

Über die  
Diazoverbindungen  
der Dinitroaniline  
und des  
2,4,6-Trinitroanilins.

Inaugural - Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Philosophischen Fakultät  
der Philipps - Universität zu Marburg

vorgelegt von

Klaus Hafner

aus Potsdam.

Marburg ( D 4 ) 1951.

## Theoretischer Teil.

Bei der Darstellung der Diazoniumsalze reagieren nach den Untersuchungen von Hantzsch und Schumann<sup>1)</sup>, Schoutissen<sup>2)</sup>, Schmid und Muhr<sup>3)</sup> lediglich die undissoziierten Aminsalze, nicht die freien Amine mit salpetriger Säure. Der Diazotierungsvorgang entspricht also folgender Gleichung:



Aus diesem Grunde bereitet die Diazotierung der schwach basischen Amine, insbesondere der Dinitro- und Polynitroaniline, erhebliche Schwierigkeiten. Ihre Diazotierung gelang bisher auf folgenden Wegen:

1. Diazotierung in konzentrierter Schwefelsäure<sup>4)</sup> oder Eisessig<sup>5)</sup> mit Nitrosylschwefelsäure unter Zusatz von Phosphorsäure<sup>6)</sup> zur Zerlegung der Nitrosylschwefelsäure.
2. Diazotierung in Eisessig mit einer Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure<sup>7)</sup>.
3. Diazotierung in konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels, wie etwa Kaliumpyro-

---

1) Ber. 32, 1691 (1899); Ber. 33, 527 (1900).

2) Am. Soc. 58, 259 (1936).

3) Ber. 70, 421 (1937).

4) Claus u. Beysen, Ann. 266, 224 (1891).

5) Misslin, Helv. 3, 626 (1920); Schoutissen, Rec. trav. chim. 54, 97 (1935).

6) Schoutissen, Am. Soc. 55, 4531 (1933).

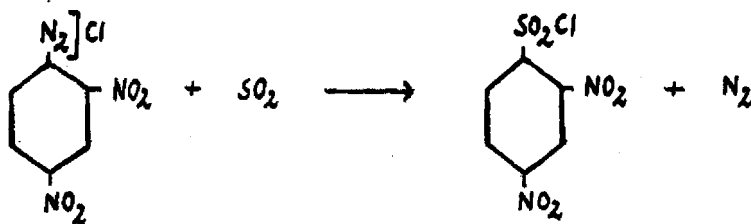
7) Hodgson u. Walker, J. chem. Soc. 1933, 1620.

sulfit, zur Erzeugung der salpetrigen Säure<sup>8)</sup>).

4. Die Diazotierung in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure mit Natriumnitrit<sup>9)</sup>).

Die Diazotierung des 2,4-Dinitroanilins in salzsaurer Lösung, die bisher als nicht durchführbar gehalten wurde<sup>10)</sup>, gelang zum ersten Mal G. D i t t m a r <sup>9)</sup> nach obigem vierten Diazotierungsverfahren bei  $-15^{\circ}$ . Das so erhaltene, bisher unbekanntes 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid erwies sich überraschenderweise als eine äußerst unbeständige, sehr reaktionsfähige Verbindung. Ihre Lösungen zersetzten sich bereits bei  $0^{\circ}$  etwas und bei  $+8^{\circ}$  unter lebhafter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von 2,4-Dinitrochlorbenzol in einer Ausbeute von 86,4 % der aus dem abgespaltenen Stickstoffvolumen berechneten Menge.

Beim Eingießen der Lösung in mit Schwefeldioxyd gesättigten Eisessig entsteht ohne Mitwirkung eines Katalysators das 2,4-Dinitrobenzolsulfochlorid



in einer Ausbeute von 67,1 %, während sonst die Darstellung der Sulfochloride nach dem von H. M e e r w e i n und R .

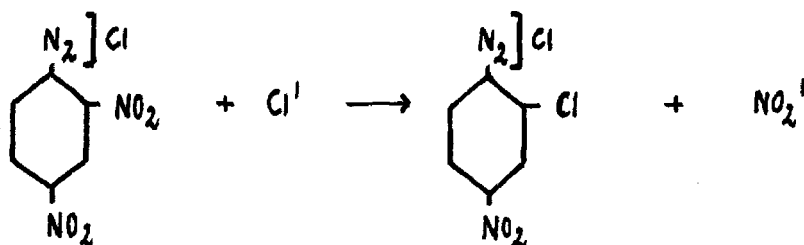
8) A. Witt, Ber. 42, 2953 (1909); Elion, Rec. trav. chim. 42, 145 und 513; Fuchs, Rec. trav. chim. 42, 511.

9) G. Dittmar, Diss. Marburg 1949.

10) Misslin, Helv. 3, 626 (1920).

G 8 1 1 n e r <sup>11)</sup> aufgefundenen Verfahren der Mitwirkung des Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-chlorids bedarf.

Der Übergang des 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids in das 2,4-Dinitrochlorbenzol ist von einer Nebenreaktion begleitet, bei der die in o-Stellung zur Diazoniumgruppe stehende Nitrogruppe in Form von salpetriger Säure abgespalten und durch Chlor ersetzt wird.



Ein ähnlicher Ersatz einer zur Diazoniumgruppe ortho-ständigen Nitrogruppe durch Chlor oder Hydroxyl ist bereits in zahlreichen anderen Fällen beobachtet worden und beweist den stark negativen (elektronenanziehenden) Charakter der Diazoniumgruppe. Nach Schoutissen <sup>12)</sup> entspricht der induktive Effekt (+I - Effekt) der Diazoniumgruppe etwa demjenigen zweier ortho- bzw. para-ständiger Nitrogruppen. So entsteht beim Diazotieren von 1-Nitro-2-naphthylamin in salzsaurer Lösung das 1-Chlor-2-naphthalindiazoniumchlorid <sup>13)</sup> und das 2,3-Dinitro-4-aminoanisol tauscht die in ortho-Stellung zur Aminogruppe stehende Nitrogruppe

11) Göllner, Diss. Marburg 1947.

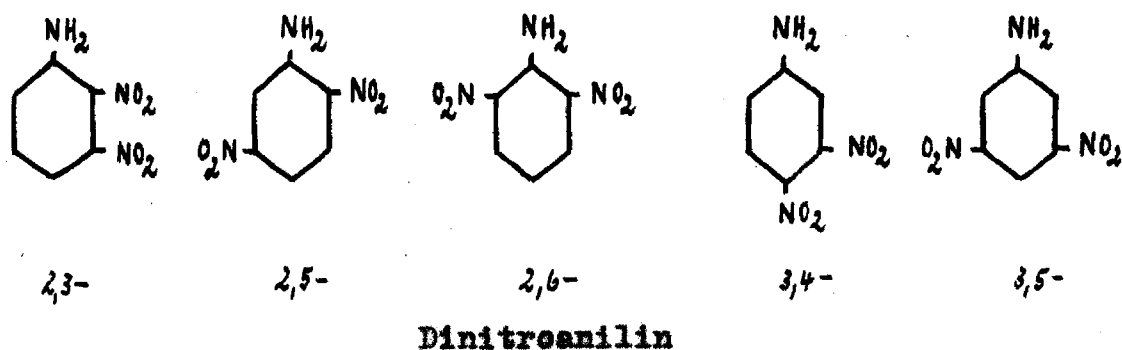
12) Schoutissen, Rec. trav. chim. 40, 763 (1921); An. Soc. 55, 4541 (1933); Rec. trav. chim. 54, 97, 381 (1935).

13) Morgan, Soc. 81, 1376 (1902). Schiemann u. Ley, Ber. 69, 960 (1936).

gegen Chlor aus.<sup>14)</sup>

Im Gegensatz zu dem 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid erwies sich das 2-Chlor-4-nitrobenzoldiazoniumchlorid als sehr beständig. Seine Lösungen können ebenso wie die des o- und p-Nitrobenzoldiazoniumchloride kurze Zeit ohne nennenswerte Zersetzung erhitzt werden.<sup>15)</sup>

Das überraschende Verhalten des 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids veranlaßte mich, die isomeren Dinitrobenzoldiazoniumsalze, insbesondere die Chloride, einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Dafür kamen die Diazoniumsalze der folgenden Dinitraniline in Betracht:



Sämtliche Dinitraniline sind beschrieben. Ihre Darstellung in größeren Mengen bereitet allerdings recht beträchtliche, zum Teil sogar unüberwindliche Schwierigkeiten.

14) Meldola u. Eyre, Sec. 81, 988 (1902).

Weitere hierher gehörige Austauschreaktionen:

Silberstein, J. pr. Ch. 27, 98, (1883).

Gaess u. Annelburg, Ber. 27, 2211 (1894).

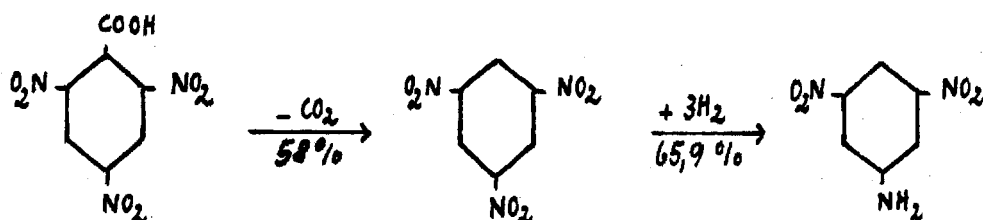
Friedländer, Ber. 28, 1951 (1895).

Weitere Abspaltung von Halogen, Nitrogruppe, Sulfogruppe, Alkoxygruppe unter Bildung von Chinendiaziden s. Holzsch, Arom. Diazoverbindungen, S. 87 - 94 (1947).

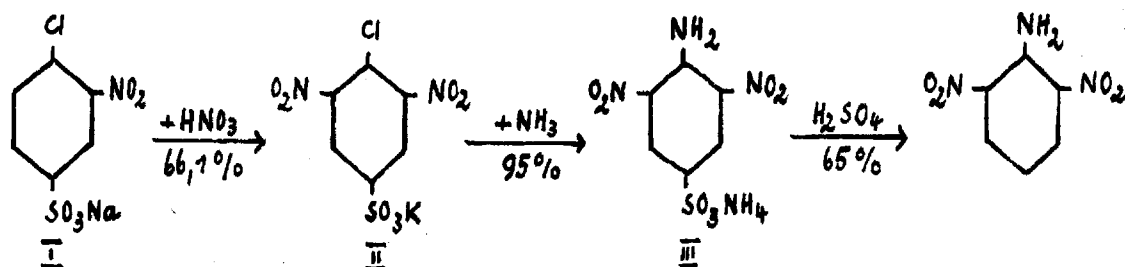
15) Kothe, Diss. Leipzig 1937.

Im Folgenden beschreibe ich die Darstellung des 3,5-, 2,6- und 2,3-Dinitroanilins.

Das 3,5-Dinitroanilin wurde aus der 2,4,6-Trinitrobenzoesäure durch Dekarboxylierung<sup>16)</sup> und partielle Reduktion des entstehenden 1,3,5-Trinitrobenzols mit Schwefelammonium nach folgendem Schema dargestellt<sup>17)</sup>:



Die Darstellung des 2,6-Dinitroanilins erfolgte nach dem von Ullmann und Kuhn<sup>18)</sup> beschriebenen Verfahren durch Nitrierung des 1-chlor-2-nitrobenzolsulfensauren Natriums (I) und Umsetzung des mit Kaliumchlorid ausgesalzenen Kaliumsalzes der 1-Chlor-2,6-dinitro-4-benzolsulfonsäure (II) mit Ammoniak zum 2,6-dinitro-1-amino-4-benzolsulfonsaurem Ammonium (III) und Abspaltung der Sulfogruppe durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf bei 160° in konzentrierter Schwefelsäure.



16) Org. Synth., Vol. I, S. 526 (1932); Frdl. 4. 34 (1894-97).

17) Bader, Ber. 24, 1655 (1891),

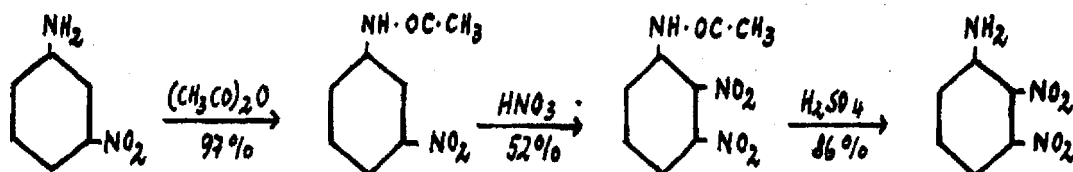
Flürschheim, J. pr. Ch. 71, 537 (1905),

de Kock, Res. trav. chim. 20, 112 (1900),

Nicolet, J. Am. Soc. 49, II, 1813 (1927).

18) Ullmann u. Kuhn, Ann. 366, 102 (1909).

Das 2,3-Dinitroanilin wurde durch Nitrieren von *m*-Nitroacetanilid dargestellt. Dabei entstehen nach den Angaben von W e n d e r <sup>19)</sup> und M a c c i o t t a <sup>20)</sup> 2,3-, 3,4- und 2,5-Dinitroacetanilid nebeneinander. Aus diesem Isomergemisch läßt sich das 2,3-Dinitroacetanilid verhältnismäßig leicht und vollständig durch seine Schwerlöslichkeit in Methylalkohol abtrennen <sup>21)</sup> und aus ihm das 2,3-Dinitroanilin durch Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure gewinnen.



Im Gegensatz zu den Angaben der genannten Autoren <sup>19, 20)</sup> erhielt ich bei der Nitrierung des *m*-Nitroacetanilids überwiegend das 2,3-Isomere neben etwa 10 % eines Gemisches der 3,4- und 2,5-Isomeren. Die Abtrennung der beiden letztgenannten Dinitroacetanilide in größeren Mengen bereitete unüberwindliche Schwierigkeiten. Ich erhielt bei der Aufarbeitung zwei eutektische Gemische mit den Schmelzpunkten 115° und 127°, die aus 2,3-Dinitroacetanilid und den übrigen Dinitroacetaniliden bestehen. Eine Trennung dieser eutektischen Gemische ist mir trotz Verwendung verschiedener Lösungsmittel nicht gelungen.

Zur Diazotierung der genannten Dinitroaniline habe ich mich im wesentlichen der beiden folgenden Methoden bedient:

19) Wender, Gazz. chim. Ital. 19, 225 (1889).

20) E. Macciotta, Ann. chim. applicata 29, 81 (1939).

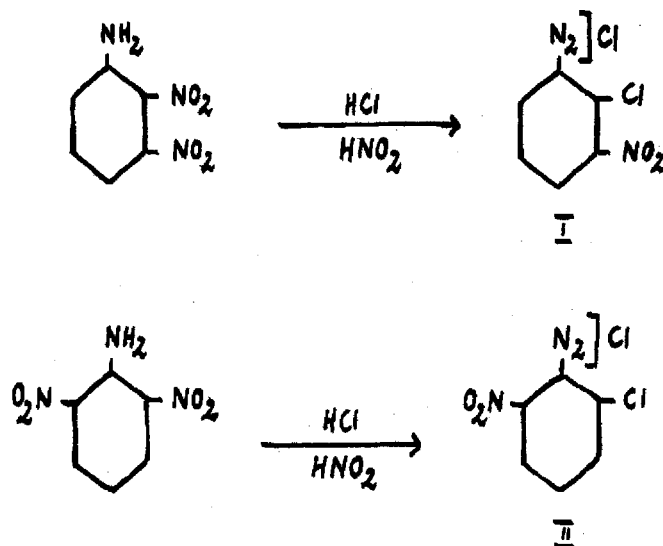
21) Kaufmann u. Hüssy, Ber. 41, 1740 (1908).



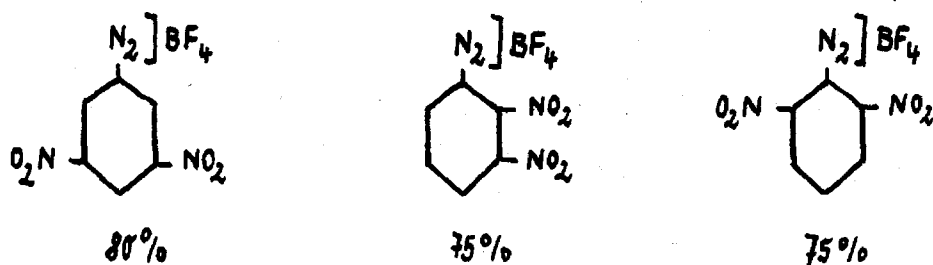
I. Diazotierung<sup>9)</sup> mit Natriumnitrit in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure bei tiefen Temperaturen ( $-10^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$ ).

II. Diazotierung in einer Eisessiglösung von Borfluorwasserstoffsäure im Verhältnis 2 : 1 mit einer gesättigten Natriumnitritlösung.

Nach dem Verfahren I ließ sich nur das 3,5-Dinitroanilin ohne besondere Schwierigkeiten diazotieren, während aus dem 2,3- und 2,6-Dinitroanilin unter Ersatz einer Nitrogruppe durch Chlor das 2-Chlor-3-nitrobenzoldiazoniumchlorid (I) und das 2-Chlor-6-nitrobenzoldiazoniumchlorid (II) entstanden:



Nach dem Verfahren II erhielt ich aus allen drei Dinitroanilinen die Dinitrobenzoldiazoniumfluorborate in fester Form in folgenden Ausbeuten:



Eine Diazotierung in wässriger 40 %iger Borfluorwasserstoffsäure, wie sie bereits von anderer Seite vorgeschlagen wurde<sup>22)</sup>, ließ sich bei dem 2,6- und 2,3-Dinitroanilin nicht durchführen, da offenbar die beiden sehr schwach basischen Dinitroaniline unter diesen Bedingungen nicht zur Salzbildung befähigt sind. Erst der Ersatz des Wassers durch den schwächer basischen Eisessig führte zu dem gewünschten Erfolg.

Eine Diazotierung des Pikramids gelingt auch auf diesem Wege nicht, weil die Basizität des Pikramids zu gering ist. Verwendet man aber eine Auflösung von Borfluorwasserstoffsäure in einer Mischung von Eisessig und Dichloressigsäure, so gelingt es, auch das 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborat in fester Form zu erhalten. Notwendig ist allerdings, daß man das Pikramid vor der Zugabe der salpetrigen Säure 20 Stunden mit der Borfluorwasserstoffsäurelösung verrührt, da sonst die Salzbildung mit dem Pikramid unvollständig bleibt und, wie bereits gesagt, ausschließlich die Aminsalze mit salpetriger Säure reagieren.

Die Diazoniumsalze der drei untersuchten Dinitroaniline zeigten ein sehr verschiedenartiges Verhalten.

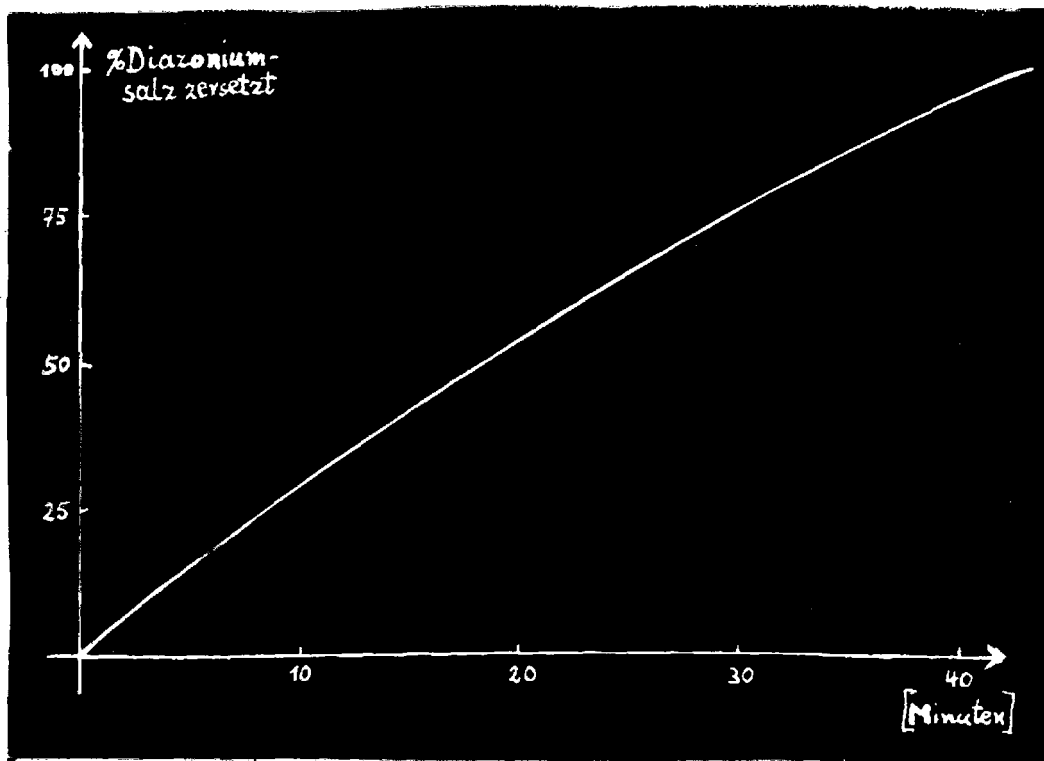
#### Diazeverbindung des 3,5-Dinitroanilins.

Die nach dem Diazotierungsverfahren I hergestellte saure Lösung des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids erwies sich ganz im Gegensatz zu dem von G. Dittmar untersuchten 2,4-Dinitrobenzoldiazonium-

22) Balz, Schiemann, Ber. 60, 1189 (1927); Melvin u. Dunker, Am. Soc. 58, 2308 (1936); Ruddy, Starkey, Hartung, Am. Soc. 64, 828 (1942); Roe u. Hawkins, Soc. 69, 2443.

chlorid als überraschend beständig. Erst nach längerem Erhitzen auf 100° zersetzt sie sich vollständig.

Zersetzungsgeschwindigkeit des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids bei 100° im Dunkeln.

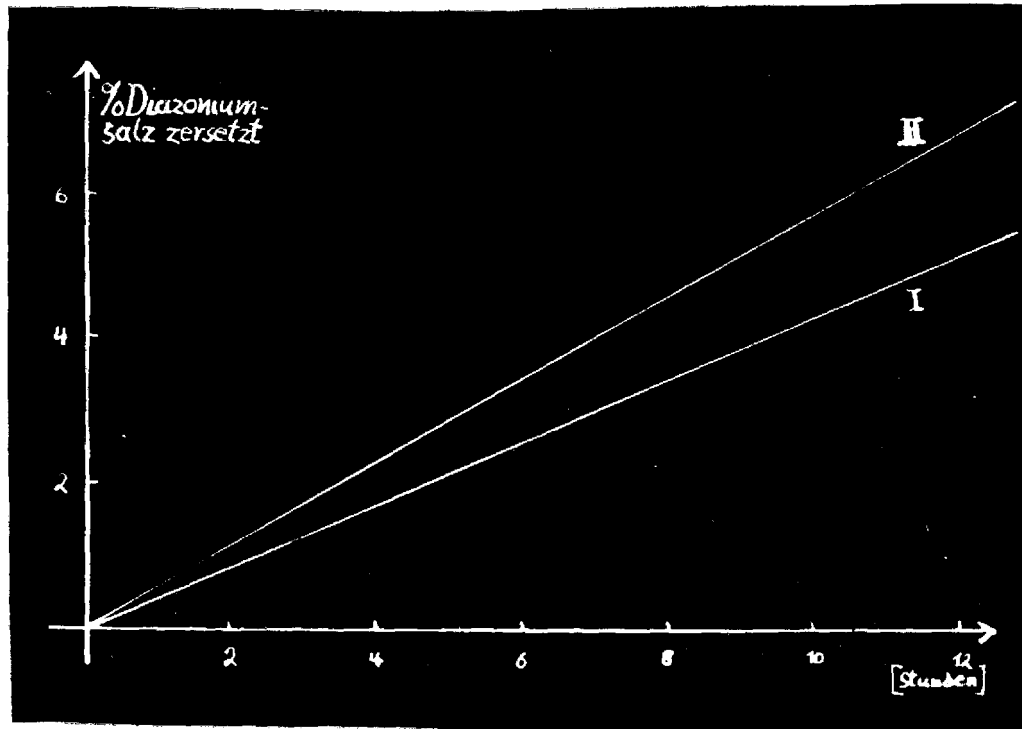


Kurven-  
tafel  
I

Angewandt: 0,0045 Mol in 10 ccm der diazotierten Lösung.

Wie die Kurventafeln II und III zeigen, besitzt die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Lösung des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids eine nur wenig geringere Beständigkeit als die in gleicher Weise bereiteten Lösungen der drei isomeren Mononitrobenzoldiazoniumchloride. Licht begünstigt die Zersetzung.

Zersetzungsgeschwindigkeit des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids  
bei 20°.



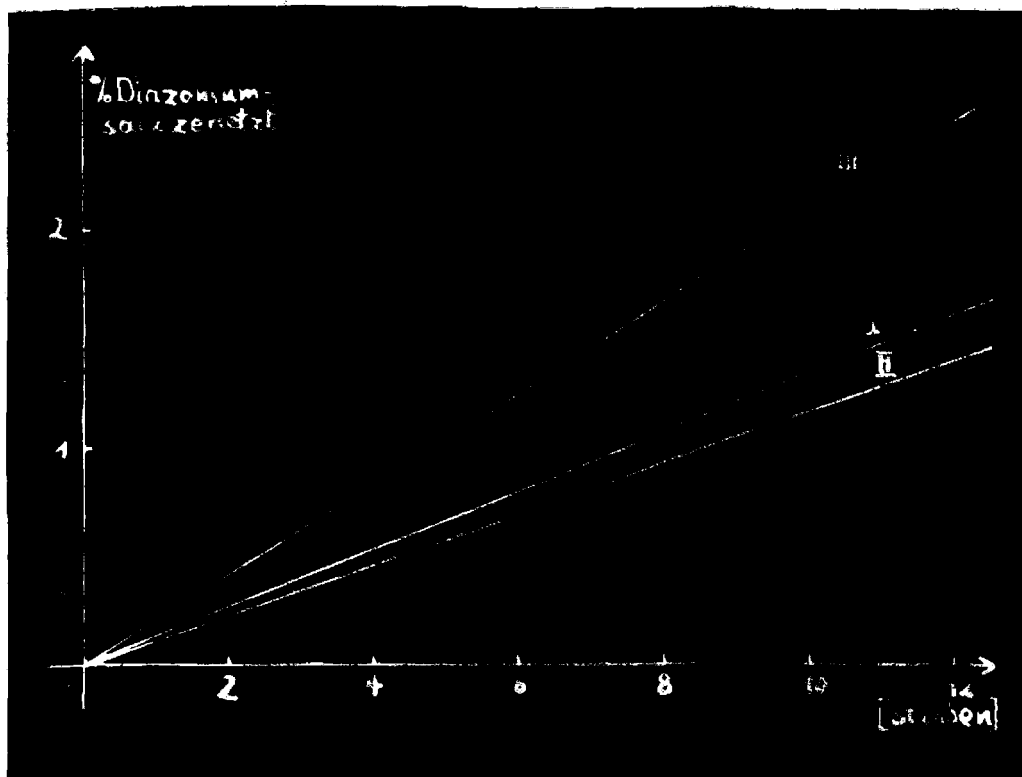
Kurven-  
tafel  
II

Angewandt: 0,0045 Mol in 10 ccm der diazotierten Lösung und 10 ccm Wasser.

Kurve I: Zersetzung im Dunkeln.

Kurve II: Zersetzung im Licht.

Zersetzungsgeschwindigkeit der drei isomeren Mononitrobenzoldiazoniumchloride bei 20° im Dunkeln.



Kurven-  
tafel  
III

Angewandt: 0,0045 Mol in 10 ccm der diazotierten Lösung und 10 ccm Wasser.

Kurve I: o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

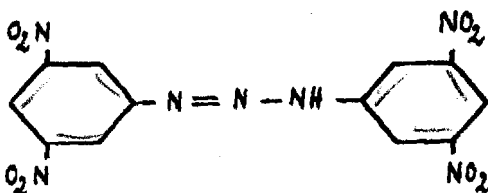
Kurve II: m-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Kurve III: p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Die nachstehende Zusammenstellung gibt nochmals ein Bild von der Beständigkeit der drei Mononitrobenzoldiazoniumchloride im Vergleich mit dem 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid. Die Versuche wurden im Dunkeln ausgeführt. Die Konzentrationen sind die gleichen, wie bei den oben angeführten Versuchen.

Diazoniumsalz aus:	Nach 12 Std. bei 20° sind zerfallen:
o-Nitroanilin	1,6 %
m-Nitroanilin	1,45 %
p-Nitroanilin	2,4 %
3,5-Dinitroanilin	5,2 %

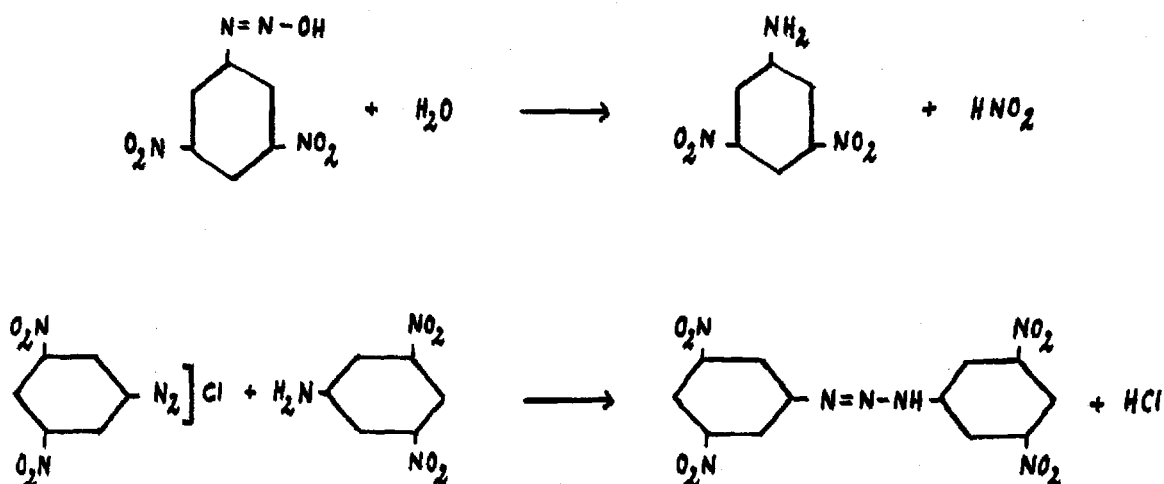
Die mit Wasser verdünnte Lösung des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids beginnt sich nach etwa einer halben Stunde zu trüben und scheidet bei längerem Stehenlassen einen voluminösen, gelbbraunen Niederschlag aus, der sich als Tetranitrodiazoamidobenzol von folgender Formel erwies:



Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton: 232 - 234°. Die Verbindung zeigt die üblichen Reaktionen der Diazoamidverbindungen. Sie löst sich in Lauge mit blutroter Farbe und wird durch Salzsäure beim Erwärmen in 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid und 3,5-Dinitroanilin aufgespalten unter gleichzeitiger, teilweiser Umlagerung in 3,5,2',6'-Tetranitro-p-aminoazobenzol. Die Entstehung der Diazoamidverbindung wird durch diffuses Tageslicht begünstigt. Die Ausbeute betrug innerhalb 72 Stunden bei Zimmertemperatur im Licht 50 %, im Dunkeln 30 % der Theorie.

Die Bildung der Diazoamidverbindung dürfte so zustandekommen, daß das bei der Hydrolyse des Diazoniumchlorids entstehende Diazohydrat in einem der Diazotierung entgegengesetzten Vorgang in salpe-

trige Säure und 3,5-Dinitroanilin zerfällt, das dann in üblicher Weise mit noch unzersetztem Diazoniumchlorid unter Bildung der Diazoamidoverbindung reagiert.



Das Auftreten von salpetriger Säure ließ sich durch den Geruch und mit Jodkalium-Stärkepapier nachweisen. Ein Zusatz von Salzsäure stabilisiert infolge Zurückdrängung der Hydrolyse die Diazoniumchloridlösung.

In ganz geringem Umfange ist die Entstehung einer Diazoamidoverbindung auch bei p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösungen durch H. Bucherer <sup>23)</sup> und E. Pfeil <sup>24)</sup> nachgewiesen worden.

Beim Erhitzen der ursprünglichen Lösung des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids erhält man das 3,5-Dinitrochlorbenzol nur in einer Ausbeute von 33 %. Durch Zusatz von Magnesiumchlorid wird die Beständigkeit der 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchloridlösung, vielleicht

23) H. Bucherer, Wolff, Ber. 42, 882 (1901).

24) E. Pfeil, Ann. 565, 190 (1949).

durch Bildung eines Doppelsalzes, beträchtlich erhöht. Die Zeit bis zur vollständigen Zersetzung der Diazoniumsalzlösung beim Erhitzen auf 90° beträgt ohne Zusatz 50 Minuten, mit Zusatz von Magnesiumchlorid 90 Minuten. Gleichzeitig erhöht sich die Ausbeute an 3,5-Dinitrochlorbenzol von 33 % auf 62 %. Sehr glatt entsteht das 3,5-Dinitrochlorbenzol bei Zusatz von Kupfer(I)-chlorid in Salzsäure in der Kälte mit einer Ausbeute von 87,1 %.

Ebenso erhält man nach dem von H. Meerwein und R. Güllner aufgefundenen Verfahren das 3,5-Dinitrobenzolsulfochlorid beim Eingießen der Diazoniumchloridlösung in mit Schwefeldioxyd gesättigten Eisessig in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid in einer Ausbeute von 87 % der Theorie.



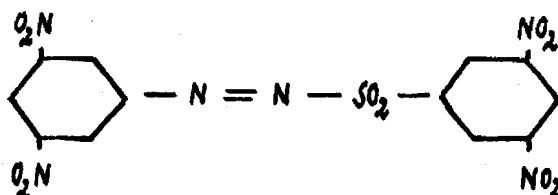
Angesichts der großen Beständigkeit der 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchloridlösung ist es überraschend, daß sich die gleiche Reaktion bereits bei +10° ohne Mitwirkung eines Katalysators abspielt, allerdings mit einer etwas geringeren Ausbeute von 63 %. In diesem Falle entsteht als Nebenprodukt in geringerer Menge das 3,5-Dinitrochlorbenzol.

Diazotiert man das 3,5-Dinitroanilin in wässriger, konzentrierter Salzsäure<sup>25)</sup>, was mit einiger Schwierigkeit gelingt, so erhält man mit Schwefeldioxyd-Eisessig nur geringe Mengen an Sulfochlorid, dafür mehr 3,5-Dinitrochlorbenzol und außerdem in wechselnden Mengen 3,5-Dinitrobenzoldiazo-3',5'-dinitrophenylsulfon-(1)

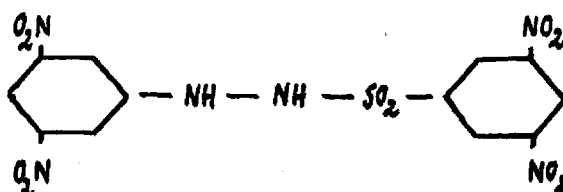
---

25) Bader, Ber. 24, 1653 (1891).





und 3,5-Dinitrobenzolsulfonsäure(1)-3',5'-dinitrophenylhydrazid.



Übrigens hat bereits G. Dittmar, wie schon oben erwähnt, gefunden, daß das 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid mit Schwefeldioxyd-Eisessig das 2,4-Dinitrobenzolsulfochlorid in einer Ausbeute von 68 % liefert. Doch handelt es sich beim 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid um ein schon bei tiefer Temperatur zerfallendes Diazoniumsals, bei dem der Einfluß des Schwefeldioxyds auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoniumsalzes nicht besonders hervortritt, wie dies bei dem sonst recht stabilen 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumsals der Fall ist.

#### Diazoverbindung des 2,6-Dinitroanilins.

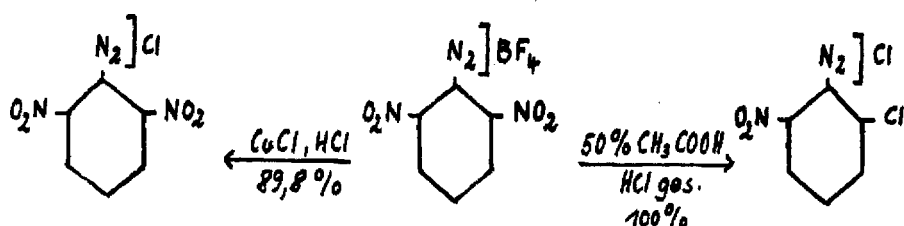
Wie bereits gesagt, ist das 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid durch Diazotierung des 2,6-Dinitroanilins in einer mit Salzsäure gesättigten 50 %igen Essigsäure nicht zu gewinnen, da im Verlaufe der Diazotierung eine Nitrogruppe abgespalten und durch Chlor ersetzt wird.

Dem stand die Angabe von C l a u s und W a l l b a u m 26) entgegen, die bei der Diazotierung des 2,6-Dinitroanilins in 40 %iger Salzsäure und nachfolgender Umsetzung des Diazoniumchlo-

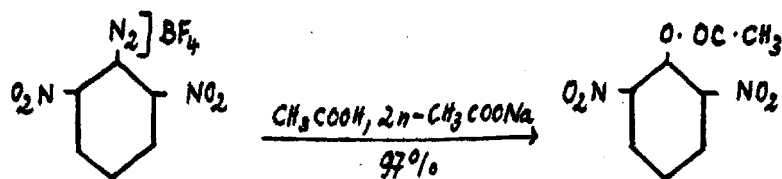
26) Claus u. Wallbaum, J. pr. Ch. (II) 56, 66.

rids mit Kaliumcyanid und Kupfersulfat 2,6-Dinitrobenzonitril erhalten haben wollen, das weiter zur 2,6-Dinitrobenzoesäure verseift wurde. Bei der Nacharbeit dieses Versuches konnte ich zeigen, daß nicht die 2,6-Dinitrobenzoesäure, sondern die 2-Chlor-6-nitrobenzoesäure entsteht, daß also im Verlaufe der Diazotierung die eine Nitrogruppe durch ein Chloratom ersetzt wird.

Dagegen gelang mir durch Diazotierung in Borfluorwasserstoffsäure-Eisessig die Darstellung des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoberats in einer Ausbeute von 75 % der Theorie. Das Salz ist im trockenen Zustand ziemlich beständig, verpufft in der Flamme ohne Explosion und zeigt den Zersetzungspunkt von 108 - 110°. Mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung kuppelt es leicht zu einem dunkelroten Farbstoff. Beim Eintragen in eine salzsaure Kupfer(I)-chloridlösung liefert es 2,6-Dinitrochlorbenzol in einer Ausbeute von 89 % der Theorie. Dagegen entsteht beim Eintragen des Diazoniumsalzes in eine mit Salzsäure gesättigte 50 %ige Essigsäure unter Abspaltung der ortho-ständigen Nitrogruppe das 2-Chlor-6-nitrobenzoldiazoniumchlorid.

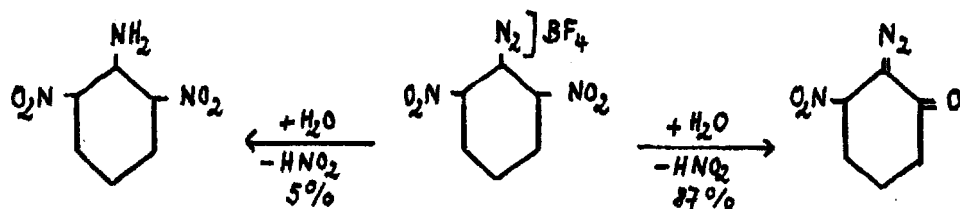


In Eisessig löst sich das 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoberat unter langsamer Zersetzung. Beim Zusatz von 2 n-Natriumacetatlösung entsteht unter starker Stickstoffentwicklung das 2,6-Dinitrophenolacetat in einer Ausbeute von 97 % der Theorie.



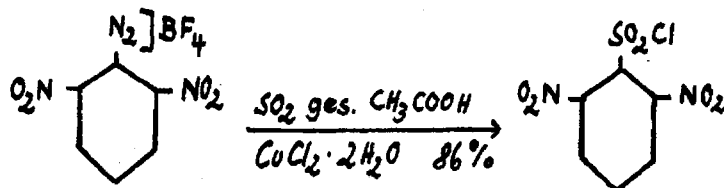
Es ist bemerkenswert, daß bei dieser Reaktion keine Abspaltung einer Nitrogruppe stattfindet.

Mit Wasser reagiert das 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoberat unter schwacher Wärmeentwicklung und Abscheidung eines gelblich, voluminösen Niederschlages, aus dem durch Umkristallisation 5 % 2,6-Dinitroanilin und 87 % 6-Nitro-o-quinondiazid isoliert werden konnten.



Die Bildung des 2,6-Dinitroanilins ist bemerkenswert, da sie den ersten Fall einer direkten Umkehrung des Diazotierungsvorganges unter Rückbildung des Amins darstellt. (Vergl. das Verhalten des 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborats S. 231)

Beim Eintragen des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats in eine Suspension von Kupfer(II)-chlorid in mit Schwefeldioxyd gesättigtem Eisessig erhält man das 2,6-Dinitrobenzolsulfochlorid in einer Ausbeute von 86 % der Theorie.



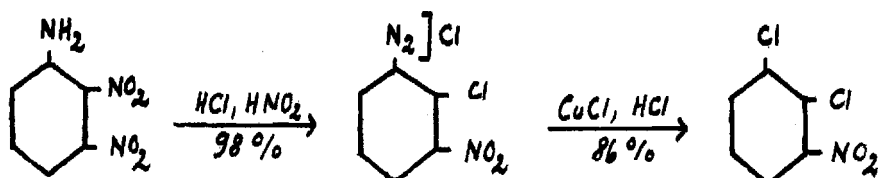
Die Darstellung des Sulfochlorids gelingt ebenso, wie bei der Diazoverbindung des 3,5-Dinitroanilins, auch bei Abwesenheit von

Kupfer, wenn man die erforderlichen Chlorionen dem Reaktionsgemisch in Form von Magnesiumchlorid zufügt. Die Ausbeute an Sulfchlorid beträgt in diesem Falle 77 % der Theorie.

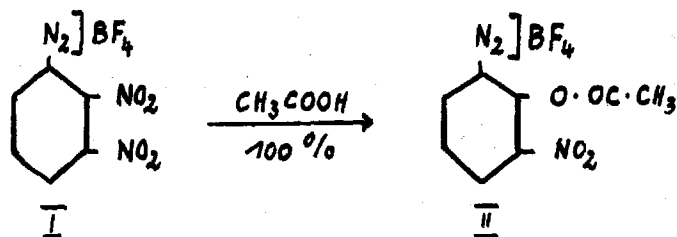
Dimethylformamid reduziert das 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat schon bei 10° fast quantitativ zum m-Dinitrobenzol. Die gleiche Reaktion tritt, wie ich feststellte, auch beim 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat ein.

Diazoverbindung des 2,3-Dinitroanilins.

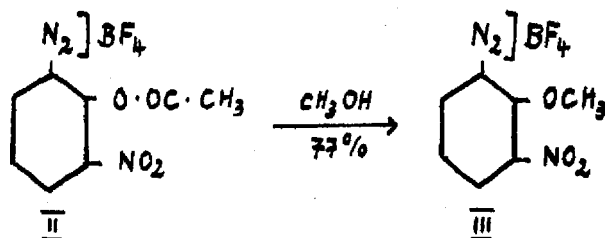
Das 2,3-Dinitroanilin liefert bei der Diazotierung in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure unter Abspaltung der in ortho-Stellung befindlichen Nitrogruppe das 2-Chlor-3-nitrobenzoldiazoniumchlorid in einer Ausbeute von 98 % der Theorie. Kupfer(I)-chlorid zersetzt diese Lösung glatt unter Bildung des 1,2-Dichlor-3-nitrobenzols:



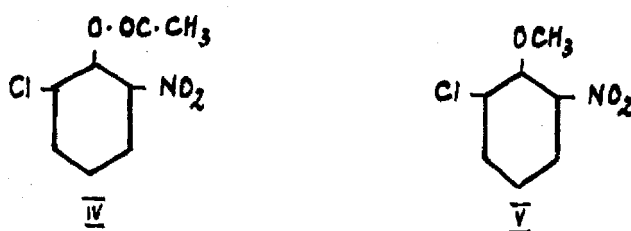
Die Diazotierung des 2,3-Dinitroanilins in Borfluorwasserstoffsäure-Eisessig liefert das 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat in einer Ausbeute von 75 % der Theorie. Das feste Diazoniumfluoborat ist überraschend beständig und zersetzt sich erst oberhalb 170°. Das Diazoniumsalz ist in Eisessig ziemlich leicht löslich und wird beim Aufbewahren in dieser Lösung durch Ersatz der zur Diazogruppe ortho-ständigen Nitrogruppe durch die Acetoxylgruppe in das 2-Acetoxyl-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat überführt (II):



Das so entstehende Diazoniumsalz (II) zeigt infolge des negativen, d. h. elektronenanziehenden Charakters der Diazoniumgruppe das Verhalten eines Säureanhydrids. Beim Übergießen mit Methylalkohol wird die Acetoxygruppe glatt durch die Methoxygruppe ersetzt. Die Methoxyverbindung scheidet sich nach vorübergehender Auflösung in Form schöner, gelber Nadeln ab.



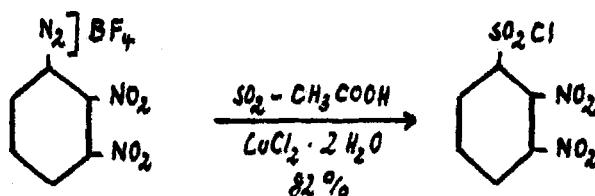
Die Konstitution der Verbindungen II und III ließ sich durch Überführung derselben in das 2-Nitro-6-chlorphenolacetat (IV) und das 2-Nitro-6-chloranisol (V)



beim Behandeln der entsprechenden Diazoniumsalze mit einer salzsaureren Kupfer(I)-chloridlösung beweisen.

Während bei den vorstehend beschriebenen Reaktionen stets die zur Diazogruppe ortho-ständige Nitrogruppe in Form von salpetriger Säure abgespalten und durch andere Gruppen ersetzt wird, gelingt die Darstellung des 2,3-Dinitrobenzolsulfochlorids beim Behandeln des 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats mit Eisessig-Schwefeldioxyd

ohne Schwierigkeit. Bei Verwendung von Kupfer(II)-chlorid als Katalysator und Chlorionenlieferant erhält man eine Ausbeute von 82 %, während bei der Verwendung von Magnesiumchlorid sich die Ausbeute auf 74,5 % beläuft.

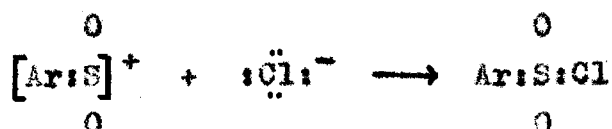
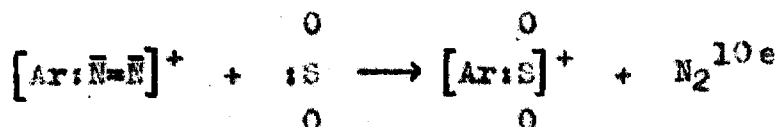


Die Möglichkeit der Darstellung des 2,3-Dinitrobenzolsulfochlorids beweist, daß diese Reaktion mit außerordentlich großer Geschwindigkeit abläuft, sodaß die unter Eliminierung der ortho-ständigen Nitrogruppe verlaufende Konkurrenzreaktion so gut wie garnicht zum Zuge kommt.

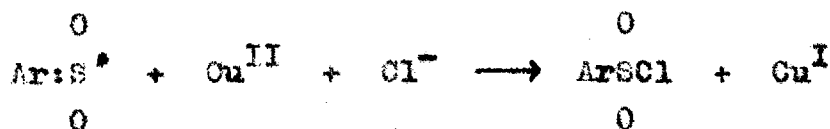
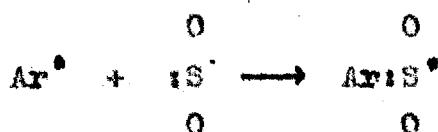
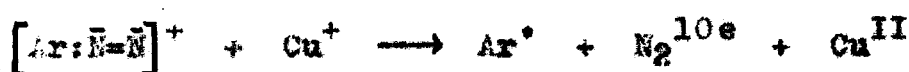
Die Entstehung der Sulfochloride aus den Dinitrobenzoldiazoniumchloriden und Schwefeldioxyd bei Abwesenheit eines Katalysators ist für die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Sulfochloridbildung von Bedeutung. Insbesondere die Bildung des 3,5-Dinitrobenzolsulfochlorids bereits bei  $+10^\circ$  aus dem sonst so beständigen 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid beweist, daß das Schwefeldioxyd aktiv an der Zersetzung des Diazoniumchlorides beteiligt ist und daß der erste Schritt der Sulfochloridbildung nicht in einem homolytischen Zerfall des Diazoniumchlorides unter Bildung eines Arylradikals bestehen kann.

Man wird daher annehmen müssen, daß die unkatalysierte Bildung der Sulfochloride, die der unkatalysierten Bildung der Halogenaryle beim Erhitzen von Diazoniumchloridlösungen entspricht, eine Reaktion des Diazoniumions darstellt. Da beide Reaktionen durch elektronenanziehende Nitrogruppen begünstigt werden, ist es wahrschein-

lich, daß die mesomere Grenzform des Diazoniumions mit einem Elektronensextett am endständigen Stickstoffatom für das Eintreten der Umsetzung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die unkatalysierte Sulfochloridbildung kann daher durch das folgende Schema wiedergegeben werden:



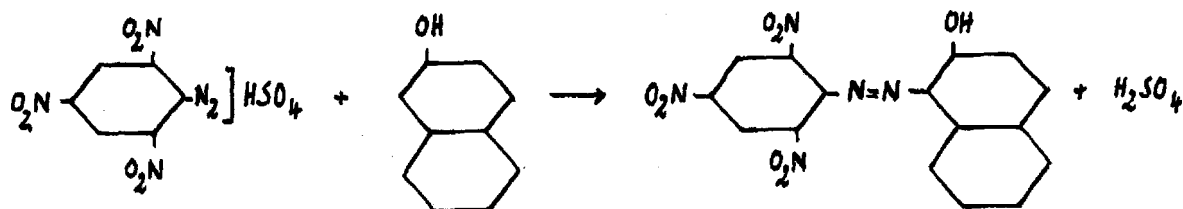
Die durch Kupfer(I)-Salze katalysierte Bildung der Sulfochloride verläuft dagegen, ebenso wie diejenige der Halogenaryle, sehr wahrscheinlich ganz oder zum Teil nach dem von H. W a t e r s für die Sandmeyer'sche Reaktion vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.



#### Diazoverbindungen des 2,4,6-Trinitroanilins.

Die Diazotierung des Pikramids bereitet infolge seiner geringen Basizität große Schwierigkeiten, sodaß das Pikramid lange Zeit für nicht diazotierbar galt. Sie gelang schließlich durch die Diazotie-

rung mit Nitrosylschwefelsäure. Mit einer Lösung der Nitrosyl-  
 schwefelsäure in überschüssiger Schwefelsäure verläuft die Diazo-  
 tierung auch bei 35 - 40° sehr langsam<sup>27)</sup>. Durch allmähliche Zuga-  
 be von wenig Eisessig<sup>28)</sup> oder Phosphorsäure<sup>29)</sup> zum Zwecke einer  
 Zerlegung der Nitrosylschwefelsäure verläuft die Diazotierung sehr  
 viel schneller. Der Nachweis der entstandenen Diazoverbindung er-  
 folgte in allen Fällen durch Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol zu dem Azo-  
 farbstoff,



der, aus Eisessig, Nitrobenzol oder o-Dichlorbenzol umkristalli-  
 siert, grünlich-blaue, metallglänzende, spießige Kristalle vom  
 Schmelzpunkt 262<sup>28)</sup> bzw. 292 - 293 unter Zersetzung<sup>27)</sup> bildet.  
 Die Rohausbeute an Azofarbstoff betrug ca. 80 % der Theorie. Eine  
 Isolierung des festen Diazoniumsalzes ist bisher nicht gelungen.  
 Ich habe versucht, die von mir aufgefundene Diazotierung in Eises-  
 sig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1) auch auf das Pikramid auszu-  
 dehnen. Wie bereits weiter oben erwähnt, gelang die Diazotierung  
 des Pikramids auf diesem Wege nicht. Erst nach Zugabe des gleichen  
 Volumens Dichloressigsäure zur Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure-  
 Lösung ließ sich eine Diazotierung des Pikramids erzielen. Das  
 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborat fällt dabei in fester Form

27) Blangey, *Helv. chim. Acta*, 8, 780 (1925).

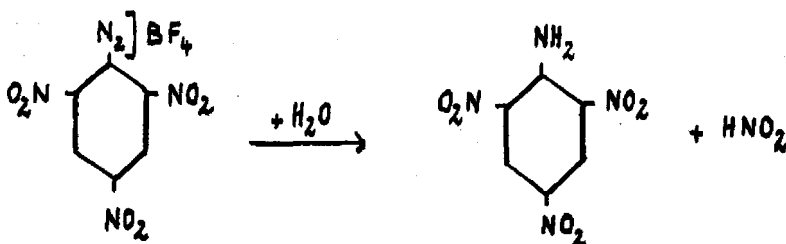
28) Misslin, *Helv. chim. Acta*, 3, 626 (1920).

29) Schoutissen, *Am. Soc.* 55, 4531 (1933).



an. Durch Kupplung mit *S*-Naphthol in Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure wurde der bereits von *M i s s l i n* <sup>28)</sup>, *B l a n g e y* <sup>27)</sup> und *S c h o u t i s s e n* <sup>29)</sup> beschriebene Azofarbstoff erhalten. Ich fand für den aus Eisessig umkristallisierten Farbstoff den Schmelzpunkt von 253 - 254° unter Zersetzung.

Das erhaltene, feste 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborat enthält unverändertes Pikramid bzw. dessen borfluorwasserstoffsäures Salz und Nitrosylfluoborat als Verunreinigungen. Die Ausbeute an Azofarbstoff beträgt daher nur 52 % an Rohprodukt und 45 % an umkristallisiertem Produkt. Das 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborat ist explosiv. Durch Wasser wird es sofort in Pikramid und salpetrige Säure gespalten.



Das Präparat, das eine Ausbeute an Azofarbstoff von ca. 50 % lieferte, ergab bei der Zersetzung mit Wasser Pikramid in einer Ausbeute von 90 %. Mindestens 50 % des Pikramids müssen daher durch Zerlegung des Diazoniumsalzes entstanden sein. Beim Eintragen des Salzes in eine Lösung von Kupfer(I)-chlorid in konzentrierter Salzsäure konnte kein Trinitrochlorbenzol erhalten werden. Es entstand ausschließlich Pikramid.

Da verschiedene Angaben in der Arbeit von *Blangey* <sup>27)</sup> mit meinen Erfahrungen über die Diazotierung von Pikramid nicht in Einklang standen, habe ich die Versuche von *Blangey* nachgearbeitet. Dabei stellte ich fest, daß nach der ersten von *Blangey* angegebenen Vor-

wickelten sich reichliche Mengen nitrosen Gase, unter gleichzeitiger Abscheidung von Pikramid, das in einer Ausbeute von ca. 80 % isoliert wurde. Die Entstehung von Pikrinsäure, die Blangey angeblich erhalten hat, konnte nicht bestätigt werden. Es ist unbegreiflich, wie Blangey das Auftreten von salpetriger Säure beim Aufgossen der Diazoverbindung auf Eis entgangen ist. Ebenso ist es unverständlich, wie Blangey das Verschwinden der Nitrosylschwefelsäure im Verlaufe der Diazotierung nachgewiesen hat, da ja die Diazoverbindung beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung von salpetriger Säure zerfällt.

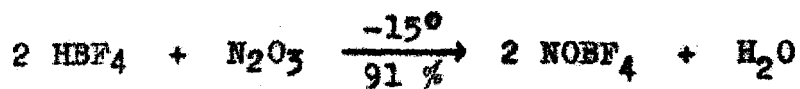
Bemerkungen zum Nitrosylfluoborat.

Im Verlaufe der vorstehend beschriebenen Diazotierungsversuche fand ich eine sehr bequeme Darstellungsmethode für das von

schrift zur Diazotierung des Pikramids mit einer durch Auflösung von Natriumnitrit in 98 %iger Schwefelsäure bereiteten Nitrosylschwefelsäure nur etwa 17 % Pikramid diazotiert werden, was schon daraus hervorgeht, daß das Pikramid im Laufe der Diazotierung nicht in Lösung geht. Die Ausbeute an Farbstoff durch Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol betrug 15,2 % der Theorie. Der von Blangey in einer Rohausbeute von 81 % erhaltene Farbstoff besteht zur Hauptsache aus Pikramid bzw. dessen Molekülverbindung mit  $\beta$ -Naphthol.

Bei der Verwendung von Schwefelsäuremonohydrat erhielt ich in Übereinstimmung mit Blangey eine tiefrot gefärbte Lösung der Diazoverbindung des Pikramids in konzentrierter Schwefelsäure. Die Ausbeute an Azofarbstoff durch Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol wurde entsprechend den Angaben von Blangey zu 78 % gefunden. Beim Aufgießen der konzentriert schwefelreichen Lösung der Diazoverbindung auf Eis ent-

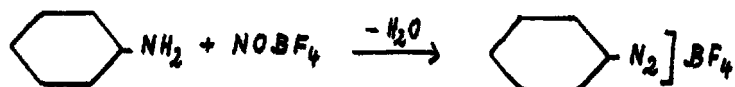
Wilke - D ö r f u r t und B a l z <sup>30)</sup> aufgefundenen Nitrosylfluorborat ( $\text{NOBF}_4$ ). Die Verbindung scheidet sich beim Einleiten von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in eine ca. 40 %ige Borfluorwasserstofflösung in Eisessig bei  $-15^\circ$  in fester Form aus.



Das Produkt wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Phosphorpenoxyd und Ätznatron getrocknet. Ausbeute 91 %, berechnet auf die angewandte Borfluorwasserstoffsäure.

Mit dem so gewonnenen Präparat habe ich einige kleinere Versuche angestellt. Wie ich feststellte, ist das Nitrosylfluorborat leicht und ohne Zersetzung in Acetonitril löslich, wenig löslich dagegen in Nitrobenzol.

- 1) Die Erwartung, daß sich Anilin mit Nitrosylfluorborat unter Bildung des sehr beständigen Benzoldiazoniumfluorborats umsetzen würde,



erwies sich als falsch. Bei der Einwirkung von Nitrosylfluorborat auf Anilin in Acetonitrillösung erhält man die Borfluoridverbindung des Anilins und Nitrosylfluorid.

- 2) Dagegen erhält man durch Einwirkung von Nitrosylfluorborat auf

30) Wilke-Dörfurt, Z. angew. Chem. 37, 712 (1924);  
Wilke-Dörfurt, G. Balz, Ber. 60, 115 - 118 (1927);  
Wilke-Dörfurt, G. Balz, Z. anorg. allgem. Chem. 159, 197 - 225 (1927);  
Balz u. Mailänder, Z. anorg. allgem. Chem. 217, 161 - 169 (1934).

Anilinhydrochlorid in Acetonitril das Benzoldiazoniumfluoborat. Ebenso wie mit salpetriger Säure reagieren also nicht die primären, aromatischen Amine, sondern nur ihre Salze mit Nitrosylfluoborat.

- 3) Ähnlich der Reaktion mit Anilin verläuft die Umsetzung mit Pyridin in Acetonitrillösung. Es entsteht das Pyridinborfluorid und Nitrosylfluorid.
- 4) Mit Äther reagiert das Nitrosylfluoborat sehr energisch. Als Reaktionsprodukt erhält man Borfluoridätherat und Nitrosylfluorid.
- 5) Mit Dimethylanilin liefert das Nitrosylfluoborat in Acetonitrillösung das borfluorwasserstoffsäure Salz des p-Nitrosodimethylanilins.

Das Nitrosylfluoborat verhält sich also bei den vorstehend beschriebenen Reaktionen wie die Borfluoridverbindung des Nitrosylfluorids. Schon Balz hatte festgestellt, daß Nitrosylfluoborat sich mit Natriumfluorid zum Natriumfluoborat und Nitrosylfluorid umsetzt.

Experimenteller Teil.

A. Diazoverbindungen des 3,5-Dinitroanilins.

- 1) Darstellung des 3,5-Dinitroanilins.
- 2) Diazotierung des 3,5-Dinitroanilins in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure: 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid.
- 3) Eigenschaften des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids.
  - a) Übergang in das 3,5,3',5'-Tetranitrodiazoamidobenzol.
  - b) Überführung in das 3,5-Dinitrochlorbenzol.
- 4) Überführung in das 3,5-Dinitrobenzolsulfchlorid.
- 5) Vergleich der Beständigkeit der Lösungen des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids mit denjenigen des o-, m- und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids.
- 6) Diazotierung des 3,5-Dinitroanilins in Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1): 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat.

B. Diazoverbindungen des 2,3-Dinitroanilins.

- 1) Darstellung des 2,3-Dinitroanilins.
- 2) Diazotierung des 2,3-Dinitroanilins in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure: 2-Chlor-3-nitrobenzoldiazoniumchlorid.
- 3) Eigenschaften des 2-Chlor-3-nitrobenzoldiazoniumchlorids.
  - a) Überführung in das 2,3-Dichlornitrobenzol.
- 4) Diazotierung des 2,3-Dinitroanilins in Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1): 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat.

- 5) Eigenschaften des 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats.
  - a) Überführung in das 3-Nitro-o-chinondiazid.
  - b) Überführung in das 2,3-Dinitrochlorbenzol.
- 6) Überführung in das 2,3-Dinitrobenzolsulfochlorid.
- 7) Überführung in das 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborats.
  - a) Überführung des 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2-Acetoxy-3-nitrochlorbenzol.
- 8) Überführung des 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2-Methoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborats.
  - a) Überführung des 2-Methoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2-Nitro-6-chloranisol.

C. Diazoverbindungen des 2,6-Dinitroanilins.

- 1) Darstellung des 2,6-Dinitroanilins.
- 2) Diazotierung des 2,6-Dinitroanilins in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure: 2-Chlor-6-nitrobenzoldiazoniumchlorid.
- 3) Eigenschaften des 2-Chlor-6-nitrobenzoldiazoniumchlorids.
  - a) Überführung in das 2,3-Dichlornitrobenzol.
  - b) Überführung in das 2-Chlor-6-nitrobenzonnitril.
- 4) Diazotierung des 2,6-Dinitroanilins in Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1): 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats.
- 5) Eigenschaften des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats.
  - a) Überführung in das 6-Nitro-o-chinondiazid.
  - b) Überführung in das 2,6-Dinitrochlorbenzol.
- 6) Überführung in das 2,6-Dinitrobenzolsulfochlorid.
- 7) Überführung in das 2,6-Dinitrophenolacetat.

8) Reduktion des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats zum m-Dinitrobenzol.

Versuche zur Darstellung des 3,4- und 2,5-Dinitroanilins.

D. Diazoverbindungen des 2,4,6-Trinitroanilins.

- 1) Diazotierung des 2,4,6-Trinitroanilins in Schwefelsäure.
- 2) Diazotierung des 2,4,6-Trinitroanilins in Dichloressigsäure-Borfluorwasserstoffsäure (1 : 1).
  - a) Zersetzung des 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborats in Wasser.
  - b) Darstellung des 2,4,6-Trinitrobenzol-1-azo-1-naphthol-2.

E. Nitrosylfluoborat.

- 1) Darstellung des Nitrosylfluoborats aus Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1) und Distickstofftrioxyd.
- 2) Eigenschaften des Nitrosylfluoborats.



A. Diazoverbindungen des 3,5-Dinitroanilins.  
=====

1) Darstellung des 3,5-Dinitroanilins.

257 g (1 Mol) Trinitrobenzoesäure wurden in 2 Liter Wasser bei 35° <sup>in suspendiert</sup> gelöst und in diese Aufschlämmung unter Rühren so viel 15 %ige Natronlauge langsam hinzugegeben, bis eine schwache Rotfärbung auftrat und sich alles gelöst hatte. Dann wurden etwa 70 ccm Eisessig hinzugefügt, wobei die Rotfärbung verschwand. Indem weiter gerührt wurde, wurde die Temperatur langsam auf etwa 90° erhöht. Die anfänglich sehr schwache Kohlendioxydentwicklung wurde lebhafter und an der Oberfläche der farblosen Lösung schied sich Trinitrobenzol in kristallisiertem Zustand als schaumige Schicht ab. Nach etwa 2 Stunden war die Gasentwicklung beendet und nach weiterem einstündigem Erhitzen wurde nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes das entstandene 1,3,5-Trinitrobenzol abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Es wurden farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 121 - 122° erhalten (Lit. Fp.: 125° 31)).

Ausbeute: 125 g = 58 % der Theorie.

21,3 g (1/10 Mol) Trinitrobenzol wurden in 45 ccm Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad unter Rückfluß zum Sieden gebracht. Zu der siedenden Lösung wurde im Laufe von 2 - 3 Stunden langsam eine Mischung von 300 ccm Alkohol (95 %ig) und 150 ccm konzentriertem Ammoniak (25 %ig), in die vorher 16 g Schwefelwasserstoff eingeleitet worden waren, zutropfen lassen. Die Reaktionsmischung färbte sich tiefrot und an den Kolbenwänden schied sich Schwefel ab. Nach etwa 3 Stunden wurde aus der erkalteten Lösung der

31) Patterson, Soc. 93, 1855.

Schwefel abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Der orange-rote Rückstand wurde mehrere Male mit siedendem Wasser extrahiert. Aus der Extraktionslösung kristallisierte beim Erkalten das 3,5-Dinitroanilin in orangeroten, langen Nadeln aus, der Rest beim Einengen des Filtrates. Das gewonnene Produkt wurde aus heißem Wasser zweimal in Gegenwart von Tierkohle unkristallisiert, so daß schließlich orangegelbe Nadeln erhalten wurden mit dem Schmelzpunkt  $157 - 158^{\circ}$  (Lit. Fp.:  $155 - 156^{\circ}$  <sup>32)</sup>,  $157^{\circ}$  <sup>33)</sup>,  $159^{\circ}$  <sup>34)</sup>).

Ausbeute: 12 g = 65,9 % der Theorie.

2) Diazotierung des 3,5-Dinitroanilins in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure.

3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid.

9,15 g (1/20 Mol) 3,5-Dinitroanilin wurden in 100 ccm 50 %iger Essigsäure, die mit Salzsäure gesättigt war, suspendiert, wobei sich das orangegelbe Amin nach kurzer Zeit in das farblose Hydrochlorid verwandelte. Diese Suspension wurde mit einer Eis-Kochsalzmischung auf  $-15^{\circ}$  abgekühlt. Dazu wurde in zwei Anteilen mittels Tropftrichters, dessen Rohr unter die Oberfläche der Suspension führte, unter starkem Rühren eine Lösung von 4,4 g 90 %igem Natriumnitrit (1/20 Mol + 15 % Überschuß) in 30 ccm Wasser gegeben. Die Temperatur stieg dabei bis auf  $-5^{\circ}$ , um dann wieder abzufallen. Nach etwa 15 Minuten hatte sich alles gelöst und nach dem Absaugen von dem gebildeten Kochsalz wurde eine klare, gelblich gefärbte Lösung erhalten. Mit etwas Amidesulfonsäure wurde die

32) J. Am. Chem. Soc. 49, II, 1813 .

33) Bader, Ber. 24, 1655 (1891).

34) Flürschheim, J. pr. Ch. 71, 537.

Überschüssige salpetrige Säure zerstört und erneut bei -5 bis -10° abgesaugt, sodaß schließlich die reine Lösung von 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid erhalten wurde (140 ccm).

#### Bestimmung des Gehaltes an Diazoverbindung.

Um den Gehalt der Lösung an 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid zu bestimmen, wurden 5 ccm der 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchloridlösung mit 2 ccm einer Lösung von 9,9 g Kupfer(I)-chlorid in 55 ccm Salzsäure ( $d = 1,145$ ) zersetzt. Die Bestimmung wurde in der zur Bestimmung aktiver Wasserstoffe nach Zerewitinoff verwendeten Apparatur durchgeführt, als Absperrflüssigkeit im Eudiometer diente 50 %ige Kalilauge. Die bei der Zersetzung der Diazoniumsalzlösung mit der äquimolaren salzsauren Kupfer(I)-chloridlösung abgespaltene Stickstoffmenge betrug 41,2 ccm  $N_2$  bei 19° und 742 mm, entsprechend 0,39 g 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid. Hieraus berechnet sich eine Ausbeute an Diazoniumsalz von 95 % der Theorie.

### 3) Eigenschaften des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids.

#### a) Übergang des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids in das 3,5,3',5'-Tetranitrodiazoamidobenzol.

Die schwach gelbe, klare Lösung von 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure ist recht beständig. Beim Zusatz einer Lösung von Natriumacetat fällt jedoch ziemlich schnell ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag aus.

Der gleiche Niederschlag, der sich zunächst in jedem Falle an der Oberfläche abscheidet, entsteht auch beim Stehenlassen der

mit Wasser verdünnten Diazoniumsalzlösung. Bereits nach einer halben Stunde beginnt sich die Lösung zu trüben, um dann schnell auszuflocken. Im Licht erfolgt die Abscheidung dieses Niederschlages schneller als im Dunkeln. Durch Zusatz von Säuren kann man die Abscheidung verzögern. Bei der Bildung des Niederschlages wird salpetrige Säure frei, die mit Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen wurde.

Die Verbindung wird durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton in Form schwach gelber Nadeln erhalten, die bei  $232 - 234^{\circ}$  schmelzen. Analyse und Verhalten zeigen, daß das 3,5,3',5'-Tetra-nitrodiazoamidobenzol vorliegt.

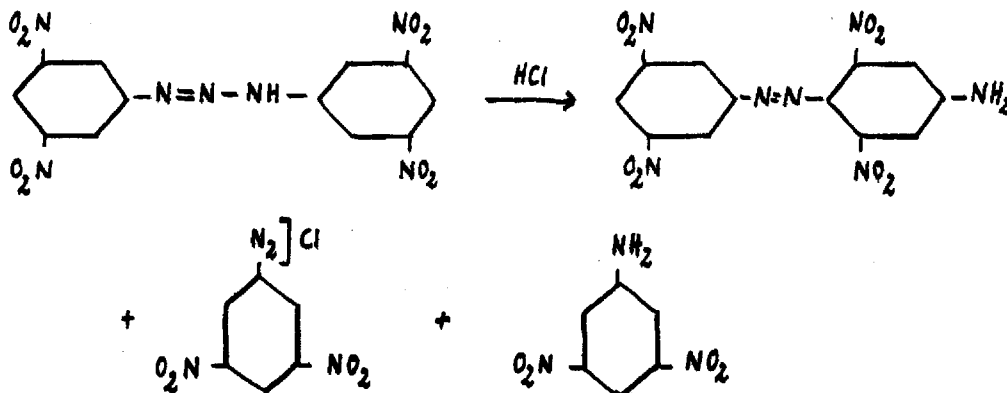
Analyse:

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

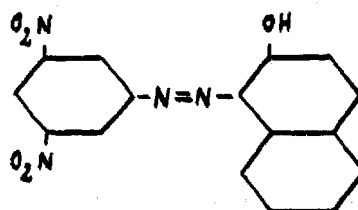
25,43 mg Substanz; 5,70 ccm  $N_2$  bei 748 mm und  $20^{\circ}$ .

$C_{12}H_7O_8N_7$  (377) ber.: N = 25,99 %,  
gef.: N = 25,72 %.

Als Diazoamidoverbindung löst sich die Substanz in alkoholischer Kalilauge mit intensiv roter Farbe. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure wird die Diazoamidoverbindung in 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid, 3,5-Dinitroanilin und 3,5,2',6'-Tetranitro-4'-aminoazobenzol gespalten.



Nach dem Abfiltrieren der Aminoazoverbindung verdünnt man mit Wasser, wobei sich das 3,5-Dinitroanilin als gelber Niederschlag abscheidet. Die vom 3,5-Dinitroanilin, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt von  $154^{\circ}$  zeigte, abfiltrierte Lösung kuppelt mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung zum 3,5-Dinitrobenzol-1-azo-1-naphthol-2,



vom Schmelzpunkt  $273 - 275^{\circ}$  nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und anschließender Sublimation. Die Verbindung zeigte mit reinem 3,5-Dinitrobenzol-1-azo-1-naphthol-2 keine Schmelzpunktdepression. Aus 20 ccm 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchloridlösung ( $2/275$  Mol) wurden nach dem Verdünnen mit 20 ccm Wasser und 72-stündigem Stehenlassen im Licht bei  $18^{\circ}$  0,654 g der Diazoamidoverbindung in reinem Zustand isoliert, entsprechend einer Ausbeute von 50 % der Theorie. Der gleiche Versuch lieferte bei Lichtabschluß 0,425 g der Diazoamidoverbindung = 30 % der Theorie.

b) Überführung des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids in das 3,5-Dinitrochlorbenzol.

$\alpha$ ) In Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid: 140 ccm der Diazoniumsalzlösung (10,9 g Diazoniumsalz) wurden zu 60 ccm einer Lösung von 9,9 g Kupfer(I)-chlorid in 55 ccm konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung und Rühren in einem Guß gegeben. Unter starker Gasentwicklung schied sich ein rotbraunes Öl langsam ab, das nach dem Erstarren abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurde. Als

Reaktionsprodukt wurde das 3,5-Dinitrochlorbenzol in fast farblosen Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt  $56,5^{\circ}$  (Lit. Fp.:  $56^{\circ}$  <sup>35</sup>).

Ausbeute: 8,3 g = 87,1 % der Theorie.

Analyse:

Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

273,0 mg Substanz; 13,49 cem n/10 AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl (202,56) ber.: Cl = 17,51 %,

gef.: Cl = 17,51 %.

B) In Gegenwart von Magnesiumchlorid: 140 cem (10,9 g Diazoniumsalz) der Diazoniumsalzlösung wurden auf dem siedenden Wasserbad in Gegenwart von 5 g Magnesiumchlorid verkocht. Nach 90 Minuten zeigte die hellgelbe Lösung keine Kupplungsreaktion mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung. Das sich als rotbraunes Öl abgeschiedene Dinitrochlorbenzol wurde durch Wasserdampfdestillation von den entstandenen Harzen getrennt. Es wurden 6,2 g 3,5-Dinitrochlorbenzol vom Schmelzpunkt  $56 - 57^{\circ}$  erhalten, das sind 62,2 % der Theorie.

Bei gleichartiger Verkochung einer 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchloridlösung ohne Zusatz von Magnesiumchlorid betrug die Ausbeute an Dinitrochlorbenzol 33,9 % der Theorie.

Diazotiert man das 3,5-Dinitroanilin nach B a d e r <sup>25)</sup> in konzentrierter Salzsäure, so erhält man beim Verkochen der entstandenen 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchloridlösung das 3,5-Dinitrochlorbenzol nur in einer Ausbeute von maximal 20 % der Theorie.

---

35) Welsh, J. Am. Soc. 63, 3278 (1941).

5) Überführung des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids in das 3,5-Dinitrobenzolsulfochlorid.

a) In Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid.

Zu 100 ccm mit Schwefeldioxyd gesättigtem Eisessig, in dem 2,1 g (1/80 Mol) Kupfer(II)-chlorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) gelöst worden waren, wurden in einem Guß 100 ccm der oben beschriebenen Diazoniumsalzlösung bei etwa  $10^\circ$  unter Rühren gegeben. Dabei stieg die Temperatur bis auf  $+37^\circ$  und eine starke Gasentwicklung trat ein. Nach kurzer Zeit fiel ein flockiger Niederschlag aus, der sich noch beim Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser vermehrte. Er wurde abgesaugt, getrocknet, in Chloroform warm gelöst und mit Cyclohexan ausgefällt. Das so erhaltene 3,5-Dinitrobenzolsulfochlorid bildete farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $98,5^\circ$  (Lit. Fp.:  $98 - 99^\circ$  <sup>36</sup>).

Ausbeute: 6 g = 81 % der Theorie.

Analyse:

Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

159,8 mg Substanz; 5,9 ccm n/10  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_2\text{ClS}$  (266,62) ber.: Cl = 13,30 %

gef.: Cl = 13,09 %

b) Bei Abwesenheit von Kupfer(II)-chlorid.

Zu 200 ccm mit Schwefeldioxyd gesättigtem Eisessig wurden in einem Guß unter Rühren 100 ccm der oben beschriebenen Diazoniumsalzlösung bei etwa  $10^\circ$  gegeben. Es trat sofort Gasentwicklung ein, die

36) Jackson, Earle, J. Am. Soc. 29, 219.

jedoch nicht so heftig war, wie bei dem gleichen Versuch in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid. Die Stickstoffabspaltung dauerte drei bis vier Stunden, wobei sich die Reaktionslösung vorübergehend tiefrot färbte, um schließlich eine hellrote Farbe anzunehmen. Dabei stieg die Temperatur bis auf 28°. Ein flockiger Niederschlag fiel aus, der beim Verdünnen mit Wasser noch zunahm. Der Niederschlag wurde isoliert und aus Chloroform-Cyclohexan umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 97° wurden erhalten.

Ausbeute: 4,7 g = 63,5 % der Theorie.

Analyse:

Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

266,7 mg Substanz; 9,85 ccm n/10 AgNO<sub>3</sub>.

C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>18</sub> (266,62)	ber.: Cl = 13,30 %,
	gef.: Cl = 13,09 %.

Neben dem Sulfochlorid entstand eine geringe Menge 3,5-Dinitrochlorbenzol, das sich als gelbbraunes Öl abschied und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 55° schmolz und keine Schmelzpunktsdepression mit reinem 3,5-Dinitrochlorbenzol zeigte.

Ausbeute: 1 g = 10 % der Theorie.

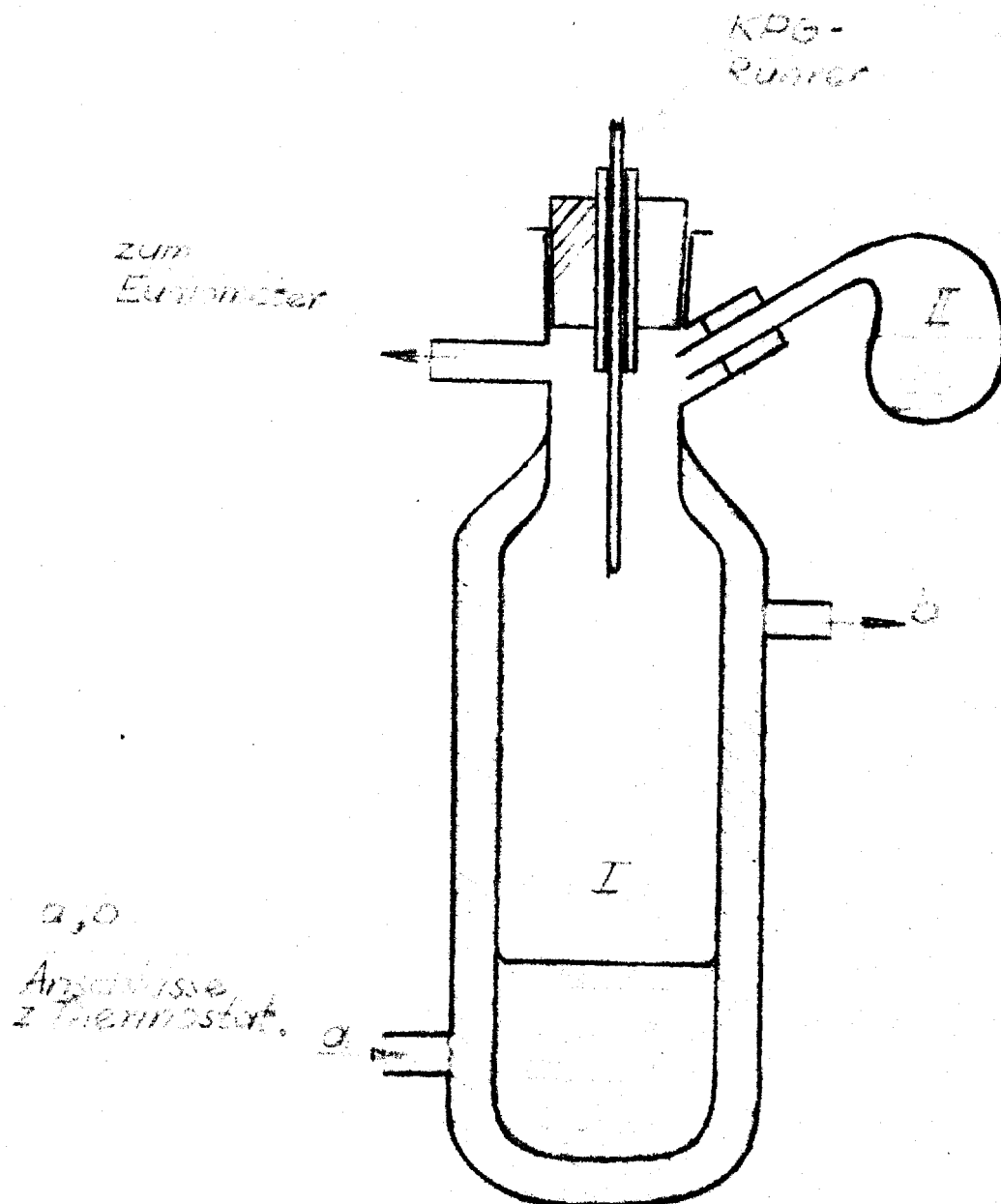
Ist die Diazoniumsalzlösung nicht sauer genug, was der Fall ist, wenn das 3,5-Dinitroanilin in wässriger, konzentrierter Salzsäure (d = 1,145) diazotiert wird, was einigermaßen gut möglich ist, so entsteht beim Eingießen der wässrigen, salzsauren Diazoniumsalzlösung in das gleiche Volumen mit Schwefeldioxyd gesättigten Eisessigs nur wenig Sulfochlorid, dafür mehr 3,5-Dinitrochlorbenzol und außerdem in wechselnden Mengen 3,5-Dinitrobenzoldiazo-3',5'-dinitro-



phenylsulfon und 3,5-Dinitrobenzolsulfonsäure(1)-3',5'-dinitrophenylhydrazid in gelben Nadeln (aus Dioxan) vom Zersetzungspunkt 169°.

6) Vergleich der Beständigkeit der Lösungen des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids mit denjenigen des o-, m- und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids.

Die drei isomeren Mononitraniline wurden in der gleichen Weise wie



das 3,5-Dinitroanilin in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure diazotiert. Sämtliche Diazoniumsalzlösungen enthielten 0,0045 Mol Diazoniumsalz in 10 ccm. Die auf  $-10^{\circ}$  abgekühlten Diazoniumsalzlösungen wurden mit 10 ccm Wasser von  $40^{\circ}$  verdünnt, so daß die Temperatur der Lösungen  $20^{\circ}$  betrug. In der auf der vorstehenden Seite 38 abgebildeten Apparatur wurde die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung gemessen, indem zu dem auf  $40^{\circ}$  erwärmten Wasser in dem Reaktionsgefäß (I) durch Drehen der Retorte (II) die auf  $-10^{\circ}$  abgekühlte Diazoniumsalzlösung zufließen gelassen wurde. Während der Messungen wurde kräftig gerührt. Das Eudiometer war mit 50 %iger Kalilauge gefüllt. Bei den Versuchen unter Lichtabschluß waren das Versuchsgefäß und die Retorte mit einem schwarzen Lack bestrichen worden. Die Stickstoffabspaltung wurde über 12 Stunden gemessen. Die Zahlenwerte folgender Tabellen bilden die Grundlage für die Kurventafeln I - III auf den Seiten 9, 10 und 11.

Tabelle 1.

(Zur Kurventafel II auf Seite 10)

Zersetzung des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids bei  $20^{\circ}$ .

Zeit (Stunden)	Diazoniumsalz zersetzt in %	
	im Licht	im Dunkeln
1	0,6	0,45
2	1,2	0,9
3	1,8	1,3
4	2,35	1,75
5	2,9	2,2
6	3,5	2,6
8	4,65	3,5
10	5,75	4,3
12	6,8	5,1

Tabelle 2.

(Zur Kurventafel III auf Seite 11)

Zersetzung der drei isomeren Mononitraniline bei 20°  
unter Lichtabschluß.

Zeit (Stunden)	Diazoniumsalz zersetzt im Dunkeln in %		
	o-Nitro- benzoldiazoniumchlorid	m-Nitro- benzoldiazoniumchlorid	p-Nitro- benzoldiazoniumchlorid
2	0,30	0,25	0,45
4	0,60	0,45	0,85
6	0,80	0,70	1,25
8	1,10	0,95	1,65
10	1,30	1,20	2,00
12	1,60	1,45	2,40

Tabelle 3.

(Zur Kurventafel I auf Seite 9)

Zersetzung des 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorids bei 100°  
unter Lichtabschluß.

Zeit (Minuten)	Diazoniumsalz zersetzt im Dunkeln bei 100° in %
2	12,3
5	16,0
10	24,3
20	50,3
30	74,4
40	95,4

7) Diazotierung des 3,5-Dinitroanilins in Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1).

3,5-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat.

9,15 g (1/20 Mol) Dinitroanilin wurden in 50 ccm Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1), die durch Zusatz einer äquimolekularen Menge von wasserfreier Flußsäure zu Eisessig-Borfluorid (2 : 1)<sup>37)</sup> unter guter Kühlung in Gefäßen aus Lupolen dargestellt wurde, suspendiert und dazu unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung auf  $-15^{\circ}$  und unter starkem Rühren in drei bis vier Anteilen eine konzentrierte, wässrige Lösung von 4,4 g 90 %igem Natriumnitrit (1/20 Mol + 15 % Überschuß) gegeben. Dabei stieg die Temperatur auf  $0^{\circ}$ . Nach beendeter Reaktion wurde der entstandene weißgraue Niederschlag abgesaugt, mit etwas Wasser zur Entfernung des ebenfalls zum Teil ausgefallenen Natriumfluoborats und anschließend mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus dem Filtrat wurde weiteres 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat mit Äther ausgefällt. Es wurde eine fast farblose, kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt, unter Zersetzung, von  $200 - 205^{\circ}$  erhalten.

Ausbeute: 11,2 g = 80 % der Theorie.

Analyse:

Bestimmung des Diazostickstoffs mit einer salzsauren Kupfer(I)-chloridlösung.

245,8 mg Substanz; 21,1 ccm  $N_2$  bei  $20^{\circ}$  und 754 mm.

$C_6H_3O_4N_4F_4B$  (282)

ber.: Diazo-N = 9,93 %

gef.: Diazo-N = 9,95 %

---

37) Pannwitz, Diss. Marburg 1934.

Das 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat zersetzt sich beim Erwärmen in wässriger Lösung. Es kuppelt mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung und gibt mit salzsaurer Kupfer(I)-chloridlösung 3,5-Dinitrochlorbenzol vom Schmelzpunkt  $57^{\circ}$  in einer Ausbeute von 86 % der Theorie.

B. Diazoverbindungen des 2,3-Dinitroanilins.  
=====

1) Darstellung des 2,3-Dinitroanilins.

138 g (1 Mol) m-Nitranilin wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben in 300 ccm Aceton aufgeschlämmt und dazu 105 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid gegeben. Das gesamte m-Nitranilin ging in Lösung und die Temperatur stieg bis auf  $60^{\circ}$ . Beim Abkühlen schied sich das m-Nitroacetanilid in grauen, großen Kristallen an der Kolbenwand ab. Nach dem vollständigen Erkalten wurden die Kristalle abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert, so daß farblose Kristalle vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  (Lit. Fp.:  $152,5 - 154^{\circ}$  <sup>38)</sup>) erhalten wurden.

Ausbeute: 175,5 g = 97 % der Theorie.

100 g m-Nitroacetanilid wurden in 250 ccm rauchender Salpetersäure ( $d = 1,52$ ), aus der die Stickoxyde durch einstündiges Durchleiten von Luft nach Möglichkeit entfernt waren, portionsweise unter Eiskühlung und Rühren gelöst. Die tiefrote Lösung wurde dann im Laufe von zwei Stunden tropfenweise zu einer Mischung von 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Eisessig unter Rühren bei

---

38) Tassinari, Gazz. 24, I, 446.

einer Temperatur von  $-5$  bis  $-10^{\circ}$  gegeben. Nach weiterem einstündigem Rühren wurde die ölige Reaktionslösung auf 200 g Eis gegossen, wobei sich das Gemisch der Dinitroacetanilide in Form eines hellgelben Niederschlages abschied. Nach mehreren Stunden wurde dieser abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Silikagel fünf bis sechs Tage getrocknet. Zur Entfernung der letzten Wasseranteile wurde das Produkt mit wenig Benzol destilliert, bis das Benzol klar überging. Das Benzol wurde im Vakuum entfernt.

Ausbeute: (Rohprodukt) 126 g.

Dieses schwach gelb gefärbte Rohprodukt wurde in möglichst wenig Methanol in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen schied sich das 2,3-Dinitroacetanilid in langen Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und erneut aus Methanol in Gegenwart von Tierkohle umkristallisiert, sodaß schließlich farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $190 - 191^{\circ}$  (Lit. Fp.:  $189,5 - 190^{\circ}$  <sup>39)</sup>) erhalten wurden.

Ausbeute: 56,3 g = 45 % der Theorie.

Durch Eindampfen des Methanolfiltrates wurde ein rot gefärbter Kristallbrei erhalten, der in 200 ccm Benzol-Aceton (2 : 1) heiß gelöst und mehrere Male mit Tierkohle ausgekocht wurde, bis die Lösung hellgelb geworden war. Diese Lösung wurde auf die Hälfte eingedampft. Beim Erkalten fiel weiteres 2,3-Dinitroacetanilid (8,6 g = 6,9 % der Theorie) aus. Dadurch erhöht sich die Gesamtausbeute an 2,3-Dinitroacetanilid auf 52 % der Theorie. Die Mutterlauge, die noch geringe Mengen an 2,5- und 3,4-Dinitroacetanilid neben 2,3-Dinitroacetanilid enthalten soll, wurde in der auf Seite 67 beschriebenen Weise weiterbearbeitet.

---

39) L. H. Welsh, J. Am. Soc. 63, 3277 (1941).

22,5 g (1/10 Mol) 2,3-Dinitroacetanilid wurden in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure fünf Minuten lang auf 110° erhitzt und danach die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung auf 400 g Eis gegossen. Das 2,3-Dinitroanilin schied sich in gelben Flocken ab, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurden. Es wurden gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 124 - 125° (Lit. Fp.: 125 - 126° 40)) erhalten.

Ausbeute: 15,7 g = 86 % der Theorie.

2) Diazotierung des 2,3-Dinitroanilins in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure.

2-Chlor-3-nitrobenzoldiazoniumchlorid.



9,15 g (1/20 Mol) 2,3-Dinitroanilin wurden in 100 ccm mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure suspendiert. Es wurde auf -15° mittels einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt und kräftig gerührt. Dabei verschwand die intensiv gelbe Farbe des Amins unter Bildung des farblosen bis grau gefärbten Chlorhydrates. Mit einem Trichterrohr, dessen Auslaufrohr unter die Oberfläche der Suspension reichte, wurde eine Lösung von 4,8 g 90 %igem Natriumnitrit (1/20 Mol + 25 % Überschuss) in 20 ccm Wasser in drei Anteilen zugegeben. Die Temperatur stieg dabei nie über -7°. Die Reaktion wurde als beendet angesehen, als nach der letzten Zugabe der Natriumnitritlösung die Temperatur wieder auf -15° gesunken war. Mit Hilfe einer G 3 - Fritte wurde das gebildete Kochsalz von der gelb ge-

40) L. H. Welsh, J. Am. Soc. 63, 3277 (1941).

färbten Diazoniumsalzlösung getrennt. Sodann wurde durch vorsichtiges Eintragen von fester Amidosulfonsäure in der Kälte in die Diazoniumsalzlösung die überschüssige salpetrige Säure zerstört. Die erneut durch eine Fritte filtrierte Lösung war nun hellgelb. Gesamtvolumen: 120 ccm. In 5 ccm dieser Lösung wurden in der beim 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid beschriebenen Weise (s. Seite 321) der Gehalt an Diazoniumchlorid bestimmt. 5 ccm ergaben bei 20° und 753 mm 49,5 ccm N<sub>2</sub>. Hieraus berechnet sich die Ausbeute an Diazoniumsalz in der Lösung zu 97,7 % der Theorie.

### 3) Eigenschaften des 2-Chlor-3-nitrobenzoldiazoniumchlorids.

Die Diazoniumsalzlösung kuppelt mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung unter Bildung eines intensiv rot gefärbten Farbstoffes. Sie kann mit Wasser in jedem Verhältnis verdünnt werden, ohne sich auch beim längeren Stehenlassen zu trüben. Nach zweitägigem Aufbewahren der Lösung wurde noch ein Gehalt von über 80 % an Diazoniumsalz festgestellt.

#### a) Überführung des 2-Chlor-3-nitrobenzoldiazoniumchlorids in das 2,3-Dichlornitrobenzol.

90 ccm der Diazoniumsalzlösung, enthaltend etwa  $\frac{3}{80}$  Mol Diazoniumsalz, wurden in einem Guß zu einer Lösung von 3,63 g ( $\frac{3}{80}$  Mol) Kupfer(I)-chlorid in 36 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Nach einer heftigen Stickstoffentwicklung schied sich das Reaktionsprodukt kristallin an der Oberfläche ab und wurde abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Die Verbindung bildet fast farblose Nadeln und erwies sich als 2,3-Dichlornitro-



benzol (Lit. Fp.: 61 - 62° 41)).

Ausbeute: 5,6 g = 74 % der Theorie.

Analyse:

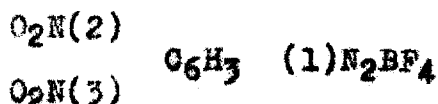
Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

102,65 mg Substanz; 10,65 ccm n/10 AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> (192)                    ber.: Cl = 36,93 %,  
   gef.: Cl = 36,79 %.

4) Diazotierung des 2,3-Dinitroanilins in Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1).

2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat.



18,3 g (1/10 Mol) 2,3-Dinitroanilin wurden in 120 ccm Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1) <sup>37)</sup> aufgeschlämmt und die Suspension mit einer Eis-Kochsalzmischung auf -15° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wurde mit einem unter die Oberfläche der Flüssigkeit reichenden Trichterrohr in zwei Portionen eine wässrige, konzentrierte Lösung von 9,35 g 90 %igem Natriumnitrit (1/10 Mol + 25 % Überschus) einlaufen lassen. Dabei stieg die Temperatur nicht über -5°. Nach beendeter Reaktion wurde das entstandene Diazoniumfluoborat auf einer Fritte abgesaugt und zur Entfernung einer geringen Menge Natriumfluoborat mit wenig Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure + 5 % Wasser nachgewaschen. Der scharf abgesaugte, fast

41) Beilstein, Bd. 5, S. 245.

farblose Niederschlag wurde auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid gut getrocknet, wobei das 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat als ein weißes, kristallines Produkt erhalten wurde, das sich oberhalb 170° zersetzt.

Ausbeute: 21,0 g = 75 % der Theorie.

Analyse:

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

27,31 mg Substanz; 4,35 ccm Stickstoff (0°, 760 mm).

$C_6H_3O_4N_4BF_4$  (282) ber.: N = 19,86 %,

gef.: N = 19,92 %.

Die Bestimmung des Diazostickstoffs erfolgte in der auf Seite 32 beschriebenen Weise durch Zerlegung des Diazoniumsalzes mit salzsaurer Kupfer(I)-chloridlösung:

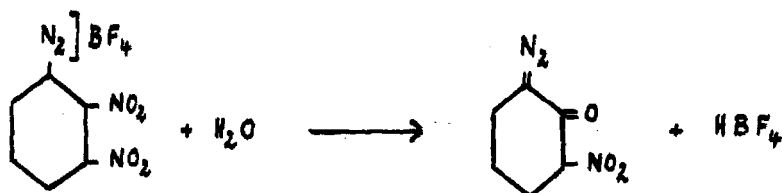
352,99 mg Substanz; 30,84 ccm Stickstoff (20° und 739 mm).

$C_6H_3O_4N_4BF_4$  (282) ber.: Diazo-N = 9,93 %,

gef.: Diazo-N = 9,89 %.

5) Eigenschaften des 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats.

Das feste 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat ist sehr beständig. Mit Wasser reagiert es unter Ersatz der zur Diazogruppe ortho-ständigen Nitrogruppe durch eine Hydroxylgruppe unter Bildung des 3-Nitro-o-chinondiazids.



In Methyl- und Äthylalkohol, Essigsäure, in letzterer vor allem in Gegenwart von Natriumacetat, in Dioxan, Aceton und Acetonitril zersetzt es sich langsam unter geringer Gasentwicklung.

a) Überführung des 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluorats in das 3-Nitro-o-chinondiazid.

7,0 g (1/40 Mol) 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluorid wurden in 25 ccm Wasser eine Stunde unter schwacher Kühlung gerührt. An der Oberfläche schied sich ein brauner, voluminöser Niederschlag ab, der abgesaugt und auf einer Tonplatte getrocknet wurde. Während der Reaktion entwickelten sich nitrose Gase, die mit Jodkalium-Stärkepapier nachgewiesen werden konnten. Der vorsichtig aus Eisessig umkristallisierte Niederschlag von 3-Nitro-o-chinondiazid blieb amorph und gelb gefärbt und zeigte einen Zersetzungspunkt von 80 - 83°. Er wurde in einer Ausbeute von 3,4 g = 85 % der Theorie erhalten.

Analyse:

Diazostickstoffbestimmung:

106,75 mg Substanz; 16,0 ccm Stickstoff (15° und 745 mm).

$C_6H_3O_3N_3$  (165)

ber.: Diazo-N = 16,97 %

gef.: Diazo-N = 17,40 %

In der Flamme verpufft die Substanz heftig unter Zurücklassung eines Kohlenstoffrückstandes.

b) Überführung des 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluorats in das 2,3-Dinitrochlorbenzol.

5,6 g (1/50 Mol) 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluorid wurden

schnell unter Eiskühlung und Rühren in eine Lösung von 2 g (1/50 Mol) Kupfer(I)-chlorid in 40 ccm konzentrierter Salzsäure gegossen. Die Reaktion verlief augenblicklich unter starker Stickstoffentwicklung, während sich das 2,3-Dinitrochlorbenzol in Form schwach gelb gefärbter Kristalle abschied, die abgesaugt und mit Wasser und wenig Methanol gewaschen wurden. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid wurde reines 2,3-Dinitrochlorbenzol vom Schmelzpunkt 76 - 77° (Lit. Fp.: 77°<sup>42)</sup> erhalten.

Ausbeute: 3,6 g = 80 % der Theorie.

Analyse:

Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

273,12 mg Substanz; 13,35 ccm n/10 AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl (202,5)

ber.: Cl = 17,51 %

gef.: Cl = 17,34 %

6) Überführung des 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2,3-Dinitrobenzolsulfochlorid.

a) Unter Zusatz von Kupfer(II)-chlorid.

7 g (1/40 Mol) 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden im fein gepulverten Zustand in eine Suspension von 8,4 g (1/20 Mol) Kupfer(II)-chlorid (CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) in 50 ccm mit SO<sub>2</sub> gesättigten Eisessig unter Rühren eingetragen. Sofort setzte eine starke Gasentwicklung ein und die Temperatur stieg bis auf etwa 35°. Die Reak-

---

42) Holleman, ter Weel, Rec. 35, 46.

tion war nach 30 Minuten beendet. Nach einer weiteren Stunde wurde mit Wasser verdünnt, wobei das 2,3-Dinitrobenzolsulfochlorid als weißer, flockiger Niederschlag ausfiel. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde das Sulfochlorid durch Auflösen in Chloroform und vorsichtiger Zugabe von Cyclohexan unkristallisiert. Das erhaltene 2,3-Dinitrobenzolsulfochlorid zeigte einen Schmelzpunkt von  $118^{\circ}$ . Gelblich-weiße Kristalle, die sich leicht in Diexan lösen.

Ausbeute: 5,4 g = 82 % der Theorie.

Analyse:

Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titartion nach Volhard.

273,3 mg Substanz; 10,35 ccm n/10  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_2\text{SO}_1$  (266,62)

ber.: Cl = 13,30 %

gef.: Cl = 13,43 %

b) Unter Zusatz von Magnesiumchlorid.

7 g ( $1/40$  Mol) 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden fein gepulvert in eine Suspension von 3 g (ca.  $1/30$  Mol) Magnesiumchlorid in 50 ccm mit  $\text{SO}_2$  gesättigten Eisessig unter Rühren eingetragen. Allmählich setzte eine Gasentwicklung ein, die erst nach etwa zwei Stunden beendet war und wobei die Temperatur im Reaktionsgemisch nur auf etwa  $25^{\circ}$  stieg. Beim Verdünnen mit Wasser fiel das 2,3-Dinitrobenzolsulfochlorid als flockiger Niederschlag aus, der isoliert und in der im Versuch 6 a beschriebenen Weise weiterbehandelt wurde. Schmelzpunkt der schwach gelb gefärbten Nadeln  $117 - 119^{\circ}$ .

Ausbeute: 4,9 g = 74,5 % der Theorie.

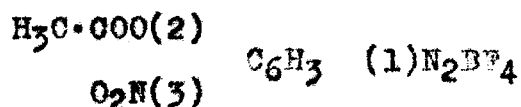
Analyse:

Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

229,1 mg Substanz; 8,3 ccm n/10 AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>1</sub> (266,62) ber.: Cl = 13,30 %,  
gef.: Cl = 12,85 %.

7) Überführung des 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat.



2,82 g (1/100 Mol) 2,3-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden in 10 ccm Eisessig durch kräftiges Schütteln gelöst und etwa fünf Stunden in einer Eis-Kochsalzmischung bei -15° stehen gelassen. Es schieden sich nadelförmige Kristalle ab, die nach dem Absaugen über Calciumchlorid im Vakuumexsikkator getrocknet wurden und einen Zersetzungspunkt von 100° zeigten. Die Substanz erwies sich durch ihre Eigenschaften und Analyse als 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat und wurde in einer Ausbeute von 1,8 g = 62 % der Theorie erhalten.

Analyse:

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

30,21 mg Substanz; 3,52 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (295) ber.: N = 14,24 %,  
gef.: N = 14,57 %.

Das 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat ist in Eisessig gut

löslich, sodaß bei der oben beschriebenen Darstellung etwa noch 30 % des Diazoniumsalzes in Lösung blieben. Im trockenen Zustand ist das Diazoniumsalz beständig. Es kuppelt energisch mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung. Mit Wasser und Acetonitril zersetzt es sich augenblicklich unter Bildung von Verbindungen, die nicht näher untersucht wurden.

a) Überführung des 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2-Acetoxy-3-nitrochlorbenzol.

5,9 g (1/50 Mol) 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden fein gepulvert und unter Eiskühlung und Rühren schnell in eine Lösung von 2g (1/50 Mol) Kupfer(I)-chlorid in 40 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Reaktion verlief momentan unter starker Stickstoffentwicklung und Abscheidung fast farbloser Kristalle, die abgesaugt und mit Wasser und wenig Isopropylalkohol nachgewaschen wurden. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid wurde das 2-Acetoxy-3-nitrochlorbenzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $69 - 70^{\circ}$  erhalten.

Ausbeute: 3,2 g = 76 % der Theorie.

Analysen:

1. Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

198,2 mg Substanz; 9,05 ccm n/10  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}$  (215,5)

ber.: Cl = 15,45 %

gef.: Cl = 16,19 %

2. Acetylbestimmung:

29,21 mg Substanz; 4,13 ccm n/30 NaOH.

$C_8H_6O_4NCl$  (215,5)

ber.:  $CH_3CO = 19,95 \%$

gef.:  $CH_3CO = 20,27 \%$

8) Überführung des 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2-Methoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat.



Beim Übergießen des 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborats mit Alkohol, wie Methyl-, Äthyl- oder Isopropylalkohol, tritt unter geringer Stickstoffentwicklung vorübergehend Lösung ein. Gleichzeitig scheidet sich das entsprechende 2-Alkoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat in Form von gelben Nadeln ab.

1 g 2-Acetoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat wurde mit 10 ccm wasserfreiem Methylalkohol übergossen. Fast augenblicklich setzte eine Stickstoffentwicklung ein, wobei sich das Diazoniumsalz vollständig löste. Es wurde etwa ein Fünftel der auf den Diazostickstoff berechneten Menge abgespalten. Nach wenigen Minuten schon hörte die Gasentwicklung auf und es schieden sich schwach gelblich gefärbte Nadeln von 2-Methoxy-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat aus, die abgesaugt wurden. Nach dem Waschen mit etwas Methanol wurde es über Calciumchlorid im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Verbindung zersetzte sich oberhalb  $140^\circ$ .

Ausbeute: 0,7 g = 77 % der Theorie.

Analyse:

Bestimmung des Diazostickstoffs (s. Seite 321).

357,20 mg Substanz; 29,68 ccm Stickstoff ( $0^\circ$ , 760 mm).

$C_7H_6O_3N_3BF_4$  (267)

ber.: Diazo-N = 10,49 %

gef.: Diazo-N = 10,38 %



Das 2-Methoxyl-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat kuppelt mit alkalischer 6-Naphthollösung. Es ist in wässriger Lösung relativ beständig und zersetzt sich in dieser erst nach längerem Stehenlassen oder beim Erwärmen.

a) Überführung des 2-Methoxyl-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2-Nitro-6-chloranisol.

2,67 g (1/100 Mol) 2-Methoxyl-3-nitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden in eine Lösung von 1 g Kupfer(I)-chlorid in 20 ccm konzentrierter Salzsäure unter gelinder Kühlung und Rühren eingetragen. Unter starker Stickstoffentwicklung schied sich das 2-Nitro-6-chloranisol in Form von farblosen Blättchen ab. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser und wenig Äthylalkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Das so vollkommen reine 2-Nitro-6-chloranisol zeigte einen Schmelzpunkt von 54 - 55° (Lit. Sp.: 56° 43)).

Ausbeute: 1,6 g = 88 % der Theorie.

Analysen:

1. Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

110,5 mg Substanz; 5,9 ccm n/10 AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NOCl (187,5)

ber.: Cl = 18,91 %

gef.: Cl = 18,93 %

2. Methoxylbestimmung nach Zeisel:

25,4 mg Substanz; 8,29 ccm n/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NOCl (187,5)

ber.: CH<sub>3</sub>O = 16,53 %

gef.: CH<sub>3</sub>O = 16,88 %

43) Ingold, Smith, Soc. 1927, 1693.

C. Diazoverbindungen des 2,6-Dinitroanilins.  
\*\*\*\*\*

1) Darstellung des 2,6-Dinitroanilins.

500 g des Natriumsalzes der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure (aus dem Bayerwerk Leverkusen) wurden in 2000 g rauchender Schwefelsäure (23 % SO<sub>3</sub>-Gehalt) eingetragen. Dazu wurde vorsichtig unter Rühren und Eiskühlung ein Gemisch von 350 ccm rauchender Salpetersäure (d = 1,51) und 350 ccm rauchender Schwefelsäure (23 % SO<sub>3</sub>-Gehalt) zutropfen lassen. Die klare, schwach gelbe Lösung wurde nach ein- bis zweistündigem Stehen zehn Stunden lang auf 90° erhitzt, wobei sich in geringer Menge nitrose Gase bildeten. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf Eis gegossen, wobei sich ein Teil der entstandenen 2,6-Dinitro-1-chlorbenzol-4-sulfosäure in Form weißer, glänzender Schuppen abschied. Ohne diese Sulfosäure zu isolieren, wurde das Reaktionsgemisch mit Kaliumchlorid gesättigt, wobei sich die Sulfosäure quantitativ als Kaliumsalz abschied, das abgesaugt und scharf über Calciumchlorid im Vakuumexsikkator getrocknet wurde.

Ausbeute: 410 g = 66,1 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt der freien Sulfosäure wurde bei 290 - 292° beobachtet (Lit. Fp.: 293° 44)).

200 g 2,6-dinitro-1-chlorbenzol-4-sulfosaures Kalium wurden in einem Kolben von drei Liter Inhalt in möglichst wenig Wasser in der Hitze gelöst. Zu der warmen Lösung wurden 800 ccm konzentrierte, wässrige Ammoniaklösung (25 %ig) gegeben. Die anfangs farblose

44) Ullmann und Kuhn, Ann. 366, 102 (1909).

se Flüssigkeit färbte sich erst gelb, dann orange und schließlich rot und erstarrte beim Abkühlen zu einem gelben Kristallbrei. Die Kristalle wurden abgesaugt und über Calciumchlorid im Vakuumexsikator gut getrocknet.

Ausbeute: 166 g = 95 % der Theorie.

Die gelben Nadeln des 2,6-dinitroanilin-4-sulfosauren Ammoniums lösen sich leicht in Wasser, schwer in siedendem Alkohol oder Äther.

Nach den Angaben von U l l m a n n und K u h n <sup>44)</sup> soll das 2,6-dinitroanilin-4-sulfosaure Ammonium zur Abspaltung der Sulfogruppe in einer etwa 90 %igen Schwefelsäure vier Stunden am Rückfluß gekocht werden. Es zeigte sich, daß bei dieser Operation, selbst bei Anwendung geringer Mengen, ein dunkelbraunes Produkt erhalten wurde, aus dem das gewünschte 2,6-Dinitroanilin nicht gewonnen werden konnte. Ebenso konnte das 2,6-Dinitroanilin nicht in größeren Mengen nach den Angaben von W e l s h <sup>45)</sup> erhalten werden, wonach das 2,6-dinitroanilin-4-sulfosaure Ammonium zur Abspaltung der Sulfogruppe vier Stunden in 60 %iger Schwefelsäure gekocht werden soll. Deshalb wandte ich zur Abspaltung der Sulfogruppe folgende Methode an, wonach das 2,6-Dinitroanilin in leidlicher Ausbeute gewonnen wurde:

20 g 2,6-dinitroanilin-4-sulfosaures Ammonium wurden in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die auf 160° erwärmt wurde, langsam eingetropft, während auf 170° überhitzter Wasserdampf durch den Reaktionskolben geleitet wurde. Mittels eines langen, weiten Küh-

---

45) L. H. Welsh, J. Am. Soc. 63, 3278 (1941).

lers wurden die Wasserdämpfe, die 2,6-Dinitroanilin mitführten, kondensiert. Es wurden gelbe Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen über Calciumchlorid im Vakuumexsikkator einen Schmelzpunkt von  $138^{\circ}$  (Lit. Fp.:  $138,5 - 139^{\circ}$  46) zeigten.

Ausbeute: 8,5 g = 65 % der Theorie.

Die erhaltenen 8,5 g 2,6-Dinitroanilin gingen bei der beschriebenen Destillation mit überhitztem Wasserdampf mit etwa 2 Liter Wasser über.

2) Diazotierung des 2,6-Dinitroanilins in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure.

2-Chlor-6-nitrobenzoldiazoniumchlorid.



10,5 g (1/20 Mol + 15 % Überschuss) 2,6-Dinitroanilin wurden in 30 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und diese Lösung auf 100 g Eis gegossen, um das Amin in fein verteilter Form zu erhalten. Es wurde festgestellt, daß diese Operation mit 15 % Verlust der eingesetzten Aminmenge verläuft. Der ausgeschiedene Kristallbrei wurde abgesaugt und das so vorbehandelte 2,6-Dinitroanilin in 100 ccm mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure suspendiert. Eine Salzbildung wie bei dem 2,3- und 3,5-Dinitroanilin konnte in diesem Falle nicht beobachtet werden. Die Suspension wurde mittels einer Eis-Kochsalzmischung auf  $-19^{\circ}$  abgekühlt und unter starkem Rühren in drei Portionen, wie bei der Diazotierung des 3,5-Dinitro-

46) L. H. Welsh, J. Am. Soc. 63, 3278 (1941).

anilins, eine Lösung von 4,4 g 90 %igem Natriumnitrit (1/20 Mol + 15 % Überschuss) in 30 ccm Wasser zugegeben. Dabei stieg die Temperatur vorübergehend auf  $-10^{\circ}$ . Nach etwa 30 Minuten war die Reaktion beendet und nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Kochsalzes wurde eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung erhalten. Mit etwas fester Amidosulfonsäure wurde vorsichtig die überschüssige salpetrige Säure zerstört und erneut die Diazoniumsalzlösung auf einer Fritte abgesaugt.

Der Gehalt an Diazoniumsalz wurde in der beim 3,5-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid beschriebenen Weise durch Zusatz von einer salzsauren Kupfer(I)-chloridlösung bestimmt. 5 ccm der Diazoniumsalzlösung gaben 41,6 ccm Stickstoff bei  $19^{\circ}$  und 742 mm. Ungerechnet auf das Gesamtvolumen der Diazoniumsalzlösung von 140 ccm entspricht das einer Ausbeute an Diazoniumsalz in Lösung von 95 % der Theorie.

Die weiter unten beschriebene Untersuchung des bei der Umsetzung des Diazoniumsalzes mit salzsaurer Kupfer(I)-chloridlösung erhaltenen Reaktionsproduktes zeigte, daß das 2-Chlor-6-nitrobenzoldiazoniumchlorid entstanden war. Die gleiche Verbindung wurde auch erhalten, wenn die Diazotierung des 2,6-Dinitroanilins bei  $-30^{\circ}$  durchgeführt wurde.

### 3) Eigenschaften des 2-Chlor-6-nitrobenzoldiazoniumchlorids.

Die Lösung dieses Diazoniumsalzes in mit Salzsäure gesättigter 50 %iger Essigsäure ist sehr beständig und zersetzt sich beim zweitägigen Stehenlassen nur wenig. Mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung kuppelt sie energisch zu einem roten Farbstoff.

a) Überführung des 2-Chlor-6-nitrobenzoldiazoniumchlorids in das 2,3-Dichlornitrobenzol.

70 ccm der Diazoniumsalzlösung (etwa 1/40 Mol 2-Chlor-6-nitrobenzoldiazoniumchlorid) wurden in 60 ccm einer Lösung von 4,9 g Kupfer(I)-chlorid in 25 ccm Salzsäure ( $d = 1,145$ ) unter Eiskühlung und Rühren in einem Guß gegeben. Unter starker Stickstoffentwicklung schieden sich farblose Kristalle ab, die aus Alkohol unkristallisiert und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt von  $61^{\circ}$  (Lit. Fp.:  $61 - 62^{\circ}$  47)) und die Analyse bewiesen das Vorliegen von 2,3-Dichlornitrobenzol.

Ausbeute: 4,1 g = 86 % der Theorie.

Analyse:

Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

110,3 mg Substanz; 11,5 ccm n/10  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}_2$  (192)

ber.: Cl = 36,93 %

gef.: Cl = 36,97 %

b) Nacharbeitung der Arbeit von Claus und Wallbaum<sup>26)</sup> zur Darstellung der 2,6-Dinitrobenzoesäure aus 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid.

Wie bereits im theoretischen Teil gesagt, hatten Claus und Wallbaum durch Diazotierung des 2,6-Dinitroanilins in salzsaurer Lösung und Umsetzung des Diazoniumchlorids mit Kaliumcyanid und Kupfersulfat angeblich das 2,6-Dinitrobenzonnitril erhalten, das zur

47) Beilstein, Bd. 5, S. 245.

2,6-Dinitrobenzoesäure verseift wurde. Eine Nacharbeitung dieses Versuches ergab, daß auch in diesem Fall eine der ortho-ständigen Nitrogruppen durch Chlor ersetzt wird und die angebliche Dinitrobenzoesäure die 2-Chlor-6-nitrobenzoesäure darstellt.

5 g 2,6-Dinitroanilin wurden in 20 g 40 %iger Salzsäure bei  $-10^{\circ}$  aufgeschlämmt und durch Zutropfenlassen einer Lösung von 4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser unter Rühren diazotiert. Die Temperatur wurde dabei zwischen  $-13$  und  $-9^{\circ}$  gehalten. Die gelb gefärbte Diazoniumsalzlösung wurde vom Kochsalz und unveränderten 2,6-Dinitroanilin abfiltriert und unter Rühren in eine Lösung von 9 g Kupfersulfat und 10 g Kaliumcyanid in 50 ccm Wasser eingegossen. Das dabei unter heftiger Blausäureentwicklung und starkem Schäumen der Lösung sich abscheidende, braune Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Es wurden feine, grünlich-perlmutterartig schillernde Nadeln vom Schmelzpunkt  $109^{\circ}$  erhalten.

Ausbeute: 1,35 g 2-Chlor-6-nitrobenzonnitril = 30 % der Theorie.

Analyse:

Chlorbestimmung nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

163,2 mg Substanz; 8,8 ccm  $n/10$   $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$	(182,5)	ber.:	Cl = 19,43 %
		gef.:	Cl = 19,12 %

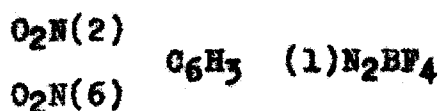
Eine Probe des 2-Chlor-6-nitrobenzonnitrils wurde mit überschüssiger 50 %iger Kalilauge verseift. Die alkalische Lösung wurde angesäuert und die 2-Chlor-6-nitrobenzoesäure durch Ausschüttel mit Äther isoliert. Die Säure bildet farblose Kristalle vom Schmelz-

punkt  $160^{\circ}$  (Lit. Fp.:  $161^{\circ}$  48)).

Die auf anderem Wege hergestellte 2,6-Dinitrobenzoesäure<sup>49)</sup> schmilz bei  $202^{\circ}$ .

4) Diazotierung des 2,6-Dinitroanilins in Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1).

2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat.



10,5 g (1/20 Mol + 15 % Überschuss) 2,6-Dinitroanilin wurden in der bei der Diazotierung des 2,6-Dinitroanilins beschriebenen Weise vorbehandelt. Das so erhaltene, fein kristalline Amin wurde in 100 ccm Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1)<sup>37)</sup> aufgeschlämmt. Die Suspension wurde mit einer Eis-Kochsalzmischung auf  $-15^{\circ}$  abgekühlt und unter Rühren mit einem Trichterrohr unter die Oberfläche der Suspension in zwei bis drei Portionen eine wässrige, konzentrierte Lösung von 4,4 g 90 %igem Natriumnitrit gegeben. Die Temperatur stieg dabei vorübergehend auf  $-5^{\circ}$ . Natriumfluoborat fiel aus und wurde abgesaugt. Die fast farblose, klare Lösung wurde auf  $-40^{\circ}$  abgekühlt, wobei das 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat in gelblichen Nadeln ausfiel, die nach dem Trocknen über Calciumchlorid im Vakuumexsikkator zwischen  $95$  und  $98^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

48) Green, Lawson, Soc. 59, 1019.

49) Cohen, Arnes, Soc. 89, 1480;

V. Meyer, Sudborough, Ber. 27, 3148;

Häussermann, Z. Ang. 4, 661 Anm.;

Sirks, R. 27, 217.



Ausbeute: 10,5 g = 75 % der Theorie.

Analyse:

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

26,0 mg Substanz; 4,36 ccm Stickstoff bei 20° und 760 mm.

$C_6H_3O_4N_4BF_4$  (282)

ber.: N = 19,88 %,

gef.: N = 19,55 %.

5) Eigenschaften des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluorborats.

Das 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluorborat verpufft in der Flamme unter Hinterlassung eines Kohlenstoffrückstandes. Es ist löslich in Eisessig, Acetonitril und Dioxan und zersetzt sich in diesen mehr oder weniger schnell. Mit Wasser reagiert es unter Ersatz der zur Diazogruppe ortho-ständigen Nitrogruppe durch eine Hydroxylgruppe und Bildung des 6-Nitro-o-chinondiazids. Mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung kuppelt es.

a) Überführung des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluorborats in das 6-Nitro-o-chinondiazid.

14,1 g (1/20 Mol) 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluorborat wurden in 50 ccm Wasser eine Stunde unter Eiskühlung gerührt. Dabei stieg die Temperatur nur sehr wenig an und es schied sich ein gelblicher, voluminöser Niederschlag ab, der abgesaugt und unter schwachem Erwärmen in Eisessig gelöst wurde. Beim Abkühlen mittels Kältemischung fiel das 6-Nitro-o-chinondiazid als gelber, amorpher Niederschlag aus. Dieser wurde isoliert und im Vakuumexsikkator über Silikagel getrocknet. Das Chinondiazid zeigte einen Zersetzungspunkt von 103°.

Ausbeute: 6,9 g = 87 % der Theorie.

Das Produkt ist schlagempfindlich und verpufft heftig in der Flamme unter Hinterlassung eines voluminösen, schwarzen Rückstandes.

Analyse:

Diazostickstoffbestimmung:

176,23 mg Substanz; 25,6 ccm Stickstoff (20° und 754 mm).

$C_6H_3O_3N_3$  (165)

ber.: Diazo-N = 16,97 %,

gef.: Diazo-N = 16,59 %.

Aus dem gelben, essigsauren Filtrat, das beim Absaugen des Chinondiazids erhalten wurde, fiel beim Verdünnen mit Wasser 2,6-Dinitroanilin vom Schmelzpunkt 138° aus. Der Mischschmelzpunkt mit reinem 2,6-Dinitroanilin zeigte keine Depression.

Ausbeute: 0,5 g 2,6-Dinitroanilin = 5,2 % der Theorie.

In dem Filtrat konnte salpetrige Säure nachgewiesen werden.

b) Überführung des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2,6-Dinitrochlorbenzol.

7,0 g (1/40 Mol) 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden in eine Lösung von 9,9 g Kupfer(I)-chlorid in 55 ccm konzentrierter Salzsäure ( $d = 1,145$ ) unter Rühren eingetragen. Sofort setzte eine stürmische Gasentwicklung ein und es schieden sich farblose Kristalle von 2,6-Dinitrochlorbenzol ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigten sie einen Schmelzpunkt von 86 - 87° (Lit. Fp.: 88° 50').

50) Borsche, Reuttscheff, Ann. 379, 158.

Ausbeute: 4,5 g = 89,8 % der Theorie.

Analyse:

Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

135,7 mg Substanz; 6,8 ccm n/10 AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl (202,5) ber.: Cl = 17,51 %

gef.: Cl = 17,77 %

6) Überführung des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2,6-Dinitrobenzolsulfochlorid.

a) Unter Zusatz von Kupfer(II)-chlorid.

7 g (1/40 Mol) 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden fein gepulvert in eine Suspension von 8,4 g (1/20 Mol) Kupfer(II)-chlorid in 50 ccm mit SO<sub>2</sub> gesättigten Eisessigs unter Rühren eingetragen. Es setzte eine starke Gasentwicklung ein, wobei die Temperatur auf etwa +30° stieg. Nach einer Stunde wurde die Reaktionsmischung mit Wasser verdünnt, wobei das 2,6-Dinitrobenzolsulfochlorid als flockiger Niederschlag ausfiel. Er wurde abgesaugt, getrocknet und durch Auflösen in Chloroform und vorsichtige Zugabe von Cyclohexan umkristallisiert. Das so erhaltene 2,6-Dinitrobenzolsulfochlorid bildete schwach gelblich gefärbte Kristalle vom Schmelzpunkt 136°.

Ausbeute: 5,6 g = 85 % der Theorie.

Analyse:

Chlorbestimmung: Aufschluß nach Burgess-Parr, Titration nach Volhard.

221,2 mg Substanz; 8,2 ccm n/10 AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>ClS (266,62)

ber.: Cl = 13,30 %

gef.: Cl = 13,14 %

b) Unter Zusatz von Magnesiumchlorid.

7 g (1/40 Mol) 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden fein gepulvert und in eine Suspension von 3 g Magnesiumchlorid in 50 ccm mit SO<sub>2</sub> gesättigten Eisessigs unter Rühren langsam eingetragen. Es setzte eine Gasentwicklung ein, die sich langsam steigerte. Die Stickstoffabspaltung war nach etwa 1 Stunde beendet. Beim Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser fiel das 2,6-Dinitrobenzolsulfochlorid als flockiger Niederschlag aus. Er wurde isoliert und durch Lösen in Chloroform und vorsichtige Zugabe von Cyclohexan unkristallisiert. Schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 135 - 136°.

Ausbeute: 5,2 g = 77 % der Theorie.

Neben dem Sulfochlorid entstand eine geringe Menge (etwa 5 %) 2,6-Dinitrochlorbenzol, das sich als Öl abgeschieden hatte und in der Kälte erstarrte. Schmelzpunkt: 85 - 86°.

7) Überführung des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats in das 2,6-Dinitrophenolacetat.

7,0 g (1/40 Mol) 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 30 ccm 2 n-Natriumacetatlösung bei -5° versetzt. Es setzte eine Gasentwicklung ein, die sehr schnell lebhafter wurde, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der nach Beendigung der Reaktion abgesaugt und aus Methanol unkristalli-

siert wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum über Calciumchlorid wurden weißgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $110 - 112^{\circ}$  erhalten. Die Verbindung erwies sich durch die Analyse als 2,6-Dinitrophenolacetat.

Ausbeute: 5,0 g = 90 % der Theorie.

Analyse:

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

36,18 mg Substanz; 3,89 ccm Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 754 mm.

$C_8H_6O_6N_2$  (226)

ber.: N = 12,39 %

gef.: N = 12,43 %

Eine Probe des 2,6-Dinitrophenolacetats wurde mit überschüssiger 50 %iger Schwefelsäure einige Zeit gekocht. Das beim Erkalten in gelblichen Nadeln auskristallisierende 2,6-Dinitrophenol zeigte einen Schmelzpunkt von  $61 - 63^{\circ}$  (Lit. Fp.:  $63 - 64^{\circ}$  51)).

8) Reduktion des 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborats zum m-Dinitrobenzol.

7 g (1/40 Mol) 2,6-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat wurden unter Rühren und schwacher Kühlung in 30 ccm frisch destilliertes Dimethylformamid eingetragen. Sogleich setzte eine lebhafte Gasentwicklung ein, die Lösung färbte sich rötlich und die Temperatur stieg vorübergehend bis auf  $25 - 30^{\circ}$ . Nach etwa 2 Stunden war die Reaktion beendet und die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein gelber Kristallbrei ausfiel, der nach dem Absaugen einer Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Es wurden farblose Nadeln vom

51) Hübner und Schneider, A. 167, 100.

Schmelzpunkt  $89^{\circ}$  erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit reinem *m*-Dinitrobenzol ergab keine Depression.

Ausbeute: 3,9 g *m*-Dinitrobenzol = 92,9 % der Theorie.

Der gleiche Versuch wurde mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumfluoborat ausgeführt. Die Ausbeute an *m*-Dinitrobenzol betrug 86,2 % der Theorie.

#### Versuche zur Herstellung des 3,4- und 2,5-Dinitroanilins.

Nach *M a c c i o t t a* <sup>20)</sup> lassen sich bei einem Ansatz von 200 g *m*-Nitroacetanilid aus dem nach der Abtrennung der Hauptmenge an 2,3-Dinitroacetanilid (85 g) erhaltenen Benzol-Aceton-Filtrat das 3,4- und 2,5-Dinitroacetanilid folgendermaßen gewinnen:

"Beim Eindampfen des Filtrates scheiden sich weiße Nadeln vom Schmelzpunkt  $105^{\circ}$  ab, die durch eine fraktionierte Kristallisation (keine Angabe des Lösungsmittels) 10 g 2,3-Dinitroacetanilid und 20 g 2,5-Dinitroacetanilid ergaben. Nach wiederholtem Eindampfen des organischen Lösungsmittels und nachfolgender Behandlung mit Wasser schied sich eine gelbe Masse ab, die nach dem Trocknen mit Acetylchlorid behandelt wurde. Um es zu kristallisieren, wurde es mit Benzol-Aceton behandelt. Es wurden 5 g 2,3-Dinitroacetanilid, 6 g 2,5-Dinitroacetanilid und 60 g 3,4-Dinitroacetanilid erhalten." Die Gesamtausbeuten betragen demnach nach *Macciotta* ca. 40 % 2,3-, 24 % 3,4- und 10 % 2,5-Dinitroacetanilid. In der Arbeit finden sich keine Angaben über die Schmelzpunkte des 3,4- und 2,5-Dinitroacetanilids. Der Schmelzpunkt des 2,3-Dinitroacetanilids wird zu  $186^{\circ}$  angegeben, gegenüber dem von mir gefundenen Wert von  $192^{\circ}$ .

Die Vorschrift von Macciotta wurde später von Welsh<sup>39)</sup> ohne genauere Angaben nachgearbeitet, der für das 2,5-Dinitroacetanilid den Schmelzpunkt 122° und für das 3,4-Dinitroacetanilid den Schmelzpunkt von 145° angibt.

Wie bereits erwähnt, erhielt ich bei der Nacharbeitung der Angaben von Macciotta eine erheblich größere Ausbeute an 2,3-Dinitroacetanilid, nämlich 52 %.

Das nach Abtrennung der Hauptmenge des 2,3-Dinitroacetanilids erhaltene Benzol-Aceton-Filtrat wurde fraktioniert eingedampft. Dabei konnten zwei weitere Hauptfraktionen erhalten werden, von denen die erstere nach dem Trocknen über Silikagel zwischen 100 und 120°, die letztere zwischen 125 und 145° schmolz. Diese beiden Gemische, die aus farblosen Nadeln bestanden, wurden aus Benzol-Aceton (2 : 1) fraktioniert umkristallisiert. Es wurden schließlich zwei in sich einheitlich erscheinende Fraktionen mit den Schmelzpunkten 115° und 127° erhalten. Erstere in einer Ausbeute von 5,5 g = 4,6 %, letztere zu 8 g = 6,2 %, berechnet auf die Menge des eingesetzten m-Nitroacetanilids (100 g).

Auch bei Anwendung von Toluol, Benzol, Äthanol oder Eisessig als Lösungsmittel bei der fraktionierten Umkristallisation konnten die in der Literatur beschriebenen Dinitroacetanilide mit den Schmelzpunkten von 122° und 145° nicht erhalten werden.

Die Trennung der isomeren Dinitroacetanilide über die N-Acetylharnstoffe, die man durch Umsetzung der Acetanilide mit Phenylisocyanat erhalten kann, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg. Die Dinitroacetanilide lassen sich mit 60 %iger Schwefelsäure verseifen, doch auch die entstandenen Dinitroaniline ließen sich

nicht durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol, Methanol-Wasser oder 80 %iger Essigsäure trennen.

**D. Diazeverbindungen des 2,4,6-Trinitroanilins.**  
=====

**1) Diazotierung des 2,4,6-Trinitroanilins in Schwefelsäure; Nach-  
arbeitung der Blangey'schen Versuche<sup>27)</sup>**

1. Methode: 1,5 g getrocknetes und gepulvertes Natriumnitrit wurden in 15 ccm 98 %iger Schwefelsäure unter Kühlung gelöst und in diese Lösung unter Eiskühlung und Rühren 4,6 g gepulvertes Pikramid eingetragen. Zunächst wurde 4 Stunden unter Eiskühlung, dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die, auch von Blangey, erhaltene, gelbe Suspension wurde filtriert und das Filtrat unter Rühren in eine eingekühlte Lösung von 3 g  $\beta$ -Naphthol in 40 ccm Eisessig eingetropft. Dabei stieg die Temperatur nicht über +6°. Es fiel ein roter Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Eisessig, Wasser und Alkohol gewaschen wurde. Es wurde aus viel Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt des Azofarbstoffs 251 - 253° unter Zersetzung.

Ausbeute: 1,1 g = 15,2 % der Theorie.

Blangey fand eine Rohausbeute von 6,2 g = 81 % der Theorie.

Der gelbe, abfiltrierte Brei wurde über Silikagel getrocknet und zeigte einen Schmelzpunkt von 183°. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig wurden gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 187° erhalten in einer Ausbeute von 3,3 g, das sind etwa 72 % der angewandten Menge Pikramid.



2. Methode: 1,8 g trockenes Natriumnitrit wurden unter Eiskühlung und Rühren in 25 ccm Schwefelsäuremonohydrat eingetragen und durch vorsichtiges Erwärmen gelöst. In die Lösung, die vor Luftfeuchtigkeit geschützt wurde, wurden 5,7 g Pikramid unter Rühren eingetragen. Es entstand eine klare, rote Lösung, die sich im Verlaufe von 44 Stunden (Blangey gibt eine Versuchsdauer von 40 Stunden an), in denen sie ständig im Thermostaten bei  $37,5^{\circ}$  geführt wurde, dunkler färbte. Ein Drittel der Lösung wurde dann unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 1,3 g  $\beta$ -Naphthol in 35 ccm Methanol langsam gegeben, wobei die Temperatur nicht über  $+2^{\circ}$  stieg. Der rot gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Eisessig gewaschen und aus Eisessig unkristallisiert. Erhalten wurde nach dem Trocknen ein rotes Pulver mit dem Schmelzpunkt  $250 - 252^{\circ}$ . Nach Unkristallisation aus o-Dichlorbenzol zeigte der Farbstoff einen Schmelzpunkt von  $283 - 286^{\circ}$ .

Ausbeute: 2,4 g = 78,5 % der Theorie.

Ein zweites Drittel der tiefrot gefärbten Lösung wurde auf Eis gegossen. Unter starker Entwicklung nitroser Gase schied sich eine klebrige, gelbe, harzige Masse ab. Diese ließ sich zum größten Teil aus Eisessig unkristallisieren. Nach dem Trocknen über Silikagel zeigte das gelbe, kristalline Produkt einen Schmelzpunkt von  $187^{\circ}$ . Der Mischschmelzpunkt mit reinem Pikramid zeigte keine Depression.

Ausbeute: 1,5 g Pikramid = 80 % der Theorie.

2) Diazotierung des 2,4,6-Trinitroanilins in Dichloressigsäure-Borfluorwasserstoffsäure.

5,7 g (1/40 Mol) Pikramid wurden in 60 ccm Dichloressigsäure-Borfluorwasserstoffsäure-Eisessig (1 : 1 : 1), dargestellt aus Eisessig-Borfluorid (1 : 1) <sup>37)</sup>, und 5 ccm sirupöser Phosphorsäure aufgeschlämmt und bei etwa 0° 20 Stunden gerührt. Die intensiv gelb gefärbte Suspension färbte sich allmählich dunkler und nahm schließlich eine gelblich-graue Farbe an. Darauf wurde auf -5° abgekühlt und in die Suspension langsam 1 g verflüssigtes N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>52)</sup> eingetropft. Die Temperatur stieg bei jeder Zugabe von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis auf etwa +2°. Nach sechs Stunden wurde die schleimige Suspension schnell auf einer tiefgekühlten G 2 - Fritte abgesaugt. Es wurde ein grauer Kristallbrei erhalten, in dem noch geringe Mengen Nitrosylfluoborat und Pikramid enthalten waren.

Das noch etwas feuchte 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborat verpufft heftig in der Flamme unter Hinterlassung eines voluminösen, schwarzen Rückstandes. Das gebildete Diazoniumfluoborat zersetzte sich schnell in Acetonitril, Methanol, Aceton und Essigsäure. In Wasser eingetragen, entwickelten sich sofort nitrose Gase und Pikramid fiel als gelber Niederschlag aus.

a) Zersetzung des 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborats in Wasser.

Der bei der Diazotierung von 1/40 Mol Pikramid erhaltene Kristallbrei wurde in 50 ccm Wasser eingetragen. Unter starker Entwicklung

52) K. A. Hoffmann u. A. Zedwitz, Ber. 42, 2032 (1909).

von nitrosen Gasen fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen einen Schmelzpunkt von  $186^{\circ}$  zeigte. Mit reinem Pikramid gab das Produkt beim Mischschmelzpunkt keine Depression.

Ausbeute: 5,1 g Pikramid = 90 % der Theorie.

b) Darstellung des 2,4,6-Trinitrobenzol-1-azo-1-naphthol-2 aus 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborat.

In die oben dargestellte Suspension des 2,4,6-Trinitrobenzoldiazoniumfluoborats in Dichloressigsäure-Borfluorwasserstoffsäure-Eisessig wurde bei  $-10^{\circ}$  eine Lösung von 3,6 g (1/40 Mol)  $\beta$ -Naphthol in 20 ccm Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure unter Rühren einlaufen lassen. Sofort färbte sich die Reaktionsmischung braunrot. Es wurde noch 30 Minuten gerührt und dann der Niederschlag abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus viel Eisessig wurden tiefrote, nadelförmige Kristalle des Azofarbstoffes erhalten, die einen Schmelzpunkt von  $254^{\circ}$  unter Zersetzung zeigten.

Rohausbeute: 4,9 g.

Reinausbeute: 4,3 g = 45 % der Theorie.

Analyse:

1. 23,57 mg Substanz; 3,71 ccm Stickstoff ( $19^{\circ}$  und 738 mm).

2. 29,31 mg Substanz; 4,44 ccm Stickstoff ( $15^{\circ}$  und 751 mm).

$C_{16}H_9O_7N_5$  (383)

ber.: N = 18,27 %,

gef.: N = 17,90 % und 17,76 %.

Der Azofarbstoff ist identisch mit dem von Schoutissen dargestell-

ten 2,4,6-Trinitrobenzol-1-azo-1- $\beta$ -naphthol. Der nach den Angaben von Schoutissen<sup>29)</sup> von mir dargestellte Farbstoff schmilzt bei 257° (Schoutissen: 262°).

E. Das Nitrosylfluoborat.

1) Darstellung des Nitrosylfluoborats.

In 20 g Eisessig-Borfluorwasserstoffsäure (2 : 1) (1/10 Mol  $\text{HBF}_4$ ) wurden bei -15° 4,2 g (1/20 Mol + 10 %)  $\text{N}_2\text{O}_3$ <sup>52)</sup> langsam eingetropft. Dabei stieg die Temperatur vorübergehend bis auf -7°. Es fiel ein ganz schwach blau gefärbter Niederschlag aus, der unter Feuchtigkeitsabschluß abgesaugt wurde. Um letzteren Vorgang zu beschleunigen, wurde der Suspension von Nitrosylfluoborat in Eisessig etwas Chloroform zugesetzt, mit dem auch nachgewaschen wurde. Das scharf abgesaugte Nitrosylfluoborat wurde im Vakuumexsikkator über Äthnatron und  $\text{P}_2\text{O}_5$  gut getrocknet, wobei die Blaufärbung durch Verdunsten des überschüssigen  $\text{N}_2\text{O}_3$  verschwand und ein weißes, sehr hygroskopisches Produkt zurückblieb in einer Ausbeute von 10,6 g = 91 % der Theorie.

Analyse:

Titration der salpetrigen Säure mit n/10  $\text{KMnO}_4$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach Wilke-Dörfurt<sup>30)</sup>;

123,1 mg Substanz; 20,7 ccm n/10  $\text{KMnO}_4$ .

$\text{NOBF}_4$  (117)

ber.: NO = 25,64 %.

gef.: NO = 25,23 %.

## 2) Eigenschaften des Nitrosylfluoborats.

Mit Wasser und Alkoholen reagiert Nitrosylfluoborat unter Bildung von salpetriger Säure bzw. der entsprechenden Salpetrigsäure-ester und Borfluorwasserstoffsäure.

Beim Eintragen in wasserfreien Diäthyläther reagierte es sehr heftig mit diesem unter Wärmeentwicklung. Es wurde mit Eis gekühlt. Das entweichende Gas, das an der Luft weiße Nebel bildete und stechend roch, wurde in Natronlauge eingeleitet, wobei sich Natriumfluorid und Natriumnitrit bildete. Ersteres wurde durch Fällung mit Bleichloronitrat, letzteres mit Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen. Ferner entstand bei dieser Reaktion Borfluoridätherat mit einem Siedepunkt von  $51^{\circ}$  bei 12 mm.

Anilin (wasserfrei) wurde in wasserfreiem Acetonitril gelöst und zu dieser Lösung eine dem Anilin etwa äquimolare Menge Nitrosylfluoborat gegeben. Unter Gasentwicklung entwich Nitrosylfluorid, das wie oben nachgewiesen wurde, und nach beendeter Reaktion konnte durch Zugabe von wasserfreiem Äther Anilin-Borfluorid in Form farbloser Kristalle aus der Acetonitrillösung ausgefällt werden (Schmelzpunkt:  $155 - 157^{\circ}$  nach vorhergehendem Sintern). In Gegenwart von Spuren Wasser bildet sich aus dem Anilin-Borfluorid das Aniliniumfluoborat, welches oberhalb  $200^{\circ}$  sublimiert.

In gleicher Weise verlief die Umsetzung von Pyridin (wasserfrei) in wasserfreiem Acetonitril mit Nitrosylfluoborat. Nach beendeter Reaktion konnte mit wasserfreiem Äther Pyridin-Borfluorid in langen, farblosen Nadeln ausgefällt werden, die nach dem Absaugen und Trocknen bei  $46^{\circ}$  schmolzen. In Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren entsteht aus dem Pyridin-Borfluorid das Pyridiniumfluoborat (Sp.:  $202 - 204^{\circ}$ ).

Mit wasserfreiem Dimethylanilin reagiert Nitrosylfluoborat in wasserfreiem Acetonitril unter Bildung von p-Nitrosodimethylanilin, das mit Äther als borfluorwasserstoffsäures Salz ausgefällt wurde und nach dem Trocknen sich oberhalb 160° zersetzte.

Schließlich wurden noch Anilinhydrochlorid und Aniliniumfluoborat in wasserfreiem Acetonitril unter Eiskühlung und Rühren mit Nitrosylfluoborat umgesetzt. Nach kurzer Zeit konnte hierbei aus der Acetonitrillösung Benzoldiazoniumfluoborat mit Äther ausgefällt werden, das mit  $\beta$ -Naphthol in schwach alkalischer Lösung einen Azofarbstoff lieferte.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Dr. H . M e e r w e i n ,

danke ich ganz besonders für  
das große Interesse und die  
zahlreichen Anregungen für  
diese Arbeit und für die mir  
ständig erwiesene Förderung.

## Lebenslauf.

Am 10. Dezember 1927 wurde ich in Potsdam als Sohn des 1945 verstorbenen Rechtsanwalts und Notars Alexander Hafner und dessen Ehefrau Gertrud, geb. Urban, geboren. Von 1934 bis 1938 besuchte ich die Knabenvolksschule in Nauen und von 1938 bis 1944 die Oberschule für Jungen daselbst. Auf Grund des 1944 erhaltenen Reifevermerkes nahm ich von Januar bis Juli 1946 an einem Übergangskurs für Kriegsteilnehmer an der Klosterschule in Bad Hersfeld teil und bestand am 20. Juli 1946 die Reifeprüfung.

Zum Wintersemester 1946/47 immatrikulierte ich mich an der Philipps-Universität Marburg in der philosophischen Fakultät und studierte Chemie. Im Herbst 1948 bestand ich das Diplomchemiker-Vorexamen und im Herbst 1949 das Diplomchemiker-Hauptexamen. Ab 1. Mai 1949 war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Meerwein beschäftigt. Während der gleichen Zeit war ich im Chemischen Institut der Universität Marburg als wissenschaftliche Hilfskraft tätig.

Meine akademischen Lehrer waren:

Asmus, Cramer, Dimroth, Dittler, Fries, Grüneisen, Hook, Hünig, Jost, Kautsky, Laves, Mahr, Meerwein, Müller, Neumann, Pfeil, Rosemann, Walcher.

Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle danken.



