

361 A. Hantzsch und R. Vock: Ueber Diazoniumfluoride.  
(Eingeg. am 15. Juni 1903; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Hinrichsen.)

Diazoniumfluoride sind im Gegensatz zu den übrigen Diazohaloïden bisher noch nicht bekannt, und zwar sowohl wegen ihrer sehr geringen Beständigkeit, als auch wegen der Schwierigkeit, sie in fester Form zu fassen.

Dennoch gelang es nach verschiedenen vergeblichen Versuchen durch Diazotirung von Anilinbasen in einem Gemisch von Eisessig und stärkster, wässriger Flusssäure mit Amylnitrit bei etwa  $-15^{\circ}$  Diazoniumfluoride zu erhalten (selbstverständlich beim Operiren mit Platin- oder Kautschuck-Gefässen) und diese Fluoride durch Aether im Kältegemisch auszufällen. Die so erhaltenen Salze sind stets saure Diazoniumfluoride,  $\text{ArN}_2\text{Fl}$ ,  $\text{HFl}$ . Die Versuche zur Darstellung der neutralen Fluoride waren erfolglos und führten stets nur zu Diazoaminobenzolen. Jedenfalls vermögen neutrale Diazoniumfluoride wegen der Schwäche der Fluorwasserstoffsäure ebensowenig in fester Form zu existiren, als Diazoniumacetate wegen der Schwäche der Essigsäure.

Die sauren Diazoniumfluoride sind dem sauren Ammoniumfluorid einerseits und gewissen sauren Diazoniumchloriden,  $\text{ArN}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ , andererseits analog; sie sind leicht in Wasser löslich, besitzen stark saure Reaction und sind relativ um so beständiger, je stärker negativ der Benzolrest durch Substituenten geworden ist. So ist gewöhnliches Diazoniumhydrofluorid kaum, das *p*-Bromdiazoniumhydrofluorid nur vorübergehend isolirbar, während das — zugleich Krystallwasser enthaltende — Tribrom- und *p* Nitrodiazoniumhydrofluorid relativ stabil ist.

Eigenthümlich ist, dass die Diazoniumfluoride weder die für die übrigen Diazohaloïde im festen Zustande charakteristische Spaltung in Stickstoff und Halogenbenzole zeigen —  $\text{ArN}_2\text{Fl}$  giebt niemals  $\text{ArFl}$  noch auf irgend welche andere Weise in Fluorbenzole übergeführt werden konnten. Bei der Zersetzung entstanden bei Ausschluss von Wasser stets fluorfreie Benzole neben harzigen Producten, bei Anwesenheit von Wasser Phenole bezw. Diazoaminokörper. — Dass auch die halogenisirten Diazoniumfluoride sich nicht analog der eigenthümlichen, zuerst bei den bromirten Diazoniumchloriden beobachteten Atomwanderung in fluorirte Diazoniumhaloïde umwandeln, also auch so nicht Fluorbenzole liefern, sei auch bereits vorgreifend erwähnt<sup>1)</sup>.

#### Experimentelles.

Saures Benzoldiazoniumfluorid. 0.5 g frisch destillirtes Anilin werden in einer Platinschale mit 1.5 g Eisessig und 1.0 g 40-pro-

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Arbeit: »Zur Atomwanderung bei Diazoverbindungen«.

centiger Flusssäure gemischt und in einer Kältemischung mit Amylnitrit bis zum Eintritt der Jodkaliumstärkereaction versetzt. Alsdann wird der gut gekühlten, schwach gelb gefärbten Lösung bei etwa  $-15^{\circ}$  absoluter Aether bis zum Eintritt einer Fällung zugegeben. Das Diazoniumfluorid scheidet sich hierbei bisweilen bereits fest in Gestalt von Flocken, meist aber anfangs als gelbliches Oel ab, das erst durch Reiben fest wird und durch wiederholtes Decantiren mit gekühltem Aether gereinigt werden kann. Das Fluorid bleibt in der Kältemischung farblos, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort orangeroth und später braun. Beim Erhitzen verpufft es nur schwach. Es ist sehr zerfliesslich; die wässrige Lösung ist etwas beständiger als das feste Salz.

Eine quantitative Bestimmung des Fluors war nicht möglich, namentlich wegen der ausserordentlichen Zersetzlichkeit des Salzes; z. Th. auch wegen der Schwierigkeit, grössere Mengen zu erhalten. Bei Anwendung von mehr Ausgangsmaterial ging die Ausbeute um so stärker zurück. Somit wurde seine Natur als saures Diazoniumfluorid nur qualitativ durch die stark saure Reaction, die Bildung von Calciumfluorid durch Calciumsalze und die Kuppelung mit  $\beta$ -Naphthol nachgewiesen.

Saures *p*-Brombenzoldiazoniumfluorid wird in genau derselben Weise aus *p*-Bromanilin erhalten, erstarrt ebenfalls schwer und zeigt auch im Uebrigen dasselbe Verhalten. Beim Kochen mit Wasser, aber auch beim Zersetzen mit feuchtem Kupferpulver bildet sich nur *p*-Bromphenol.

Saures Tribrombenzoldiazoniumfluorid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Fl}$ ,  $\text{HFl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , ist verhältnissmässig leichter nach derselben Vorschrift aus 0.5 g Tribromanilin bei  $-15^{\circ}$  darzustellen und zu reinigen; es hält sich nach dem Abpressen auf Fliesspapier einige Zeite bei gewöhnlicher Temperatur gewichtconstant und konnte daher analysirt werden. Freilich musste das Fluorid für jede Bestimmung frisch dargestellt werden. Der Stickstoff wurde durch Kuppelung mit  $\beta$ -Naphthol als Azofarbstoff bestimmt; das Fluor dadurch, dass die organische Substanz im Silbertiegel mit Soda und Salpeter zerstört und dann das Fluor als Fluorcalcium gewogen wurde.

0.2025 g Sbst. gaben, mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt, 0.2371 g Farbstoff. — 0.3091 g Sbst.: 0.0753 g  $\text{CaFl}_2$ .

$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Fl}\cdot\text{HFl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. N 6.71, Fl 9.11.

Geft. » 6.76, » 9.28.

Das trockne Salz ist wenig explosiv; es zersetzt sich in wässriger Lösung erst nach längerem Kochen vollständig, wobei sich ausser Harz etwas Tribrombenzol bildet, giebt beim Erwärmen mit Aethylalkohol unter heftiger Stickstoffentwicklung Aldehyd und Tribrombenzol und

beim Hinzufügen einer salzsauren Kupferchlorürlösung Monochlortribrombenzol vom Schmp. 80–82°. Auch durch Berührung mit gut wirksamer Kupferpaste entsteht nur Tribrombenzol, selbst bei Gegenwart von überschüssiger Flusssäure bildet sich kein fluorirtes Benzol. Auch bei verschiedenen anderen Versuchen war das Fluor unter keinen Umständen zum Eintritt in den Kern zu bewegen. Selbst die spontane Zersetzung des festen Salzes führte nicht zu Tribromfluorbenzol. Beim Stehen im Exsiccator wurde es erst gelb, schliesslich dunkelbraun; nach etwa sechs Wochen war in dem in Wasser unlöslichen Theil ausser Harz nur eine geringe Menge Tribrombenzol, aber kein fluorhaltiges Product nachzuweisen,

Saures *p*-Nitrobenzoldiazoniumfluorid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Fl}$ ,  $\text{HF}l$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . 0.5 g *p*-Nitroanilin wurden fein zerrieben und in der oben beschriebenen Weise diazotirt. Auf Zusatz von stark gekühltem Aether schied sich eine rein weisse, flockige Masse ab, die durch wiederholtes Decantiren mit Aether gereinigt wurde.

0.1625 g Sbst.: 0.0849 g  $\text{CaFl}_2$ . — 0.1039 g Sbst.: 0.1308 g Farbstoff.

$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Fl} \cdot 2\text{HF}l \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Fl 25.69, N 12.43.

Gef. » 25.12, » 12.03.

Das Salz färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald gelb, später braun, und ist dann in Wasser nur theilweise löslich. Im Exsiccator verliert es allmählich Stickstoff unter starker Verharzung. In wässriger Lösung giebt es nach längerem Kochen *p*-Nitrophenol, beim Erhitzen mit Alkohol Nitrobenzol, auf Zusatz einer salzsauren Kupferchlorürlösung *p*-Nitrochlorbenzol und bei Berührung mit feuchtem Kupferpulver *p*-Nitrophenol, — also ebenfalls kein Fluorbenzolderivat.

### 362. A. Hantzsch und R. Vock: Zur Reaction zwischen Diazoniumsalzen und Alkoholen.

(Eingeg. am 15. Juni 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Nach den Untersuchungen des einen von uns<sup>1)</sup> führt die normale Reaction zwischen Diazoniumsalzen und Alkoholen zu Phenoläthern; nur aus halogenisirten Diazoniumsalzen bilden sich, und zwar mit zunehmender Negativität des Benzolrestes in zunehmender Menge, halogenisirte bezw. nitrirte Benzole. Da diese letztere Reaction bei halogenisirten Diazoniumhaloiden durch Aethylalkohol in höherem Grade begünstigt wurde, als durch Methylalkohol, schien auch die Bildung von Kohlenwasserstoffen statt von Phenoläthern mit zunehmendem

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 34, 3337.