

# Ueber Diazoniumsalze hochhalogenirter Parasemidine und einiger anderer hochhalogenirter Basen;

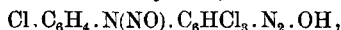
von P. Jacobson.

(Eingelaufen am 6. Mai 1909.)

In der voranstehenden Abhandlung ist unter den Producten der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Azobenzol eine Base beschrieben, die sich als tetrachlorirtes p-Aminodiphenylamin herausgestellt hat. Bei den Versuchen zur Aufklärung ihrer Constitution ist auch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure studirt worden. Hierbei ergaben sich eigenthümliche Beobachtungen, welche die Veranlassung boten, den Diazotirungsprocess auch bei anderen hochhalogenirten Aminen zu verfolgen. Sie sollen nun in dieser Mittheilung zusammengestellt werden.

Es hat sich gezeigt, dass *die höheren Halogenderivate des p-Aminodiphenylamins, wenn man sie in viel starker Schwefelsäure mit überschüssigem Nitrit diazotirt, nicht etwa in Diazoniumsulfate, sondern in Diazoniumnitrate übergehen.*<sup>1)</sup> Die so entstehenden, goldgelb gefärbten und

<sup>1)</sup> In der vorläufigen Mittheilung — Verhandlungen der Braunschweiger Naturforscherversammlung 1897, II. Theil, 1. Hälfte, S. 94, Chem. Centralbl. 1898, II, 36 — sind diese Diazotirungsproducte unter Reserve als Nitrosodiazohydrate, wie

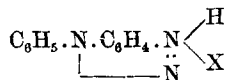


aufgefasst worden. Die spätere Untersuchung hat ergeben, dass diese zuerst angenommene Formel um ein Sauerstoffatom zu arm ist, und dass die Verbindungen zweifellos den Salpetersäurerest enthalten. Vergl. besonders § 4 des experimentellen Theils.

schwer löslichen Diazoniumnitrate sind *ausserordentlich beständig gegen Mineralsäuren in warmer wässriger Lösung, besonders auch gegen starke Salpetersäure*. Man kann sie aus heisser conc. Salpetersäure<sup>2)</sup> ohne Veränderung umkrystallisiren. Andererseits sind sie *äusserst empfindlich gegen Alkohol*, mit dem sie schon bei wenig erhöhter Temperatur Stickstoff entwickeln, wobei die Diazoniumgruppe gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.

Dass der Diazotierungsprocess trotz der Gegenwart grosser Mengen *Schwefelsäure* zu *salpetersauren* Diazoniumsalzen führt, wird wohl durch die Schwerlöslichkeit dieser Nitate bedingt. Ihre Beständigkeit in warmer saurer Lösung wird nicht Wunder nehmen, wenn man sich erinnert, dass überhaupt die Diazoniumderivate der Parasemidine durch besondere Widerstandsfähigkeit in wässriger Lösung ausgezeichnet sind.<sup>3)</sup> In unserem Falle kommt nun noch die Beladung der Benzolkerne mit Halogen als ein die Beständigkeit erhöhendes Moment hinzu. Ist doch auch das Tribromderivat des diazotirten Anilins gegen kochendes Wasser ausserordentlich resistent, während es mit Alkohol leicht und glatt seinen Stickstoff abspaltet.<sup>4)</sup>

Erinnert sei daran, dass ich früher für die Diazosalze des p-Aminodiphenylamins die Formel



in Betracht gezogen habe,<sup>5)</sup> während seither Hantzsch<sup>6)</sup>

<sup>2)</sup> Dafür, dass die Diazoniumgruppe gegen *starke* Salpetersäure sehr unempfindlich ist, liegen manche Beobachtungen vor; vergl. z. B.: O. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3202 (1905); H. Kauffmann u. Franck, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4012 (1907).

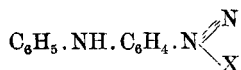
<sup>3)</sup> Vergl. Ikuta, diese Annalen **243**, 281 (1888); Jacobson, Henrich u. Klein, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 690—691, 693—694 (1893); Jacobson, diese Annalen **287**, 130—131, 165—166 (1895).

<sup>4)</sup> Vergl. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1000 (1902).

<sup>5)</sup> Jacobson, diese Annalen **287**, 132 (1895).

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 888 (1902).

dargelegt hat, dass ihre Eigenschaften durch die übliche Diazoniumformel



besser gedeutet werden.

Auch die hier mitgetheilten Versuche sind, ebenso wie diejenigen der voranstehenden Abhandlung, im Heidelberger Universitätslaboratorium 1895—1896 mit Herrn C. Bartsch begonnen und später im ersten Berliner Chemischen Universitätslaboratorium fortgeführt, wobei ich mich der trefflichen Hilfe der Herren Dr. A. Steinbrenck und Dr. A. Loeb zu erfreuen hatte.

Ausser dem Tetrachlorderivat des p-Aminodiphenylamins, welches als Umwandlungsproduct des Azobenzols in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist, dienten zur Diazotirung noch zwei Halogenderivate, die direct durch Halogenirung des p-Aminodiphenylamins gewonnen werden können. Diese seien im ersten Abschnitt beschrieben.

## Experimenteller Theil.

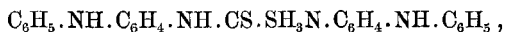
### Erster Abschnitt.

#### Halogenirung des p-Aminodiphenylamins.

(Nach Versuchen von *A. Steinbrenck*.)

1. Für die Ueberlassung einer grösseren Menge *p*-Aminodiphenylamin<sup>7)</sup> bin ich der Direction der Höchster Farbwerke zu bestem Dank verpflichtet.

<sup>7)</sup> Zur Kenntniss dieser Base sei mitgetheilt, dass sie die bei aromatischen Aminen nicht allgemein anzutreffende Fähigkeit besitzt, mit Schwefelkohlenstoff sich additionell zu einem dithiocarbamidsauren Salz zu vereinigen [vergl. dazu: Hegershoff, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2246 (1899); Losanitsch, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2970 (1907)]. Man erhält dieses *p*-anilinophenyldithiocarbamid-saure *p*-Aminodiphenylamin,



wenn man zu einer Lösung von 1 g p-Aminodiphenylamin in 2 g Aether 3 g Schwefelkohlenstoff zugeibt, im Verlauf von etwa einer halben

Die *Chlorirung* der freien Base in Eisessig, Chloroform oder Benzol wie auch ihres Acetylderivats in Eisessig führte zu harzigen Producten, die sich nicht reinigen liessen. Dagegen gelang die *Bromirung* in Eisessig gut. Je nach den Bedingungen wurde ein Tribrom- oder ein Pentabromderivat erhalten.

*Tribrom-p-aminodiphenylamin* gewannen wir, indem wir zur Lösung von 1 Thl. Base in 10 Thln. Eisessig unter Eiskühlung die für 6 At. berechnete Menge Brom, mit der 10fachen Gewichtsmenge Eisessig verdünnt, in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln zugaben. Es entstand sofort eine tiefblaue Färbung, nach einigem Stehen ein reichlicher, nicht krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, dann mit kaltem verdünntem Alkali digerirt wurde. Aus Alkohol erhielt man, nach dem Kochen mit etwas Thierkohle, die Verbindung in blassvioletten Nadeln (2,7 g aus 4 g Aminodiphenylamin nach zweimaliger Krystallisation); sie schmilzt bei 137—138° und löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und warmem Alkohol, wenig in warmem Petroläther.

0,1701 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 18,5° u. 760 mm Druck.  
0,2458 g „ 0,3270 AgBr.

Minute als gelblich gefärbten Krystallbrei in so reichlicher Menge (ca. 0,5—0,6 g), dass die ganze Masse fest zu werden scheint. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Aether ist die Substanz fast weiss; sie schmilzt zum Theil — aber nicht vollständig — bei 70° bis 71° unter schwacher Gasentwicklung und ist nicht lange ohne Veränderung haltbar, entwickelt vielmehr bei längerem Aufbewahren deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch. So zeigte auch die frisch dargestellte, nur 1 Stunde an der Luft und 3 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz bereits einen etwas zu niedrigen Schwefelgehalt.

0,1690 g gaben 0,1656 BaSO<sub>4</sub>.  
0,1658 g „ 18,0 ccm Stickgas bei 17,5° u. 758,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Gef.
S	14,43	13,45
N	12,61	12,48

	Ber. für $C_{12}H_9N_2Br_3$	Gef.
N	6,67	6,74
Br	57,08	56,59

2. Lässt man umgekehrt die Lösung der Base zur Eisessig-Bromlösung — und zwar in der Wärme — fließen, so gewinnt man *Pentabromaminodiphenylamin*. Wir erwärmten eine Lösung von 14 g Brom in 70 ccm Eisessig (auf dem Wasserbade) auf etwa 80° und liessen unter stetem Umschütteln eine Lösung von 2 g p-Aminodiphenylamin in 20 ccm Eisessig hinzutropfen, hielten nach beendigtem Eintragen noch ca. 10 Minuten auf 80° und liessen über Nacht stehen. Nun wurde der graugrüne Niederschlag abgesaugt, mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser gewaschen und auf Thon gestrichen; dieses Rohproduct (5,8 g) wurde durch Krystallisation aus Xylol gereinigt. Man erhält die Verbindung nun in hell röthlichen Nadeln. Schmelzp. 229—230°.

0,1887 g	gaben 7,7 ccm Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.
0,2310 g	„ 0,3731 AgBr.
0,1726 g	„ 0,2809 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_7N_2Br_5$	Gef.
N	4,85	4,70 —
Br	69,06	68,73 69,26

Versuche zur Ermittlung der Stellung, welche die Bromatome des Tribrom- und Pentabromderivats einnehmen, haben wir nicht angestellt.

### Zweiter Abschnitt.

#### Diazoniumnitrate aus den Halogenderivaten des p-Aminodiphenylamins.

(Nach Versuchen von C. Bartsch, A. Loeb und A. Steinbrenck.)

3. Wenngleich die eingehendste Untersuchung des Diazotirungsproductes an dem eben beschriebenen Pentabromderivat des Aminodiphenylamins erfolgte, so seien doch zunächst die Erfahrungen an dem aus Azobenzol entstehenden 2, 3, 5, 4'-Tetrachlor-4-aminodiphenylamin<sup>8)</sup>

<sup>8)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.

mitgetheilt, welche den Ausgangspunkt der Versuche bildeten.

Man verrieb 2 g dieser chlorirten Base mit 40 g conc. Schwefelsäure, bis völlige Lösung eingetreten war, und verdünnte dann mit 40 ccm Wasser, wodurch man Abscheidung eines sehr fein vertheilten Niederschlages erzielte. Zu dieser Suspension fügte man nach dem Erkalten eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser. In der Kälte erfolgt kaum Diazotirung. Erwärmt man aber bis zum Kochen, so bleibt nur eine geringe Menge einer röthlich gelben Substanz zurück, während sich eine goldgelbe Lösung bildet, die heiss filtrirt wird und beim Erkalten das gebildete Diazoniumsalz als gelben, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag abscheidet (1,2—1,8 g). Die Substanz erwies sich *vollkommen schwefelfrei*<sup>9)</sup> und gab schon in diesem Zustand ohne weitere Reinigung bei der Analyse Zahlen, die bezüglich des Chlorgehalts scharf auf das Diazoniumnitrat stimmten, während für Kohlenstoff noch eine Differenz sich herausstellte, welche die üblichen Analysenfehler erheblich übersteigt.

0,1572 g	gaben	0,2197 CO <sub>2</sub>	und	0,0264 H <sub>2</sub> O.	
0,1546 g	„	20,0 ccm	Stickgas bei 17,5° u.	751 mm Druck.	
0,1496 g	„	0,2150	AgCl.		
0,2587 g	„	0,3725	AgCl.		
0,2544 g	„	0,3678	AgCl.		
0,2349 g	„	0,3387	AgCl.		
	Ber. für	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>		Gef.	
C		36,36		38,11	
H		1,52		1,89	
N		14,15		14,73	
Cl		35,81	35,54	35,61	35,75 35,66

Auch als die Substanz aus heisser verdünnter

<sup>9)</sup> Auch das halogenfreie *p*-Aminodiphenylamin lässt sich nach dem oben beschriebenen Verfahren diazotiren; das entstehende Diazoniumsalz ist aber nicht das Nitrat, sondern das Sulfat



(S beim Rohproduct gef. 9,48 statt 10,92 pC.).

Schwefelsäure umkrystallisirt war, erwies sie sich als durchaus schwefelfrei und zeigte fast dieselbe Zusammensetzung (C: 37,05; H: 1,65; Cl: 35,90). Gut auf das *Chloranilinotrichlorbenzoldiazoniumnitrat*,



stimmende Zahlen wurden erhalten, nachdem man den Körper in warmer conc. Salpetersäure gelöst und ihn aus der durch Glaswolle filtrirten Lösung mit Wasser wieder in hellgelben Nadelchen abgeschieden hatte.

0,1754 g gaben 0,2334 CO<sub>2</sub> und 0,0276 H<sub>2</sub>O.

0,1626 g „ 19,8 cem Stickgas bei 23° und 764 mm Druck.

0,1914 g „ 0,2787 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	36,36	36,29
H	1,52	1,76
N	14,15	13,73
Cl	35,81	36,00

Das Diazoniumnitrat bildet schöne gelbe Nadeln, zeigt etwas chinonartigen Geruch und erweist sich als lichtempfindlich; directes Sonnenlicht färbt die Oberfläche der Krystalle alsbald rothbraun. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt lebhafte Verbrennung ohne Verpuffung ein; durch Schlag erfolgte keine Detonation. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, leicht in warmer verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung enthält noch nach fünfständigem Kochen den Diazoniumkörper grösstentheils unverändert, wie durch das noch vorhandene Kuppelungsvermögen (mit  $\alpha$ -Naphtol) deutlich nachzuweisen war.

Giesst man die schwefelsaure Lösung in alkalische  $\alpha$ -Naphthollösung, so erhält man eine tiefrothe Farbstofflösung, aus der sich bald ein rother Niederschlag abscheidet.

Wie aus dieser Kuppelungsfähigkeit, so ergiebt sich die Diazonatur des Körpers auch aus seinem *Verhalten gegen Alkohol*; beim Kochen mit absolutem Alkohol wird, wie die Formel des Diazoniumnitrats verlangt, genau die Hälfte des Gesamtstickstoffs als elementarer Stickstoff

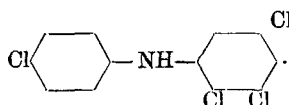
abgespalten. Die *quantitative Bestimmung des Diazostickstoffs* erfolgte im Strom von trockner Kohlensäure durch etwa halbstündiges Kochen von 0,1—0,15 g Substanz mit ca. 80 ccm absolutem Alkohol.

0,1484 g gaben 9,3 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

0,1335 g „ 8,5 ccm „ „ 22° „ 757 mm „

	Ber.	Gef.
Diazostickstoff	7,08	7,13 7,15

Das beim Kochen mit Alkohol entstehende Product ist das 2,3,5,4'-Tetrachlor-diphenylamin



Man fällt es aus der alkoholischen Lösung mit Wasser aus und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um. Es bildet farblose Kryställchen, schmilzt bei 107 bis 108° und löst sich leicht in Ligroin, Aether und Alkohol.

0,1670 g gaben 0,2885 CO<sub>2</sub> und 0,0352 H<sub>2</sub>O.

0,1958 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 22° und 757 mm Druck.

0,1441 g „ 6,2 ccm „ „ 23° „ 751 mm „

0,1957 g „ 0,3646 AgCl.

0,1030 g „ 0,1920 AgCl.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NCl <sub>4</sub>	Gef.
C	46,90	47,12 —
H	2,30	2,37 —
N	4,57	4,82 4,78
Cl	46,23	46,08 46,09

Wenn man für die Zersetzung mit kochendem Alkohol nicht einen so grossen Ueberschuss von Alkohol anwendet und ausserdem ein paar Körnchen kohlen-saures Kalium hinzusetzt, so bildet sich neben diesem farblosen Tetrachlordiphenylamin als Nebenproduct (ca. 25 pC.) eine *rothe Verbindung*, die in Alkohol schwer löslich ist, daher beim Erkalten in büschelförmig angeordneten, schönen Nadeln auskrystallisirt. Sie schmilzt bei 176°, ist leicht in Aether und Benzol löslich, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren und gab bei der Analyse Zahlen, die auf ein Nitrosoderivat des Tetrachlordiphenylamins stimmen.



0,1086 g gaben 8,3 ccm Stickgas bei 25° und 749 mm Druck.  
 0,2360 g „ 0,4012 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_5ON_2Cl_4$	Gef.
N	8,33	8,36
Cl	42,23	42,03

Die rothe Verbindung ist nicht näher untersucht worden.

4. Das im § 1 geschilderte *Tribrom-p-aminodiphenylamin* lieferte beim Diazotiren nach der im § 3 beschriebenen Art ein Diazoniumsalz, das beim Erkalten der tiefgoldgelben Lösung in gelben Nadelchen auskrystallisirte, sich aber beim Auswaschen mit Wasser als so leicht löslich erwies, dass fast nichts auf dem Filter zurückblieb. Es wurde nicht näher untersucht, da sich das Pentabromderivat leichter bearbeiten liess.

1 g *Pentabrom-p-aminodiphenylamin* wird mit 20 g conc. Schwefelsäure verrieben, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann giebt man 20 ccm Wasser hinzu und nach dem Erkalten langsam eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser. Nach kurzem Stehen versetzt man mit 200 ccm heissem Wasser, erhitzt zum Kochen und giesst durch ein Faltenfilter. Auf dem Filter bleibt ein flockiger röthlicher Rückstand, der zum grössten Theil aus unverändertem Pentabrom-p-aminodiphenylamin besteht. Das gelbe Filtrat scheidet beim Erkalten feine gelbe Nadelchen ab, die abfiltrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden (Ausbeute 0,4—0,6 g). Sie sind frei von Schwefel und zeigen die Zusammensetzung eines *pentabromirten Anilinobenzoldiazoniumnitrats* mit 1 Mol. Krystallwasser  $C_{12}H_5NBr_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 + H_2O$ .

0,1924 g gaben 0,1524  $CO_2$  und 0,0214  $H_2O$ .  
 0,1734 g „ 13,1 ccm Stickgas<sup>10)</sup> bei 22° u. 758 mm Druck.  
 0,1855 g „ 0,2610 AgBr.  
 0,2191 g „ 0,3084 AgBr.

<sup>10)</sup> Bei der Stickstoffbestimmung muss man *kalte* Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr leiten; durch einen Strom von warmer Kohlensäure wird der Diazoniumkörper zersetzt, man erhält demgemäss zu niedrige Stickstoffwerthe.

	Ber. für $C_{12}H_5O_8N_4Br_5 + H_2O$	Gef.
C	21,47	21,60
H	1,05	1,24
N	8,37	8,49
Br	59,57	59,87 59,89

Der directe Nachweis des Krystallwassers konnte freilich nicht geführt werden, da sich der Körper bei  $100^{\circ}$  langsam zersetzt. Es wurden aber, wie unten gezeigt wird, nach dem Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure, sowie nach der Umwandlung in das Diazoniumbromid und Rückverwandlung in das Nitrat immer dieselben Werthe für Stickstoff und Brom gefunden, während ein krystallwasserfreies Diazoniumnitrat erheblich mehr Brom<sup>11)</sup> (61,2 pC.) enthalten müsste.

Bei der Untersuchung dieses Diazoniumsalzes wurde besonderer Werth auf den Nachweis gelegt, dass die Diazoniumgruppe an den *Salpetersäure*-Rest  $O.NO_2$  gebunden ist. Dies erschien deshalb geboten, weil die Analysenzahlen bei dem hohen Molekulargewicht der fraglichen Diazoniumsalze eine sichere Auswahl zwischen der Formel eines Nitrits und eines Nitrats nicht zulassen. So würde im vorliegenden Falle die Formel eines Nitrits mit 2 Mol.  $H_2O$  fast genau dieselben Zahlen verlangen, wie diejenige des Nitrats mit  $1H_2O$ .

Der Nachweis des Salpetersäurerestes gelang nun durch die folgenden Versuche.

a) Verreibt man das Diazoniumsalz kurze Zeit mit feuchtem *Silberoxyd* und wenig Wasser, filtrirt dann und dampft das Filtrat zur Trockne, so bleibt ein in Wasser leicht lösliches Silbersalz — freilich in sehr geringer Menge, weil die Umsetzung wegen der Schwerlöslichkeit des Diazoniumsalzes unvollständig ist — zurück, das die charakteristischen Reactionen auf Salpetersäure (Blaufärbung mit schwefelsaurer Diphenylaminlösung, brauner

---

<sup>11)</sup> Die Brombestimmungen wurden nicht nach Carius, sondern durch Glühen mit Kalk ausgeführt; es ist also nicht wahrscheinlich, dass der Bromgehalt zu niedrig gefunden wurde.

Ring mit Eisenvitriol und Schwefelsäure), aber keine Reaction auf salpetrige Säure beim Hinzufügen einer essigsauren Lösung von m-Phenylendiamin giebt.

Desgleichen zeigt die wässrige Lösung, welche man durch kurzes Kochen des Diazoniumnitrats mit wässrigem *Ammoniak* — es tritt dabei völlige Zersetzung ein — erhält, die Reactionen der Salpetersäure, aber nicht der salpetrigen Säure.

b) Löst man das Diazoniumsalz in *warmer conc. Salpetersäure* auf, so fallen aus der durch Glaswolle filtrirten Lösung beim Erkalten, sowie beim Verdünnen mit Wasser hellgelbe Nadelchen aus, welche das Aussehen der ursprünglichen Substanz und unveränderte Zusammensetzung zeigen.

0,1702 g gaben 12,9 ccm Stickgas bei 28° u. 762 mm Druck.

0,1926 g „ 0,2702 AgBr.

Gef. 8,30 pC. N; 59,70 pC. Br.

c) Uebergiesst man das Diazoniumsalz mit *Bromwasserstoffsäure* vom spez. Gew. 1,49, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, lässt einige Zeit stehen, filtrirt dann, wäscht mit Wasser, das einige Tropfen Bromwasserstoffsäure enthält, und trocknet das gelbe Pulver im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man Zahlen, welche deutlich zeigen, dass das ursprüngliche Atomverhältniss 4N:5Br übergegangen ist in das Verhältniss 3N:6Br. Es ist also der stickstoffhaltige Säurerest durch Brom ersetzt und das entsprechende *Diazoniumbromid* entstanden, das ebenfalls Krystallwasser zu enthalten scheint.

0,1391 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

0,1445 g „ 0,2380 AgBr.

	Ber. für		Gef.
	$C_{12}H_5N_3Br_6$	$C_{12}H_5N_3Br_8 + H_2O$	
N	6,25	6,09	5,50
Br	71,28	69,50	70,09

Dieses Diazoniumbromid nun giebt wieder Präparate von der ursprünglichen Zusammensetzung, wenn man

es längere Zeit mit kalter verdünnter Salpetersäure digerirt (Analyse I unten), oder wenn man es in heisser conc. Salpetersäure löst und aus der Lösung mit Wasser fällt (Analyse II).

- I. 0,2311 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 24° u. 758 mm Druck.  
0,2320 g „ 0,3270 AgBr.  
Gef. 7,99 pC. N; 59,98 pC. Br.
- II. 0,2210 g gaben 16,3 ccm Stickgas bei 25,5° u. 754,5 mm Druck.  
0,1965 g „ 0,2772 AgBr.  
Gef. 8,11 pC. N; 60,03 pC. Br.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das fragliche Diazoniumsalz

- a) mit Basen Salpetersäure abspaltet;
- b) aus concentr. Salpetersäure unverändert auskrystallisirt;
- c) nach der Umwandlung in das entsprechende Bromid durch Behandlung des letzteren mit Salpetersäure wieder zurückerhalten wird.

Es kann daher wohl keinem Zweifel unterliegen, dass ein Diazoniumnitrat vorliegt.

Dieses *pentabromirte Anilinobenzoldiazoniumnitrat* bildet gelbe Nadeln, die sich am Licht schon nach kurzer Zeit braunroth färben. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen wird seine Farbe gegen 130° heller; zwischen 140° und 160° schmilzt es unter Zersetzung und Volumvergrößerung. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure erfolgt ohne Lösung Umwandlung in eine voluminöse, flockige, gelbe Substanz: wahrscheinlich das entsprechende Diazoniumchlorid (vergl. oben sub c das Diazoniumbromid). Conc. Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe; beim Eintragen dieser Lösung in Wasser erhält man ein braungelbes Pulver, das schwefelfrei ist. Warmer Eisessig löst das Diazoniumnitrat leicht, ohne es in der Kälte wieder ausfallen zu lassen. Beim Kochen mit Benzol nimmt das Benzol eine gelbe Färbung an; aber selbst bei reichlichem Benzolzusatz bleibt die Hauptmenge des Diazoniumnitrats ungelöst.

Verreibt man eine alkoholische  $\alpha$ -Naphthollösung mit dem Diazoniumnitrat, so färbt sie sich nach einiger Zeit tiefroth, ohne dass das Diazoniumnitrat in Lösung geht. Auf Zusatz von Alkali entsteht nun aber *sofort* eine tiefrothe Lösung, die — in Wasser eingegossen — nach einiger Zeit einen braunrothen Niederschlag abscheidet.

Beim Verreiben mit wässrigem *Ammoniak* wird das gelbe Diazoniumnitrat braun.<sup>12)</sup>

Kocht man 0,4 g des Diazoniumnitrats mit 10 ccm absolutem *Alkohol* unter Zusatz von einigen Körnchen Pottasche, so geht zunächst der grösste Theil in Lösung; bald darauf aber scheiden sich unter lebhafter Gasentwicklung weisse Nadelchen ab. Nach halbstündigem Erhitzen ist die Stickstoffentwicklung beendigt. Das Product dieser Reaction ist *Pentabromdiphenylamin*; man erhält es aus dem Diazoniumnitrat auch beim Kochen mit absolutem Alkohol ohne Zusatz von Kaliumcarbonat, sowie aus dem Diazoniumbromid (s. oben) durch Kochen mit Alkohol.

0,1653 g	gaben	3,7 ccm	Stickgas	bei	21°	und	757 mm	Druck.
0,2626 g	„	6,0 ccm	„	„	24°	„	758,5 mm	„
0,1730 g	„	0,2890	AgBr.					

	Ber. für $C_{12}H_8NBr_5$	Gef.
N	2,49	2,53 2,54
Br	70,85	71,09

Das Pentabromdiphenylamin krystallisirt aus Eisessig in feinen weissen Nadeln, schmilzt bei 194—195°, ist sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform und Aether, ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Ligroin löslich.

---

<sup>12)</sup> Nach den Versuchen von Hantzsch [Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 895 (1902)], sowie von Morgan u. Micklethwait [Journ. chem. Soc. **93**, 605 (1908)], die nach Abschluss unserer Untersuchung veröffentlicht wurden, ist anzunehmen, dass hierbei ein Anhydrid des freien Diazokörpers von der Zusammensetzung  $C_{12}H_4N_2Br_5$  entsteht.

## Dritter Abschnitt.

## Diazoniumderivate anderer hochhalogenirter Amine.

(Nach Versuchen von C. Bartsch und A. Loeb.)

5. Nach den im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Versuchen schien es erwünscht, zu ermitteln, ob die Eigenschaft, in schwefelsaurer Lösung mit überschüssigem Nitrit Diazoniumnitrat zu liefern, eine Eigenthümlichkeit gerade der vom p-Aminodiphenylamin sich ableitenden Halogenderivate sei oder sich auch bei Halogenderivaten einfacher Arylamine wiederfindet. Hierfür wurde das *Pentabromanilin*<sup>13)</sup> als Prüfungsobject gewählt.

1 g Pentabromanilin wurde bei gelinder Wärme in 40 ccm conc. Schwefelsäure gelöst; diese Lösung versetzte man mit 40 ccm Wasser, wodurch ein weisser Niederschlag gefällt wird, und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser. Als nun zum Kochen erwärmt wurde, ging der Niederschlag zum Theil in Lösung; beim Erkalten liess das Filtrat weisse Blättchen fallen, die sich durch die Analyse als *Pentabrombenzoldiazoniumnitrat* erwiesen.

0,2056 g gaben 13,9 ccm Stickgas bei 26° und 753 mm Druck  
 0,1800 g „ 0,2990 AgBr.

	Ber. für $C_6N_3O_3Br_5$	Gef.
N	7,48	7,39
Br	71,15	70,69

Das Vorhandensein des Salpetersäurerestes wurde nach der Zersetzung mit Ammoniak durch die Blaufärbung mit schwefelsaurer Diphenylaminlösung nachgewiesen. Mit alkoholisch-alkalischer  $\alpha$ -Naphthollösung erfolgt Rothfärbung. Aus conc. Salpetersäure lässt sich auch dieses Diazoniumnitrat umkrystallisiren, wenn man dafür Sorge trägt, die Lösung nur mässig zu erwärmen.

<sup>13)</sup> Seine Diazotierung unter anderen Bedingungen ist von Hantzsch und Smythe [Ber. d. d. chem. Ges. 33, 520 (1900)] beschrieben.

6. Während sonach auch das einfachste perbromirte Arylamin bei der Diazotirung trotz der Gegenwart grosser Mengen von Schwefelsäure nicht das Diazoniumsulfat, sondern das Nitrat gab, verhielt sich das *Tetrabrombenzidin* ganz anders.

Es wurde nach den Angaben von Claus u. Risler<sup>14)</sup> dargestellt, durch Krystallisation aus frisch destillirtem Anilin gereinigt und schmolz bei 286° (Claus u. Risler<sup>14)</sup> 284—286°; Schlenck<sup>15)</sup> 288°).

Wenn man es in der Art, wie es bei den bisher besprochenen Beispielen beschrieben ist, — also in viel starker Schwefelsäure mit überschüssigem Nitrit — behandelt, so erfolgt allerdings leicht (schon in der Kälte) Diazotirung; aber aus der erhaltenen schwach gelben Lösung schied sich weder beim Stehen noch auf Zusatz von Alkohol ein krystallinisches Diazoniumsalz aus.

Dagegen gelangt man unter Zuhülfenahme von Alkohol leicht zur Abscheidung eines Diazoniumsalzes, wenn man mit *gasförmiger* salpetriger Säure diazotirt. Man löste 2 g Tetrabrombenzidin durch Verreiben in 10 g conc. Schwefelsäure, fällte wieder in feiner Vertheilung durch Zusatz von etwa 15 g Wasser und leitete nun salpetrige Säure in langsamem Strom unter beständigem Umschütteln und Kühlen mit Wasser ein, bis der Niederschlag sich aufgelöst hätte. Die filtrirte Lösung wird mit der vier- bis fünffachen Menge absoluten Alkohols versetzt, wodurch eine reichliche, zunächst gelatinöse, bald aber krystallinisch werdende Fällung entsteht. Die Krystalle haben die Form orgelpfeifenartig angeordneter Stäbchen und zeigten — zunächst mit Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen — die Zusammensetzung des *sauren Tetrabrombiphenylbisdiazoniumsulfats* [ $-\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{SO}_4\text{H}]_2$ . Die Diazotirung war also in diesem Falle nicht anders verlaufen, als es bei nichthalogenirten Arylaminen üblich ist.

<sup>14)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 86 (1881).

<sup>15)</sup> Diese Annalen **363**, 337 (1908).

0,1997 g gaben 7,31 ccm Stickgas bei 23° und 754 mm Druck.  
 0,2102 g „ 0,2194 AgBr und 0,1381 BaSO<sub>4</sub>.  
 0,2215 g „ 0,2322 AgBr „ 0,1467 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Gef.
N	7,79	7,63
Br	44,56	44,41 44,61
S	8,91	9,02 9,09

Der gesammte Stickstoff ist in Diazoform vorhanden, wie durch Bestimmung des Diazostickstoffs beim Kochen mit Alkohol (vergl. S. 338) bestätigt wurde:

0,1380 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 25° und 755 mm Druck.  
 0,1400 g „ 9,9 ccm „ „ 25° „ 755 mm „  
 Gefundener Diazostickstoff: 7,99 pC.; 7,80 pC.

Das Bisdiazoniumsulfat verbrennt auf dem Platinblech ohne Verpuffung und ist gegen Schlag unempfindlich. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; diese Lösung giebt mit alkalischer  $\alpha$ -Naphthollösung intensive Rothfärbung.

Kocht man 2 g des Diazoniumsulfats mit 50 ccm absolutem Alkohol und etwas Kaliumcarbonat etwa 2 Stunden, so scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung *Tetrabrombiphenyl*<sup>16)</sup> [—C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ab, das aus Alkohol in farblosen wasserförmigen Krystallen anschiesst, bei 185° schmilzt (Mills: 189°), in kaltem Alkohol kaum, in Aether, Benzol und heissem Alkohol leicht löslich ist.

0,1674 g gaben 0,1890 CO<sub>2</sub> und 0,0244 H<sub>2</sub>O.  
 0,1956 g „ 0,3140 AgBr.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	Gef.
C	30,67	30,79
H	1,29	1,64
Br	68,04	68,31

<sup>16)</sup> Vergl. Mills, Journ. of the chem. Soc. 65, 56 (1894).