

311. Heinz-Werner Schwechten: Ein neues Verfahren zum Austausch der Diazoniumgruppe gegen Chlor oder Brom.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. September 1932.)

Zum Zwecke der Darstellung des *o*-Diphenylens¹⁾ aus 2,2'-Dibrom-diphenyl und Natrium wurden größere Mengen 2,2'-Dibrom-diphenyl benötigt. Dobbie und Mitarbeiter hatten diese Verbindung nach einem modifizierten Sandmeyer-Verfahren aus dem 2,2'-Diamino-diphenyl erhalten, allerdings nur in einer Ausbeute von 15% des angewandten Amins²⁾; im wesentlichen waren Carbazol und Phenazon (Dibenzo-pyridazin) entstanden³⁾. Auch die Entamidierung des entsprechenden Dibrom-benzidins durch Verkochen des Tetrazoniumsalzes mit Alkohol war den englischen Forschern nicht vorteilhafter erschienen; die Verwendung von unterphosphoriger Säure als Reduktionsmittel⁴⁾ an Stelle des Alkohols lieferte mir zwar bessere Ausbeuten, doch ließ sich auch hier wie beim Sandmeyer-Verfahren eine Wasserdampf-Destillation, die infolge der sehr geringen Flüchtigkeit des Dibrom-diphenyls mit Wasserdampf sehr unerfreulich ist, kaum vermeiden.

Auf der Suche nach einem ergiebigeren und bequemeren Verfahren stieß ich auf die Entdeckung von Balz und Schiemann⁵⁾, daß der Austausch der Diazoniumgruppe gegen Fluor sehr glatt beim trocknen Erhitzen der komplexen Diazonium-borfluoride von statthen geht. Danach sollte es vielleicht möglich sein, auch Chlor bzw. Brom durch trocknes Erhitzen geeigneter Chloro- bzw. Bromo-Komplexsalze von Diazonium-Verbindungen an Stelle der Diazoniumgruppe einzuführen. In der Tat hat ja schon Grieß durch Erhitzen der Diazonium-hexachloro- (bzw. -hexabromo-)plateate mit Soda die Diazoniumgruppe durch Chlor bzw. Brom ersetzt. Als präparative Methode kommt diese Reaktion allerdings wohl kaum mehr in Betracht. Grieß hat ferner festgestellt, daß das Hexachloro-stannat des Benzoldiazoniums beim Erhitzen nur schwach verpufft und dabei Chlor-benzol liefert⁶⁾.

Ich untersuchte daraufhin verschiedene Komplexsalze des Benzoldiazoniums mit Quecksilber(II)-chlorid, Antimon(III)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid u. a. m. auf ihr Verhalten beim Erhitzen hin: Immer verpufften die gegen Reiben anscheinend vollständig unempfindlichen Komplexsalze unter Bildung von Halogen-benzol, wenn auch nur schwach, doch so, daß eine präparative Gewinnung des Halogen-benzols auf diesem Wege unmöglich schien. Die Hitze-Zersetzung ließ sich jedoch durch Vermischen der Diazonium-Komplexsalze mit geeigneten Verdünnungsmitteln — als besonders vorteilhaft haben sich KCl, NH₄Cl bzw. KBr erwiesen — soweit mäßigten, daß die Reaktion bei vorsichtigem Erhitzen auch bei Anwendung größerer Mengen vollständig ruhig und harmlos, zuweilen sogar fast unmerkbar, verlief.

¹⁾ Dobbie, Fox u. Gauge, Journ. chem. Soc. London **99**, 684, 1618 [1911], **103**, 38 [1913].

²⁾ d. s. ca. 9% d. Th. Im Beilstein, 4. Aufl., Erg.-Bd. V, S. 273, sind irrtümlich 15% d. Th. angegeben.

³⁾ vergl. dazu auch die Arbeiten von Mascarelli und Mitarb. C. **1932**, I 2713, II 61. ⁴⁾ Mai, B. **35**, 162 [1902].

⁵⁾ B. **60**, 1186 [1927].

⁶⁾ B. **18**, 965 [1885].

Bei der weiteren Bearbeitung beschränkte ich mich dann auf die Verwendung der $HgCl_2$ - bzw. $HgBr_2$ -Komplexsalze, da sie gewisse Vorteile aufwiesen. So gelangte ich schließlich zur Ausarbeitung einer Methode zum Austausch der Diazoniumgruppe gegen Chlor oder Brom, die auch dann meistens reine Produkte in sehr guter Ausbeute liefert, wenn die Verfahren nach Sandmeyer und Gattermann, wie im Falle des 2.2'-Diamino-diphenyls u. a., zu unerwünschten Nebenreaktionen Anlaß geben und infolgedessen bei verringriger Ausbeute nur zu stark verunreinigten Präparaten führen.

Im einzelnen gestaltet sich die Ausführung des neuen Verfahrens folgendermaßen: Aus einer Diazoniumsalz-Lösung wird durch Quecksilber(II)-chlorid in Kaliumchlorid-Lösung bzw. Quecksilber(II)-bromid (oder Quecksilber(II)-nitrat) in Kaliumbromid-Lösung das entsprechende Komplexsalz abgeschieden, in geeigneter Weise⁷⁾ getrocknet und mit der doppelten Menge⁸⁾ Kaliumchlorid bzw. -bromid verrieben: es empfiehlt sich, eine Probe des Gemisches im Reagierrohr vorsichtig zu erhitzen und, wenn die Zersetzung noch zu heftig verlaufen sollte, mehr Kaliumchlorid bzw. -bromid beizumischen. Sodann wird die Mischung in ein Rohr aus dünnwandigem Jenaer Glas (ca. 1 m lang, ca. 3 cm weit), das an einem Ende zugeschmolzen ist, eingefüllt und so verteilt, daß das waagerecht eingespannte Rohr etwa zur Hälfte gefüllt ist; das offene Ende des Rohres wird durch einen Stopfen mit einem weiten, langen Steigrohr versehen. Schließlich wird das Rohr vom Stopfen her vorsichtig, aber doch so stark erhitzt, daß das Diazoniumsalz vollständig zersetzt wird. Zuweilen ist es ratsam, sogar so hoch zu heizen, daß die gebildete Halogenverbindung von der jeweils erhitzten Stelle fortdestilliert. Nach dem Erkalten des Rohres wird das Anorganische in Wasser aufgenommen und kann evtl. nach dem Einengen zum Fällen neuen Diazonium-Komplexsalzes dienen, der organische Rückstand wird dann in geeigneter Weise weiterbehandelt. Die Ausbeuten an umkristallisierter Halogenverbindung, bezogen auf das Komplexsalz, betragen gewöhnlich mehr als 90 % d. Th.

Die Anwendung dieser Methode auf das 2.2'-Diamino-diphenyl lieferte denn auch mühelos das bisher so schwierig zugängliche 2.2'-Dibrom-diphenyl in sehr reinem Zustande in einer Ausbeute von über 80% d. Th. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde dann noch an einigen weiteren Beispielen dargetan, und ich glaube, daß es sich auch sonst als Ergänzung der Verfahren von Sandmeyer und Gattermann bewähren wird, besonders wenn es sich darum handelt, aus einer geringen Menge eines wertvollen Amins die zugehörige Chlor- oder Brom-Verbindung in möglichst großer Ausbeute und Reinheit darzustellen.

Beschreibung der Versuche.

I. 2.2'-Dibrom-diphenyl: 9.2 g Diamino-diphenyl ($1/20$ Mol.) werden in verd. Schwefelsäure in der üblichen Weise diazotiert, und die stark verd. Lösung mit einer solchen von Quecksilber(II)-nitrat in Kaliumbromid-Lösung im Überschuß gefällt. Das gelbliche Komplexsalz wird durch Dekantieren mit Wasser gewaschen, abgesaugt und durch Waschen mit Aceton getrocknet; es bildet dann ein gelbliches, enorm licht-empfindliches⁹⁾ Pulver, wahrscheinlich von der Zusammensetzung

⁷⁾ Das Trocknen kann gewöhnlich durch Waschen mit Aceton bzw. Methanol und Äther geschehen.

⁸⁾ Dieses Mengenverhältnis erwies sich bei meinen Versuchen immer als ausreichend.

⁹⁾ Die Substanz färbt sich im Licht intensiv dunkelgrün; der Farbkörper läßt sich durch Waschen mit Aceton, worin er mit intensiv dunkelgrüner Farbe löslich ist, entfernen.

$[C_{12}H_8N_4][HgBr_3]_2$: 49.5 g, d. s. ca. 90% d. Th. Das Komplexsalz wird mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumbromid verrieben und, wie oben schon beschrieben, erhitzt, so daß das gebildete Dibrom-diphenyl von der jeweils erhitzten Stelle fortdestilliert. Nach dem Erkalten wird der Rohr-Inhalt mit Wasser und Äther behandelt; dann wird von einer geringen Menge braun-schwarzer Substanz, die möglicherweise etwas Carbazol enthält, abfiltriert, die Äther-Lösung abgetrennt, mit Tierkohle behandelt und eingeeengt. Der krystallinisch erstarrte Rückstand (13.6 g = 87% d. Th.) wird aus Methanol umkristallisiert, und so reines 2.2'-Dibrom-diphenyl in Gestalt farbloser Nadeln vom Schmp. 80—81° (Literatur-Angabe: 81°) gewonnen: 12.5 g = 80% d. Th.

2) 2.2'-Dichlor-diphenyl: Läßt sich analog dem 2.2'-Dibrom-diphenyl darstellen. Man kann aber auch das $HgCl_2$ -Komplexsalz, mit der doppelten Gewichtsmenge Ammoniumchlorid verrieben, in einem Rundkolben im Ölbad auf über 150° erhitzen; dabei schreitet die Zersetzung langsam durch die ganze Masse fort¹⁰⁾. Nach dem Erkalten kann das Dichlor-diphenyl durch Extraktion mit Petroläther, Abdampfen desselben und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol in einer Ausbeute von über 80% d. Th. rein gewonnen werden (Schmp. 60.5°; Literatur-Angabe: 59°).

3) 4.4'-Dichlor-diphenyl: Man verfährt wie beim 2.2'-Dibrom-diphenyl. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Schmp. 147—148°; Literatur-Angabe: 148°. Ausbeute ca. 82% d. Th.

4) 1.4-Chlor-brom-benzol: Die Darstellung dieser Verbindung aus *p*-Brom-anilin nach Art des Dibrom-diphenyls verläuft besonders glatt und harmlos, so daß wahrscheinlich auch große Mengen auf einmal durch Erhitzen im Rundkolben im Ölbad verarbeitet werden könnten. Das Rohprodukt (ca. 85% d. Th.) schmilzt bei 66—67°; Literatur-Angabe: 67°.

An dieser Stelle möchte ich noch auf folgenden interessanten Versuch aufmerksam machen: Wenn man das $HgCl_2$ -Komplexsalz des *p*-Brom-benzoldiazoniumchlorids mit Kaliumbromid statt mit Kaliumchlorid als Verdünnungsmittel erhitzt, so entsteht, neben geringen Mengen *p*-Chlor-brom-benzol, im wesentlichen *p*-Dibrom-benzol (das Rohprodukt schmilzt bei 86—88°, *p*-Dibrom-benzol bei 89°). Andererseits erhält man aber beim Erhitzen des $HgBr_2$ -Komplexsalzes des *p*-Brom-benzoldiazoniumbromids im Gemisch mit Kaliumchlorid nicht etwa *p*-Chlor-brom-benzol, sondern reines *p*-Dibrom-benzol!

5) β -Brom-naphthalin: Die Zersetzung des $HgBr_4$ -Komplexsalzes aus β -Naphthylamin verläuft im Vergleich zu den bisher beschriebenen Fällen verhältnismäßig stürmisch. Vermutlich liegt das daran, daß ihm die Zusammensetzung $[C_{10}H_7N_2]_2HgBr_4$ zukommt, während die oben behandelten Komplexsalze der Formel $[R.N_2]HgX_3$ entsprechen. Das Rohprodukt ließ sich auch schwieriger durch Umkristallisieren reinigen, dagegen lieferte die Wasserdampf-Destillation sofort reines β -Brom-naphthalin, wenn auch nur in einer Ausbeute von ca. 65% d. Th.¹¹⁾.

10) Wenn man bei der Darstellung des 2.2'-Dibrom-diphenyls ähnlich verfährt, so bleibt ein großer Teil des $HgBr_2$ -Komplexsalzes unzersetzt!

11) Oddo, Gazz. chim. Ital. 20, 639 [1890], erhielt nach Sandmeyer 46—48% d. Th.