

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, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Fl}$, $\text{HF}l$, H_2O . 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 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 uns¹⁾ 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

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 34, 3337.

Molekulargewicht des Alkohols zuzunehmen. Diese Vermuthung hat sich völlig bestätigt. Mit gewöhnlichem Diazoniumchlorid reagirt primärer und auch secundärer Propylalkohol noch analog wie Methyl- und Aethyl-Alkohol; es entstehen nur die beiden Propylphenyläther und nicht einmal Spuren von Propylaldehyd bezw. Aceton; Gährungsamylalkohol liefert dagegen nur noch zum Theil Amylphenyläther, zum Theil auch Valeral bezw. ein Condensationsproduct derselben, und der noch höher molekulare Benzylalkohol erzeugt vorwiegend Benzaldehyd und nur wenig Benzylphenyläther. Von mehrwerthigen Alkoholen reagirt das niedrig molekulare Glycerin analog den Propylalkoholen und bildet ausser Harz nur Glycerinmonophenyläther, wogegen Mannit und Benzoin durch Diazoniumchlorid überhaupt nicht angegriffen werden. Tribrombenzoldiazoniumsulfat, das sich schon mit Methyl- und Aethyl-Alkohol fast ausschliesslich in Aldehyd und Tribrombenzol umsetzt, oxydirt auch die erwähnten höheren einwerthigen Alkoholen zu Aldehyden bezw. Ketonen, verwandelt aber weder Glycerin in Glycerose, noch Mannit in Mannose, sondern erzeugt mit diesen mehrwerthigen Alkoholen nur Harze, obgleich auch hierbei Tribrombenzol, also das die Aldehydbildung anzeigende Zersetzungsproduct aus dem Tribromdiazoniumsalz entsteht.

Experimentelles. Die Umsetzungen wurden in der Regel in der von Hantzsch und Jochem (l. c.) beschriebenen Weise durch Digeriren von reinem Diazoniumsalz mit der zehnfachen Menge des betreffenden Alkohols vollzogen; das etwa gebildete Aldehyd wurde in einem vorgelegten Peligot-Rohr absorbiert und der gebildete Phenoläther nach der gleichen Vorschrift isolirt.

1. a) Gewöhnliches Diazoniumchlorid (10 g) und primärer Propylalkohol (100 g) lieferten so 50 pCt. der Theorie (5.0 g) Normal-Propylphenyläther vom Sdp. 190—191°; ausserdem war etwas Harz, aber kein Propylaldehyd nachweisbar.

b) Diazoniumchlorid (2.5 g) und secundärer Propylalkohol (25 g) ergaben 44 pCt. der Theorie (1.1 g) an Isopropylphenyläther vom Sdp. 176°. Aceton liess sich weder durch die Jodoformprobe noch durch alkalische Nitroprussidnatriumlösung nachweisen.

c) Diazoniumchlorid (20 g) und Gährungsamylalkohol (200 g) ergaben im Verlaufe keinen Valeraldehyd, wohl aber beim Fractioniren des mit Soda gewaschenen und getrockneten Oeles etwas Benzol; nach Abdestillation des unveränderten Amylalkohols wurde aus dem bis über 200° destillirenden Theil durch mehrmaliges Fractioniren ca. 30 pCt. (7 g) Amylphenyläther vom Sdp. 215—220° erhalten. Doch waren noch höher siedende Partien vorhanden; aus diesen konnte ein zwischen 260—290° siedendes dickes Oel gewonnen

werden, das mit dem bekannten Condensationsproducte des Valerals $C_{10}H_{18}O_3$ identificirt werden konnte, und jedesfalls aus dem Aldehyd durch die Einwirkung der Salzsäure entstanden war.

d) Diazoniumchlorid (5 g) und Benzylalkohol (50 g) ergaben nach lebhafter Reaction durch Destillation mit Wasserdampf sehr viel Benzaldehyd, in den späteren Destillaten aber ein langsam erstarrendes Product, das nach dem Umkrystallisiren auf den Schmp. 39° gebracht und damit als Benzylphenyläther erkannt wurde. Die Menge desselben war aber überaus gering.

2. a) Tribromdiazoniumsulfat (10 g) und primärer Propylalkohol (100 g) ergaben nach Vollendung der Reaction am Rückflusskühler zwar im Rückstand neben Harz viel Tribrombenzol, trotzdem aber nicht den hiernach zu erwartenden Propylaldehyd. Doch war derselbe zuerst wohl entstanden, und nur bei dem anhaltenden Sieden unter Rückfluss durch die gleichzeitig frei gewordene Säure condensirt worden; denn als eine neue Portion mit absteigendem Kühler verbunden und zur Reaction gebracht wurde, destillierte Propylaldehyd über, der durch seinen Siedepunkt und seine Reactionen als solcher identificirt werden konnte.

b) Tribromdiazoniumsulfat und secundärer Propylalkohol reagierten ganz ähnlich. Als die Zersetzung durch Sieden unter Rückfluss vollendet worden war, liess sich durch nachherige Destillation kein Aceton nachweisen; letzteres trat aber in den sofort aus dem Reaktionsgemisch durch den absteigenden Kühler entfernten Dämpfen in grosser Menge auf. In allen Fällen war ausserdem nur Tribrombenzol und ziemlich viel Harz, aber kein Tribromphenylpropyläther nachzuweisen.

c) Tribromdiazoniumsulfat (10 g) und Gährungsamylalkohol (100 g) ergaben in dem sofort aus dem erwärmten Reaktionsgemisch entfernten Destillat viel Valeral, im Rückstand aber fast nur Harz.

d) Tribromdiazoniumsulfat und Benzylalkohol setzten sich dagegen fast ohne Harzbildung in Benzaldehyd und Tribrombenzol um.

3. Diazoniumsalze und andere Alkohole.

a) Gewöhnliches Diazoniumchlorid und Glycerin. 10 g Salz und 100 g wasserfreies, im Vacuum destillirtes Glycerin entwickeln schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff. Nach Vollendung der Reaction auf dem Wasserbade war das feste Salz mit gelber Farbe in Lösung gegangen, ohne dass Glycerose nachgewiesen werden konnte. Nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisation mit Soda wurden Spuren eines indifferenten Oeles mit Wasserdampf abgetrieben,

etwas Harz durch Filtriren entfernt und die auf dem Wasserbade wieder concentrirte Lösung mehrmals mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten der Aetherauszüge hinterblieb eine langsam erstarrende Masse, die nach dem Abpressen in Benzol gelöst und durch Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmp. 56° gefällt wurde. Die Substanz ist Glycerinmonophenyläther, $C_9H_9(OH)_2 \cdot OC_6H_5$.

$C_9H_{13}O_3$. Ber. C 64.28, H 7.14

Gef. » 64.11, » 7.04

und identisch mit dem von Lindemann¹⁾ aus Glycid-Phenyläther erhaltenen Aether. Hieraus ergibt sich die Constitution $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$; das Glycerin hat also als primärer Alkohol mit dem Diazoniumsalz reagirt. Glycerinphenyläther, dessen Eigenschaften von Lindemann nicht angegeben werden, ist leicht löslich nicht nur in organischen Flüssigkeiten, sondern auch in Wasser. Durch Brom wird er leicht übergeführt in

Monobromphenylglycerinäther, $BrC_6H_4O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

Derselbe lässt sich direct aus dem Reaktionsgemisch von Diazoniumchlorid und Glycerin isoliren, wenn man nach Verdünnung mit Wasser Bromdämpfe bis zur bleibenden Gelbfärbung durchsaugt. Nach längerem Stehen in der Kälte krystallisirt der bromirte Ester aus, und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 81° und ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie der ursprüngliche Aether erhalten.

$C_6H_{17}O_3Br$. Ber. Br 32.29. Gef. Br 32.20.

Gewöhnliches Diazoniumchlorid und Mannit, sowie Glucose reagiren nicht mit einander.

b) Tribromdiazoniumsulfat und Glycerin wirken nur langsam und unter reichlicher Harzbildung auf einander ein, gleichviel ob das Glycerin als solches oder in Verdünnung durch Wasser oder Eisessig angewandt wird. Nach mehrstündigem Erwärmen bis zum Verschwinden des Tribromsalzes war keine Glycerose gebildet; denn es blieb nicht nur die Reduction von Fehling's Lösung aus (die übrigens durch etwa noch vorhandenes unverändertes Tribromdiazosalz erfolgt), sondern auch die Reaction mit Phloroglucin. Trotzdem war im Wasser-unlöslichen Theil ausser viel Harz Tribrombenzol nachweisbar.

Aus Mannit und Glucose wurden durch Tribromdiazoniumsalz ebenso wenig definirte Reactionsproducte erhalten, wie durch gewöhnliches Diazoniumsalz.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2147 [1891].