

Zur Darstellung dieser Substanz wurde 1 g Phenylxanthrydrol in 5 ccm Eisessig gelöst und zur gelben, siedenden Flüssigkeit 1 g Dimethylanilin hinzugefügt. Die Lösung verblasst nach und nach beim Kochen, und alsbald scheidet sich das Condensationsproduct in grossen, glänzenden, farblosen Krystallblättchen aus (1.2 g). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 195° und steigt beim Umkrystallisiren nur auf 195.5°.

0.1237 g Subst.: 0.3889 g CO₂, 0.0676 g H₂O.

C₂₇H₂₃NO. Ber. C 85.94, H 6.1.

Gef. » 85.74, » 6.1.

Das Dimethylaminodiphenylxanthen ist fast unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. In Benzol und Eisessig ist die Substanz schwer bei gewöhnlicher Temperatur, gut in der Siedehitze löslich.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf die Thioxanthon-Benzophenonsulfon-, Acridon- und Anthrachinon-Reihe ausgedehnt.

Genf, Juni 1904. Universitäts-Laboratorium.

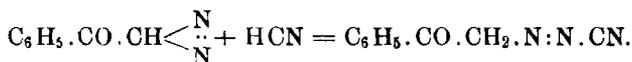
354. Ludwig Wolff und Hans Lindenhayn: Ueber fettaromatische Diazoamidverbindungen (Triazene).

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

Die vor etwa Jahresfrist veröffentlichten¹⁾ Versuche mit dem leicht zugänglich gewordenen Diazoacetophenon sind inzwischen fortgesetzt worden und gaben Veranlassung, das Diazobenzolimid nach gleicher Richtung hin zu untersuchen.

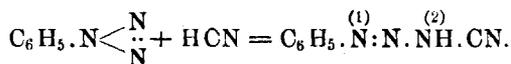
Die dabei gewonnenen Resultate sollen, soweit sie sich auf das Verhalten des Diazobenzolimids gegen Cyankalium beziehen, hier mitgetheilt werden.

Das Diazoacetophenon verbindet sich bekanntlich¹⁾ mit Cyankalium zu dem Salz des Acetophenonazocyanids:



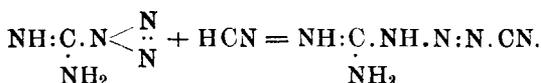
¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 348.

Dementsprechend verhält sich, wie wir gefunden haben, das Diazobenzolimid; es giebt mit Cyankalium das Salz einer fettaromatischen Diazoamidoverbindung, welche als Benzolazocyanamid¹⁾ oder 1-Phenyl-2-cyantriazen²⁾ bezeichnet werden kann:



Gemischte Diazoamidoverbindungen sind zuerst von Baeyer und Jäger³⁾, sodann von Wallach⁴⁾, Goldschmidt⁵⁾ und Anderen aus Diazosalzen mittels aliphatischer Aminbasen oder Piperidin dargestellt und eingehend untersucht worden.

Den ersten Vertreter rein aliphatischer Triazene hat J. Thiele⁶⁾ bei der Einwirkung von Cyankalium auf Diazoguanidinnitrat gewonnen; Letzteres ist nach den Untersuchungen von Hantzsch und Vagt⁷⁾ ein Azid der Fettreihe und erleidet unter dem Einfluss des Cyankaliums eine Aufspaltung des Ringes:



Diese Reaction entspricht vollkommen der oben bereits durch eine Gleichung ausgedrückten Umsetzung des Diazobenzolimids mit Cyankalium, und es trifft demnach die von Hantzsch und Vagt geäußerte Vermuthung, dass diese Cyankaliumreaction auf die Azide der Fettreihe beschränkt sei, nicht zu.

Aus dem Kaliumsalz des Phenylcyantriazens wurden die freie Säure und der Methyläther dargestellt; es sind dies nahezu farblose Verbindungen, welche durch Säuren leicht gespalten werden, und zwar, je nach ihrer Constitution, nur nach einer Richtung hin, sodass auf diesem Wege die Constitution ermittelt werden kann.

Die Methylverbindung ist 1-Cyan-2-phenyl-2-methyltriazen, denn sie zerfällt unter dem Einfluss von Säuren oder Basen in Methylanilin, Stickstoff und Cyansäure:



¹⁾ Diese Berichte 33, 2556 [1900].

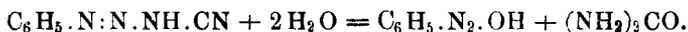
²⁾ J. Thiele (Ann. d. Chem. 305, 65) hat für den Stickstoffwasserstoff, $\text{NH} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$, von dem sich die Diazoamidoverbindungen ableiten lassen, den Namen Triazen eingeführt; zur Bezeichnung der Stellung der Substituenten benutzen wir das Schema $\text{NH} : \overset{(1)}{\text{N}} : \overset{(2)}{\text{N}} \cdot \text{NH}_2$.

³⁾ Diese Berichte 8, 148 [1875]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 235, 233.

⁵⁾ Diese Berichte 21, 1018 [1888]; 22, 928 [1889].

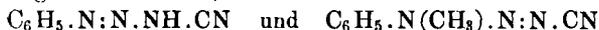
⁶⁾ Ann. d. Chem. 305, 64. ⁷⁾ Ann. d. Chem. 314, 339.

Noch leichter als dieser Methyläther wird das Phenylcyantriazen durch kalte Mineralsäure oder Essigsäure zersetzt in Diazobenzol und Harnstoff:



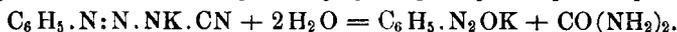
Anilin entsteht dabei nicht.

Das durchaus verschiedenartige Verhalten des Phenylcyantriazens und seines Methyläthers bei der Säurespaltung rechtfertigt die Annahme ungleichartiger Constitution, wie sie in den Formeln



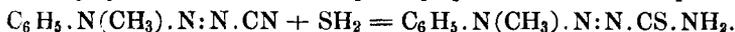
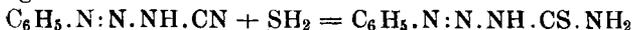
zum Ausdruck kommt. Auch trägt erstere Formel dem sauren Charakter des Phenylcyantriazens, welches von Sodalösung leicht aufgenommen und daraus durch Kohlensäure nicht ausgefällt wird, besser Rechnung als die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$, von der sich der Methyläther ableitet.

Für unsere Auffassung, dass das Kaliumsalz und die freie Säure analog constituirt seien, hat sich aus der Zersetzung, welche das Salz durch kochende Kalilauge erleidet, kein absolut sicherer Anhaltspunkt gewinnen lassen. In Folge des nothwendigen, mehrstündigen Kochens wird die Substanz theilweise umgelagert und zeigt somit die Erscheinung der Tautomerie; es entstehen Anilin, Ammoniak und Kohlensäure einerseits, Harnstoff und wahrscheinlich Diazobenzol andererseits:



Die Thatsache, dass das Kaliumsalz, im Gegensatz zu dem Methyläther, ausserordentlich langsam durch heisse Kalilauge zersetzt wird, ist offenbar begründet in der verschiedenen Constitution beider Verbindungen.

Das Phenylcyantriazen und seine Methylverbindung vereinigen sich als echte Cyanide mit Schwefelwasserstoff zu Sulfoharnstoffabkömmlingen:



Erstere Verbindung, das Phenyltriazenthio-carbonsäureamid, ist, wie zu erwarten war, eine schwächere Säure als das Cyanid und wird analog diesem durch Säuren in Diazobenzol und Sulfoharnstoff gespalten:



1-Phenyl-2-cyan-triazen.

(Benzolazo-cyanamid), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$.

Kaliumsalz. Zur Darstellung des Salzes erhitzt man 50 g Diazobenzolimid, welches mit 200 g Alkohol verdünnt ist, mit einer

Lösung von 30 g Cyankalium und 5 g Aetzkali¹⁾ in 50 g Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden und destillirt sodann etwa die Hälfte des Alkohols ab. Beim Erkalten der Flüssigkeit fällt der grösste Theil des Salzes, etwa 45 g, in Form glänzender Blättchen aus, welche mit wenig Alkohol und dann mit Aether gewaschen werden. Aus der Mutterlauge können noch 20 g weniger reines Salz gewonnen werden, das zweckmässig erst mittels wenig Eiswasser, dann mittels Alkohol und Aether von anhängenden Verunreinigungen befreit wird. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus dem fünffachen Gewicht heissen Alkohols wird die Substanz in reinem Zustand erhalten.

Zur Analyse wurde das Salz aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt; es kommt bei sofortigem Abkühlen der Lösung auf 0° gut heraus und enthält 1 Molekül Wasser, welches bei 100° sehr rasch, im Vacuum langsam abgegeben wird.

0.1841 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100° 0.0165 g H₂O und gaben 0.0782 g K₂SO₄. — 0.1267 g Sbst. (lufttrocken): 0.0542 g K₂SO₄. — 0.1091 g Sbst. (lufttrocken): 26.7 ccm N (18°, 745 mm).

C₇H₅N₄K + H₂O. Ber. H₂O 8.91, K 19.30, N 27.60.
Gef. » 8.96, » 19.03, 19.18, » 27.69.

Das Salz bildet nahezu farblose, silberglänzende, lichtempfindliche Blättchen mit schwachem Stich in's Gelbliche; sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger leicht in kaltem Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch und zersetzt sich schon in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen unter Bildung brauner Substanzen; viel haltbarer ist sie bei Gegenwart von Kalilauge.

Silbernitrat erzeugt in der Lösung eine gallertartige Fällung, Eisenchlorid einen gelben, Kupferacetat einen grünen Niederschlag. Das in warmem Wasser leicht lösliche Baryumsalz krystallisirt in breiten, farblosen Nadeln.

Bei der Reduction des Salzes mittels Zinkstaub und Ammoniak entsteht Phenylhydrazin, das durch sein Hydrat (Schmp. 28°) und durch Ueberführung in Benzalhydrason (Schmp. 156°) identificirt wurde.

Das Phenylcyantriazin lässt sich aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Kohlensäure nicht ausfällen; es scheidet sich in Form farbloser Blättchen ab, wenn man die eiskalte, sehr verdünnte Lösung des Salzes mit Salzsäure oder besser mit Essigsäure versetzt. Zur Analyse wurde es nicht umkrystallisirt.

¹⁾ Das Kaliumhydroxyd ist für das Zustandekommen der Reaction nicht erforderlich und bewirkt nur, dass das Reactionsproduct direct in verhältnissmässig reinem Zustand gewonnen wird; es wirkt der hydrolytischen Spaltung entgegen.

0.1644 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.0649 g H₂O. — 0.0976 g Sbst.: 32.4 ccm N (14°, 742 mm).

C₇H₆N₄. Ber. C 57.54, H 4.11, N 38.35.

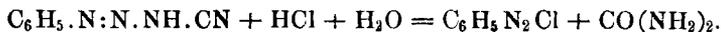
Gef. » 57.48, » 4.38, » 38.13.

Das frisch dargestellte Phenylcyantriazen bildet farblose Blättchen, die sich bald gelblich färben und bei 72° unter lebhafter Verpuffung schmelzen. Durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Schlag kann es ebenfalls zur Explosion gebracht werden. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether, schwer in Wasser, Benzol und Ligroin. Von Sodalösung wird es sofort aufgenommen, und Kalilauge führt es in das ursprüngliche Salz zurück. Aus Aether krystallisirt es in spitzen, breiten Nadeln.

Die Verbindung ist wenig beständig und verwandelt sich allmählich in eine braune, in Soda nicht mehr vollständig lösliche Masse.

Spaltung des Phenyl-cyan-triazens durch Salzsäure.

Das Phenylcyantriazen wird von kalten Mineralsäuren oder Essigsäure ziemlich rasch gelöst und dabei quantitativ in Diazobenzol und Harnstoff übergeführt:



Die so erhältliche saure Lösung zeigt die Reactionen des Diazobenzols: Sie giebt auf Zusatz von Acetessigester und Natronlauge das bei 148° schmelzende Phenylhydrazon des Ketoacetessigesters, mit β -Naphtolnatrium das Benzolazonaphtol (Schmp. 134°), und entwickelt beim Erwärmen Stickstoff unter Bildung von Phenol (Schmp. 43°). Die Lösung ist frei von Anilin, sie bleibt auf Zusatz von Natriumacetat vollkommen klar.

Zur quantitativen Bestimmung des Diazobenzols wurde die concentrirte wässrige Lösung von 4 g Kaliumsalz in 16 g concentrirter Salzsäure (35 pCt.) eingetragen, deren Temperatur 0—5° betrug. Nach Verlauf einer Stunde hatte sich das zunächst ausgeschiedene Phenylcyantriazen gelöst und diese Lösung liess beim Vermischen mit 3 g β -Naphtol und 7 g Aetznatron in 30 g Wasser sofort 4.7 g Benzolazonaphtol ausfallen, während sich 4.9 g berechnen, wenn die Umsetzung nur nach obiger Gleichung verläuft. Das einmal aus Alkohol umkrystallisirte Benzolazonaphtol schmolz bei 134°, besass die von Liebermann und Zincke angegebenen Eigenschaften und gab bei der Analyse folgende Werthe:

C₁₆H₁₂ON₂. Ber. C 77.42, H 4.84, N 11.29.

Gef. » 77.58, » 4.85, » 11.39.

Zum Nachweis des entstehenden Harnstoffs wurde bei einem zweiten Versuch das Kaliumsalz mit Salzsäure bis zur Beendigung der

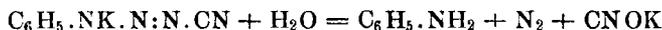
Stickstoffentwicklung gelinde erwärmt, sodann die Lösung mittels Aether von Phenol befreit und mit Baryumcarbonat zur Trockne eingedampft. Alkohol entzog dem Rückstand eine krystallinische Masse, welche sich durch ihr Verhalten, Schmp. 132°, und eine Stickstoffbestimmung als Harnstoff erwies.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Ber. N 46.66. Gef. N 46.36.

Blausäure entsteht bei der Reaction nicht.

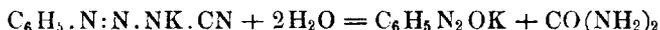
Spaltung des Phenyl-cyan-triazens durch Kalilauge.

Die vollständige Zersetzung der Verbindung durch 10-procentige Kalilauge erfolgt erst bei mehrstündigem Kochen. Neben wenig Harnstoff, Blausäure und einem nach Diazobenzolimid riechenden Oel entstehen Ammoniak, Kohlensäure und Anilin; die Menge des Anilins beträgt nicht ganz die Hälfte des nach der Gleichung:



sich berechnenden Werthes.

Phenol liess sich nicht nachweisen, dagegen entsteht noch eine braune, amorphe Substanz, welche als Zersetzungsproduct des entsprechend der Gleichung:

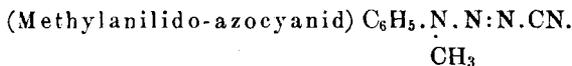


zu erwartenden Diazobenzols aufgefasst werden kann.

Kocht man das Kaliumsalz mit 10-procentiger Kalilauge, in der β -Naphthol gelöst ist, so treten auch hier Anilin, Ammoniak u. s. w. auf, daneben entstehen aber auch beträchtliche Mengen von Benzolazonaphthol (etwa die Hälfte der Theorie).

Die Frage, ob das Benzolazonaphthol seine Entstehung dem primär sich bildenden Diazobenzol oder der directen Einwirkung von Naphthol auf das Kaliumsalz verdankt, ist ohne Belang für die Schlussfolgerung, dass das Phenylcyantriazen in Folge von Umlagerung als tautomere Verbindung erscheint.

2-Phenyl-2-methyl-1-cyan-triazen.



Diese Verbindung wurde durch halbstündiges Erwärmen von 1 Theil Phenylcyantriazenkalium mit 5 Theilen Jodmethyl und 5 Theilen Methylalkohol, dem einige Tropfen Kalilauge zugegeben waren, auf dem Wasserbade gewonnen. Beim Verdunsten der braunrothen Lösung blieb eine Krystallmasse zurück, welche mit wenig Wasser ausgewaschen und wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute lässt sehr zu wünschen übrig.

0.1322 g Sbst.: 0.2918 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1249 g Sbst.: 38.0 ccm N (16°, 747 mm).

C₈H₅N₄. Ber. C 60.0, H 5.0, N 35.0.

Gef. » 60.2, » 5.2, » 34.8.

Die ganz reine Verbindung krystallisirt in nahezu farblosen Blättchen mit dem Schmp. 69—70°. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether, Wasser und Alkohol, unlöslich in Natronlauge. Aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure wird sie bei sofortigem Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Wasser zersetzt sie langsam unter Gasentwicklung in eine braune Masse.

Spaltung durch Natronlauge. Das Phenylmethylcyantriazen wird von kalter Natronlauge nur sehr langsam angegriffen, dagegen bei 60—70° sehr rasch in Methylanilin, Stickstoff und Cyansäure zerlegt:



1 g des Methyläthers wurde mit einer Lösung von 0.5 g Natriumhydroxyd in 20 g Wasser auf 60—70° bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt, wobei der Geruch nach Ammoniak auftrat. Das ausgeschiedene Oel liess sich mit Wasserdämpfen übertreiben und in eine Acetverbindung (0.6 g) umwandeln, welche durch den Schmp. 99—100° und die Stickstoffbestimmung als Acet-methylanilid erkannt wurde.

C₉H₁₁ON. Ber. N 9.4. Gef. N 9.7.

Die gebildete Cyansäure konnte im Destillationsrückstand mit Hilfe von Anilinsulfat nachgewiesen werden; der so gewonnene Phenylharnstoff schmolz bei 145° und gab folgenden Werth für Stickstoff:

C₇H₈ON. Ber. N 20.6. Gef. N 20.8.

Zersetzung durch Salzsäure. Das Phenylmethylcyantriazen löst sich in 20-procentiger Salzsäure von 60—70° unter lebhafter Gasentwicklung leicht auf, und diese Lösung giebt an Aether nur eine minimale Menge eines nach Phenol riechenden Körpers ab. Auf Zusatz von Natronlauge werden Ammoniak und Methylanilin frei, welches Letzteres wieder mit Hilfe der Acetverbindung (Schmp. 100°) und Analyse identificirt wurde.

C₉H₁₁ON. Ber. N 9.4. Gef. N 9.6.

1 Phenyl triazen-2-thiocarbonsäureamid.

(Benzolazo-sulfoharnstoff) C₆H₅.N:N.NH.CS.NH₂.

Wenn man in die mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von 5 g Phenylcyantriazenkalium in 60 g Wasser 1 Stunde Schwefelwasserstoff einleitet, so fällt das Schwefelwasserstoff-Additionsproduct in Form eines gelblichen, flockigen Niederschlages aus; in der Mutterlauge ist etwas Phenylhydrazin enthalten.

Aus heissem Alkohol oder Chloroform krystallisirt die Verbindung in nahezu farblosen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 110—111° sich unter Gasentwicklung zersetzen.

0.1965 g Sbst.: 0.3373 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 40.2 ccm N (15°, 759 mm). — 0.1932 g Sbst.: 0.2444 g BaSO₄.

C₇H₈N₄S. Ber. C 46.67, H 4.44, N 31.11, S 17.78.

Gef. » 46.81, » 4.52, » 30.83, » 17.39.

Die Verbindung löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether, Chloroform und concentrirter Salzsäure, weniger leicht in Ligroin und Benzol, sehr schwer in Wasser. Sie ist eine schwächere Säure als das zugehörige Cyanid, wird aber von einer concentrirten Kaliumcarbonatlösung aufgenommen.

Gegen heisse Natronlauge ist sie sehr beständig; kalte Salzsäure zerlegt sie dagegen ziemlich rasch in Diazobenzool und Sulfoharnstoff:



Das Diazobenzol liess sich an dem Verhalten der Lösung gegen Naphtol u. s. w. leicht erkennen; der Sulfoharnstoff (Schmp. 172°) wurde isolirt.

2-Phenyl-2-methyl-triazen-thiocarbonsäureamid.

(Methylanilido-azothioformamid), C₆H₅·N(CH₃)·N:N·CS·NH₂.

Dieser Körper wurde beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische, mit wenig Schwefelammonium versetzte Lösung des Phenylmethylcyantriazens dargestellt und aus heissem Alkohol unkrystallisirt.

0.1351 g Sbst.: 0.2443 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1117 g Sbst.: 27.2 ccm N (16°, 766 mm). — 0.1689 g Sbst.: 0.2060 g BaSO₄.

C₈H₁₀N₄S. Ber. C 49.50, H 5.14, N 28.86, S 16.50.

Gef. » 49.33, » 5.10, » 28.62, » 16.75.

Gelbrothe Nadeln, welche bei 97° hochgehen und durch Salzsäure unter langsamer Stickstoffentwicklung zersetzt werden. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, unlöslich in Natronlauge.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass die Verbindung, welche wir nur in kleinen Mengen in Händen hatten, durch wiederholtes Umkrystallisiren in farblosem Zustand erhalten werden kann.

Jena, Mai 1904.