

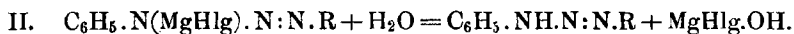
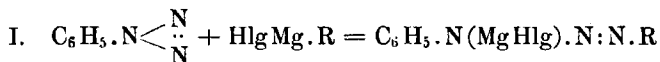
## 175. Otto Dimroth: Synthesen mit Diazobenzolimid.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. März 1903.)

## Synthese von Diazoaminoverbindungen.

In zwei früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> wurde mitgetheilt, dass Diazobenzolimid sich unter der Einwirkung von Natriumäthylat mit Säureestern zu Derivaten des 1.2.3-Triazols condensiren lässt. Um noch weiter die Reactionsfähigkeit des Diazobenzolimids zu erproben, habe ich versucht, es mit den in jüngster Zeit viel verwendeten magnesiumorganischen Verbindungen zusammentreten zu lassen. Hierbei hat sich herausgestellt, dass das Azid lebhaft mit einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid und Methylmagnesiumjodid (nur diese beiden Magnesiumverbindungen sind bis jetzt untersucht worden) reagirt. Zersetzt man die magnesiumhaltigen Zwischenproducte mit Wasser, so entsteht im ersten Fall Diazoaminobenzol, im zweiten Diazobenzolmethylamid (Diazomethananilid)  $C_6H_5.N_3H.CH_3$ . Der Vorgang kann in folgender Weise formulirt werden:



Wie bei den erwähnten Triazolsynthesen, ist es also auch hier nicht die Stickstoffdoppelbindung, sondern die einfache Stickstoffbindung, welche sich als additionsfähig erweist.

Die neue Synthese von Diazoaminoverbindungen hat natürlich für die Darstellung der rein aromatischen Glieder dieser Körperklasse kein präparatives Interesse, um so mehr aber für die gemischten Diazoaminoverbindungen. Von diesen sind bekanntlich die von secundären aliphatischen Aminen sich ableitenden leicht aus Diazoverbindungen und den betreffenden Aminen zu erhalten und gut untersucht<sup>2)</sup>. Von den primären Aminen mit aliphatischem Charakter reagiren jedoch nur die Benzylaminbasen mit Diazoverbindungen unter Bildung der einfachen Diazoaminoverbindungen, während Methylamin und Aethylamin sofort mit zwei Molekülen des Diazokörpers zu Disdiazaminoverbindungen zusammentreten<sup>3)</sup>. Diazobenzolmethylamid und Diazobenzoläthylamid sind daher noch nicht bekannt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1029, 4041 [1902].

<sup>2)</sup> Baeyer und Jäger, diese Berichte 8, 148, 893 [1875]; Wallach, Ann. d. Chem. 235, 233 [1886] und Andere.

<sup>3)</sup> H. Goldschmidt und Holm, diese Berichte 21, 1016 [1888]; H. Goldschmidt und Badl, diese Berichte 22, 933 [1889].

Das von mir dargestellte Diazobenzolmethylamid (Diazomethananilid) erwies sich als ein interessanter, ungemein reactionsfähiger Körper, der in seinem chemischen — nicht physikalischen und physiologischen — Verhalten manche Aehnlichkeit mit dem Diazomethan aufweist. So weit die Umsetzungen desselben bis jetzt untersucht sind, lassen sie sich besser durch die Formel  $C_6H_5.NH.N:N.CH_3$ , als durch  $C_6H_5.N:N.NH.CH_3$  zum Ausdruck bringen. Die Bezeichnung Diazomethananilid ist demnach vielleicht zutreffender.

Die Untersuchung der Verbindung ist indess noch unvollständig. Da die organischen Magnesiumverbindungen zur Zeit Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen sind, erschien es zweckmässig, die Publication der gewonnenen Resultate nicht zu lange zurückzubalten, um mir dieses Arbeitsgebiet zu sichern. Ich beabsichtige weiterhin, andere Azide auf Organomagnesiumverbindungen einwirken zu lassen.

#### Experimentelles.

##### Diazobenzolimid und Phenylmagnesiumbromid.

Zu einer aus 10 g Brombenzol, 1.2 g Magnesiumpulver und 10 g absolutem Aether dargestellten Phenylmagnesiumbromidlösung, die sich in einem Kolben mit Rückflusskühler befindet, lässt man 6 g reines, im Vacuum destillirtes Diazobenzolimid eintropfen. Der Aether geräth lebhaft in's Sieden, es ist deshalb vortheilhaft, die Reaction durch Kühlung zu mässigen. Stellt man nach Beendigung der Reaction in Eis, so krystallisirt die Brommagnesiumverbindung des Diazaminobenzols in prächtigen Krystallen von der Farbe des Kaliumdichromats aus. Da diese jedoch an der Luft fast augenblicklich verwittern, undurchsichtig und gelb werden, wurde von einer Analyse dieses Zwischenproductes abgesehen. Man zersetzt die noch im Aether suspendirten Krystalle durch vorsichtiges Zugeben von Eiswasser, bringt das ausgeschiedene basische Magnesiumsalz durch Chlorammonium in Lösung und hebt die ätherische Schicht ab. Beim Verdunsten des mit Natriumsulfat getrockneten Aethers hinterbleibt Diazaminobenzol in nahezu reinem Zustand, durchtränkt von dem in geringem Ueberschuss angewandten Brombenzol. Durch Aufstreichen auf Thonteller und Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man es rein. Die Identität wurde, ausser durch den Schmelzpunkt und die charakteristischen Reactionen, noch durch eine Analyse sichergestellt.

0.1297 g Sbst.: 24.4 ccm N (16°, 739 mm).

$C_{12}H_{11}N_3$ . Ber. N 21.36. Gef. N 21.37.

Die Ausbeute beträgt 6.5 g, entsprechend 71 pCt. der Theorie.

## Diazobenzolimid und Methylmagnesiumjodid.

2.4 g Magnesium werden mit 18 g Jodmethyl und 20 g Aether in Lösung gebracht und unter Eiskühlung langsam 11.9 g Diazobenzolimid, das mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt ist, zugegeben. Abscheidung einer Magnesiumverbindung findet in diesem Fall nicht statt. Man lässt noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und zersetzt mit Wasser und Chlorammoniumlösung wie oben angegeben. Lässt man die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten, so krystallisirt Diazobenzolmethylamid langsam in grossen farblosen Tafeln aus. Man befreit es von anhaftendem Oel durch Pressen auf Thonteller und krystallisirt aus wenig Petroläther um.

Die Ausbeute beträgt 3.5—4 g. Sie dürfte sich wohl noch verbessern lassen. Man erhält so das Diazobenzolmethylamid in farblosen Prismen, welche bei 37—37.5° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

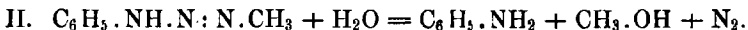
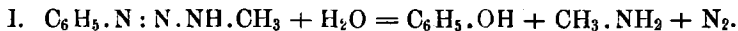
0.1776 g Sbst.: 0.4033 g CO<sub>2</sub>, 0.1054 g H<sub>2</sub>O. — 0.1151 g Sbst.: 31.6 ccm N (12°, 733 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 62.13, H 6.71, N 31.15.

Gef. • 61.93, » 6.64, » 31.46<sup>1)</sup>.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mässig löslich in kaltem, niedrig siedendem Ligroin. Bei vorsichtigem Erhitzen scheint sie sich unzersetzt destilliren zu lassen, beim Ueberhitzen explodirt sie unter Feuererscheinung und gelindem Knall.

Diazobenzolmethylamid verliert ungemein leicht zwei Drittel seines Stickstoffgehaltes beim Erwärmen mit Wasser oder beim Zusammenbringen mit Säuren. Diese Spaltung konnte in zweierlei Weise verlaufen entsprechend den beiden tautomeren Formeln:



Während bei den meisten unsymmetrischen Diazoaminverbindungen diese Zersetzung in den beiden möglichen Richtungen erfolgt<sup>2)</sup>, konnte hier — bei allerdings bis jetzt nur mit kleinen Mengen durchgeführten Versuchen — eine Reaction nur im Sinne der zweiten Gleichung beobachtet werden. Bei Zersetzung mit Säuren bildet sich statt Methylalkohol der entsprechende Säureester desselben. Zugleich entsteht eine kleine Spur eines noch nicht untersuchten Farbstoffes.

<sup>1)</sup> Es ist nothwendig, eine sehr lange Kupferspirale vorzuliegen, da bei der Verbrennung sich reichliche Mengen Stickoxyd bilden.

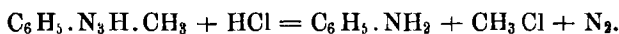
<sup>2)</sup> Vergleiche z. B. Nölting und Binder, diese Berichte 20, 3004 [1887]. Goldschmidt, loc. cit.

Verhalten gegen Wasser: 0.2112 g Subst. werden in einem kleinen Kölbchen, das mit Zuleitungsrohr für Kohlendioxyd, mit Tropftrichter und Ableitungsrohr, das als Kühler eingerichtet ist und mit einem Azotometer in Verbindung steht, nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure mit Wasser übergossen und gelinde erwärmt. Wenige Grade über dem Schmelzpunkt beginnt Stickstoffentwicklung, die ruhig zu Ende verläuft, ohne dass es nöthig ist, zum Sieden zu erhitzen. Der Stickstoff wurde schliesslich durch Kohlensäure in das Azotometer übergetrieben. Erhalten 40.0 ccm N (22°, 736 mm), entsprechend 20.88 pCt. N; berechnet für ein Molekül Stickstoff 20.77 pCt.

Die wässrige Lösung ist gelb gefärbt, sie reagirt neutral, enthält also kein Methylamin. Sie wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Farbe in roth umschlägt. Durch Ausäthern geht die äusserst kleine Menge Farbstoff grösstentheils in den Aether über; Phenol lässt sich darin nicht nachweisen. Die wässrige Lösung, sodann mit Natronlauge versetzt, scheidet Anilin aus, das durch Ausäthern gewonnen wurde. Es wurde in der Weise quantitativ bestimmt, dass der Aetherrückstand mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid erwärmt, darauf mit Wasser gekocht und zur Trockne verdampft wurde. Es hinterblieb reines Acetanilid 0.21 g, berechnet 0.2112 g. Auf den Nachweis des Methylalkohols wurde verzichtet, mangels einer für die Bestimmung so kleiner Mengen geeigneten Methode.

Verhalten gegen Salzsäure. Der Versuch wurde in derselben Weise wie eben geschildert ausgeführt. Zur Verwendung kam 5-procentige Salzsäure. Beim Zutropfen derselben zur Diazoaminoverbindung erfolgt momentan stürmisches Aufbrausen. Die Gasentwicklung ist in wenigen Secunden beendet, indem die Substanz in Lösung geht. Beim Erwärmen wurde kein Gas mehr entwickelt. Es zeigte sich, dass sehr viel mehr Gas entbunden worden war, als der theoretischen Menge entspricht und dass das Volumen desselben beim Stehen im Azotometer über Kalilauge sehr langsam abnahm. Beim Durchleiten durch erwärmtes alkoholisches Kali gab es an dieses reichlich Chlor ab, das Gas enthielt demnach Chlormethyl. Eine quantitative Bestimmung desselben soll noch ausgeführt werden. Von sonstigen Reactionsproducten konnte nur Anilin nachgewiesen werden, dagegen weder Phenol noch Methylamin.

Die Reaction entspricht der Gleichung:



Verhalten gegen Schwefelsäure. Versuch wie oben ausgeführt, doch ohne zu erwärmen; die Schwefelsäure war 5-procentig. Die Gasentwicklung erfolgt momentan.

0.2442 g Sbst.: 44.8 ccm N (18°, 735 mm).

Ber. N 20.77. Gef. N 20.53.

Die wässrige Lösung enthielt ausser Anilinsulfat Methylschwefelsäure, die in bekannter Weise als Baryumsalz isolirt wurde.

Verhalten gegen Essigsäure. 0.2 g Sbst. wurden mit 1 ccm 10-procentiger Essigsäure (1 Mol.) übergossen. Die Gasentwicklung erfolgt auch hier lebhaft und ist von erheblicher Wärmeentwicklung begleitet. Als Reactionsproducte entstehen Essigsäuremethylester, Anilin und Spuren eines Farbstoffs.

Verhalten gegen Benzoësäure. Die Diazaminoverbindung wurde in wenig absolutem Aether gelöst und ein Mol.-Gew. Benzoësäure zugegeben. Es findet sehr langsame Gasentwicklung statt, die in etwa einer Stunde beendet ist. Als Reactionsproducte wurden aufgefunden Anilin und Benzoësäuremethylester. Letzterer wurde durch Geruch und Siedepunkt charakterisirt. Farbstoffbildung trat bei diesem Versuch nicht ein.

Demnach vermag das Diazobenzolmethyramid (bezw. Diazomethanilid) in analoger Weise wie Diazomethan auf Säuren methylierend einzuwirken. Ob es in dieser Richtung als Ersatz für Diazomethan zweckmässige Verwendung finden kann, dem es wegen seiner Handlichkeit und des Fehlens der unangenehmen physiologischen Eigenschaften vorzuziehen wäre, wird Gegenstand weiterer Versuche sein.

#### 176. Arthur Gamgee und Croft Hill:

Ueber die optische Activität des Hämoglobins und des Globins.

(Eingegangen am 12. März 1903.)

Alle bisher veröffentlichten Beobachtungen über das optische Drehungsvermögen der Eiweisskörper haben gezeigt, dass diese lävo-*gyr* sind. Theoretische Ueberlegungen haben uns zu der Annahme geführt, dass wahrscheinlich das Hämoglobin eine Ausnahme von der Regel machen würde. Bei einer Substanz, deren Lösungen rothgefärbt sind und, ausser wenn sie sehr verdünnt sind, alle Strahlen des Spectrums, mit Ausnahme der zwischen D und B gelegenen, absorbiren, kann man nur mit einer hinreichend starken, rothen, monochromatischen Lichtquelle und mit einem Polarimeter arbeiten, das für die Untersuchungen mit Strahlen von beliebiger Wellenlänge geeignet ist. Wir benutzten als Lichtquelle eine Bogenlampe mit einem Landolt'schen Filter für rothe Strahlen und erhielten so ein monochromatisches Licht mit einer mittleren Wellenlänge von  $\lambda = 665.3 \mu\mu$ . Mit Hilfe eines grossen Halbschattenpolarimeters von Lippich, der für