

78.4 g reines, neutrales Diazoniumchlorid wurden mit dem zehnfachen Volumen von absolutem Methylalkohol in einem Kolben übergossen, der mit einem Rückflusskühler und durch diesen mit einer zum Theil mit Wasser gefüllten Péligot-Röhre verbunden war, um in Letzterem etwaige flüchtige Reactionsproducte, namentlich Aldehyd, aufzunehmen. Reichliche Stickstoffentwicklung trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wobei sich das Gemisch auf 50—55° erwärmte. Die Reaction wurde hierauf durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, wobei sich die Lösung schwach roth färbte. Alsdann wurde der Methylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge neutralisirt und mit Wasserdampf übergetrieben, bis das Destillat klar war. Hierbei blieb nur sehr wenig eines harzigen Rückstandes zurück.

Das alkoholische Destillat wurde mit der sechsfachen Menge Wasser versetzt, wobei sich ein Oel ausschied, das im Scheidetrichter abgetrennt, mit schwach alkalischem Wasser durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium destillirt wurde. Benzol konnte in demselben nicht nachgewiesen werden, da gegen 80° garnichts überging; mit der Entstehung von Letzterem wäre auch Bildung von Formaldehyd verknüpft gewesen, der sich in der Vorlageflüssigkeit hätte vorfinden müssen. Diese reducirte aber ammoniakalische Silberlösung garnicht, folglich waren Formaldehyd und Benzol auch nicht in Spuren gebildet worden. Dem entsprechend stieg der Siedepunkt des Oeles sehr rasch auf den des Anisols, und zwischen 152—157° ging das ganze Product bis auf einen sehr geringen Rückstand über. Erhalten wurden 48.2 g Anisol, d. i. 71 pCt. der theoretischen Menge, also sogar noch reichlich 10 pCt. mehr als von Cameron. Der Fehlbetrag ist den unvermeidlichen Verlusten, namentlich der Löslichkeit des Anisols in den alkoholhaltigen Waschwässern zuzuschreiben. Man kann danach sagen, dass Benzoldiazoniumchlorid und Methylalkohol fast quantitativ Anisol und gar kein Benzol geben.

### Benzoldiazoniumchlorid und Aethylalkohol.

64 g Diazoniumchlorid wurden analog wie oben mit dem zehnfachen Volumen von absolutem Aethylalkohol behandelt; die Lösung entwickelte etwas langsamer Stickstoff. Die nach dem Aufkochen weinroth gefärbte Flüssigkeit wurde erst für sich, dann mit Wasser destillirt, das alkoholische und wässrige Destillat getrennt behandelt und aus Ersterem nach Auswaschen des Alkohols durch Wasser durch fractionirte Destillation 1.6 g Benzol abgeschieden, das zwischen 78—83° siedete und durch Ueberführung in Dinitrobenzol vom Schmp. 91° als solches identificirt wurde. Dem entsprechend hatte sich bei der Reaction auch etwas Acetaldehyd gebildet, der in der Vorlage mittels ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen wurde. Aus der übrigen Gesamtmasse der Destillate wurden 34.1 g, gleich 62 pCt. Phenetol vom Sdp. 170—175° gewonnen.

Benzoldiazoniumchlorid wird also durch Aethylalkohol ganz überwiegend in Phenetol und nur ganz untergeordnet in Benzol übergeführt.

### Benzoldiazoniumsulfat und Methylalkohol.

57 g Diazoniumsulfat mit dem zehnfachen Volumen absoluten Holzgeistes behandelt, ergaben eine weinrothe Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur weit träger als die des Chlorids Stickstoff entwickelte, weshalb die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden musste; im Uebrigen wurde genau verfahren, wie bei Diazoniumchlorid angegeben. Die Aldehydprobe fiel negativ aus; auch Benzol war nicht zu isoliren.

Das Product der Reaction bestand aus 20.8 g Anisol, gleich 69 pCt. der theoretischen Ausbeute.

### Benzoldiazoniumsulfat und Aethylalkohol

wirken ebenfalls erst beim Erwärmen lebhaft auf einander ein.

40.3 g Diazoniumsulfat ergaben nach bereits beschriebenem Verfahren 14.10 g, gleich 58 pCt. Phenetol, und 0.9 g Benzol.

Diazoniumsulfat reagirt also mit Methyl- und Aethyl-Alkohol fast genau wie Diazoniumchlorid.

### *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid und Methylalkohol.

30 g *p*-Bromdiazoniumchlorid wurden in der zehnfachen Menge absoluten Holzgeistes gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte, wobei sich die Lösung schwach gelb färbte. Das alkoholische Destillat wurde mit Wasser versetzt und das unten angesammelte Oel abgetrennt. Die mit Alkohol nicht flüchtigen Antheile wurden mit Wasserdampf übergetrieben. Weder aus dem ersten alkoholischen Destillate, noch aus dem zweiten wäs-

rigen Destillate liess sich beim Fractioniren der gesammelten und mit Chlorcalcium getrockneten Oele ein constant siedendes Product isoliren. Der Siedepunkt lag zwischen 130—220°; demnach war ein durch Destillation kaum trennbares Gemisch von Brombenzol und Bromanisol vorhanden, in dem jedoch Letzteres anscheinend vorherrschte. Das Destillat wurde in eine geringere Fraction vom Sdp. 150—170° und eine grössere Fraction vom Sdp. 170—220° zerlegt.

In der ersteren wurde das Vorhandensein von Brombenzol durch Umwandeln in Bromnitrobenzol nachgewiesen; das Oel wurde nach der Vorschrift in 90—95° warme, concentrirte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) eingetragen. Beim Ausfällen mit Wasser schied sich neben dem krystallinischen Nitroproducte noch ziemlich viel Oel ab, welches wohl der Nitrirung entgangen und deshalb wieder, aber mit rauchender Salpetersäure, nitrirt wurde. Die abermals mit Wasser gefällten Krystalle, denen nur noch wenig Oel anhaftete, wurden abgepresst, aus Alkohol umkrystallisirt und schmolzen alsdann scharf bei 126°, waren also *p*-Bromnitrobenzol. Einen weiteren Beweis für die Bildung von Brombenzol aus *p*-Bromdiazoniumchlorid war die Anwesenheit von Aldehyd in der vorgelegten Péligot-Röhre.

Die zweite Fraction vom Sdp. 170—220° enthielt Bromanisol; sie wurde ebenfalls in heisse concentrirte Salpetersäure gegossen, einige Minuten erhitzt und dann mit Wasser gefällt. Neben etwas Oel schied sich reichlich eine feste Masse ab, aus welcher in der soeben beschriebenen Weise rein weisse Krystalle vom Schmp. 85° erhalten wurden, welche das von Reverdin<sup>1)</sup> beschriebene *p*-Bromnitroanisol vom Schmp. 85—86° darstellten.

30 g *p*-Bromdiazoniumchlorid ergaben 17.2 g = 66 pCt. des von 130—220° siedenden Oelgemisches, das also hauptsächlich aus *p*-Bromanisol, untergeordnet aus Brombenzol bestand.

#### *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid und Aethylalkohol.

30 g dieses Salzes lieferten bei analoger Behandlung 16.7 g = 80 pCt. eines zwischen 150—155° siedenden Oeles, also fast reines Brombenzol. Die stark reducirenden Eigenschaften der Vorlageflüssigkeit liessen auf grosse Mengen von Aldehyd schliessen. Bromphenetol war jedoch nicht nachzuweisen, da ein höher siedendes Product nicht vorhanden war. Dafür hatte sich ziemlich viel mit Wasser nicht flüchtiges Harz gebildet.

#### *p*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und Methylalkohol.

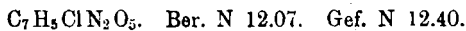
47 g dieses Salzes lieferten mit der zehnfachen Menge Holzgeist unter Erwärmen in der beim Bromsalz bereits beschriebenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2598 [1896].

Weise zwei nicht scharf gesonderte Fractionen, von denen die eine bis 150°, die andere von 150—200° destillirte.

Die niedriger siedende Fraction wurde zum Nachweise des Chlorbenzols mit rauchender Salpetersäure behandelt; sie ergab ein in der Kälte erstarrendes Oel, das nach dem Abpressen und fractionirten Krystallisiren aus Alkohol sich als kein einheitliches Product erwies, da die zuerst ausgeschiedenen Krystalle schon bei 20° zu sintern begannen, aber erst bei 56° ganz geschmolzen waren. Chlornitrobenzol schmilzt bei 32.5°. Obgleich also Chlorbenzol bei der Reaction wohl entstanden war, konnte es doch nicht sicher als Nitroproduct isolirt werden.

Die höher siedende, zweite Fraction ergab, in gleicher Weise nitriert, Krystalle vom Schmp. 65°, die sich auch zufolge der Analyse als das bereits bekannte Dinitrochloranisol erwiesen.



47 g des Diazoniumsalzes lieferten 23.1 g des Gemisches von Chlorbenzol und Chloranisol, in welchem jedenfalls das Letztere weitaus überwiegt.

#### *p*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und Aethylalkohol.

28 g Chlordiazoniumchlorid ergaben durch Alkohol 15.6 g = 87 pCt. Chlorbenzol, welches von 128—135° überging; Chlorphenetol war ebensowenig nachzuweisen, wie Bromphenetol beim Versuch mit *p*-Bromdiazoniumsalz.

#### Tribrombenzoldiazoniumsulfat und Methylalkohol.

Aus 22 g des Salzes erhielten wir durch Kochen mit der zehnfachen Menge Methylalkohol nach Entfärben der heissen Lösung mit etwas Thierkohle in allen fractionirten Krystallisationen nur Tribrombenzol, nicht zugleich auch Tribromanisol, von dem J. Spear eine sehr kleine Menge isoliren konnte.

Die Resultate unserer Versuche stimmen zwar im Wesentlichen mit den Resultaten, welche Remsen und seine Schüler erhielten, weichen aber doch speciell von denen Cameron's<sup>1)</sup> darin ab, dass nach unseren Versuchen aus *p*-Brom- bzw. Chlor-Diazoniumchlorid und Methylalkohol beträchtliche Mengen von Brom- bzw. Chlorbenzol entstehen, während Cameron hierbei kein Halogenbenzol hat nachweisen können. Eine geringere Abweichung liegt darin, dass wir bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf *p*-Chlordiazoniumchlorid kein *p*-Chlorphenetol nachweisen konnten.

Dass Beeson<sup>2)</sup> aus Diazoniumsulfat erheblich weniger Anisol, aber grosse Mengen von Harz erhielt, ist sicher darauf zurückzu-

<sup>1)</sup> Americ. chem. Journ. 20, 236 [1898].

<sup>2)</sup> Ebenda 16, 235 [1896].

führen, dass das angewendete Salz nach seinen eigenen Angaben noch Anilinsulfat enthält.

Spear<sup>1)</sup> andererseits erhielt bei allen Versuchen viel zu wenig (höchstens 30 pCt.) Phenoläther; weniger deshalb, weil er durchschnittlich weit weniger (meist nur je 5 g) Diazoniumsalz bei einem Versuche verwandte, sondern vor Allem, weil er, von der irrigen Annahme ausgehend, dass die Phenoläther mit den etwa 100° niedriger siedenden Alkoholen nicht merklich flüchtig seien, nicht das alkoholische Destillat, sondern nur das mit Wasserdämpfen übergetriebene Oel genauer untersuchte. Thatsächlich wird aber, wie bei allen unseren Versuchen constatirt wurde, beim Abdestilliren des Alkohols durch Wasser stets in nicht unerheblicher Menge ein Oel gefällt, das nicht (wie wohl Spear annahm) ausschliesslich aus Benzol, sondern vorwiegend aus Phenoläther besteht.

Hiernach gilt für die Zersetzung der Diazoniumsalze mit Alkoholen Folgendes:

Gewöhnliches Benzoldiazonium-Chlorid und -Sulfat geben mit Methylalkohol nur Anisol und gar kein Benzol, mit Aethylalkohol fast nur Phenetol, aber doch bereits etwas Benzol. Brom- und Chlor-Benzoldiazoniumsalz liefern mit Methylalkohol wenig Halogenbenzol und viel Halogenanisol, und mit Aethylalkohol umgekehrt nur Halogenbenzol und kein Halogenanisol.

Die normale Umsetzung der Diazoniumsalze mit Alkoholen ist, danach die Bildung von Phenoläthern, dieselbe wird aber mit zunehmendem Molekulargewicht des reagirenden Alkohols und mit zunehmender Zahl der in den Benzolrest eingeführten Halogenatome bzw. negativen Gruppen allmählich herabgemindert zu Gunsten der Bildung von Kohlenwasserstoffen.

#### 500. C. Willgerodt und Emil Arnold: Bearbeitung des *p*-Nitranilins auf Trijod- und Tetrajod-Benzole, auf das Pentajodbenzol, sowie auf alle zu diesen Verbindungen führenden Zwischenproducte.

(Eingegangen am 5. October 1901.)

Wenn man Paranitranilin auf Polyjodbenzole bearbeitet, so erhält man als erste Zwischenproducte *o*-Jod- und 2.6-Dijod-*p*-Nitranilin. Das Erstere ist von Michael und Norton<sup>2)</sup> durch Einleiten dampfförmigen Chlorjodes in eine mässig verdünnte, salzsaure, das Letztere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 83, 2537 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 113 und 114 [1878].