

540. Th. Curtius und A. Darapsky: Ueber 4-Methylbenzylazid.

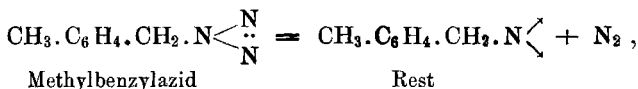
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Wie wir<sup>1)</sup> gefunden haben, zeigt Benzylazid,  $C_6H_5.CH_2.N_3$ , bei der Behandlung mit Mineralsäuren sehr merkwürdige Zersetzungsercheinungen. Während das Azid gegen Alkalien ausserordentlich beständig ist, wird es durch Säuren sehr leicht, von concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte, von verdünnter beim Erwärmen verändert. Um die beim Benzylazid gewonnenen Resultate zu bestätigen, haben wir die Zersetzungsercheinungen noch einmal beim 4-Methylbenzylazid,  $CH_3.C_6H_4.CH_2.N_3$ , studirt.

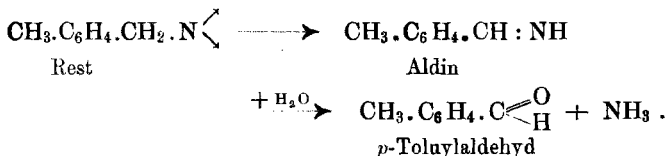
4-Methylbenzylazid wurde nach dem Verfahren von Sprenger<sup>2)</sup> aus 4-Methylbenzylhydrazin<sup>3)</sup> gewonnen. — Bringt man das 4-Methylbenzylazid in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so findet die Einwirkung unter starker Erwärnung explosionsartig statt. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ist die Zersetzung viel weniger lebhaft, und es bedarf eines mehrstündigen Erhitzens, um dieselbe ganz durchzuführen. Schon beim gelinden Erwärmen beginnt eine lebhaft Gasentwicklung, die so lange andauert, als noch unzersetztes Azid vorhanden ist.

Die Zersetzung des 4-Methylbenzylazids verläuft analog der des Benzylazids nach vier verschiedenen Richtungen. Bei zwei Reactionen entweicht gasförmiger Stickstoff, indem der aus dem Azid zunächst entstehende Rest,



sich in zweierlei Weise umlagert:

I. Es entsteht zunächst ein Aldim, welches durch die Gegenwart von Säuren und Wasser unter Ammoniakabspaltung in *p*-Toluylaldehyd übergeht:

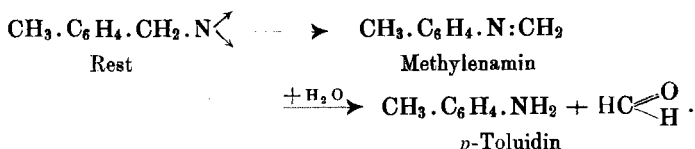


1) Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 428 u. ff.

2) C. Sprenger: »Ueber 4-Methylbenzylhydrazin«, Inaug.-Dissertation, Heidelberg 1901.

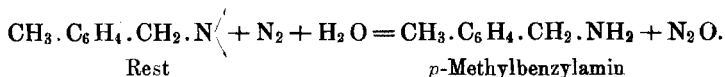
3) ibid. [2] 62, 108.

II. Oder es entsteht ein Metylenamin, welches unter gleichzeitiger Hydrolyse in *p*-Toluidin und Formaldehyd gespalten wird.



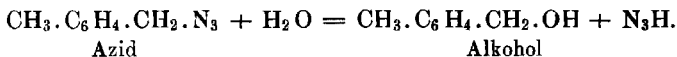
Während das *p*-Toluidin leicht nachgewiesen werden konnte, gelang es nicht, den Formaldehyd zu isoliren. Wohl aber konnte er durch seinen charakteristischen Geruch, namentlich beim Beginn der Reaction deutlich wahrgenommen werden. Durch das längere Kochen mit Säuren wird er natürlich zerstört.

III. Unter den Reactionsproducten finden sich immer erhebliche Mengen von 4-Methylbenzylamin, dessen Entstehung durch folgende Gleichung erklärt wird.



Es war uns aber bis jetzt nicht möglich, ebenso wie beim Benzylazyd selbst, Stickoxydul in dem entstehenden Gasgemisch nachzuweisen.

IV. Neben den vorher erwähnten Zersetzungserscheinungen tritt durch den Einfluss der Säure auch normale Verseifung des Stickstoffwasserstoffesters ein.



Der entstandene 4-Methylbenzylalkohol wird aber durch die Säuren weiter verändert; mit Schwefelsäure tritt die bekannte Verharzung des Benzylalkohols ein, ein Vorgang, auf welchen auch wohl die Bildung grosser Mengen harziger Producte zurückzuführen ist, die bei der Behandlung des Azids mit Schwefelsäure entstehen. Beim Kochen des Azids mit Salzsäure wird der entstehende 4-Methylbenzylalkohol in 4-Methylbenzylchlorid übergeführt.

Diese normale Verseifung des 4-Methylbenzylazids ist recht beträchtlich, sodass erhebliche Mengen freier Stickstoffwasserstoffsäure gewonnen werden, während wir beim Verseifen des Benzylazids mit Säuren fast gar keinen Stickstoffwasserstoff erhalten konnten<sup>1)</sup>. Sehr bemerkenswerth ist, dass 4-Methylbenzylazid sich wie Benzylazid<sup>2)</sup> durch Alkalien auf keine Weise verseifen lässt. Es wurde dasselbe längere Zeit mit concentrirter Kalilauge gekocht, ohne dass sich die geringste Spur von Stickstoffkalium bildete.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 431.

<sup>2)</sup> *ibid.* 434.

Hr. Fritz Mayer hat neuerdings im hiesigen Institute das 2,4-Dimethylbenzylazid<sup>1)</sup> ebenfalls gegen sein Verhalten zu Säuren und Alkalien geprüft und gefunden, dass dieses Azid durch Säuren in noch viel bedeutenderem Maasse als 4-Methylbenzylazid normal unter Bildung von Stickstoffwasserstoff verseift wird, während sich gleichzeitig die Analoga zu den oben beschriebenen Basen nur in entsprechend geringerer Menge bilden. Dagegen wird auch dieses Azid durch Alkalien nicht angegriffen. Man kann daher wohl schon jetzt als Regel aufstellen, dass die Benzylazide durch Säuren um so leichter verseift werden, je mehr Alkyle in den Kern eingetreten sind, dass dieser Einfluss der Alkyle sich dagegen bei der Verseifung durch Alkalien nicht bemerkbar macht. Die Benzylazide sind durch Letztere nicht verseifbar.

#### Experimentelles.

Verhalten des 4-Methylbenzylazids gegen Salzsäure.

4 g 4-Methylbenzylazid wurden mit 40 ccm 22-procentiger Salzsäure 9 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war die Gasentwicklung beendet. Schon beim gelinden Erwärmen beginnt, während das Azid sich löst, die Gasentwicklung und geht während der ganzen Dauer des Versuches ziemlich gleichmässig fort. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb und wird zuletzt tief dunkelroth. Sobald dieser Punkt erreicht ist, beginnt die Ausscheidung schwarzer Oeltropfen auf der Oberfläche. Nach Beendigung des Versuches reagierte das Wasser, welches die entweichenden Gase passiren mussten, stark sauer und zeigte den heftigen, charakteristischen Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure. Mit Silbernitrat entstand ein dicker, weisser Niederschlag. Eine Probe desselben explodirte trocken mit heftigem Knall. Die rothe, saure Reactionsflüssigkeit wurde in einen Kolben gegeben und mit Wasserdampf behandelt, um 4-Methylbenzylchlorid und 4-Methylbenzaldehyd überzutreiben. Das Destillat wurde in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und unter häufigem Umschütteln einen Tag stehen gelassen; es hatten sich reichliche Mengen von gelbem 4-Methylbenzalbazin gebildet. Niederschlag und Flüssigkeit wurden mit Aether aufgeschüttelt, wobei das Aldazin und das Chlorid in Lösung gingen, der Aether verjagt und der Rückstand wieder mit Wasserdampf destillirt. 4-Methylbenzylchlorid ging hierbei in Form wasserheller, eigenthümlich riechender Oeltropfen über, während das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige 4-Methylbenzalbazin zurückblieb. Da die Menge des Chlorids für eine Siedepunktsbestimmung nicht ausreichte, wurde sie durch Vergleichen mit einem Präparate

<sup>1)</sup> *ibid.* 62, 120; F. Mayer: Ueber das Metaxylobenzylhydrazin, Diss., Heidelberg 1902; Druck von Moriel.

reinen 4-Methylbenzylchlorids identificirt. Das im Kolben zurückgebliebene Aldazin wurde abgesaugt und gewogen. Erhalten 0.5 g, entsprechend 13.85 pCt. vom angewandten Azid. Nach dem Umkrystallisiren zeigte es die angegebenen Eigenschaften<sup>1)</sup>.

Die von der ersten Wasserdampfdestillation zurückgebliebene Flüssigkeit wurde durch Filtriren von einer geringen Menge harziger Substanz befreit, mit Natronlauge übersättigt, wobei Ammoniakgeruch auftrat und eine grauweiße Substanz ausfiel, und mit Wasserdampf destillirt. Ausser Ammoniak gingen *p*-Toluidin und 4-Methylbenzylamin über. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. So wurden 2.5 g salzsaures Basengemisch erhalten. Zur Trennung vom Chlorammonium wurde der trockne Salzurückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, und die Auszüge wiederum zur Trockne gebracht. Erhalten 2.2 g eines Gemisches von salzsaurem Toluidin und salzsaurem 4-Methylbenzylamin. Zur Trennung dieser beiden Basen wurde die Salzmasse mit Wasser aufgenommen, mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. In die etwas feuchte, ätherische Lösung wurde ein Strom Kohlendioxyd eingeleitet; hierbei fiel sofort ein dicker, weißer, flockiger Niederschlag von kohlensaurem 4-Methylbenzylamin aus. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen, mit Salzsäure aufgenommen und zur Trockne verdampft. Erhalten 0.7 g salzsaures 4-Methylbenzylamin, entsprechend 14.66 pCt. der angewandten Azidmenge. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte das Salz den in der Litteratur angegebenen Schmp. 235°.

Zur Charakterisirung des *p*-Toluidins wurden die ätherischen Filtrate vom kohlensauren 4-Methylbenzylamin verdampft; der Rückstand erstarrte krystallinisch und zeigte den Schmelzpunkt 45° des *p*-Toluidins. Zur weiteren Charakterisirung wurde der Rückstand 10 Stunden mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und das Ausgefallene aus Wasser umkrystallisirt. Erhalten wurden lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 154° des *p*-Acetoluids. Ausbeute 1.5 g, entsprechend 33.81 pCt. der angewandten Azidmenge.

#### Verhalten des Azids gegen Schwefelsäure.

8 g 4-Methylbenzylazid wurden mit 80 ccm 30-procentiger Schwefelsäure 2 Tage lang am Rückflusskühler gekocht, die Reaktionsmasse verhielt sich genau so wie bei der Behandlung mit Salzsäure. Um die entstehende Stickstoffwasserstoffsäure zu absorbiren, war an das Kühlrohr ein mit Wasser beschickter Kaliapparat angeschlossen. Er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1622 [1897], 31, 1149 [1898].

hebliche Mengen Azimid konnten durch das Silbersalz nachgewiesen werden. Die Isolirung der einzelnen Producte wurde, wie oben angegeben, ausgeführt. Statt des 4-Methylbenzylchlorids wurden beträchtliche Mengen harziger Substanz erhalten, die abfiltrirt wurden.

Erhalten wurden bei der Zersetzung:

a) mit Schwefelsäure:

0.9 g Aldazin, entsprechend 13.72 pCt. vom angewandten Azid

1.5 g salzsaures 4-Methylbenzylamin, entsprechend 17.68 pCt. vom angewandten Azid,

2.5 g salzsaures *p*-Toluidin, entsprechend 32.19 pCt. vom angewandten Azid,

b) mit Salzsäure:

0.5 g Aldazin, entsprechend 13.85 pCt. vom angewandten Azid,

0.7 g salzsaures 4-Methylbenzylamin, entsprechend 14.66 pCt. vom angewandten Azid,

1.5 g Acetoluid, entsprechend 33.81 pCt. vom angewandten Azid.

Vergleicht man die gewonnenen Zahlen, so findet man, dass die bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf 4-Methylbenzylazid erhaltenen Substanzmengen bemerkenswerth übereinstimmen, nur bei den Mengen des salzsauren 4-Methylbenzylamins ist die Differenz etwas grösser; es scheint also gleichgiltig zu sein, welche Säure zur Zersetzung des Azids verwandt wird. Der Rest von ca. 37 pCt. ist dem Verharzungs- resp. Verseifungs-Process gut zu schreiben.

#### Verhalten des Azids gegen Alkalien.

1 g Azid wurde mit einer Lösung von 2 g Kalilauge in 5 ccm Wasser 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert. Die alkalische, wässrige Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure neutralisirt und mit Silbernitratlösung versetzt; es entstand nicht die geringste Spur einer Trübung von Stickstoffsilber. Aus der ätherischen Lösung wurden 0.8 g reines Azid wiedergewonnen.

Für die experimentelle Ausführung der beschriebenen Versuche sagen wir Hrn. Dr. Franzen auch an dieser Stelle unseren Dank.