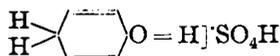


werden, ob und wie weitgehend auch stickstoff-freie Stoffe durch Schwefelsäure verändert werden; was in der zweitfolgenden Arbeit über die Hydrofluor-acidiumsalsgezeigt werden wird.

Dasselbe gilt aber auch für gewisse Sauerstoffverbindungen hinsichtlich ihrer Tendenz zur Bildung von Oxoniumsulfaten. So mag, auch zur Vermeidung von Mißverständnissen, schon hier bemerkt werden, daß Phenole und Phenol-äther sich in Schwefelsäure zwar auch primär zu normalen Oxoniumsulfaten  $[\text{Ar} \cdot \text{OH}_2] \text{SO}_4 \text{H}$  bzw.  $(\text{Ar} \cdot \text{OCH}_2\text{H}) \text{SO}_4 \text{H}$  lösen, wie Äther und Essigsäure, aber sehr rasch, meist unter Gelbfärbung Kationen von abnorm niedrigen Molekulargewichten erzeugen. Dies kann nur davon herrühren, daß sie sekundär in isomere chinoide oder chinolide Oxoniumsulfate vom Typus



umgelagert werden, an deren ungesättigten Ring sich mehrere Moleküle  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  anlagern, womit auch die abnorm hohen Molekularrefraktionen und Lichtabsorption dieser Lösungen übereinstimmt.

Für die Ausführung obiger Versuche statte ich Hrn. Dr. W. Geidel meinen besten Dank ab.

## 267. A. Hantzsch: Zur Kenntnis der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Im Folgenden werden zwei bisher noch nicht genügend erklärte Eigenschaften der Diazoniumsalze behandelt und erklärt: erstens die Frage nach der Konstitution ihrer Additionsprodukte von Säuren von der empirischen Formel  $\text{ArN}_2\text{X}$ ,  $\text{HX}$  und zweitens die nach der Ursache und dem Verlauf ihrer bekannten merkwürdigen Reaktion mit Alkoholen, wobei letztere zu Aldehyden oxydiert und die Diazoniumsalze nach Abspaltung des Stickstoffs zu Benzolkohlenwasserstoffen reduziert werden.

Von „sauren“ Diazoniumsalzen sind bisher fast nur Haloidsalze der zwei Typen  $\text{ArN}_2\text{X}$ ,  $\text{HX}$  und  $3 \text{ArN}_2\text{X}$ ,  $\text{HX}$  bekannt<sup>1)</sup> und wegen ihrer großen Beständigkeit, mit der besonders letztere die addierten Säure-Moleküle festhalten, durch die einfachste Annahme einer direkten normalen Salzbildung ihres dreiwertigen Stickstoffs im Sinne der Strukturformel  $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{X} \end{array} \text{---} \text{N} \text{---} \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$  erklärt worden. Allein diese Auffassung ist durch die systematischen Molekulargewichts-Bestimmungen von zahlreichen Verbindungen mit zwei und mehr Stickstoffatomen in absol. Schwefelsäure unhaltbar geworden, wonach solche mit einem Stickstoffatom in Form ihrer dissoziierten Sulfate mit rund 60%, und solche mit zwei salzbildenden Stickstoffatomen mit rund 50% ihrer theoretischen Molekulargewichte gelöst sind. Hiervon machen aber die Diazoniumsulfate die unerwartete Ausnahme, daß sie trotz ihrer

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. 30, 1151 [1897], 34, 4166 [1901], 36, 2059 [1903].

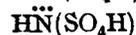
zwei Stickstoffatome nach den folgenden Messungen nur mit reichlich 60% ihrer Molekulargewichte gelöst sind:

Benzoldiazoniumsulfat (Mol.-Gew. = 202)	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .N <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H	Δ	M.-G.	% d. M.-G.
	91 g	0.8936 g	0.233 <sup>o</sup>	128	63 %
	91 g	0.5590 g	0.343 <sup>o</sup>	125	63 %
	91 g	0.6878 g	0.425 <sup>o</sup>	124	62 %

Dieses Salz verhält sich also kryoskopisch wie die Sulfate von Anilinen und allen übrigen Ammoniumsulfaten, die nur ein Stickstoffatom enthalten, und damit auch wie die Alkalisulfate.

Da nun selbst die schwächsten Basenanhydride mit zwei Stickstoffatomen, wie Hydrazin-dicarbonsäure-ester COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH.NH.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, die mit den stärksten Säuren nur äußerst unbeständige oder gar keine festen Salze bilden, in Schwefelsäure als Disulfate mit 50% ihrer Molekulargewichte gelöst sind, so kann Diazoniumsulfat, das sich wie Ammoniumsulfat verhält, nicht als Disulfat, sondern nur unverändert als Monosulfat gelöst werden.

Allein diese anscheinende Anomalie ist auch befriedigend zu erklären, und zwar als ein allerdings besonders prägnanter Spezialfall der bekannten Tatsache, daß in komplexen Verbindungen die direkt an deren Zentralatome gebundenen Atome ihre typischen Reaktionen nicht mehr besitzen. Wie also die nicht ionogen gebundenen Halogenatome indifferent gegen Silbernitrat sind, so hat auch der an das zentrale, fünfwertige Stickstoffatom der Diazoniumkationen gebundene dreiwertige Stickstoff seine typischste Reaktion eingebüßt, selbst unter den günstigsten Bedingungen starke Säuren unter Bildung von Ammoniumsulfaten von der Formel Ar.N(SO<sub>4</sub>H) zu addieren.



Daraus folgt: Auch in den im festen Zustande bestehenden „sauren“ Diazoniumhaloiden sind die addierten Moleküle Halogenwasserstoff nicht strukturell gebunden, sondern ähnlich wie Phenole und Essigsäure<sup>2)</sup> an deren Kation locker angelagert; sie sind daher den Additionsprodukten von Salzsäure an Dimethylanilin-Hydrochlorid vergleichbar. Nur sind die Additionsprodukte der Säuren an Diazonium-Kationen [Ar.N<sup>+</sup>:N] deshalb viel beständiger als die an Ammonium-Kationen [NR<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, weil ihre zentralen Stickstoffatome nicht, wie die der letzteren, gesättigt, sondern nur mit zwei Atomen bzw. Atomgruppen verbunden sind und daher stabilere Additionsprodukte bilden.

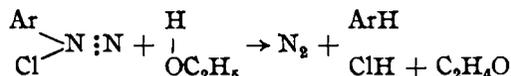
Zu modifizieren ist ferner meine frühere Ansicht, daß bei der „anormalen“ Reaktion von Diazoniumsalzen mit Alkoholen unter Bildung von Benzol-Kohlenwasserstoffen und Aldehyden als Zwischenprodukte Syndiazoäther

Ar.N gebildet werden. Denn da diese Umsetzung, wie ich selbst gefunden C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.N<sup>+</sup> habe<sup>3)</sup>, auch in stark sauren Lösungen mit einer von der Konzentration der Säure unabhängigen Geschwindigkeit erfolgt, können in ihnen nur Diazoniumsalze, also keine Syndiazoverbindungen enthalten sein.

<sup>2)</sup> B. 31, 2053 [1898].

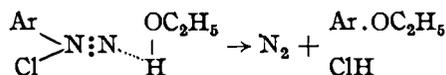
<sup>3)</sup> B. 35, 998 [1912].

Aber auch nach Ausschaltung der Diazoäther ist meine frühere empirische Formulierung dieser Reaktion

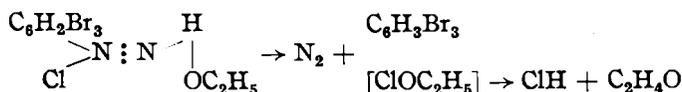


noch zu modifizieren. Denn es muß noch ausgedrückt und formuliert werden, warum die Zersetzung nicht nur in normaler Weise zu Phenoläthern, sondern auch in anomaler Weise zu Kohlenwasserstoffen und Aldehyden führt und warum diese Reaktion mit Zunahme der Halogenatome im Benzolring so zunimmt, daß z. B. die Tribrombenzol-Diazoniumsalze ausschließlich Tribrombenzol und Aldehyd erzeugen.

Man hat hierbei davon auszugehen, daß, ähnlich den von mir isolierten Phenolaten, in alkoholischen Lösungen Alkoholate  $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{X} > \text{N} : \text{N} \end{array} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  vorhanden sind, daß aber das wasserähnliche und deshalb dreieckige Molekül des Alkohols<sup>4)</sup> sich in zweierlei Weise anlagern kann, weil zweierlei verschiedene Zersetzungen stattfinden: Erstens in normaler Weise mit Nachbarstellung des Hydroxyl-Wasserstoffs zum Chlor, wodurch Phenoläther gebildet werden:



Zweitens umgekehrt, mit Nachbarstellung des Hydroxyl-Wasserstoffs zum Benzolrest. Diese Stellung wird mit Zunahme der Halogene am Benzolring wegen ihrer Anziehung des ungesättigten Hydroxyl-Wasserstoffs zunehmen und beim Tribromsalz ausschließlich auftreten. Dieses Anlagerungsprodukt zersetzt sich deshalb unter intermediärer Bildung von Äthylhypochlorit in Tribrombenzol, Aldehyd und Salzsäure:



Da aber ionogen gebundenes Chlor bzw. Chlor-Ionen niemals Hypochlorite erzeugen, muß aus dem Diazoniumchlorid-Alkoholat vorher noch ein Zwischenprodukt mit direkt an Stickstoff gebundenem Chlor entstehen. Ähnlich wie aus Diazoniumhydrat durch Anlagerung von Wasser zuerst das neutrale Dioxypyphenylhydrazin (1) entsteht, ist hier intermediär ein Übergang des Diazoniumsalz-Alkoholats in einen ähnlich konstituierten Nicht-Elektrolyten (2) anzunehmen:



<sup>4)</sup> Bekanntlich ist der „Sauerstoffwinkel“ im gleichschenkligen Wassermolekül von R. Reinicke (Ztschr. Elektrochem. **35**, 881 [1929] zu 97° berechnet und, in sehr guter Übereinstimmung, von R. Mecke (Physikal. Ztschr. **30**, 907 [1929] zu 96° exakt bestimmt worden.

der als ein Chlorstickstoff-Derivat einerseits in Äthylhypochlorit und dann in Aldehyd und Salzsäure, andererseits — vielleicht über Phenyldiimid Ar.N:NH — in Stickstoff und Kohlenwasserstoff zerfällt.

Durch die analoge Zersetzung von Diazonium sulfaten in alkohol. Lösung wird natürlich primär der saure Ester der Perschwefelsäure  $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  entstehen und spontan in Schwefelsäure und Aldehyd zerfallen. Daß derartige Peroxyde ähnlich dem Äthylhypochlorit reagieren, wird auch dadurch angezeigt, daß Äthylhydroperoxyd nach v. Baeyer und Villiger<sup>5)</sup> nach Chlorkalk und Acetaldehyd riecht.

## 268. A. Hantzsch: Über Hydrofluor- und Hydrochlor-Acidiumsalsze.

(Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Wie vor einiger Zeit veröffentlicht wurde<sup>1)</sup>, vereinigen sich die stärksten Säuren mit schwächeren Säuren additiv zu Verbindungen, die von gewissen Lösungsmitteln zwar unzersetzt, aber als Elektrolyte gelöst werden. Sie sind als Acidiumsalsze bezeichnet worden, da in ihnen das schwächere „Acidum“ durch Aufnahme des sauren Wasserstoffs der stärkeren Säure zu einem „Acidium-Kation“ geworden ist und bei der Elektrolyse zur Kathode wandert. Dies ist am schärfsten nachgewiesen worden an den beiden aus dem „Acidum nitricum“ durch Perchlorsäure entstehenden Nitracidium-Perchloraten  $[\text{ClO}_4]'\text{[(HO)}_2\text{NO}]'$  und  $[\text{ClO}_4]'\text{[(HO)}_3\text{N}]'$ , da ersteres sich in Nitro-methan-Lösung wie ein binäres und letzteres wie ein ternäres Salz verhält.

Im Anschluß hieran ist untersucht worden, ob und inwieweit die Halogenwasserstoffe, die von mir gleich der monomolaren Salpetersäure als homöopolare Nicht-Elektrolyte erwiesen worden sind<sup>2)</sup>, mit Perchlorsäure Acidium-perchlorate  $[\text{ClO}_4]'\text{[H}_2\text{X}]'$  zu bilden vermögen. Und da von diesen vier Säuren der Fluorwasserstoff am schwächsten und in Wasser nur etwa so schwach wie Essigsäure (dissoziiert) ist und letztere das sehr stabile Acetacidium-Perchlorat  $[\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})_2]'\text{[ClO}_4]'$  bildet, so konnte auch aus dem „acidum hydrofluoricum“ durch Perchlorsäure das Hydrofluoracidium-Perchlorat  $[\text{FH}_2]'\text{ClO}_4'$  erhalten werden. Und ebenso gelang entsprechend der von Wilke-Dörfurt nachgewiesenen großen Analogie zwischen den Salzen der Perchlorsäure und der Borfluorwasserstoffsäure<sup>3)</sup> die Darstellung von Hydrofluoracidium-Fluoborat  $[\text{FH}_2]'\text{[BF}_4]'$ .

Hydrofluoracidium-Perchlorat  $[\text{FH}_2]'\text{[ClO}_4]'$  entsteht aus den Komponenten ähnlich wie Nitracidium-Perchlorat unter starker Wärmeentwicklung. Diese Reaktion wurde zunächst in Platingefäßen folgendermaßen ausgeführt: Fluorwasserstoff wurde aus der sorgfältig entwässerten Schmelze von Kaliumhydrofluorid entwickelt und durch ein stark gekühltes Platinrohr in einen mit 3—4 ccm absol. Perchlorsäure beschickten Platintiegel eingeleitet, dessen Deckel durchlocht war. Die Luft-Feuchtigkeit wurde dadurch abgehalten, daß der Tiegel mit seinem Zuleitungsrohr sich unter einer geeigneten Glasglocke befand. Diese ganze Vorrichtung war vorher in einem Strom von über  $\text{P}_2\text{O}_5$  entwässertem Kohlendioxyd getrocknet

<sup>5)</sup> B. 84, 740 [1901].

<sup>1)</sup> A. Hantzsch u. Kurt Berger, B. 61, 1328 [1928].

<sup>2)</sup> B. 59, 1096 [1926].

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 37, 712 [1924].