

360. A. Hantzsch: Ueber Diazoniumazide,  $\text{Ar.N}_5$ .

(Eingeg. am 15. Juni 1903; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Bereits seit Langem habe ich zahlreiche Versuche mit den verschiedenartigsten Stickstoffverbindungen angestellt, um die Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{N}_5\text{H}$ , das Pentazol, oder wenigstens Derivate dieses aus fünf Stickstoffatomen gebildeten Rings zu erhalten.

Ogleich diese Verbindung, wenn der Ring einmal geschlossen wäre, vermuthlich beständiger sein sollte, als die Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{N}_3\text{H}$ , so sind doch alle Versuche zu ihrer Synthese bisher immer erfolglos gewesen und deshalb hier zu übergehen. Bei diesem Anlass wurden aber auch durch Einwirkung von Derivaten des Azimidids auf Diazohydrate Verbindungen von der Formel  $\text{Ar.N}_5$  erhalten, die einer Erwähnung werth sind. Sie enthalten zwar fünf mit einander verbundene Stickstoffatome, jedoch nicht den Stickstoff-Fünfring; sie sind vielmehr, gemäss ihrer Bildung, nichts Anderes als Diazoniumsalze der Stickstoffwasserstoffsäure,  $\text{Ar.N.N} \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$ , und besitzen alle

nach dieser Formel zu erwartenden Eigenschaften echter Salze, natürlich auch eine durch das Säureradical  $\text{N}_3$  gesteigerte Explosibilität. Ogleich entsprechend der Umlagerung des Carbamidimidazids (sogen. Diazoguanidins) in dem Fünfring des Tetrazols<sup>1)</sup>:



auch eine Umlagerung der Diazoazide,  $\text{Ar.N}_2.\text{N}_3$ , in den Fünfring des Pentazols denkbar gewesen wäre:



so waren doch auch diese Versuche erfolglos.

Diazoniumazide sind so leicht löslich und so zersetzlich, dass sie nach den üblichen Methoden zur Gewinnung von Diazoniumsalzen nicht zu erhalten sind. Dass sie sehr leicht im Sinne der Gleichung:



zerfallen, zeigt sich besonders bequem beim Tribromdiazoderivat: versetzt man eine Lösung von Tribromdiazoniumnitrat mit Stickstoffnatrium, so bildet sich, selbst bei  $0^\circ$ , unter Entwicklung von Stickstoff Tribromdiazobenzolimid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3.\text{N}_3$ . Denn das ausgefallene Product

<sup>1)</sup> Hantzsch und Vagt, Ann. d. Chem. 314, 339.

ist identisch mit dem schon von Silberstein<sup>1)</sup> aus Tribromdiazoniumperbromid und Ammoniak erhaltenen Product vom Schmp. 59°.

Diazoniumazide entstehen und lassen sich am leichtesten isoliren bei Wechselwirkung zwischen Antidiazohydraten und Stickstoffkohlen säureester,  $N_3 \cdot COOC_2H_5$ , in ätherischer Verdünnung. Der Azicarbonsäureester, von ähnlicher Zersetzlichkeit wie der Chlorcarbon säureester, wird durch die Hydroxylgruppe des Diazohydrats gespalten und liefert hierbei, indem in der sauren Flüssigkeit der Diazoniumtypus regenerirt wird, Diazoniumazide, die, als in Aether unlöslich, sofort ausfallen:



Die für diese Versuche nöthigen grösseren Mengen von Stickstoffkohlen säureäther wurden, der Kostpieligkeit des Präparates halber, nicht nach der von Curtius und Heidenreich<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift aus Stickstoffammonium und Chlorkohlen säureäther hergestellt, sondern aus dem von Thiele und Lachman<sup>3)</sup> entdeckten Hydrazincarbonester, und zwar unter theilweiser Benutzung der dort gegebenen Vorschrift, nach dem folgenden abgekürzten Verfahren:

In ein Gemisch von überschüssigem Zinkstaub und verdünnter Essigsäure trägt man nach und nach ohne besondere Kühlung Nitrourethanammonium ein. Nach etwa 1 Std. ist die Reduction beendet, sodass das abgeseugte Filtrat farblos erscheint. Diese Lösung von essigsaurem Hydrazincarbonester wird, ohne dass man den Ester durch die Benzaldehydverbindung isolirt, sofort weiter verarbeitet. In die mit Soda bis zur schwach sauren Reaction versetzte Flüssigkeit wird allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit eingetragen. Nach kurzem Stehen wird mehrmals ausgeäthert, der Aetherextract mit sehr verdünnter Bicarbonatlösung gewaschen und dann über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers bleibt der Stickstoffkohlen säureäther als leicht bewegliche, farblose, stechend riechende Flüssigkeit zurück, die allerdings in Folge spontaner Zersetzung stets deutlich sauer reagirt, aber für die weitere Verwendung genügend rein ist.

Da nur wenige Antidiazohydrate einigermaassen haltbar sind, konnten nur diese durch den Ester in Diazoniumazide übergeführt werden.

#### Paranitro-Benzoldiazoniumazid.

Versetzt man eine ätherische Lösung des frisch bereiteten Nitroantidiazohydrats mit etwas mehr als der berechneten Menge Stick-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 27, 107.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 52, 461.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 288, 293.

stoffkohlen säure äther, so tritt sofort eine weisse Trübung und nach einigem Stehen ein kräftiger, weisser Niederschlag auf, der in trockenem Zustande mit äusserster Heftigkeit explodirt, unter Ausstrahlung eines glänzend weissen Lichtes. Das entstandene Diazoniumazid ist leicht löslich in Wasser und kuppelt sofort mit alkalischer  $\beta$ -Naphtol-lösung. Durch Natronlauge wird es gespalten in Diazotat und Stickstoffnatrium. Von einer directen Verbrennung bezw. Stickstoffbestimmung musste wegen der Gefährlichkeit des Körpers abgesehen werden.

*p*-Benzoyl-Benzoldiazoniumazid,  $C_6H_5.CO.C_6H_4.N_2.N_3$ , ist ähnlich dem *p*-Nitroderivat wegen der relativen Beständigkeit des *p*-Benzoyl-Antidiazohydrats<sup>1)</sup>, aus dessen Aetherlösung durch Stickstoffcarbonsäureäther als weisses, leicht lösliches und leicht kuppelndes Salz fällbar, das durch Natron in seine Componenten gespalten wird. Es ist etwas beständiger als das *p*-Nitrosalz und zersetzt sich erst bei 116—117° unter Explosion.

Das Verhältniss vom Azidstickstoff ( $N_3$ ) zum Diazorest ( $C_6H_5.CO.C_6H_4.N_2$ ) wurde dadurch ermittelt, dass eine bei 0° bereitete, wässrige Lösung halbirt und in der einen Hälfte die Stickstoffwasserstoffsäure durch Silbernitrat, in der anderen Hälfte das Benzoyldiazonium durch Zusatz von  $\beta$ -Naphtol und Wägen des gebildeten Azofarbstoffes bestimmt wurde. Aus diesen Mengen ergab sich das molekulare Verhältniss  $C_6H_5.CO.C_6H_4.N_2:N_3 = 1:1.02$ ; es hatten sich also gleichmolekulare Mengen der Spaltstücke gebildet, das ursprüngliche Salz war also Benzoyldiazoniumazid.

Das aus Tribromantidiazohydrat,  $Br_3C_6H_2N_2.OH$ , so leicht gebildete isomere Tribromphenylnitrosamin,  $Br_3C_6H_2.NH.NO$ , reagirte nicht mit Azidocarbonsäureester, wohl weil es, wie aus der folgenden Mittheilung »Zur Atomwanderung bei Diazoverbindungen« hervorgeht, überhaupt kaum mehr in Tribromdiazoverbindungen zurückverwandelt werden kann.

Für die Ausföhrung dieser Versuche statte ich Hrn. Dr. M. Lehmann meinen besten Dank ab.

<sup>1)</sup> Hantzsch und Pohl, diese Berichte 35, 2972 [1902].