

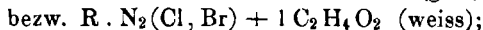
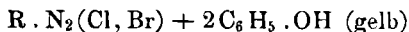
Allerdings sind in diesen Verbindungen die Kohlenstoffatome gradlinig angeordnet und nicht verzweigt, wie in den Abkömmlingen des Citraconsäureanhydrids. Gleichwohl wäre es vielleicht nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob auch die Letzteren durch Zersetzung der Albuminoide erhalten werden können, oder ob sie nach Analogie der Polyasparaginsäureanhydride mit Harnstoff stickstoffhaltige Producte liefern, welche ähnliche Reactionen zeigen wie die Proteine.

Neapel, Mai 1898. Universität.

**348. A. Hantzsch: Ueber Additionsproducte von Diazoniumhaloïden mit Phenolen und Essigsäure.**

(Eingegangen am 3. August.)

Bei der von mir nachgewiesenen weitgehenden Uebereinstimmung zwischen Diazoniumsalzen einerseits und Ammonium- bzw. Alkali-Salzen andererseits ist ein Unterschied zwischen diesen Salzreihen bemerkenswerth: wie ich schon längst beobachtete, lösen sich gewisse Diazoniumsalze in Eisessig und Phenol so leicht, dass beispielsweise gewöhnliches Diazoniumchlorid schon mit geringen Mengen Eisessig zu einer syrupdicken Flüssigkeit zerfließt und dass sich beim Zusammenreiben mit Phenol die beiden Componenten ebenfalls zu einem zähen Liquidum verflüssigen. Bei näherer Verfolgung dieser Erscheinungen hat sich Folgendes ergeben: Aus den Lösungen verschiedener Diazoniumsalze in Phenol und Eisessig erhält man (meist durch Ausfällen mit Benzol, nicht mit Aether) Additionsproducte von den Formeln



dieselben sind aber von sehr lockerer Natur, denn sie werden nicht nur durch Wasser und Alkohol, sondern sogar schon durch Aether in zurückbleibendes Diazoniumsalz und in Lösung gehendes Phenol bzw. Eisessig zersetzt, weshalb auch Aether aus derartigen Phenol- oder Eisessig-Lösungen direct die unveränderten Salze wieder ausfällt. Derartige Additionsproducte konnten aus gewöhnlichen Diazoniumsalzen und auch aus den methylyrten (Toluol- und Pseudocumol-) Diazoniumhaloïden bisher allerdings nicht in fester Form erhalten werden, wohl aber aus halogenisirten Diazoniumsalzen, namentlich aus *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazoniumsalzen. Weiter bilden die Diazoniumhaloïde (Chloride und Bromide) besonders leicht derartige Additionsproducte, Diazoniumnitrate schwieriger und Diazoniumsulfate

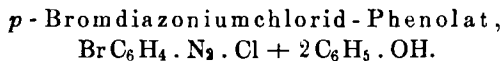
(von denen allerdings bisher nur saure, nicht neutrale Salze bekannt sind) anscheinend garnicht. Erwähnenswerth ist auch, dass die normalen Syndiazocyane sich auch hierin nicht wie die Diazoniumbaloide verhalten, also keine Additionsproducte bilden, sondern höchstens zu den Antidiazocyaniden isomerisirt werden — wieder ein Zeichen dafür, dass die normalen Diazocyane eben keine Diazoniumcyanide, sondern vielmehr Syndiazocyane sind.

Analoge Ameisensäure-Additionsproducte scheinen zwar zu bestehen, konnten aber nicht in fester Form isolirt werden. Dagegen sind Additionsproducte mit Homologen des Phenols, namentlich mit Kresolen, isolirbar. Nur die bereits an sich sehr leicht direct kuppelnden Phenole, wie Resorcin und  $\beta$ -Naphtol, geben auch unter diesen Bedingungen statt der Additionsproducte direct Azofarbstoffe. Eine Rothfärbung beim Zusammenreiben mit Diazoniumbaloïden geben freilich auch die meisten anderen Phenole; allein dieselbe verschwindet sowohl beim Erstarren zu den gelben Additionsproducten, als auch durch Zusatz von Wasser, wobei eine fast farblose Lösung entsteht; alles das beweist, dass diese Rothfärbung nicht etwa auf die Bildung geringer Mengen von Azofarbstoffen zurückzuführen ist. Letztere scheiden sich, je nach der Kuppelungsfähigkeit der beiden Componenten, erst nach kürzerer oder längerer Zeit aus der wässrigen Lösung, manchmal auch garnicht ab. Die gelben Phenoladditionsproducte sind durchweg beständiger, als die Eisessigadditionsproducte, die sämmtlich ziemlich rasch auch im festen trocknen Zustande Essigsäure abgeben.

Mit Acetessigester oder Malonsäureester sind keine Additionsproducte darstellbar; jedoch sind manche Diazoniumchloride in diesen Estern etwas löslich.

#### A. Phenol-Additionsproducte.

Gewöhnliches wasserfreies Diazoniumchlorid und Diazoniumbromid verflüssigen sich zwar mit reichlich 2 Mol. krystallisirtem Phenol zu einem rothgelben Oel; dasselbe war jedoch auch auf die sogleich beim *p*-Bromsalz zu beschreibende Weise nicht zum Erstarren zu bringen, und zersetzte sich auch ziemlich rasch.



Reibt man die beiden Componenten, am zweckmässigsten in dem durch die Formel ausgedrückten Mengenverhältniss zusammen, so verflüssigt sich das Gemisch zuerst unter Rothfärbung, um hierauf rasch zu einer gelben, trocknen Masse zu erstarren. Schön krystallisirt erhält man das Additionsproduct folgendermaassen:

In einer Mischung von 2.5 g Phenol mit 5 g Benzol wird 1 g Bromdiazoniumchlorid unter Umrühren gelöst. Durch Zusatz

von Petroläther fällt das Additionsproduct anfangs meist als röthliches Oel aus, das jedoch rasch zu gelben Nadeln erstarrt, namentlich wenn man nach Abgiessen der Mutterlauge nochmals Benzol hinzufügt und dann wieder mit Petroläther auswäscht. Die schönen gelben Nadeln lassen sich im Exsiccator leicht trocknen und gewichtsconstant gewinnen und tagelang bei Abschluss von Feuchtigkeit unverändert aufbewahren.

$\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  Ber. Cl 8.70, N 6.87, Br 17.70.  
Gef. „ 8.10, „ 6.82, „ 17.59.

Das Additionsproduct schmilzt bei  $83-85^\circ$  unter Zersetzung, wird von Wasser unter Spaltung in seine Componenten mit schwach gelber Farbe gelöst, und sogar bereits durch Aether in zurückbleibendes weisses Bromdiazoniumchlorid und in Lösung gehendes Phenol gespalten. In reinem Benzol ist es nicht löslich, wohl aber in einem Gemisch von Benzol und Phenol, und zwar mit röthlicher Farbe.

*p*-Bromdiazoniumnitrat-Phenolat entsteht unter ähnlichen Bedingungen, bildet ebenfalls gelbe Nadeln, schmilzt zwischen  $55^\circ$  und  $60^\circ$  unter lebhafter Zersetzung, ist aber viel weniger beständig und nur kurze Zeit im Exsiccator haltbar, weshalb von der Analyse abgesehen wurde.

*p*-Toluoldiazoniumchlorid- und Pseudocumoldiazoniumchlorid-Phenolat konnten nicht fest erhalten werden. Oelig blieben auch die Additionsproducte der bisher erwähnten Diazoniumsalze mit Kresol und Thymol. Resorcin und die Naphtole kuppelten unter allen Umständen sehr rasch. Dagegen ist in fester Form isolirbar

Tribromdiazoniumbromid-Phenolat,  
 $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br} + 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ .

Tribromdiazoniumbromid löst sich schwerer, als die anderen Diazoniumsalze in einem Gemisch von Phenol und Benzol zu einer intensiv carminrothen Flüssigkeit, aus der sich durch successive Behandlung mit Ligroin und Benzol das Additionsproduct in Gestalt gelber Nadeln isoliren lässt. Dasselbe ist erheblich zersetzlicher, als das des Monobromsalzes, denn es löst sich schon unmittelbar nach der Bereitung nicht völlig klar in Wasser und zersetzt sich beim Aufbewahren ziemlich rasch. Die Analyse stimmte deshalb nur annähernd; statt der berechneten Menge ionisirbaren Broms (13.1 pCt.) wurden 14.1 pCt. gefunden.

#### *B. Eisessig-Additionsproducte.*

Eisessig-*p*-Bromdiazoniumchlorid,  
 $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Man löst bei gewöhnlicher Temperatur 1 g Bromdiazoniumchlorid in reichlich 1 g wasserfreiem Eisessig; durch Zusatz von Benzol fällt

das Additionsproduct anfangs meist ölig aus; es erstarrt um so rascher, je weniger Eisessig im Ueberschuss vorhanden war. Die fest gewordene Masse wird mit Benzol ausgewaschen und etwa 10 Minuten lang über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Dieses Additionsproduct krystallisirt stets in weissen Nadeln, das ursprüngliche Chlorid stets in Blättchen. Bei den von Präparaten verschiedener Herkunft stammenden Analysen wurde in der wässrigen Lösung des Additionsproductes das ionisirbare Halogen nach Volhard, und die Essigsäure durch Titiren mit Natronlauge auf den neutralen Punkt bestimmt, der sich auch bei Abwesenheit eines Indicators scharf durch Gelbwerden der vorher farblosen Flüssigkeit anzeigte.

$\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Ber. Cl 12.7,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  21.4.  
Gef. » 12.5, 12.8, » 20.2, 20.1.

Der geringe Mindergehalt an Essigsäure ist darauf zurückzuführen, dass das Product vom Augenblicke des Trockenwerdens an langsam Essigsäure verliert, und dem entsprechend im Exsiccator andauernd an Gewicht abnimmt.

Eisessig-Bromdiazoniumbromid,  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , ist wohl am leichtesten darzustellen; denn wenn man 1 g Bromdiazoniumbromid in reichlich 1.2 g Eisessig unter gelindem Erwärmen löst, krystallisirt es beim Erkalten in langen weissen Nadeln, die rasch mit Benzol und Petroläther abzuwaschen und im Exsiccator kurze Zeit zu trocknen sind. Zersetzt sich zwischen 85 und 90°.

$\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Ber. fon. Br 24.7,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  18.5.  
Gef. » » 25.0, 24.7, » 18.0, 17.5.

Auch dieses Additionsproduct verliert leicht seinen Eisessig. Ein etwa sechs Tage im Exsiccator aufbewahrtes Präparat war fast gewichtskonstant geworden, reagirte neutral und war fast reines Bromdiazoniumbromid. (Ber. Br 30.3 pCt., gef. Br 30.1 pCt.) Auffallend ist hierbei, dass das an sich im festen Zustande so leicht in Dibrombenzol übergehende Bromdiazoniumbromid vor dieser Zersetzung so lange geschützt bleibt, als es noch Eisessig enthält.

Bromdiazoniumnitrat löst sich zwar in Eisessig auch leicht, scheidet jedoch auch durch Zusatz von Benzol kein festes Additionsproduct ab, sondern zersetzt sich rasch unter Gasentwicklung. Auch die Producte aus methylylirten Diazoniumchloriden waren nur als ölige Fällungen zu erhalten.

Tribromdiazoniumbromid giebt überhaupt keine Eisessig-Verbindung; das Salz löst sich in der Säure nur schwer auf, und entwickelt alsdann leicht Stickstoff. Auch aus der leichter erhältlichen Lösung des Salzes in wasserfreier Ameisensäure fällt es durch Benzol unverändert heraus.

### Kryoskopisches Verhalten von Diazoniumsalzen in Eisessig.

Nach Isolirung der festen Eisessig-Additionsproducte lasse ich einige schon vor 2 Jahren von Dr. H. Ley ausgeführte Versuche über den Molekularzustand des gewöhnlichen Diazoniumchlorids in wasserfreiem Eisessig folgen, der durch wiederholtes Ausfrieren vom Schmp.  $16.6^{\circ}$  erhalten worden war:

	Conc.	$\Delta$	Mol.-Gew.
Versuch 1.	0.2676	0.053	176
» 2.	0.5567	0.113	191
» 3.	0.5399	0.112	187
	1.533	0.250	238
	1.953	0.302	251

Das Molekulargewicht von  $C_6H_5N_2Cl$  beträgt 140.5. Wie man sieht, wird dieser Werth schon bei kleinen Concentrationen erheblich überschritten und nähert sich bereits in einer etwa 2-procentigen Lösung seinem Duplum. Dieses Anwachsen könnte freilich theilweise auch davon herrühren, dass nicht reiner Eisessig, sondern das Additionsproduct ausfriert. Allein ein ganz ähnliches Verhalten zeigt, wie von H. Ley bereits publicirt worden ist<sup>1)</sup>, Lithiumchlorid in Eisessig. Denn die Molekulargewichte dieses Salzes erheben sich ebenfalls von vornherein über den einfachen Werth von 42.5 und nähern sich, obgleich etwas langsamer, dem doppelten Werthe.

Somit sind Diazoniumhaloide in Eisessig höchst wahrscheinlich schon bei geringer Concentration bimolekular, wieder in Analogie mit Alkalihaloiden.

Molekulargewichtsbestimmungen der Diazoniumhaloide in Phenollösung waren nicht ausführbar, da sich bei der hohen Erstarrungstemperatur des Phenols stets Salzsäure entwickelte.

Schliesslich sei aber noch darauf aufmerksam gemacht, dass bei Anwendung nicht wasserfreien Eisessigs durch Eintragen von Diazoniumchlorid eine Erhöhung des Gefrierpunktes eintritt. (Gefrierpunkt des Eisessigs  $4.366^{\circ}$ , nach dem Lösen von 0.222 g in 25 ccm  $4.416^{\circ}$ .) Ganz analog verhielt sich Trimethylphenylammoniumchlorid; 0.088 ccm  $C_6H_5N(CH_3)_3Cl$  bewirkten eine Erhöhung des Gefrierpunktes um  $0.024^{\circ}$ .

Vielleicht, dass diese eigenthümlichen Erscheinungen von Forschern, wie Carrara, die sich mit Untersuchung des Zustandes von Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln beschäftigen, genauer verfolgt werden.

Für die Ausführung der obigen Versuche statue ich Hrn. Dr. M. Schmiedel meinen besten Dank ab.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 83.