

gelb gefärbt erscheint und eine grünlichblaue Fluorescenz zeigt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung farblos und besitzt eine intensive violettblaue Fluorescenz.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

#### 411. A. Hantzsch: Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze.

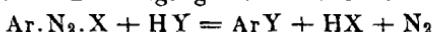
(Eingegangen am 1. August.)

So lange als man die Diazoverbindungen kennt, kennt man bekanntlich auch die »typische Diazospaltung«, die unter Elimination des Diazostickstoffs verläuft. Dieselbe scheint in einigen wenigen Fällen (z. B. beim Zerfall der festen Diazohaloide) empirisch am einfachsten folgendermaßen formulirt werden zu können:



[z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{N}_2$ ];

in den meisten Fällen ist man aber bereits genöthigt, die Zersetzung unter activer Beteiligung eines zweiten Stoffs zu formuliren:



[z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br} + \text{H.OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} + \text{N}_2$ ].

Hierher gehören die bekannten, fundamental wichtigen Umwandlungen der Diazosalze in Phenole durch Wasser, in Phenolacetate durch Eisessig, in Thiophenolderivate durch Sulfide, in Phenoläther und in Kohlenwasserstoffe durch Alkohol, in Jodbenzole durch Jodkalium, in Cyanbenzole durch Cyankalium, — und in gewissem Grade auch die übrigen, sogen. Sandmeyer'schen Reactionen, die durch Cuproverbindungen eingeleitet werden.

Trotz der einfachen, empirischen Formulirung dieser Umsetzungen hat ihr wahrer, z. Th. sehr merkwürdiger Verlauf (z. B. die Reaction mit Alkohol) bis vor Kurzem nicht befriedigend erklärt werden können; es war dies auch so lange nicht möglich, als Constitution und Configuration der Diazokörper selbst noch nicht sicher ermittelt waren. In meiner ersten Abhandlung: »über Stereoisomerie bei Diazokörpern«<sup>1)</sup>, habe ich jedoch bereits die Principien entwickelt, auf welche die typische Diazospaltung zurückzuführen ist, wonach von zwei stereoisomeren Diazokörpern nur die Syndiazokörper (nicht die Antidiazokörper) intramolekular unter Ausscheidung des Diazostickstoffs zerfallen:

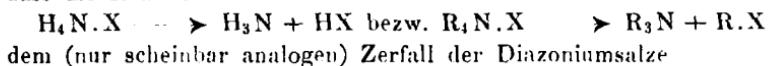


<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1702.

weshalb auch für diejenigen Fälle, in denen die Synkörper nicht isolirt werden können, eine intermediäre Bildung und ein spontaner Zerfall derselben anzunehmen ist.

Diese Ansicht hat sich seitdem durch Entdeckung neuer Syndiazokörper (der sogen. normalen Diazosulfonate und normalen Diazocyanide) bestätigt, welche die typische Diazospaltung in hervorragendem Grade direct aufweisen.

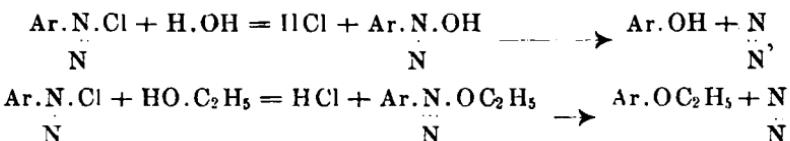
Dadurch jedoch, dass inzwischen auch die Verbindungen des Diazobenzols mit Säureradicalen als dritte und zwar structurverschiedene Gruppe, gemäss der ursprünglichen Blomstrand'schen Auffassung als ammoniumähnliche »Diazoniumsalze« erkannt wurden, und dass Bamberger ebenso die Formeln der neu entdeckten, sogen. normalen Diazosulfonate und Diazocyanide als auch die Diazospaltung auf diesen Diazoniumtypus zurückzuführen versucht hat, muss zuerst die Unmöglichkeit dargethan werden, die Zersetzung der Diazoniumsalze als einen directen Zerfall dieser ammoniumähnlichen Verbindungen aufzufassen, sie also in Parallel mit dem bekannten Zerfall der Ammoniumsalze im Ammoniak zu bringen. Es soll also gezeigt werden, dass die Reaction



thatsächlich in keiner Weise analog ist. Eine derartige Analogie müsste sich aber um so mehr zeigen, als ich die Diazoniumionen als echte, zusammengesetzte Ammoniumionen erwiesen habe, deren Hydrate hinsichtlich ihrer Stärke zwischen dem einfachen, ziemlich schwachen Ammoniumhydrat und den Tetralkylammoniumhydraten rangiren, also an Stärke bisweilen sogar den Alkalien vergleichbar sind.

Zuerst verläuft die letztere Reaction unter geradezu entgegengesetzten Bedingungen als die erstere. Der Zerfall der Ammoniumsalze erfolgt um so leichter, je weniger negativ das Säureradical (X) ist; er wird durch Alkalien (Hydroxylionen) begünstigt und durch Säuren (Wasserstoffionen) gehemmt. Der Zerfall der Diazokörper wird umgekehrt in alkalischer Lösung (in Form der normalen Diazoate und der Diazoniumcarbonate) nicht begünstigt, denn nach meinen Untersuchungen spalten im Gegensatz zum leichten Zerfall des Ammoniumcarbonats die Diazoniumcarbonate viel unvollständiger und weniger glatt ihren Stickstoff ab, als die Diazoniumsalze starker Mineralsäuren. Auch hat, wie unten besonders deutlich gezeigt werden wird, die Anwesenheit starker Säuren auf die Diazospaltung keinerlei hemmenden Einfluss, während starke Säuren bekanntlich der Zersetzung der Ammoniumsalze entgegenwirken. Zweitens zersetzen

sich, worauf schon oben hingewiesen wurde, die Diazoniumsalze (mit scheinbarer Ausnahme der Diazohaloide, deren Verhalten bereits früher erklärt worden ist<sup>1)</sup>) überhaupt nicht direct in glatter Weise, sondern nur bei Gegenwart und unter activer Betheiligung eines zweiten Stoffs (Wasser, Alkohol, Essigsäure, Kaliumcyanid, Kupferoxydulverbindungen u. s. w.). Drittens können sich derartige Diazoniumverbindungen, wie sie bei Annahme der „Diazoniumspaltung“ durch die Natur ihrer Zersetzungssproducte gefordert werden müssten, unter den Reactionsbedingungen, unter welchen sie sich spalten, meist garnicht bilden. So würde man z. B. aus der Annahme, dass sich Diazoniumverbindungen als solche spalten, folgern müssen, dass sich beim Uebergange von Diazoniumchlorid durch Wasser in Phenol und durch Alkohol in Phenoläther aus dem Chlorid zuerst Diazoniumhydrat bezw. Diazoniumalkoholat bilde, und dass aus Ersterem Phenol, aus Letzterem Phenoläther entstünde:



Diese Annahmen setzen eine, wenn auch vielleicht minimale und deshalb nicht direct nachweisbare, hydrolytische Spaltung der Diazoniumchloride in Diazoniumhydrate (bezw. Alkohole) und freie Salzsäure voraus — was ja an sich nicht von der Hand zu weisen wäre. Allein dann müsste, da die Hydrolyse von Salzen der Stärke der zugehörigen Basen umgekehrt proportional ist, die Phenolspaltung der Diazoniumsalze um so leichter verlaufen, je schwächer das zugehörige Diazoniumhydrat ist. Dies ist nun nach meinen und A. Engler's Messungen<sup>2)</sup> der Affinitätsconstanten verschiedener Diazoniumbasen keineswegs der Fall; denn die Salze des schwachen Tribromdiazoniumhydrats liefern durch Wasser gar kein Tribromphenol, die Salze des äusserst starken, dem Natron vergleichbaren Pseudocumoldiazoniumhydrats besitzen, wie unten gezeigt werden wird, die grösste Zersetzungsgeschwindigkeit der Phenolspaltung. Ferner vollziehen sich die obigen beiden Reactionen unter Bildung freier Salzsäure, ja auch schon, wenn Salzsäure von vornherein zugesetzt wird. Wenn man nun annehmen wollte, dass Diazoniumsalze durch Wasser, wenn auch nur minimal, in Diazoniumhydrat und Salzsäure, durch Alkohol in Diazoniumalkoholat und Salzsäure gespalten würden, so müsste doch auch diese Hydrolyse, bzw. Alkoholyse durch die bei fortschreitender Zersetzung zunehmende Menge Salzsäure wie jede normale Hydrolyse immer mehr

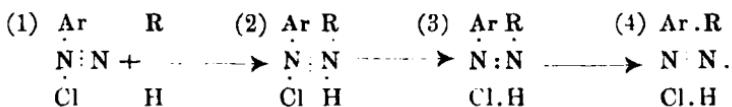
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2179.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2147.

zurückgedrängt und damit die Spaltung immer geringer werden was nicht der Fall ist. Denn es wird unten nochmals bewiesen werden, dass die Bildung von Phenolen aus Diazoniumsalzen in wässriger Lösung, unabhängig von der Menge der Salzsäure, ein monomolekularer Prozess ist, dass sie also nur bei dem dissocierte, aber nicht hydrolysierten Diazoniumchlorid verläuft. — Aus alledem folgt meines Erachtens mit Nothwendigkeit, dass die Bildung von Phenolen aus wässrigen Diazoniumsalzlösungen nicht durch hydrolytische Spaltung und Zersetzung des dadurch gebildeten Diazoniumhydrats erklärt werden kann.

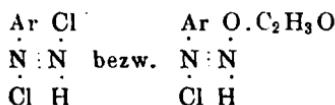
Ferner bleibt eine Reihe von Zersetzung nach diesem Schema überhaupt unverständlich, so die Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Alkoholen zu Stickstoff, Aldehyden und Kohlenwasserstoff; desgleichen auch die Mehrzahl der Sandmeyer'schen Reactionen u. a. m. Schwer verständlich bleibt es endlich bei Annahme einer directen Spaltung der Diazoniumsalze, dass diese Spaltungen gerade durch Anwesenheit eines zweiten Stoffs (Wasser, Alkohol, Eisessig, Cuprohaloide) erleichtert, bzw. ausschliesslich ermöglicht werden, dass dieser zweite Stoff sich in activer Weise an der Umsetzung betheiligt und dass viele dieser Spaltungen in zwei Richtungen verlaufen, also zwei Umsetzungsproducte liefern, also z. B. dass die oben erwähnte Umsetzung mit Alkoholen theils Kohlenwasserstoffe, theils Phenoläther bildet.

Diese Eigenthümlichkeiten, die durch Annahme einer directen Zersetzung der Diazoniumsalze theils nicht befriedigend erklärt werden können, theils direct zu Widersprüchen führen, werden verständlich durch die Annahme, dass die Diazoniumsalze vor ihrer Spaltung in sehr empfindliche Syndiazokörper übergehen, dass also die typische Diazospaltung nicht den Diazoniumsalzen, sondern den Syndiazokörpern zukommt, und damit gemäss dem Prinzip der intramolekularen Reaction räumlich benachbarter Gruppen, z. B. ähnlich dem Zerfall der Synaldoxime in Säurenitrile und Wasser, verläuft. Hiernach wird also das Diazoniumsalz (1) zuerst ein Additionsproduct (2), dieses einen Syndiazokörper (3) und Letzterer endlich die totalen Zersetzungspoducte (4) bilden können:

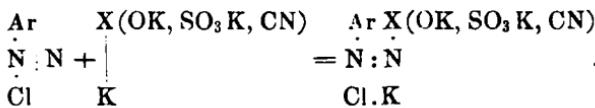


Diese Annahme lässt sich nur durch folgende Thatsachen stützen: Der zweite, dreiwerthige Stickstoff der Diazoniumsalze besitzt in der That noch eine gewisse Fähigkeit zur Salzbildung, bzw. zur Addition. So habe ich, ähnlich den sauren Hydrazinsalzen,  $\text{NH}_3^+ \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$ , auch die Existenz von sauren Diazoniumsalzen,  $\text{Ar.N}_2^+\text{Cl}, \text{HCl}$ , nach-

gewiesen<sup>1)</sup>, ja auch von Additionsproducten mit Eisessig und Phenolen<sup>2)</sup> — also von Stoffen, die sehr wohl auf den Typus



bezogen werden können, um so mehr, als analoge Additionsproducte beim Kalium- und Ammonium-Chlorid fehlen. Jedenfalls zeigt danach der zweite Stickstoff der Diazoniumsalze wirklich ein gewisses Additionsvermögen. So darf man auch annehmen, dass auch bei anderen Reactionen der Diazoniumsalze, z. B. mit Wasser oder Alkoholen, derartige Additionsproducte vorübergehend entstehen, um spontan in Syndiazokörper überzugehen. Und wenn ferner in den meisten Fällen auch das zweite Zwischenproduct, der Syndiazokörper, nicht gefasst werden kann, so muss doch zur Bekräftigung dieser Annahme daran erinnert werden, dass unter gewissen Bedingungen die Diazoniumsalze, nämlich durch Alkalien, Alkalisulfite und Alkalicyanide, tatsächlich in die sogen. normalen Diazotate, Diazosulfonate und Diazocyanide übergehen, von denen ich gezeigt habe, dass sie nicht Diazoniumverbindungen sein können, sondern dass sie »Pseudodiazoniumverbindungen«, d. i. Syndiazoverbindungen sein müssen, deren Bildung sich nur folgendermaassen veranschaulichen lässt:



Es mag ferner daran erinnert werden, dass gewisse dieser Syndörper, z. B. die Syndiazocyanide, besonders leicht, und zwar gerade auch im undissoziirten Zustande, die typische Diazospaltung erfahren:



Deshalb ist die Annahme durchaus berechtigt, dass Diazoniumsalze auch mit anderen Stoffen, wie Wasser, Alkohol, Eisessig u. s. w., analog unter Bildung eines Syndiazokörpers reagiren — wenn auch vielleicht anfangs nur in geringer Menge; dass dieser Syndiazokörper spontan zersetzt wird, deshalb aus dem System herausfällt, wieder neu gebildet und wieder zerstört wird, und so schliesslich die totale Spaltung bewirkt.

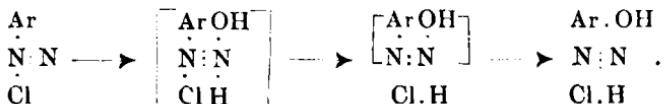
Diese Annahme und die obige Formulirung des Reactionsverlaufs sind nun aber nicht nur an sich wahrscheinlich, sondern sie werden auch ferner dadurch gestützt, dass sich nur auf diese Weise die typische

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1153.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2053.

Diazospaltung befriedigend erklären lässt. Letztere ist danach nicht, wie es die directe Spaltung der Diazoniumsalze sein müsste, dem Uebergange der Ammoniumsalze in Ammoniumderivate analog; sie verläuft deshalb unter ganz anderen Bedingungen und wird nicht durch dieselben Stoffe (z. B. durch starke Säure) beeinflusst, bezw. gehemmt wie jene. Sie muss danach sogar unter normalen Verhältnissen gerade nur unter activer Beteiligung eines zweiten Stoffes verlaufen; es tritt nicht die ursprüngliche, am fünfwerthigen Diazoniumstickstoff gebundene, sondern eine an dem zweiten, ursprünglich dreiwerthigen Stickstoff vorübergehend fixirte Gruppe mit dem Benzolrest aus. So lässt sich damit endlich auch erklären, dass hierbei gerade solche Zersetzungssproducte entstehen, die sich aus Verbindungen vom Diazoniumtypus unter den Reactionsbedingungen überhaupt nicht bilden könnten.

Denn danach ist beispielsweise der Uebergang in Phenole, unter Einklammerung der zwar nicht hier, wohl aber in anderen Fällen beobachteten Zwischenproducte, folgendermaassen zu formuliren:

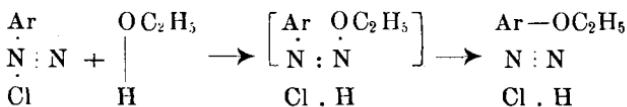


Diese Reaction beruht danach nicht auf einer spontanen Zersetzung von Diaziunihydrat, das neben freier Salzsäure garnicht entstehen kann, sondern von Syndiazohydrat. Ebenso wird die Bildung von Phenolacetaten und von Phenoläthern aus Diazoniumsalzen durch Eisessig und Alkohol nicht durch Zersetzung von Diazoniumacetat oder von Diazoniumalkoholat, sondern von Syndiazoacetat und Syndiazoäther bedingt werden.

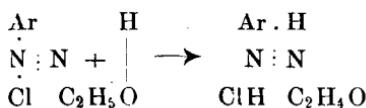
Ferner begreift man, dass bei geringem Ueberschuss des primär mit dem Diazoniumsalz reagirenden Stoffs auch der durch dessen Zersetzung frei werdende Stoff sich mit dem Salze analog umsetzen wird, also in obigem Beispiele der Chlorwasserstoff, womit sich die unter bestimmten Bedingungen auch beobachtete Bildung von Chlorbenzolen erklärt. Wenn sich aus Diazoniumsalzen und Jodiden unter gewissen Umständen besonders leicht Jodbenzole bilden, so dürfte dies daher kommen, dass gemäss meiner kürzlich publicirten Arbeit von allen Halogenen das Jod die relativ grösste Neigung hat, sich an die Syn-Stellung zu setzen, und die den wirklich existirenden Syndiazocyaniden entsprechenden Syndiajodide zu bilden, die dann spontan in Stickstoff und Jodbenzole zerfallen.

Wenn endlich gewisse Stoffe, wie z. B. Alkohole, in zweierlei Sinne mit Diazoniumsalzen reagiren und hierbei z. Th. Phenoläther, z. Th. Aldehyde und Kohlenwasserstoffe bilden, so kann dies durch eine primäre Anlagerung bezw. Reaction in zweierlei Sinne erklärt werden, und zwar etwa folgendermaassen: Bei der Bildung von Phe-

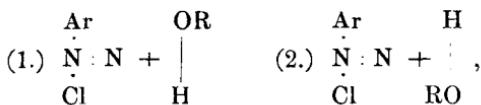
noläther aus Diazoniumsalzen wird der Alkohol analog dem Wasser fixirt werden und der primär entstehende Syndiazobenzoläther in Phenoläther übergehen.



Bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen könnte der Alkohol im umgekehrten Sinne so an das Diazoniumsalz treten (ohne dass es zur Bildung eines wirklichen Anlagerungsproductes zu kommen brauchte), dass der Hydroxylwasserstoff des Alkohols dem Benzolrest und die Gruppe  $\text{OC}_2\text{H}_5$  dem Chlor des Diazoniumsalzes benachbart wird, wos nach der spontane Zerfall folgendermaassen verlaufen dürfte:



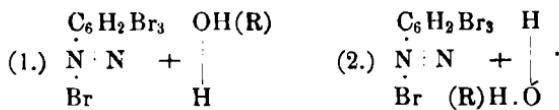
Danach wird also zwischen Diazoniumsalzen und den mit ihnen reagirenden Stoffen, besonders mit Verbindungen vom Wassertypus  $\text{HO.R}$  (Wasser, Essigsäure, Alkohol) eine Aneinanderlagerung, bezw. Annäherung in zweierlei Sinne möglich sein.



wobei Vorgang (1) ausschliesslich bei Wasser und Eisessig, theilweise auch bei Alkoholen auftritt und im weiteren Verlaufe Phenole, Phenolacetate und Phenoläther erzeugt, während Vorgang (2) nur dann eintritt, wenn R oxydirbar ist, also bei Alkoholen, und dann Kohlenwasserstoffe und Aldehyde bildet.

Diese Diazo-Spaltungen werden aber bekanntlich auch stark beeinflusst von der Natur der Diazoniumsalze; denn halogenisirte Diazoniumsalze werden mit zunehmender Zahl der Halogene gegen Wasser und Eisessig immer beständiger, sodass z. B. Tribromdiazoniumsalze selbst mit kochendem Wasser gar kein Tribromphenol erzeugen, während sie mit Alkohol selbst in wässriger Lösung sehr leicht in Halogenbenzole übergehen. Auch dies lässt sich wenigstens bis zu einem gewissen Grade erklären. Die an sich normale Anlagerung gemäss dem Vorgange (1) wird bei halogenisirten Diazoniumsalzen weniger begünstigt sein als die entgegengesetzte Annäherung nach Vorgang (2), da durch Letzteren die Halogenatome des Benzolkerns dem Wasserstoffatom der Verbindung  $\text{HO.R}$  besonders nahe kommen könnten. So wird also z. B. beim Tribromdiazoniumsalz die

Anlagerung (1), die zur Phenolspaltung führt, weniger begünstigt sein, als Anlagerung (2):



Diese hier begünstigte Anlagerung (2) widerstrebt aber der Diazospaltung in Phenole, weil alsdann in wässriger Lösung freie unterbromige Säure auftreten müsste; deshalb werden derartige Diazoniumsalze gegen Wasser sehr beständig sein, wie dies tatsächlich der Fall ist. Ist aber die sich anlagernde Substanz Alkohol, so kann eine Oxydation des Alkyls und damit der Zerfall in Halogenwasserstoff, Aldehyd, Stickstoff und Halogenbenzol erfolgen, wie dies in der That sehr leicht und mit zunehmender Halogenzahl immer leichter stattfindet.

Durch derartige Vorstellungen kann also die ohnedem ganz unverständliche Beständigkeit halogenisirter Diazoniumsalze gegen Wasser und umgekehrt ihre grosse Empfindlichkeit gegen Alkohole wenigstens bis zu einem gewissen Grade erklärt werden.

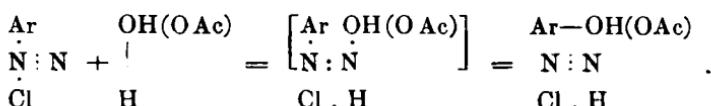
Dass aber bei dieser Zersetzung, wie auch bei den übrigen Diazospaltungen noch andere, vorläufig unbekannte Momente mitwirken, dass also in obigen Entwickelungen noch keine vollständige Erklärung aller einschlägigen Erscheinungen enthalten ist, dessen bin ich mir wohl bewusst. Trotzdem glaube ich, dass man nur auf Basis dieses ersten rationellen Erklärungsversuches dem vollen Verständniss der Diazospaltungen näher kommen kann, die man bisher nur empirisch zu formuliren vermochte.

In dem folgenden Abschnitt ist das experimentelle neue Material über die wichtigsten Diazospaltungen enthalten.

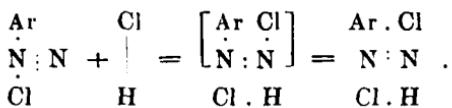
### I. Spaltung der Diazoniumhaloïde durch Wasser und Eisessig.

Der Verlauf dieser bekanntesten Diazospaltung in zweierlei Richtung lässt sich nach den vorausgehenden Entwickelungen folgendermaassen darstellen:

1. Hauptreaction. Primäre Bildung von Phenolen, bzw. von Phenolacetaten; zu erklären durch Bildung und spontanen Zerfall des Syndiazobenzolhydrats, bzw. des Syndiazobenzolacetats aus Diazoniumsalz:



2. Nebenreaction. Secundäre Bildung von Halogenbenzolen durch Reaction der durch den Hauptprocess gebildeten Halogenwasserstoffsäure auf das Diazoniumsalz; also zu erklären durch Bildung und spontanen Zerfall von Syndiazobenzolhaloïd:



A. In verdünnter wässriger Lösung vollzieht sich, wie schon durch zahllose qualitative Versuche angedeutet wird, die Hauptreaction der Phenolspaltung ausschliesslich und z. Th. sehr glatt. Die quantitativen Untersuchungen dieses Proesses bei verschiedenen Diazoniumchloriden liessen sich annähernd, obgleich nicht genügend scharf, durch Titration der nach bestimmten Zeiten frei gewordenen Wasserstoffionen mit Methylorange, weit exakter jedoch, wie dies schon Muller und Hausser<sup>1)</sup> zur Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazosulfonsäuren bei höherer Temperatur gethan haben, durch Messung des nach bestimmten Zeiten entbundenen Stickstoffs ausführen.

Danach ist die Spaltung der Diazoniumsalze in wässriger Lösung in Phenole, Säure und Stickstoff ein monomolekularer Process, da sich die Geschwindigkeitskonstante aus der bekannten Gleichung für Processe erster Ordnung

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

ergibt, die Menge des spaltend wirkenden und dadurch verschwindenden Wassers also in der stark verdünnten Lösung nicht in Betracht kommt. Ich konnte sogar im Gegensatz zu Muller und Hausser's Resultaten, nach welchen der auch nach ihren Versuchen ursprünglich monomolekulare Vorgang in späteren Stadien durch secundäre Zersetzung und namentlich schon bei höheren Concentrationen als  $v = 1000$  (vielleicht in Folge der höhereu Versuchstemperatur), gestört wurde, feststellen, dass die Diazoniumchloride bei den viel stärkeren Concentrationen  $v = 100$  und sogar  $v = 20$  bei  $25^\circ$  ziemlich glatt gemäss obiger Gleichung zersetzt wurden.

Vor Allem lässt sich ein Einfluss der Salzsäure auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Phenolbildung in Diazoniumchloridlösungen innerhalb der obigen Verdünnungsgrenzen weder in beschleunigendem, noch in hemmendem Sinne nachweisen; dies wurde schon dadurch wahrscheinlich gemacht, dass bei dem Proesse, bei dem doch Salzsäure frei wird, die Geschwindigkeit der Zersetzung constant

<sup>1)</sup> Compt. rend. 114, 549, 760 u. 1438.

bleibt. Aber dieselbe wurde auch ebenso wenig verändert, wenn der wässrigen Diazoniumchloridlösung von vornherein Salzsäure zugefügt wurde, wie z. B. an Messungen in einer  $\frac{1}{100}$ -Normallösung von ( $1\text{ C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + 5\text{ HCl}$ ) bewiesen wurde. Wasserstoffionen beschleunigen also die Diazospaltungen nicht, wie so viele andere Processe, katalytisch; der bisweilen beobachtete, günstige Einfluss überschüssiger Säure auf die Ausbeute an Phenolen aus Diazosalzen kann also nicht den Process an sich begünstigen, sondern ist wohl nur als eine Schutzwirkung gegenüber dem Eintritt secundärer Zersetzung zu betrachten. Aber auch umgekehrt wirkt die Salzsäure nicht hemmend auf die Phenolspaltung. Dass hierdurch die Annahme einer hydrolytischen Spaltung des Diazoiumsalzes und eines Zerfalls von Diazoniumhydrat in Stickstoff und Phenol ausgeschlossen wird, ist schon im allgemeinen Theil entwickelt worden.

Dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze in wässriger Lösung sehr verschieden gross sein würde, liess sich schon aus der bekannten Thatsache schliessen, dass die Diazoniumsalze an sich und auch gegen Wasser sehr verschiedene Beständigkeit zeigen. Trotzdem haben die quantitativen Bestimmungen der Geschwindigkeitsconstanten bisweilen geradezu enorme Unterschiede bei nur geringer Aenderung der Constitution ergeben. So ist z. B. gegenüber der recht erheblichen Zersetzungsgeschwindigkeit des gewöhnlichen Benzoldiazoniumchlorids diese Grösse in wässriger Lösung durch Einführung eines einzigen Bromatoms äusserst klein, durch Einführung von Methoxyl in die Parastellung geradezu verschwindend klein geworden, sodass die Unterschiede in der Tendenz zur Phenolspaltung sich nur aus diesem Grunde nicht in Zahlen angeben lassen; jedenfalls sind sie äusserst gross, sodass sich hier die constitutiven Einflüsse sogar noch stärker äussern, als bei den Affinitätsconstanten. Eine Regelmässigkeit zwischen Constitution und Zersetzungsgeschwindigkeit der Phenolspaltung zeigt sich insofern unverkennbar, als entsprechend dem bereits bekannten qualitativen Verhalten, durch Einführung negativer Gruppen in den Benzolrest diese Zersetzungsgeschwindigkeit in wässriger Lösung — im Gegensatz zur zunehmenden Zerfallsgeschwindigkeit derselben Diazohaloide im festen Zustande in Stickstoff und Halogenbenzole — successive vermindert wird, also bei den Tribromdiazoniumsalzen ihr Maximum erreicht, die in wässriger Lösung bei mittleren Temperaturen unbegrenzt lange haltbar sind und selbst beim Kochen nur sehr langsam unter Bildung von Harzen, nicht aber von Tribromphenol zerstört werden. Auf die oben gegebene plausible Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens sei an dieser Stelle nochmals hingewiesen.

Wenn nun aber auch negative Gruppen im Benzolrest die Phenolspaltung hemmen und schliesslich ganz verhindern, so darf man doch

nicht daraus, dass dieselben Gruppen bekanntlich die Stärke der Diazoniumhydrate vermindern, auf einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Phenolbildung der Diazoniumsalze und der Affinitätskonstante der zugehörigen Diazoniumhydrate schliessen. Dass gar keine Beziehungen zwischen diesen beiden Grössen bestehen, zeigt sich wohl am schärfsten dadurch, dass zwar Anisol- und Pseudo-anisol-Diazoniumhydrat beide gleich stark, und zwar annähernd so stark wie die Alkalien sind, dass aber Anisoldiazoniumchlorid in wässriger Lösung das stabilste aller Diazosalze ist, während umgekehrt Pseudocumoldiazoniumchlorid mit einer alle anderen Salze übertreffenden Zersetzungsgeschwindigkeit in das zugehörige Phenol übergeht.

B. Die Zersetzung der Diazoniumchloride in sehr concentrirter Lösung, bezw. durch bestimmte geringe Mengen Wasser, wird, wie zu erwarten, um so mehr durch die Nebenreaction der Bildung von Halogenbenzolen beeinflusst, je geringer die Wassermenge ist. Nach Beendigung der Stickstoffentwickelung wurde der nach der obigen Gleichung (1) zerfallene Anteil des Diazoniumsalzes auch hier durch Titration des gebildeten Halogenwasserstoffs, der nach der obigen Gleichung (2) in Halogenbenzol verwandelte Anteil meist durch Differenz, bisweilen aber auch durch annähernde Bestimmung des Halogenderivats, z. B. in der Pseudocumolreihe, ermittelt. Hier-nach wurden 1 Mol. gewöhnliches Diazoniumchlorid, bezw. Pseudocumoldiazoniumchlorid durch 1—3 Mol. Wasser etwa zur knappen Hälfte in Phenole, zur reichlichen Hälfte in Chlorbenzol, bezw. Chlor-pseudocumol verwandelt. Bei zunehmender Wassermenge nahm natürlich auch die Zersetzung in Phenol zu, sodass z. B. durch etwa 10 Mol. Wasser schon etwa 70 pCt. Phenol gebildet werden. Dass auch diese Zersetzung je nach der Natur des Diazoniumsalzes variiert, und die halogenreichen Diazoniumhaloide der Phenolspaltung fast völlig widerstehen, ist wohl selbstverständlich.

Die Zersetzung der Diazoniumchloride durch Eisessig ergab bei ihrem annähernd quantitativen Studium ein ganz ähnliches Bild. Sie verläuft aber langsamer als die Wasserspaltung, und musste daher meist durch Erwärmen vollendet werden. Die Menge des nach der Hauptreaction gebildeten Phenolacetats überwiegt die des unter gleichen Bedingungen durch Wasser gebildeten Phenols, sodass z. B. aus gewöhnlichem Diazoniumchlorid durch 1 Mol. Eisessig rund 57 pCt. Phenolacetat, durch 2 Mol. Eisessig rund 66 pCt. und durch 10 Mol. rund 75 pCt. Phenolacetat entstanden waren, während der Rest Chlorbenzol war. Wenn man die Nebenreaction (Diazoniumchlorid und Chlorwasserstoff) durch Zusatz von Natriumacetat, also Bindung der freien Salzsäure, hindert, so wird fast nur Phenolacetat und fast gar kein Halogenbenzol gebildet.

## Experimentelles.

## A. Zersetzung von Diazoniumhaloïden in verdünnt-wässriger Lösung.

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. G. Osswald.)

**Versuchsanordnung.** Feste, neutral reagirende und im Exsiccator getrocknete Diazoniumchloride wurden in abgewogener Menge mit Wasser von bestimmter Temperatur (meist 25°) zu bestimmten Volumen (meist v = 20 oder v = 100) aufgelöst. Der Prozentgehalt der Lösung an Chlorid wurde bisweilen nochmals durch Titration des Chlors controllirt, bezw. corrigirt, sicherer aber aus dem Volum des nach vollendeter Zersetzung erhaltenen Stickstoffs ermittelt. Die nur in einigen Fällen zur Ermittelung der Zersetzungsgeschwindigkeit anwendbare Titrationsmethode bestand in Herausnahme bestimmter Volumina aus der bei 25° gehaltenen Flüssigkeit zu bestimmten Zeiten und Ermittelung der alsdann gebildeten Salzsäure (Wasserstoffionen) durch Zusatz von etwas Methyloange (andere Indicatoren werden durch die Diazolösung noch rascher zerstört) und danach durch möglichst raschen Zusatz von  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ -Normal-Natron oder -Baryt bis zum Farbenumschlag. Dieser Umschlag war auch unter diesen Bedingungen theils wegen Einwirkung des Diazosalzes auf den Indicator, theils wegen der bisweilen eintretenden Gelbfärbung der Diazolösung nie ganz scharf zu erkennen; durch Vornahme der Titration bei 0°, sowie durch Tüpfeln konnte dieser Fehler meist etwas verringert, nie aber völlig eliminiert werden.

Nach der genaueren und stets anwendbaren Methode, die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Messung des jeweils entbundenen Stickstoffvolums zu bestimmen, wurde die in einem 100-cm Kölbchen bei 25° hergestellte und bis zur Marke reichende Lösung im Thermostaten mittels Capillarrohrs mit einem Nitrometer verbunden, und vor jeder Ablesung einige an den Gefäßwandungen adhärende Gasblasen durch Klopfen abgelöst, wodurch sich das Volum ein wenig vermehrte. Hierbei wurde die nach der Armirung des Apparates vorhandene Zeit als Null gesetzt; sie betrug 3—4 Minuten vom Augenblick der Lösung des Salzes an gerechnet. Um die zuletzt sehr langsam verlaufende Reaction zu vollenden und damit zur Constanz des Stickstoffvolums zu gelangen (das zur Berechnung erforderlich war), wurde das Kölbchen so lange und so oft in heißes Wasser getaucht, bis nach eingetretenem Temperaturausgleich bei 25° das Gasvolum sich nicht mehr vermehrte. Aus diesem Volum wurde die active Menge a des bei t = 0 vorhandenen Diazoniumsalzes berechnet. Der nach dieser genauesten volumetrischen Gehaltsbestimmung ermittelte Prozentgehalt wich von dem durch Titration des Chlors oder durch directe Wägung berechneten Gehalte meist nur um etwa  $\frac{1}{2}$  pCt., selten um mehr als 1 pCt. ab. In den folgenden Tabellen

bedeutet  $a$  die im Liter gelöste Menge des Diazoniumsalzes in Grammen,  $x$  die durch die Phenolspaltung nach  $t$  Minuten zerstörte Menge des Salzes,  $C$  die nach der Gleichung  $c = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$ , also mit Brigg-schen, nicht mit natürlichen Logarithmen berechnete Constante der Zersetzungsgeschwindigkeit.

### 1. Benzoldiazoniumchlorid + Wasser.

Die wässrige Lösung des Salzes ist bei  $0^\circ$  sehr haltbar; nach etwa drei Tagen war noch nicht einmal 1 pCt. zersetzt. Bei 25 pCt. verläuft die Zersetzung rascher; jedoch ergaben sich durch die Titrationsmethode aus den oben angeführten Gründen meist ziemlich stark und unregelmässig schwankende Constanten. Ich führe von zahlreichen Versuchen nur den besten an. Titration mit  $\frac{1}{1000}\text{-n.}$ -Natronlauge bei  $0^\circ$ , Indicator Methylorange.

$t$ (Minuten)	$x$	$a - x$	$C$	C im Mittel
150	0.4143	1.4607	0.00064	
220	0.4893	1.4157	0.00059	
260	0.5736	1.3314	0.00060	0.00066
340	0.7929	1.1121	0.00069	
400	0.9954	0.9096	0.00080	

Die genauere, volumetrische Methode hat nur den Nachtheil, dass sie anfangs viel zu kleine, aber mit der Zeit steigende und schliesslich constante Werthe für  $C$  liefert, wie die folgenden Tabellen zweier unabhängig von einander angestellter Versuche sehr deutlich zeigen. Die Erklärung hierfür liegt zweifellos daran, dass das Lösungsmittel anfangs noch nicht mit Stickstoff gesättigt ist, bezw. dass das Gas erst aus einer etwas übersättigten Lösung entbunden wird. Deshalb sind zur Berechnung des Mittels von  $C$  diese sicher zu kleinen Anfangswerthe ausgeschaltet.

#### 1. Versuch.

$$a = 1.662. \quad t = 25^\circ. \quad v = 85.$$

$t$ (Minuten)	$x$	$a - x$	$C$	C im Mittel
60	0.0935	1.5786	0.00037	
86	0.1448	1.5173	0.00046	
119	0.2199	1.4422	0.00052	
152	0.2951	1.3670	0.00056	
189	0.3786	1.2835	0.00059	
213	0.4343	1.2278	0.00062	
363	0.6845	0.9772	0.00069	
363	0.7350	0.9271	0.00070	
426	0.8352	0.8269	0.00071	
474	0.9132	0.7489	0.00073	
529	0.9855	0.6766	0.00074	
569	1.0245	0.6376	0.00073	0.00072

## 2. Versuch.

$t$ (Minuten)	$a$	$a - x$	$C$	$C$ im Mittel
60	0.0552	1.2025	0.00032	
87	0.0389	1.1638	0.00039	
139	0.1712	1.0865	0.00046	
175	0.2292	1.0285	0.00050	
200	0.2706	0.9871	0.00053	
226	0.3203	0.9374	0.00056	
341	0.1860	0.7717	0.00062	
361	0.5247	0.7330	0.00065	
396	0.5523	0.7054	0.00063	
445	0.6075	0.6502	0.00064	0.00064
470	0.6352	0.6225	0.00065	
496	0.6573	0.6004	0.00065	

Dass in der That das langsame Anwachsen und Constantwerden von C auf anfangs vorhandene Absorption von Stickstoff durch das Wasser zurückzuführen ist, beweist der dritte Versuch, bei welchem zum Lösen des Diazoniumsalzes die vom vorherigen Versuch herführende Lösung, die also mit Stickstoff gesättigt war und zugleich noch freie Salzsäure und Phenol enthielt, verwandt wurde. Hierbei wurde C fast von Anfang an constant; die a priori vorhandene Salzsäure zeigte sich erwartungsgemäss ohne Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit.

## 3. Versuch.

$t$ (Minuten)	$a$	$a - x$	$C$	Mittel
90	0.4913	3.3552	0.00066	
120	0.7146	3.1319	0.00074	
147	0.8486	2.9979	0.00074	
152	0.8709	2.9756	0.00073	
180	0.9938	2.8527	0.00072	0.00070
206	1.0943	2.7522	0.00071	
231	1.1836	2.6629	0.00069	
258	1.2841	2.5624	0.00068	

Danach beträgt die Zersetzungsgeschwindigkeit des gewöhnlichen Benzoldiazoniumchlorids bei  $25^{\circ}$  im Mittel aus obigen 4 Versuchsreihen 0.00068.

2. *p*-Toluoldiazoniumchlorid + Wasser.

Das Salz war viel schwieriger und langsamer trocken zu erhalten als das Benzolsalz. Der Gehalt der wässrigen Lösung sowie die zersetzte Menge wurden nach der volumetrischen Methode ermittelt. Aus der grossen Zahl der Einzelbestimmungen sind verschiedene in

der folgenden Tabelle nicht aufgenommen. Auch hier sind die Anfangswerte aus dem oben angegebenen Grunde zu klein.

$t$ (Minuten)	$x$	$a - x$	C	Mittel
139	0.0244	1.9557	0.000039	
192	0.0611	1.9190	0.000071	
315	0.1099	1.8702	0.000078	
376	0.1344	1.8457	0.000081	
434	0.1527	1.8274	0.000080	
503	0.1882	1.7969	0.000084	
550	0.1954	1.7847	0.000082	
2976	0.8061	1.1740	0.000076	0.000081
3341	0.9038	1.0763	0.000079	
4286	1.1115	0.8686	0.000083	
4429	1.1359	0.8442	0.000084	
4631	1.1725	0.8076	0.000084	
4806	1.2092	0.7709	0.000085	

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids bei  $25^{\circ}$  ist also rund 8 mal so gross, als die des *p*-Toluolsalzes; Letzteres ist also etwa 8-mal so beständig in wässriger Lösung.

### 3. *p*-Bromdiazoniumchlorid + Wasser

verändert sich bei  $25^{\circ}$  so minimal, dass erst nach tagelangem Stehen eine sehr geringe Menge freier Säure durch Titration nachzuweisen war; gefunden wurde beispielsweise in  $1/20\text{-}n$ .-Lösung bei der Titration innerhalb etwa 24 Stunden:

	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 3 Tagen	nach 4 Tagen
Freie Salzsäure	0.13 ccm	0.25 ccm	0.3 ccm	0.5 ccm

Da hier die Versuchsfehler ausserordentlich in das Gewicht fallen, wurde auf Berechnung der Zersetzungsgeschwindigkeit verzichtet; dieselbe muss jedenfalls ausserordentlich gering sein.

### 4. Anisoldiazoniumchlorid + Wasser

bildet ein noch stabileres System, das erst nach etwa 6 Tagen ausser deutlicher Gelbfärbung Spuren von beginnender saurer Reaction zeigte. Das Chlorid des äusserst starken, dem Natron vergleichbaren Anisoldiazoniums ist also hinsichtlich Zersetzungsfähigkeit dem Chlorid des ziemlich schwachen Bromdiazoniums verwandt.

Als weiterer Beweis, dass die Zersetzungsfähigkeit wässriger Diazoniumsalzlösungen mit der Stärke der Diazoniumbasen nicht zusammenhängt, dient das Verhalten des Pseudocumoldiazoniumchlorids, das trotz der ausserordentlichen Stärke des Pseudocumoldiazoniumhydrats alle anderen Diazoniumsalze an Zersetzungsfähigkeit übertrifft.

### 5. Pseudocumoldiazoniumchlorid + Wasser.

Das schon in festem Zustand sehr zersetzbare und deshalb in trocknem Zustand nicht exact abwägbare Salz löste sich schon nicht mehr völlig klar in Wasser. Der Gehalt der Lösung wurde theils durch Titration des Gesammthalogens, theils durch Messung des nach totaler Zersetzung entbundenen Stickstoffs ermittelt. Auffallend ist die stets beobachtete Erscheinung, dass die Lösung erst völlig farblos war, während der Zersetzung gelblich wurde und nach vollendeter Zersetzung zwar durch Cuménol getrübt, im Uebrigen aber wieder farblos geworden war. Wegen der grossen Zersetzungswertigkeit sind die Anfangswerte besonders unsicher, da die Zeitfehler hierbei erheblich in das Gewicht fallen. Zwei Titrationsversuche mit  $\frac{1}{10}\text{-}n\text{.}$ -Natron und Methylorange bei  $0^\circ$  ergaben unter Ausschaltung der zu kleinen Anfangswerte:

#### 1. Versuch.

$$a = 9.041. \quad t = 25^\circ. \quad v = 20.2.$$

t (Minuten)	x	a - x	C	Mittel
80	5.2055	3.8358	0.00465	
100	5.8450	3.1963	0.00452	
120	5.8450	3.1963	0.00376 (?)	
140	6.0407	2.1006	0.00153	{ 0.0044

#### 2. Versuch.

$$a = 1.635. \quad t = 25^\circ. \quad v = 112.$$

t (Minuten)	x	a - x	C	Mittel
50	0.6502	0.9844	0.0014	
60	0.7306	0.9040	0.0043	
70	0.7890	0.8456	0.0011	
80	0.8694	0.7652	0.0041	
90	0.9717	0.6629	0.0044	{ 0.0044
190	1.4174	0.2172	0.0046	
220	1.4758	0.1588	0.0046	
245	1.5270	0.1076	0.0048	
293	1.5416	0.0930	0.0042	

Bei Anwendung der volumetrischen Methode entwickeln sich schon während des Montirens des Apparates bei  $25^\circ$  ziemlich viele Stickstoffblasen. Deshalb wurde statt der wirklichen (schwer zu bestimmenden) Anfangszeit von einer willkürlichen Zeit an gerechnet, indem das bei einer bestimmten Zeit im Nitrometer vorhandene Stickstoffvolum = 0 gesetzt, die Zeit erst von da gezählt und x aus der Volumzunahme berechnet wurde. Aus dem Endvolum des Stickstoffs nach vollendeter Zersetzung wurde alsdann a und schliesslich C ermittelt.

## 1. Versuch.

	$a = 2.654.$	$t = 25^{\circ}.$	$v = 69.$	
$t$ (Minuten)	x	$a - x$	C	Mittel
162	1.1750	1.4787	0.0030	
198	1.4696	1.1841	0.0031	
226	1.6392	2.0145	0.0030	
250	1.8133	0.8404	0.0029	
266	1.9293	0.7244	0.0028	

## 2. Versuch.

	$a = 1.718.$	$t = 25^{\circ}.$	$v = 106.$	
$t$ (Minuten)	x	$a - x$	C	Mittel
24	0.2666	1.7175	0.0031	
139	1.0953	1.4609	0.0032	
168	1.2250	0.6222	0.0032	
223	1.4124	0.4925	0.0034	
243	1.4268	0.3051	0.0832	
280	1.4772	0.2906	0.0031	
310	1.5132	0.2403	0.0031	

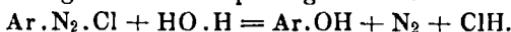
Das Mittel aus den beiden unter einander gut stimmenden Titrationsversuchen ist  $C = 0.0044$ , das aus den unter einander ebenso gut stimmenden Volumversuchen ist  $C = 0.0031$ . Die Differenz wird in den Fehlern der Methode zu suchen sein, und zwar wohl eher in der Ersteren. Nimmt man  $C = 0.0031$  als richtig an, so erfährt danach Pseudocumoldiazoniumchlorid 4—5-mal rascher, als gewöhnliches Benzoldiazoniumchlorid und rund 40-mal rascher als Paratoluoldiazoniumchlorid in wässriger Lösung die Phenolspaltung.

### B. Zersetzung von Diazoniumhaloïden mit kleinen Mengen Wasser (und Eisessig).

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. W. Semple.)

**Versuchsanordnung.** Die neutral reagirenden, durch Titration des Halogens auf eventuellen Wassergehalt untersuchten Diazohaloïde wurden in kleinen Kölbchen abgewogen und bei  $0^{\circ}$  mit bestimmten kleinen Mengen Wasser möglichst genau in molekularen Verhältnissen bei  $0^{\circ}$  versetzt, wobei zum Zwecke gleichmässiger Durchfeuchtung bisweilen etwas Aether hinzugefügt wurde. Hierauf wurde der Kolben mit einem etwas Wasser enthaltenden U-Rohr verbunden und so lange bei Tagestemperatur sich selbst überlassen, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, worauf schliesslich zur Sicherheit noch kurze Zeit gelinde erwärmt wurde. Der bisweilen gelbe bis braune Inhalt des Kölbchens wurde alsdann sammt dem des U-Rohres mit Wasser und Aether in einen Scheidetrichter übergespült, und nach Abtrennen der farblosen, wässrigen Schicht, die ätherische, meist gefärbte Lösung bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausge-

schüttelt. In den gesammten wässrigen Ausschüttelungen wurde die freie Halogenwasserstoffsäure meist mit Barytwasser und Methylorange, bisweilen auch nach Volhard bestimmt, und dadurch zugleich der Umfang der »Phenolspaltung« ermittelt:



Die Versuche, das in der ätherischen Schicht neben dem Phenol und geringen Mengen dunkelfarbiger, complicirter Zersetzungspredkte enthaltene Halogenbenzol zu bestimmen, ergaben in der Regel aus begreiflichen Gründen (Flüchtigkeit der Halogenbenzole schon mit Aetherdämpfen, schwierige Zersetzung mit Natrium u. s. w.) unbefriedigende Resultate, sodass man sich meist damit begnügte, den Umfang der »Halogenspaltung«  $\text{Ar.N}_2\text{Cl} = \text{Ar.Cl} + \text{N}_2$  aus der Differenz zwischen der Menge der ursprünglich vorhandenen und der nach vollendeter Zersetzung noch vorhandenen Halogenionen annähernd zu ermitteln. So wurde nach diesem allerdings ziemlich rohen Verfahren gefunden:

1 Benzoldiazoniumchlorid + 1—5 Mol. H<sub>2</sub>O:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	$=$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
1.793 g	0.27 g = ca. 1 Mol.		ca. 42 pCt.		ca. 58 pCt.
2.172 »	0.28 » 1 »		» 46 »	» 54 »	
2.626 »	0.60 » 2.5 »		» 49 »		» 51 »
1.383 »	1.00 » 5 »		» 54 »	» 46 »	

Wie man sieht, stimmen die Versuchsreihen mit annähernd gleichen Wassermengen nur annähernd überein, was theils an der sicher verbessерungsbedürftigen Methode, theils auch an Temperaturschwankungen während der Versuchszeit liegen wird. Trotzdem zeigt sich die wesentliche Erscheinung deutlich; Diazoniumchlorid wird durch 1—2 Mol. Wasser noch nicht einmal zur Hälfte in Phenol zersetzt, sondern zum grösseren Theil in Chlorbenzol umgewandelt, wohl deshalb, weil das noch vorhandene Wasser durch die gebildete Salzsäure gebunden und somit wirkungslos gemacht wird.

Benzoldiazoniumbromid + 1 Mol. H<sub>2</sub>O

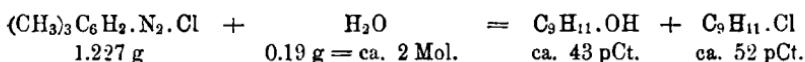
ergab bei zwei analog, aber unabhängig von einander ausgeführten Versuchen:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$	$\text{H}_2\text{O}$	$=$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
3.134 g	0.39 g = ca. 1 Mol.		ca. 40 pCt.		ca. 60 pCt.
3.013 »	0.32 » 1 »		» 38 »	» 62 »	

Auch hier ist also weniger als die Hälfte Phenol gebildet worden; die Menge desselben, die beim Chlorid 42—46 pCt. betrug, ist beim Bromid sogar auf rund 38 pCt. gesunken, was wohl damit zusammenhangt, dass Diazobromide wegen ihrer etwas grösseren Neigung zur Bildung von Synkörpern, auch etwas leichter in Stickstoff und Brombenzol zerfallen, als die Chloride.

Pseudocumoldiazoniumhaloïde zersetzen sich erheblich rascher und glatter; versetzt man z. B. das Chlorid mit einigen Tropfen Wasser, so ist es nach kurzer Zeit vollständig zu einem rein weissen Gemisch von Chlrcumol und Cumonol zersetzt, das sich völlig in Aether löste und aus der alkalischen Ausschüttelung beim Ansäuern sofort reines Cumonol, im Rückstande reines Chlrcumol ergab. Wegen der glatten Umsetzung wurde hier auch die Menge des Letzteren annähernd bestimmt, indem nach vollendeter Zersetzung und Titration der entstandenen Salzsäure in der wässrigen Schicht die ätherische Schicht mit Natriumdraht und Alkohol am Rückflussküller mehrere Stunden gekocht wurde. Das hierdurch eliminierte Chlor des Chlrcumols wurde nach Volhard titriert.

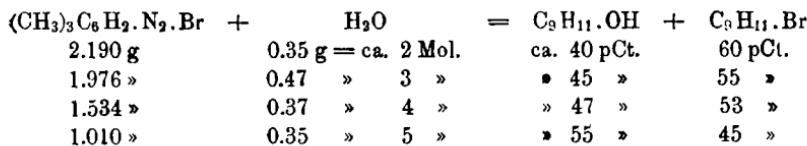
Diese directe Bestimmung ergab:



Der Verlust von ca. 5 pCt. dürfte durch partielle Löslichkeit des Chlrcumols in der mit Aether gesättigten wässrigen Schicht oder auch durch Unzersetzbleiben einer geringen Menge bei der Behandlung mit Natrium erklärt werden.

Ein zweiter, aber mit 3 Mol. Wasser angestellter Versuch (1.585 g Salz + 0.45 g Wasser) ergab durch Titration der Salzsäure, dass 48 pCt. Pseudocumonol gebildet worden waren.

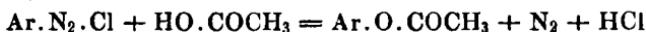
Pseudocumoldiazoniumbromid lässt sich ohne schon beginnende Zersetzung schwer trocken erhalten, weshalb das neutral reagirende, mit Alkohol und Aether gewaschene und dann abgepresste Salz noch etwas feucht durch Titration auf seinen Gehalt untersucht und die meist einige Procente betragende Differenz als Wasser in Rechnung gezogen wurde. So ergab sich:



Bei dem letzteren Versuch wurde auch die Menge des Bromcumols in der oben angegebenen Weise direct bestimmt und zu 43 pCt. gefunden, also in befriedigender Uebereinstimmung mit den in der Tabelle enthaltenen, durch Differenz berechneten 45 pCt.

Die Zersetzung von Diazoniumsalzen durch Eisessig wurde in analoger Weise mit reinen Chloriden, bezw. Bromiden und wasserfreiem Eisessig in dem oben skizzirten Apparate studirt; sie vollzog sich indess erheblich langsamer als durch Wasser, sodass stets, als nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erwärmt wurde, sich noch Stickstoff entwickelte. Alsdann wurde nach

Zusatz von Wasser und Aether in der wässrigen Schicht die freie Halogenwasserstoffsäure titriert und aus deren Menge die des nach der Gleichung



gebildeten Phenolacetats berechnet, während die Differenz als Halogenbenzol angesehen wurde.

Auch hier haben die so erhaltenen Zahlen natürlich nur annähernd quantitative Bedeutung.

#### Benzoldiazoniumchlorid + (1—10 Mol.) Eisessig.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	=	Phenolacetat	+	Chlorbenzol
1.	0.3689 g	0.16 g = ca. 1 Mol.		ca. 57 pCt.		ca. 43 pCt.
2a.	0.8710 »	0.74 » 2 »		» 66 »		» 34 »
2b.	0.4900 »	0.42 » 2 »		» 66 »		» 34 »
3.	0.4164 »	0.54 » 3 »		» 71 »		» 29 »
4.	0.6473 »	1.11 » 4 »		» 70 »		» 30 »
5.	0.5992 »	2.56 » 10 »		» 75 »		» 25 »

#### Pseudocumoldiazoniumbromid + (2—40 Mol.) Eisessig.

	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	=	Cumenolacetat	+	Bromeumol
1.	1.1460 g	0.77 g = ca. 2 Mol.		ca. 47 pCt.		ca. 53 pCt.
2.	0.6290 »	0.50 » 3 »		» 47 »		» 53 »
3.	0.7270 »	2.00 » 10 »		» 60 »		» 40 »
4.	0.8180 »	4.43 » 20 »		» 67 »		» 34 »
5.	1.081 »	12.25 » 40 »		» 72 »		» 28 »

Die letzteren Versuche mussten jedoch (wegen der Empfindlichkeit des Bromids) mit einem nur abgepressten, durch Titration meist als 94—95-proc. erkannten Salz ausgeführt werden und haben, da der Eisessig dadurch natürlich etwas wasserhaltig wurde, nicht Anspruch auf grosse Genauigkeit.

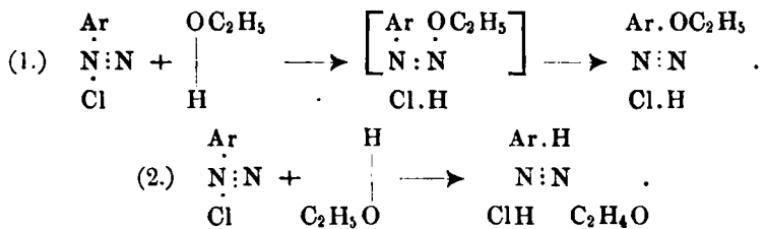
Setzt man dem Gemisch (Diazoniumsalz + Eisessig) Kaliumacetat zu, so vermindert sich in Folge der Bindung der freien Salzsäure die Menge des Halogenbenzols, und es wächst die des Phenolacetats unter Umständen fast bis zu 100 pCt.; doch liessen sich exakte quantitative Versuche deshalb schwer anstellen, weil sich auch dunkelfarbige, theerartige Producte beigesellten.

## II. Die Spaltung der Diazoniumhaloïde durch Alkohol.

Dass dieselbe entweder zu Kohlenwasserstoffen oder zu Phenoläthern führt, ist schon längst bekannt und auch durch zahlreiche neuere Untersuchungen, namentlich von Remsen und seinen Schülern für verschiedene Diazoniumsalze nachgewiesen worden, wobei namentlich constatirt wurde, dass ausser den Kohlenwasserstoffen gleichzeitig fast stets Phenoläther gebildet werden und die Menge der Letzteren bei steigendem Zersetzungstryck des Diazosalzes zunimmt. Die folgen-

den, von Hrn. S. Spear ausgeführten Versuche an reinen, festen Diazohaloïden bestätigen erstens, dass dieselben mit absoluten Alkoholen ausser Benzolkohlenwasserstoffen stets auch Phenoläther liefern, zweitens, dass die letzteren, an sich schon in der Regel untergeordneten Producte noch mehr zurücktreten, wenn statt der Diazochloride die Diazobromide reagiren und wenn Halogenatome in den Benzolring eintreten, sodass z. B. Tribromdiazoniumbromid, das mit Wasser gar kein Tribromphenol bildet, auch mit Alkohol nur eine minimale Menge von Tribromphenoläther erzeugt.

Nach den obigen Entwickelungen beruht die Bildung von Phenoläthern (1) auf spontaner Zersetzung intermediär erzeugter Syndiazooäther, die Bildung von Kohlenwasserstoffen (2) auf einer vorherigen Anlagerung von Alkohol im umgekehrten Sinne:



Für den Vorgang (2), die Bildung von Kohlenwasserstoffen, könnte man auch noch eine andere Erklärung finden: die eigenthümliche Oxydationswirkung der Diazoniumhaloïde auf Alkohole könnte darauf beruhen, dass sie sich vorher in Syndiazohaloïde,  $\text{Ar} \cdot \text{N}: \text{N}(\text{Cl}, \text{Br})$ , umlagern und diese Verbindungen vom Chlorstickstofftypus den Alkohol zu Aldehyd oxydiren, wie dies ja für analoge Verbindungen nachgewiesen ist. Hiermit würde übereinstimmen, dass nach den unten folgenden Versuchen Diazobromide unter gleichen Bedingungen eine grössere Ausbeute an Benzolkohlenwasserstoffen liefern, als Diazochloride, entsprechend ihrer grösseren Tendenz, in Syndiazohaloïde überzugehen, und dass die Zunahme der Halogene im Benzolkern, die an sich dem Syndiazotypus günstiger ist, auch bei Diazohaloïden die Tendenz zum Zerfall in Kohlenwasserstoff und Aldehyd steigert. Doch ist gegen die allgemeine Anwendung dieser Erklärung daran zu erinnern, dass nicht nur Diazohaloïde, sondern auch alle anderen Diazoniumsalze die Kohlenwasserstoff-Spaltung zeigen, und dass sie bisweilen auch in sehr verdünnter, wässriger Lösung (z. B. bei den Tribromdiazosalzen) eintritt, also unter Bedingungen, die der vorherigen Bildung eines Syndiazohaloïds nicht günstig zu sein scheinen.

Die in Folgendem nur kurz beschriebenen Versuche wurden in der Regel so angestellt, dass reine, feste Diazohaloïde mit einem gewissen, nicht zu erheblichen Ueberschuss an absolutem Holzgeist oder Weingeist

übergossen wurden; nach Vollendung der meist heftigen Reaction wurden die sauren Producte durch Waschen mit Natron entfernt und dann der Phenoläther durch Destillation abgeschieden und so seine Menge annähernd ermittelt.

Gewöhnliches Benzoldiazoniumchlorid und absoluter Methylalkohol reagiren schon in der Kälte so heftig, dass die immer stürmischer werdende Reaction durch Kühlen zu mässigen ist. Bei Anwendung von durchschnittlich 4—5 g des Diazosalzes und 8—10 g Methylalkohol wurden rund 20—25 pCt. der berechneten Menge an Auisol erhalten; daneben entstand eine kleine Menge eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs, wohl Diphenyl, und einer in allen Lösungsmitteln kaum löslichen, festen, amorphen Substanz, wohl eines Condensationsproductes des gebildeten Formaldehyds.

Diazoniumchlorid und Aethylalkohol reagiren erheblich langsamer; die Zersetzung, bzw. Lösung des Diazochlorids wird erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig. Die Menge des erhaltenen Phenetols betrug rund 25 pCt. Bei Verwendung nicht absoluten Alkohols löst sich das Chlorid rascher, erzeugt aber in zunehmender Menge Phenol.

Diazoniumbromid und Methylalkohol. 15.5 g des Bromids lösten sich in der 10-fach molekularen Menge absoluten Methylalkohols erst beim Erwärmen langsam auf; hierbei entstand aber zugleich ein schwer lösliches, hochmolekulares, stickstoff- und brom-freies Condensationsproduct, das nicht näher untersucht wurde. Die Ausbeute an Anisol war weitaus geringer als bei Anwendung von Diazochlorid und betrug nur etwa 10 pCt.; dafür traten in grösserer Menge hochsiedende, ölige Producte auf.

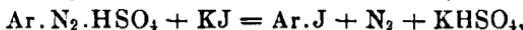
Diazoniumbromid und Aethylalkohol ergaben unter gleichen Bedingungen, auch erst beim Erwärmen, eine rothe Lösung, ohne das oben erwähnte Condensationsproduct abzuscheiden. Durch Fractioniren erhielt man aber fast 30 pCt. Phenol, also etwa dreimal soviel Phenoläther, als bei der Reaction des Methylalkohols. Auch die höher siedenden Anteile traten hier sehr zurück.

*p*-Bromdiazoniumbromid und Aethylalkohol ergaben nur eine sehr geringe Menge *p*-Bromanisol, dafür aber ausser Brombenzol harzige Zersetzungspoducte.

Tribromdiazoniumbromid und Aethylalkohol, die erst beim Erwärmen reagirten, lieferten glatt und fast ausschliesslich das bei 119° schmelzende Tribrombenzol; in einem Falle jedoch konnte bei Anwendung von Tribromdiazoniumsulfat in den letzten Mutterlaugen des aus Alkohol umkristallisierten Reactionsproductes auch noch eine sehr geringe Menge von Tribromphenetol durch den bei 72° liegenden Schmelzpunkt nachgewiesen werden.

III. Die Zersetzung der Diazoniumsalze durch Jodkalium  
(nach Versuchen des Hrn. J. Spear),

ist bisher anscheinend noch nie zum Gegenstande eines annähernd quantitativen Studiums gemacht worden. Die hierauf bezüglichen Versuche beruhten, wenigstens vorwiegend, auf dem Prinzip, dass aus Jodkalium und Diazoniumhaloiden bei vollständiger Umsetzung zu Jodbenzolen die Hälfte der Halogenionen, aus Jodkalium und sauren Diazoniumsalzen sämtliche Halogenionen verschwunden sein müssten:



sodass durch Titration der Halogenionen der jeweilige Umfang der Umsetzung annähernd ermittelt werden konnte.

Die Genauigkeit der Methode wurde jedoch dadurch sehr beeinträchtigt, dass häufig freies Jod austrat, das theils von einer Oxydation der von vornherein anwesenden oder in Folge der gleichzeitig eintretenden Phenolspaltung secundär gebildeten freien Jodwasserstoff-säure herrührte, theils aber auch nachweislich durch die folgende Nebenreaction:



also durch einen Reduktionsvorgang gebildet wurde. Deshalb waren annähernd quantitative Versuche nur in ziemlich verdünnter, wässriger Lösung durchführbar, in der diese Störungen, obgleich nie völlig, zurücktraten.

Unter diesen Bedingungen concurriren natürlich Phenolspaltung und Jodidspaltung mit einander. Hierbei ergab sich, in Uebereinstimmung mit der bekannten Vorschrift zur Ueberführung von Diazosalzen in Jodbenzole, dass durch Erhöhung der Concentration und namentlich auch der Temperatur die Spaltung der Diazosalze in Jodbenzole mehr begünstigt, bezw. beschleunigt wird, als die Spaltung in Phenole. Ferner ergab der Vergleich verschiedener Diazoniumsalze unter gleichen Bedingungen sehr deutlich, dass Methylgruppen im Benzolkern die Jodidspaltung gegenüber der Phenolspaltung zurücktreten lassen, während umgekehrt Halogene im Benzolkern in zunehmender Menge Jodbenzole erzeugen. Nun begünstigen bekanntlich nach meinen letzten Untersuchungen<sup>1)</sup> Methylgruppen den Diazoniumtypus, Halogene den Syndiazotypus, wie denn auch die alkylirten Diazojodide im festen Zustande als feste Lösungen von viel Diazoniumjodid mit wenig Syndiazojodid, die halogenisirten Diazojodide als feste Lösungen von wenig Diazoniumjodid mit viel Syndiazojodid anzusprechen sind. Da nun alkylirte Diazoniumsalze mit Jodkalium wenig Jodbenzole, halogenisirte Diazoniumsalze aber viel Jodbenzole liefern, so

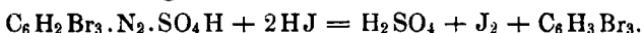
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2161 und 2179.

spricht dies Alles zu Gunsten der Annahme, dass sich auch an dieser Diazospaltung nicht die Diazoniumsalze, sondern die Syndiazokörper betheiligen, dass also Jodbenzole nicht aus Diazoniumjodiden, sondern aus Syndiazojodiden entstehen.



### Experimentelles.

Vorversuche über die Reaction zwischen Diazoniumsalzen und Jodwasserstoff oder Jodkalium in alkoholischen oder Eisessig-Lösungen ergaben unter allen Umständen eine so rasche Oxydation der Jodwasserstoffsäure, und zwar auch bei Abwesenheit der Diazoniumsalze, dass diese Spaltung auch nicht annähernd quantitativ verfolgt werden konnte. Indess wurde doch constatirt, dass die durch Titration mit Thiosulfat bestimmte Menge freien Jods bei Anwesenheit verschiedener Diazoniumsalze noch stärker zunimmt; und noch deutlicher zeigte sich dies in wässriger Lösung, in der sich bei Zusatz gewisser Diazoniumsalze sehr rasch eine erhebliche Menge freien Jods bildete. Dass dieses Jod durch die obige Nebenreaction (Reduction zu Kohlenwasserstoffen) entsteht, wurde am Tribromdiazoniumsulfat festgestellt, das in wässriger Lösung mit Jodwasserstoff oder Jodkalium nicht nur Tribromjodbenzol, sondern auch freies Jod und Tribrombenzol erzeugte, gemäss der Gleichung:



Denn beim Zusammengießen der Lösungen trat auch in der Kälte unter kräftiger Stickstoffentwickelung ein sich zunehmend dunkler färbender Niederschlag auf, der sich in Chloroform violet löste, und, wie die Titration zeigte, erhebliche Mengen freies Jod enthielt; der feste Rückstand ergab dem entsprechend durch Umkristallisiren aus siedendem Alkohol ausser dem Hauptproduct, dem bei 104° schmelzenden, etwas leichter löslichen Tribromjodbenzol noch eine geringe Menge des bei 119° schmelzenden Tribrombenzols. Diese Nebenreaction wird durch stärkere Verdünnung etwas begünstigt, da sich z. B. bei v<sub>88</sub> nur ca. 11 pCt. freies Jod, bei v<sub>255</sub> schon ca. 22 pCt. und bei v<sub>510</sub> sogar rund 33 pCt. durch Titration nachweisen liessen.

Annähernd quantitativ wurde die Jodkaliumreaction aus oben angegebenen Gründen nur in verdünnt wässriger Lösung verfolgt und zwar meist mit Diazoniumsulfaten, da Letztere glatter reagirten und weniger Harz bildeten, als die anderen Salze. Es wurden also Lösungen von Jodkalium und Diazoniumsulfaten von bekanntem Gehalt in bestimmter Verdünnung vermischt, von Zeit zu Zeit bestimmte Volumina herausgenommen und das in ihnen noch vorhandene ionisirte Jod nach Volhard bestimmt.

Gewöhnliches Benzoldiazoniumsulfat reagirte auch mit Jodkalium weniger glatt als andere Salze, sondern bildete erhebliche Harzmengen. Deshalb wurde nur durch Annäherungsversuche ermittelt, dass z. B. in  $\frac{1}{20}$ -norm.-Lösung bei  $0^\circ$  nur wenige Procente Jodbenzol, bei  $+10^\circ$  aber bereits reichlich 40 pCt. gebildet wurden. Der Rest war in Phenol, bezw. harzartige Producte verwandelt.

*p*-Toluoldiazoniumsulfat ergab mit Jodkalium in  $\frac{1}{20}$ -norm.-Lösung bei  $0^\circ$  nur äusserst langsame Reaction; bei gewöhnlicher Temperatur waren nach etwa 24 Stunden etwa 84 pCt. des Salzes in Jodtoluol verwandelt und der Rest zu Folge eines fast negativen Kupplungsversuches in anderer Weise zerstört worden. Aus der abgeschiedenen, mit etwas Harz durchsetzten Krystallmasse wurde durch Wasserdampfdestillation *p*-Jodtoluol vom Schmp.  $35^\circ$  gewonnen.

*p*-Toluoldiazoniumchlorid war unter gleichen Bedingungen ebenfalls schliesslich zu etwa 84 pCt. in Jodtoluol verwandelt worden. *o*-Toluoldiazoniumsulfat ergab ebenso etwa 53 pCt. Umsetzung im Sinne der Jodidreaction; *m*-Toluoldiazoniumsulfat reagirte jedoch in dieser verdünnten Lösung überhaupt nicht mit Jodkalium; ebenso wenig asymmetrisches Metaxylol-Diazoniumsulfat und Pseudocumol-Diazoniumsulfat; denn hier blieb unter allen Bedingungen, selbst beim Kochen, die Menge der Jodionen ungeändert, und es liessen sich nur die entsprechenden Phenole nachweisen. Erst bei grösserem Ueberschuss von Jodkalium und stärkerer Concentration traten Jodkohlenwasserstoffe auf, jedoch stets in weit geringerer Menge als die zugehörigen Phenole. Methylgruppen im Benzolkern hemmen also die Jodidreaction und begünstigen die Phenolreaction.

Umgekehrt ist, wie oben schon hervorgehoben, die Wirkung von Halogenen im Benzolkern. Halogenisirte Diazoniumsalze erzeugten in  $\frac{1}{10}$ -normaler Lösung mit  $\frac{1}{20}$ -normalem Jodkalium sofort starke, farbige Niederschläge der Diazojodide unter gleichzeitiger starker Stickstoffentwicklung und spontanem Zerfall in halogenisirte Jodbenzole.

Parachlordiniumsulfat + Jodkalium ergab in  $\frac{1}{20}$ -normaler Lösung bei  $0^\circ$  eine dichte Fällung des Diazojodids. Die Menge des sofort gebildeten Chlorjodbenzols betrug zu Folge Titration der noch vorhandenen Jodionen etwa 22 pCt., nach zweistündigem Stehen bei  $0^\circ$  58 pCt., nach 24 Stunden und nach Erhitzen bis zum Sieden 72 pCt.; Parabromdiazoniumsulfat wurde unter denselben Bedingungen bis zu über 80 pCt. in Bromjodbenzol übergeführt, Tribromdiazoniumsulfat war fast sofort schon zu 80 pCt. und schliesslich zu 94 pCt. in Tribromjodbenzol verwandelt. Der im letzteren Fall vorhandene Fehlbetrag von etwa 6 pCt. ist vorwiegend auf Rechnung von etwas Harz zu setzen, das bei der Dampfdestillation zurückblieb, nicht aber auf Bildung von Tribromphenol, nach dem auch hier vergleichbar gefahndet wurde.