

festzustellen ist, ob dieselben normale oder Isosalze enthalten (da auch solche Antidiazolösungen ziemlich rasch Farbstoff bilden). In diesen Fällen ist alkalische Stannolösung ein viel schärferes Reagens: man braucht nur gleich concentrirte Lösungen von Syn- und Anti-Salz mit derselben alkalischen Zinnchlorürlösung bei gewöhnlicher Temperatur zu vermischen: alsdann entwickelt die Synsalzlösung sofort Stickstoff (unter Bildung von Benzol), was auch in starker Verdünnung sehr deutlich zu erkennen ist; die Antilösung bleibt völlig unverändert. So hat es sich auch durch dieses schärfste Reagens bestätigt, dass die Diazoester sich nicht, wie Bamberger angab, zu Normaldiazotaten verseifen, sondern zu Isodiazotaten, wie Hantzsch und Wechsler <sup>1)</sup> zuerst feststellten und wie durch zahlreiche Controllversuche sowohl am *p*-Bromester,  $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{OCH}_3$ , als auch am gewöhnlichen Diazoester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{OCH}_3$ , bestätigt worden ist. Denn alle diese Verseifungsflüssigkeiten entwickelten mit alkalischer Zinnlösung gar keinen Stickstoff, während gleich verdünnte Synsalzlösungen nach einigen Secunden trübe wurden und dann rasch Gasblasen entbanden.

Damit ist jeder Zweifel an der Natur der Diazoester als Anti-  
verbindungen,  $\text{Ar}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\cdot\text{OCH}_3$ , ausgeschlossen, was deshalb betont werde, weil derartige Zweifel namentlich wegen der ziemlich raschen Kupplung der aus gewöhnlichem Diazoester erhaltenen Diazotatlösungen, privatim in sehr bestimmter Form geäußert worden sind.

364. A. Hantzsch: Zur Atomwanderung bei Diazoverbindungen. (Eingeg. am 15. Juni 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

*A. Zur Wanderung von Halogenen bei Diazoniumhaloïden.*

Wie ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe, wandeln sich *o*- und *p*-Dibrom- und Tribrom-Diazoniumchloride in *o*- und *p*-chlorirte Diazoniumbromide um. Dies regte die Frage an, ob diese Wanderung von Halogenatomen allgemein eintrete, ob also überhaupt das Halogen mit dem kleineren Atomgewicht innerhalb des Benzolringes seinen Platz mit dem Halogen vom grösseren Atomgewicht ausserhalb des Benzolringes wechselt. Danach müssten also beispielsweise auch *o*- und *p*-Joddiazoniumchloride (analog den bromirten Diazoniumchloriden) in Chlordiazoniumjodide bzw. deren Zersetzungsproducte und ebenso *o*- und *p*-Bromdiazoniumfluoride in Fluordiazoniumbromide übergehen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 325, 227.

Dies ist jedoch nach den folgenden Versuchen der HHrn. Dr. P. Bamberg und Richard Vock nicht der Fall. Denn obgleich sich die Umlagerung beim 2.4.6-Tribromdiazoniumchlorid am energischsten vollzieht, entstehen doch aus 2.4.6-Trijoddiazoniumchlorid niemals chlorirte und aus 2.4.6-Tribromdiazoniumfluorid niemals fluorirtes Diazobenzol-salz bzw. deren Zersetzungsproducte. Somit tritt die oben erwähnte Halogenwanderung nur in den bereits bekannten Fällen zwischen dem Brom des Benzolkerns und dem Chlor des Diazoniumstickstoffes ein.

#### 2.4.6-Trijoddiazoniumchlorid.

2.4.6 Trijodanilin erhält man durch eine Modification der Methode von Michael und Norton<sup>1)</sup> in erheblich besserer Ausbeute. 7.5 g Anilin werden mit viel überschüssiger, concentrirter (36 procentiger) Salzsäure versetzt und dann mit einer ebenfalls concentrirt salzsauren Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge (42 g) von Jodmonochlorid versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird die ausgeschiedene, dunkelgraue Masse aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt und ergab alsdaun 15 g = 40 pCt. der berechneten Menge reines Trijodanilin vom Schmp. 185°. Die Jodirung des Anilins in Eisessiglösung<sup>2)</sup> zu Trijodanilin gelingt dem gegenüber nur äusserst schwierig.

Trijodanilin lässt sich nur schwierig diazotiren. Man bereitet zuerst das fein vertheilte Chlorhydrat durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung der Base, suspendirt das rasch im Exsiccator getrocknete Pulver in einer Stöpselflasche in absolutem Aether, sättigt wieder mit trockner Salzsäure, fügt etwas überschüssiges Amylnitrit hinzu und schüttelt in einem kühlen Raume so lange, bis das ursprünglich weisse Salz vollkommen in das safrangelbe Diazoniumsalz übergegangen ist, wozu es etwa dreier Stunden bedarf.

Das mit Aether ausgewaschene Trijoddiazoniumsalz unterscheidet sich vom Trijodanilinsalz durch seine neutrale Reaction und seine Beständigkeit gegen Wasser. Es ist darin sehr schwer mit gelblicher Farbe löslich, und scheidet erst beim Kochen Jod ab. Es verpufft zwar bisweilen schon beim Aufstreichen auf die Thonplatte, ist aber im Allgemeinen mässig explosiv; im Schmelzröhrchen zersetzt es sich erst etwas über 120°.

Die Analyse in der üblichen Weise scheiterte an der Schwerlöslichkeit und Unbeständigkeit des Salzes. Zur Bestimmung des ionisirebaren Halogens wurde das frisch bereitete Product bei 0° mit angesäuerter Silbernitratlösung digerirt und das erhaltene Halogensilber durch Auswaschen mit Alkohol und Aether vom Halogenbenzol be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 111 [1878].

<sup>2)</sup> Vergl. Willgerodt, diese Berichte 34, 3343 [1901].

freit. Das Silberhaloïd bestand bei Anwendung reinen Salzes aus reinem Chlorsilber (ohne eine Spur von Jodsilber).

Ber. Cl 6.9. Gef. Cl 6.8.

Dass das Salz auch noch alle drei Jodatome im Benzolrest enthält, zeigt sich durch seinen Zerfall in Stickstoff und Chlor-2.4.6-Triiodbenzol,  $J_3C_6H_2Cl$ .

Das Salz beginnt zwar im trocknen Zustande ziemlich rasch unter Bräunung sich zu zersetzen, verliert aber doch erst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator und nach häufigem Umrühren die letzten Spuren des Diazostickstoffes, da man in der Regel immer noch geringe Mengen des in Aether unlöslichen Salzes nachweisen kann. Das gebildete, in Aether lösliche Halogenbenzol schmolz direct bei  $120^{\circ}$ , wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol vom constanten Schmp.  $125-126^{\circ}$  erhalten und durch Analyse als reines Trijodchlorbenzol erkannt.

$C_6H_2ClJ_3$ . Ber. J 77.68, Cl 7.23.

Gef. » 77.76, » 7.15.

Wie hiernach keine Jodatome im Kern durch Chloratome verdrängt waren, so gelingt dies auch nicht unter den hierfür günstigsten Bedingungen, d. i. bei Anwesenheit überschüssigen Chlorwasserstoffes. 3 g Trijodanilin wurden nach obigem Verfahren diazotirt, das gebildete Diazoniumchlorid aber unter derselben ätherischen Salzsäurelösung zersetzt, indem bei gewöhnlicher Temperatur so lange weiter geschüttelt wurde, bis das feste Salz fast völlig wieder verschwunden, also in Stickstoff und Halogenbenzole gespalten worden war. Aber auch unter diesen Bedingungen war im Aetherrückstand nur Trijodchlorbenzol vorhanden. Das Trijoddiazoniumsalz hat sich also glatt gespalten:



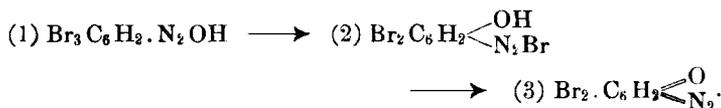
ohne dass trotz des grossen Ueberschusses von Salzsäure Jodatome im Benzolring durch Chloratome verdrängt worden wären. Das Jod im Benzolkern bleibt also unter denselben Bedingungen unbeweglich, unter denen das Brom durch Chlor äusserst leicht eliminirt wird.

Dass auch das Fluor in halogenisirten Diazoniumfluoriden die Halogene des Benzolkerns nicht zu substituiren vermag, zeigt das Verhalten des oben beschriebenen sauren 2.4.6-Tribromdiazoniumfluorids,  $Br_3C_6H_2.N_2Fl$ , HFl. Unter allen, auch für die Einwanderung des Fluors in den Benzolkern günstigsten Umständen, also z. B. beim anhaltenden Stehen mit concentrirter, wässriger Fluorwasserstoffsäure und bei Anwesenheit von Alkohol (der sonst die Umlagerung begünstigt), liess sich weder ein fluorirtes Diazoniumbromid, noch in der wässrigen Lösung Bromion nachweisen. Auch als durch Erwärmen

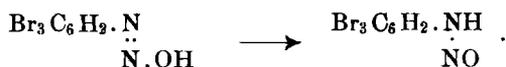
der alkoholhaltigen Flüssigkeit das Diazoniumsalz zerstört worden war, war kein fluorirtes Benzol entstanden, sondern stets nur Tribrombenzol. Dass Diazoniumfluoride (im Gegensatz zu den anderen Diazohaloïden) überhaupt nicht Fluorbenzol liefern, wurde schon oben erwähnt.

*B. Zur Zersetzung des Tribromdiazohydrats.*

Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von K. J. P. Orton<sup>1)</sup> erhält man aus Tribromdiazoniumsalzen durch Alkalien sehr leicht sogen. Dibromdiazophenol, d. i. Dibromchinondiazid. Diese Umwandlung wird von Orton in Parallele gebracht zu der von mir entdeckten Atomwanderung von Halogenen bei Diazoniumsalzen, und ebenfalls als intramolekulare Umlagerung angesehen: das durch Alkalien primär entstandene Tribromdiazohydrat (1) vertausche sein Hydroxyl mit einem in *o*-Stellung befindlichen Bromatome, worauf das so entstandene Product (2) unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Dibromdiazophenol = Dibromchinondiazid (3) zerfalle:



Durch diese Erklärung der Bildung des sogen. Dibromdiazophenols aus Tribromdiazoniumsalzen, noch mehr aber durch directe Aeusserungen des Autors wird aber von demselben Stellung genommen gegen meine und W. Pohl's Arbeit<sup>2)</sup> über die Zersetzungsproducte der Tribromdiazoniumsalze: Denn nach unseren Versuchen verwandeln sich Tribromdiazoniumsalze durch Alkalien, ja auch langsam schon durch Natriumacetat zuerst in das höchst unbeständige Tribromdiazohydrat,  $\text{Br}_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ , das sich sehr rasch in das isomere Tribromphenylnitrosamin umlagert



Orton hat nun bei Wiederholung dieser Versuche stets die uns allerdings entgangene Bildung von Bromwasserstoff beobachtet; er hat sodann in dem erhaltenen Niederschlag ausser dem nach unserer Angabe amorphen Nitrosamin stets, anscheinend direct, lange, orange-gelbe Krystalle von Dibromdiazophenol beobachtet. Er glaubt deshalb das amorphe Pulver (d. i. das Tribromphenylnitrosamin) für ein secundär gebildetes »Oxyazocondensationsproduct« halten zu sollen; in dem In-

<sup>1)</sup> Proc. Royal Soc. 71, 153.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2964 [1902].

dex ist sogar die »Non existence of Tribromophenylnitrosamin« verzeichnet.

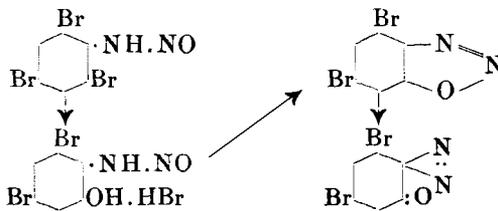
Diese Behauptungen sind völlig unzutreffend, wovon ich mich bei nochmaliger genauer Untersuchung der Reaction durch Hrn. Dr. M. Lehmann überzeugt habe. Thatsache ist allerdings, dass bei allen Umwandlungen, die von Tribromdiazoniumsalzen zum Tribromphenylnitrosamin als Endproduct führen, auch etwas Bromwasserstoff abgespalten, also etwas Dibromdiazophenol gebildet wird<sup>1)</sup>. Allein diese Reaction lässt sich bei tiefer Temperatur und raschem Arbeiten zwar nie völlig vermeiden, aber doch sehr zurückdrängen, sodass bei genügender Verdünnung die geringen Mengen des gebildeten Dibromdiazophenols gelöst bleiben, also der Niederschlag wirklich ausschliesslich Tribromphenylnitrosamin ist. So erhält man unter den erwähnten Cautelen und bei raschem Arbeiten entgegen Orton's Angabe sowohl aus Tribromantidiazotat als auch aus Tribromdiazoniumacetat ein völlig homogenes, amorphes Pulver; dasselbe enthält die ihm nach Orton's Angabe beigemengten largen Krystalle von Dibromdiazophenol nur dann, wenn man nicht, wie Pohl und ich ausdrücklich angegeben haben, unter 0°, sondern ohne diese Vorsichtsmaassregel bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet. Die Individualität des Tribromphenylnitrosamins zu bezweifeln, und dasselbe für ein Oxyzoderivat zu halten, war schon angesichts unserer nur mit dieser Formel vereinbarten Brombestimmungen nicht angebracht. Es konnte aber auch noch auf andere Weise direct gezeigt werden, dass in diesem amorphen, gelben Product wirklich noch alle drei Bromatome vorhanden sind: übergiesst man es nämlich mit alkoholischer  $\beta$ -Naphtollösung oder mit einer wässrig-alkoholischen Suspension von  $\beta$ -Naphtol bei 0°, so kuppelt es langsam und lässt beim Verdünnen mit Wasser den auch aus Tribromdiazoniumsalzen und Tribromantidiazotat erhaltenen scharlachrothen Azofarbstoff:

$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{OH}$  (bezw.  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}_{10}\text{H}_7:\text{O}$ )  
fallen, der schon direct bei 169° schmilzt, also so gut wie rein ist. Da Dibromdiazophenol einen schlecht zu isolirenden, ganz anderen

<sup>1)</sup> Da eine Lösung von 1 Mol. Natron und 1 Mol. Tribromdiazoniumsalz, selbst wenn sie bei 0° und in grosser Verdünnung bereitet worden ist, stets bereits eine kleine Menge von Bromionen enthält, so lässt sich danach eine reine Lösung von Tribromdiazoniumhydrat ( $\text{NaOH} + \text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{NO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$ ) überhaupt nicht bereiten; daraus folgt wieder, dass Leitfähigkeitsmessungen eines solchen Systems nicht zur Berechnung der Affinitätsconstante des Tribromdiazoniumhydrats verwendet werden dürfen, wie dies von A. Engler und mir (diese Berichte 33, 2155 [1900]) geschehen ist. Somit ist die daselbst angegebene, sehr kleine Dissociationsconstante ( $K = 0.0014$ ) als unrichtig zu streichen.

(kirschrothen) Farbstoff liefert, ist hiermit auf Basis der von Pohl ausgeführten Analysen bewiesen, dass das orangefarbene Pulver vom Schmp. 85° nicht nach Orton's Ansicht ein secundär gebildetes »Oxyazocondensationsproduct« ist, als welches es überhaupt nicht kuppeln dürfte, sondern das primäre Umwandlungsproduct der Tribromdiazoverbindungen, das Tribromphenylnitrosamin darstellt.

Tribromphenylnitrosamin löst sich in frisch gefälltem, fein zertheiltem Zustande in Wasser in merklicher Menge auf; diese bei 0° bereitete Lösung hält sich bei niedriger Temperatur längere Zeit unverändert, denn sie giebt mit Silbernitrat keine Fällung und mit  $\beta$ -Naphthol langsam den Tribrom-azofarbstoff; erst wenn man die Lösung erwärmt, so wird nach Zusatz von Silberlösung sehr rasch Bromsilber und nach Zusatz von  $\beta$ -Naphthol sehr rasch die kirschrothe Farbe des Dibromdiazophenol Azofarbstoffs erzeugt. Die Existenz des Tribromphenylnitrosamins ist also mit Unrecht von Orton in Abrede gestellt worden; es ist an sich und in Lösung unverändert zu erhalten, obgleich ziemlich leicht in Bromwasserstoff und Dibromdiazophenol umzusetzen. Ferner ist das primäre Umlagerungsproduct der Tribromdiazoverbindungen das Tribromphenylnitrosamin, und das secundäre Product das Dibromdiazophenol, da jenes um so ausschliesslicher entsteht, je tiefer die Temperatur gehalten wird. Deshalb ist es auch zweifelhaft, ob das Dibromdiazophenol nach Orton's Formulirung überhaupt direct aus Tribromdiazoniumhydrat entsteht. Dibromdiazophenol wird vielmehr sehr leicht und glatt aus Tribromphenylnitrosamin gebildet, sodass sich — mindestens in diesem Falle — der Vorgang etwa folgendermaassen darstellen lässt:



Jedenfalls könnte Orton's Annahme, dass sich Dibromdiazophenol durch directe Umwandlung des Tribromdiazoniumhydrats bilde, nur für einen ganz untergeordneten Vorgang gelten; denn Letzteres wird eben primär ganz überwiegend in Tribromnitrosamin und, bei Ueberschuss von Alkalien, in Tribromdiazotat verwandelt.

Während so die wesentlichsten Resultate von Pohl gegenüber den Zweifeln von Orton bestätigt worden sind, ist es uns allerdings nicht gelungen, das Tribromphenylnitrosamin nach den ziemlich unbestimmten Angaben Pohl's durch Säuren in Tribromdiazoniumsalz und

durch Alkalien in Tribromantidiazotat zurückzuerwandeln; es liess sich bei verschiedenen Versuchen mit Bestimmtheit nur Dibromdiazophenol isoliren.

Sicher ist das von Pohl durch Einleiten von Salzsäure in eine Chloroformlösung des Tribromnitrosamins gefällte Salz nicht das Salz des Nitrosamins, sondern bereits das des Dibromdiazophenols, da es durch alle seine Eigenschaften und directen Uebergang in das freie Diazophenol mit dessen Chlorhydrat identificirt werden konnte. Die Bestimmung des Gesammthalogens zeigte schliesslich unzweifelhaft, dass kein Tribromnitrosaminchlorhydrat vorhanden war. Denn dessen Halogengehalt beträgt 69.6; gefunden wurde nur 60.15 pCt. Das Salz enthielt also sogar noch weniger Halogen, als salzsaures Dibromdiazophenol (ber. 62.10 pCt.) und war somit zum Theil bereits unter Verlust von Salzsäure in freies Dibromdiazophenol (mit 57.55 pCt. Halogen) übergegangen.

Somit zerfällt Tribromphenylnitrosamin nicht nur in wässriger, sondern sogar besonders glatt in stark saurer Lösung leicht in Bromwasserstoff und Dibromdiazophenol. Hieraus geht wieder hervor, dass die Ansicht Orton's, es handle sich bei der Bildung des Dibromdiazophenols primär um einen Platzwechsel zwischen dem Diazoniumhydroxyl und einem Halogenatom des Benzolkerns im Molekül des Tribromdiazoniumhydrats, nicht die geringste Wahrscheinlichkeit für sich hat — denn beim Uebergang von Tribromphenylnitrosamin in Dibromdiazophenol durch Salzsäure ist weder eine Hydroxylgruppe, noch überhaupt ein Diazoniumhydrat vorhanden.

Schliesslich sei bemerkt, dass die Bildung des Dibromdiazophenols aus Tribromdiazoniumsalzen überhaupt nicht von Orton entdeckt ist, sondern schon von Bamberger und Kraus<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben und endlich bereits vor vielen Jahren zuerst von Silberstein<sup>2)</sup> beobachtet worden ist — was Orton nicht angegeben, also anscheinend übersehen hat.

---

<sup>1)</sup> Züricher Vierteljahrschrift 24, 259.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 27, 107.

---