

Die secundären Producte, welche sich durch weitere Degradation der Abbauprodukte kennzeichnen, gehen nur bei Gegenwart von Sauerstoff vor sich, und es sind die Enzyme Acetolase und Formilase, welche den Abbau fortsetzen. Die gebildeten Spaltungsproducte, so weit sie noch oxydirbar sind, werden durch den hinzutretenden Sauerstoff der Luft zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Ueber den Charakter der beiden letztgenannten Enzyme werden wir in einer späteren Publication Näheres mitzuthellen in der Lage sein.

Chemisch-physiologische Versuchsstation der k. k. böhm. technischen Hochschule in Prag.

105. Otto Dimroth: Ueber eine neue Synthese
von Diazoaminoverbindungen.

4. Mittheilung über Synthesen mit Aziden¹⁾.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 28. Januar 1905.)

Zur Gewinnung von Diazoaminoverbindungen kam bisher im wesentlichen nur die von Peter Griess aufgefundene Synthese in Betracht. Sie gestattet vor allem, eine sehr grosse Anzahl der rein aromatischen Glieder dieser Körperklasse darzustellen. Fettaromatische Diazoaminoverbindungen dagegen können nur in beschränktem Umfang erhalten werden, denn es reagiren von den Aminen der Fettreihe zwar die secundären Basen stets normal mit Diazoniumsalzen, von den primären aber, wie H. Goldschmidt und Holm²⁾, sowie H. Goldschmidt und Badl³⁾ festgestellt haben, nur die Amine vom Typus des Benzylamins. Die Basen der Methylaminreihe dagegen treten sofort mit zwei Molekülen einer Diazoverbindung zu Bisdiazoaminokörpern zusammen. Solche Substanzen endlich, in welchen die Diazoaminogruppe beiderseits an aliphatische Kohlenwasserstoffreste gebunden ist, sind mit der Griess'schen Synthese nicht herstellbar und daher noch unbekannt.

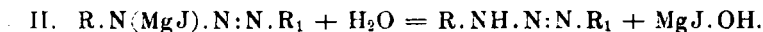
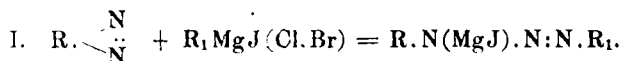
Vor einiger Zeit habe ich über die ersten Anwendungen einer neuen synthetischen Methode kurz berichtet⁴⁾, welche, wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, einen grösseren Geltungsbereich besitzt als die Griess'sche Reaction und auch dann zum Ziele führt, wo jene versagt.

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1029, 4041 [1902]; 36, 909 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 21, 1016 [1888].

³⁾ Ebenda 22, 933 [1889].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 909 [1903].

Sie beruht auf der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Alkyl- und Arylderivate der Stickstoffwasserstoffsäure. Es entstehen dabei zunächst magnesiumhaltige Zwischenproducte, aus welchen durch Wasser die Diazoaminoverbindungen in Freiheit gesetzt werden. Das allgemeine Schema der Reaction ist:



In dieser Mittheilung sollen zunächst einige fettaromatische Diazoaminokörper näher behandelt werden. Als Repräsentant von Verbindungen, welche die Diazoaminogruppe beiderseits aliphatisch gebunden enthalten, wurde einstweilen das Methyl-benzyl-triazen, $\text{CH}_3. \text{N}_3\text{H}. \text{CH}_2. \text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt, und zwar aus Benzylazid und Methylmagnesiumjodid. Methylazid und Aethylazid, mit Hülfe deren man die einfachsten aliphatischen Diazoaminokörper, das Diazoaminomethan und Diazoaminöthan wird aufbauen können. sind vorerst noch unbekannt.

Methyl-phenyl-triazen (Diazobenzol-methylamid, Diazo-methan-anilid) $\text{CH}_3. \text{N}_3\text{H}. \text{C}_6\text{H}_5$.

Diese Verbindung ist in der vorigen Mittheilung schon kurz beschrieben worden. Die Ausbeute lässt sich sehr wesentlich, nämlich fast auf das Dreifache der früher angegebenen, erhöhen, wenn die Darstellungsmethode etwas modificirt wird. Man bereitet eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid und lässt in diese die molekulare Menge Diazobenzolimid, mit dem gleichen Volumen absolutem Aether verdünnt, so langsam zufließen, dass durch die Reactionswärme der Aether eben im gelinden Sieden bleibt. Hierauf kocht man zur Vollendung der Reaction noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Diese Lösung wird sodann sehr langsam und unter heftigem Umrühren in überschüssige, mit Ammoniak¹⁾ versetzte und mit etwas Aether überschichtete Chlorammoniumlösung eingegossen, deren Temperatur durch Einwerfen von Eis bei oder unter 0° gehalten wird. Man verwendet auf 23.8 g Diazobenzolimid etwa 250 ccm einer 25-procentigen Chlorammoniumlösung und 25 ccm 25-procentiges Ammoniak. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass der beim Vermischen der beiden Schichten sich abscheidende Niederschlag von Magnesiumhydroxyd durch Umrühren rasch in Lösung gebracht wird, ehe neue Portionen der Aetherlösung eingetragen werden. Nur auf diese Weise lässt sich vermeiden,

¹⁾ Chlorammoniumlösung ohne Ammoniak wirkt in Folge ihrer sauren Reaction zersetzend auf die Diazoaminoverbindung.

dass mit der Loslösung des Magnesiumrestes gleichzeitig ein unter Gasentwicklung verlaufender theilweiser Zerfall der sehr labilen Diazoaminoverbindung verbunden ist. Hierauf hebt man die ätherische Schicht ab, trocknet mit geglühtem Natriumsulfat und destillirt den Aether auf einem Wasserbade, dessen Temperatur 45° nicht überschreiten soll, ab. Den letzten Rest des Aethers verdampft man durch einen Strom trockner Luft. Der noch flüssige Rückstand wird in möglichst wenig Petroläther in der Wärme gelöst. Beim Einstellen in Eis krystallisirt die Diazoaminoverbindung in prächtigen, oft centimeterlangen Krystallen aus. Diese werden abgesaugt und zwischen Filtrirpapier in der Presse getrocknet, um sie von Spuren anhaftenden Oels zu befreien. Das so gewonnene Methyl-phenyl-triazen ist nahezu farblos, und für die meisten Zwecke der Verarbeitung ist ein nochmaliges Umkrystallisiren nicht erforderlich.

Die Ausbeute beträgt 20.5—21 g aus 24.8 g Diazobenzolimid, also etwas mehr als 75 pCt. der Theorie.

Der früher gegebenen Beschreibung ist noch ergänzend hinzuzufügen, dass die Substanz, im Reagensglas in ein erwärmtes Paraffinbad getaucht, schon bei 90° unter schwacher Bräunung und gelinder Gasentwicklung langsam Zersetzung zu erleiden beginnt, die bei höherer Temperatur noch racher fortschreitet. Taucht man in ein auf 140° vorgewärmtes Bad, so zerfällt der Diazoaminokörper lebhaft, bei nicht allzukleinen Mengen unter Feuererscheinung, und hinterlässt ein braunes, stark riechendes Oel. Trotzdem lässt sich das Methylphenyltriazen im Vacuum destilliren. Bei einem Druck von 20 mm destillirte bei einer Badtemperatur von 120° ein Theil als farbloses Oel über, das in der Vorlage rasch zu Krystallen vom richtigen Schmp. $37-37.5^{\circ}$ erstarrte. Es bleibt ein sehr erheblicher Rückstand einer braunen harzigen Masse im Destillationskolben zurück. Als Reinigungsmethode ist also die Destillation keineswegs zu empfehlen.

Mit erheblich geringerer Zersetzung lässt sich das Methylphenyltriazen mit Wasserdämpfen überdestilliren. Doch darf für diese Zwecke nicht gewöhnliches destillirtes Wasser oder gar Brunnenwasser verwendet werden, da durch den Kohlensäuregehalt desselben die Diazoaminoverbindung einer raschen Spaltung unter Stickstoffentwicklung anheimfällt, sodass sich nur eine geringe Menge eines wenig reinen Productes im Destillat vorfindet. Nimmt man jedoch ausgekochtes Wasser oder giebt etwas Natronlauge und eine Spur Ammoniak zu, sodass sowohl in der Flüssigkeit wie im Dampfraum die Reaction stets schwach alkalisch bleibt, so geht der grösste Theil des Diazoaminokörpers mit den Wasserdämpfen rasch als fast farbloses bald festwerdendes Oel über.

Silberverbindung: $\text{CH}_3\text{.N}_3\text{(Ag).C}_6\text{H}_5$. Aus der alkoholischen Lösung von Methylphenyltriazen fällt auf Zusatz der berechneten Menge ammoniakalischer Silbernitratlösung sofort ein voluminöser, lebhaft gelbgefärbter Niederschlag aus. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade ballt er sich zusammen und wird gut filtrirbar. Man saugt ab, wäscht sorgfältig mit Wasser und trocknet auf dem Thonteller. Die so erhaltene amorphe Silberverbindung ist leicht löslich in Benzol; giebt man zu dieser Lösung etwas Ligroin und erwärmt, so scheidet sich das Salz als dichtes, gelbes, krystallinisches Pulver ab, das nun nach dem Absaugen und Trocknen sich in Benzol nur noch schwierig löst. Dagegen löst es sich ziemlich reichlich in Chloroform, besonders in der Wärme, und kommt beim Erkalten langsam als feines, hellgelbes Krystalpulver heraus.

Methylphenyltriazensilber ist, auch in frisch gefällttem Zustande, unlöslich in Ammoniak und beständig gegen Alkalien, dagegen gegen Säuren nahezu ebenso empfindlich wie die freie Diaminverbindung. Es löst sich nicht nur in verdünnten kalten Mineralsäuren, sondern auch in Essigsäure unter lebhafter Stickstoffentwicklung rasch auf. Beim Erhitzen auf dem Platinblech versprüht es lebhaft, doch ohne Knall.

Zur Silberbestimmung wurde es in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Chlornatrium gefällt.

0.2874 g Sbst.: 0.1693 g Ag Cl.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 44.58. Gef. Ag 44.34.

Cuproverbindung: $\text{CH}_3\text{.N}_3\text{(Cu).C}_6\text{H}_5$. Auch mit einwerthigem Kupfer vereinigt sich Phenylmethyltriazen zu einem wohlcharakterisirten Salz. Man stellt es dar, indem man Kupferchlorür in einer Wasserstoffatmosphäre in Ammoniak löst und unter fortwährendem Schütteln eine alkoholische Lösung des Diazoaminokörpers zutropft. Es erscheint als intensiv gelber, pulvriger Niederschlag. Um die Cuproverbindung umzukrystallisiren, löst man sie am bequemsten noch feucht in wenig Chloroform in der Kälte auf, trocknet die Lösung rasch mit geglühtem Kaliumcarbonat, filtrirt und setzt Ligroin zu. Durch Reiben mit dem Glasstab oder besser durch Impfen beginnt die Krystallisation, die ziemlich langsam fortschreitet.

Man erhält schöne, orangegelbe, glänzende, schief abgeschnittene Prismen, die sich im Schmelzpunktsröhrchen bei 180° dunkel färben und bei 187° unter Gasentwicklung zu einem schwarzen Tropfen zusammenschmelzen. Leicht löslich in kaltem Chloroform, sehr reichlich in Benzol, besonders beim Erwärmen, schwerer löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Methylphenyltriazenkupfer ist gegen Säuren auffallend beständig; verdünnte Schwefelsäure bewirkt selbst beim Erwärmen nur langsame Zersetzung unter Gasentwicklung, weit energischer greift Salzsäure an. Concentrirte Salpetersäure zerstört die Substanz augenblicklich. Schwefelnatrium zerlegt die Cuproverbindung ebenso wie das Silbersalz schon in der Kälte und regenerirt glatt das freie Methylphenyltriazen.

0.1493 g Subst., mit Schwefelsäure abgeraucht und gegläht, gaben 0.0605 g CuO.

$C_7H_8N_3Cu$. Ber. Cu 32.15. Gef. Cu 32.38.

Besonderes Interesse bot die Untersuchung des Methylphenyltriazens in Bezug auf die Tautomeriefrage. Es bestätigte sich die in der früheren Mittheilung gemachte Angabe, dass die Diazoaminoverbindung mit Säuren ausschliesslich als Diazomethan-anilid, $CH_3 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5$, und nicht als Diazobenzol-methylamid, $CH_3 \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_5$, reagirt, denn es wird bei der Spaltung bei niederer Temperatur auch nicht spurenweise Benzoldiazoniumsalz gebildet. Im Gegensatz dazu verhält sich das Methylphenyltriazen gegen Phenylcyanat und bei der Acetylrirung, als käme ihm die Structur eines Diazobenzol-methylamids zu. Es werden nämlich ein Harnstoff von der Constitution $CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$ und eine Acetylverbindung $CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$ erhalten, ohne dass auch nur die geringsten Mengen der Isomeren nachzuweisen sind. Bei der Reduction schliesslich erhält man viel Phenylhydrazin neben wenig Anilin, wenn man mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt; die Reaction verläuft also nach zwei Richtungen gleichzeitig. Reducirt man dagegen mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, so entstehen Anilin und Hydrazin, wobei das Letztere wohl aus primär gebildetem Methylhydrazin hervorgegangen sein muss.

Das Methylphenyltriazen ist also eine typisch tautomere Verbindung, welche je nach dem Reagens, welches zur Einwirkung kommt, nach der einen oder anderen Structurformel reagirt.

Bekanntlich werden von H. Goldschmidt¹⁾ Constitutionsbestimmungen bei Diazoaminoverbindungen mit zwei verschiedenen Radicalen in der Weise ausgeführt, dass man sie in einem indifferenten Lösungsmittel (Aether, Benzol oder Ligroin) mit Phenylcyanat vereinigt und die Constitution des erhaltenen Harnstoffderivates bestimmt. Indem man die Annahme macht, dass der Harnstoffrest, $\cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, dieselbe Stelle einnehme wie in der ursprünglichen Diazoverbindung das Wasserstoffatom, dass also bei der Condensation mit Phenylcyanat keine Umlagerung eintrete, schliesst man dann auf die Constitution des Diazoaminokörpers. H. Goldschmidt begründet diese Methode damit, dass Umlagerungen stets durch Wasser, Alkohole oder Elektrolyte bewirkt würden; und wenn man dafür Sorge trage, diese Agentien fern zu halten, so sei man auch gegen die Möglichkeit von Umlagerungen geschützt. Vor kurzem habe ich jedoch an einem bestimmten Desmotropiefalle zahlenmässig feststellen können²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 21, 1019 [1888]: 23. 257 [1890].

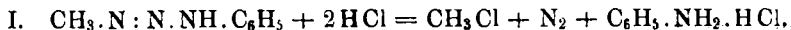
²⁾ Ann. d. Chem. 335, 1 [1904].

dass Wanderung eines Wasserstoffatoms innerhalb des Moleküls unter Umständen gerade durch »indifferent« Lösungsmittel, wie Chloroform, Aether, Benzol, in unvergleichlich viel höherem Masse begünstigt wird, als durch Alkohol, Wasser oder Säuren, und damit scheint mir die Grundlage der Phenylcyanatmethode an Sicherheit stark verloren zu haben.

Wenn demnach eine Diazoaminoverbindung, wie das beim Methylphenyltriazen (und auch beim Aethyl- und Benzyl-Phenyltriazen) der Fall ist, mit Phenylcyanat im Sinne einer bestimmten Constitutionsformel reagirt, mit Säuren aber ebenso glatt und einheitlich im Sinne einer zweiten Constitutionsformel, so wird man doch sehr Bedenken haben müssen, ob man nun gerade der ersten unbedingt den Vorzug geben solle. Nach meinem Dafürhalten ist die Sachlage zur Zeit die, dass nichts übrig bleibt als zuzugeben, dass uns bei solchen Verbindungen die Grundlage zu einer sicheren Constitutionsbestimmung einstweilen noch fehlt.

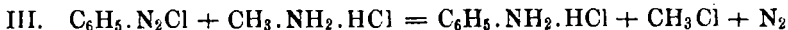
Verhalten von Methyl-phenyl-triazen gegen Säuren: Besonders charakteristisch für das Methylphenyltriazen und seine Analogen ist die ausserordentliche Empfindlichkeit gegen Säuren. Von verdünnten Mineralsäuren wird die Diazoaminoverbindung schon bei 0° lebhaft zersetzt.

5 g Methylphenyltriazen wurden in feingepulvertem Zustand langsam in 100 ccm Normalsalzsäure bei 0° eingetragen; es löst sich bei der Berührung sofort unter Gasentwicklung auf. Die Lösung wurde in zwei Hälften getheilt und der eine Theil in alkalische β Naphthol-lösung einfließen gelassen. Dabei trat keine Spur einer Farbstoffbildung auf, Benzoldiazoniumchlorid war also nicht vorhanden. Die zweite Hälfte wurde mit Natronlauge versetzt und destillirt. Das Filtrat reagirte neutral, enthielt also kein Methylamin; das vorhandene Anilin wurde als Tribromanilin gezogen. Man erhielt 6.0 g, während die Theorie 6.1 g verlangt. Demnach verlief die Reaction quantitativ nach der Gleichung¹⁾:



Um dem Einwand zu begnen, dass etwa nach der Gleichung:

II. $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{HCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$
gebildetes Benzoldiazoniumchlorid sich secundär mit dem Methylaminchlorhydrat unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von Chlor-methyl umsetze:



¹⁾ Betreff der Bestimmung des Stickstoffs und des Nachweises von Chlor-methyl vergleiche die frühere Mittheilung.

und sich dadurch dem Nachweis entzieht, habe ich durch einen besonderen Versuch festgestellt, dass Benzoldiazoniumchlorid, mit Methylamin in überschüssiger Salzsäure gelöst, bei 0° auch bei längerem Stehen keine Spur Stickstoff entwickelt¹⁾.

Auch bei der Zersetzung von Methylphenyltriazen mit wasserfreier Salzsäure in Benzollösung verläuft die Reaction ganz einheitlich nach Gleichung I. Die Diazoaminoverbindung wurde in Benzol gelöst und in mit Salzsäure gesättigtes Benzol eingetropft, wobei sofort heftige Gasentwicklung auftrat. Es fiel salzsaures Anilin aus, völlig frei von Benzoldiazoniumchlorid. Unter Umständen bildet sich als Nebenproduct in geringer Menge ein rother Farbstoff, und zwar, wie es scheint, immer dann, wenn die Salzsäure nicht in genügendem Ueberschuss vorhanden ist.

Sehr bemerkenswerth ist, dass eine weit geringere Menge Salzsäure, als der oben angegebenen Gleichung entspricht, schon ausreicht, um die Spaltung des Methylphenyltriazens herbeizuführen.

2.7 g der Diazoamino-Verbindung wurden in Alkohol gelöst und bei 0° langsam mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure versetzt. Es trifft dabei ein Molekül Salzsäure auf 20 Moleküle Diazoaminoverbindung. Zuerst trat ziemlich lebhaft Gasentwicklung ein, die allmählich erlahmte. Nachdem die Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war das Methylphenyltriazen völlig zersetzt, denn auf erneuten Säurezusatz erfolgte keine weitere Gasentbindung. Die Lösung enthielt in reichlicher Menge Anilin. Ob ausser Anilin und Methylalkohol noch andere Zersetzungsproducte entstehen, soll noch näher untersucht werden.

Dass auch organische Säuren, wie Essigsäure die Zerlegung des Methylphenyltriazens leicht herbeizuführen vermögen, wurde schon in der vorläufigen Publication mitgetheilt; aber sogar die ausserordentlich schwache Kohlensäure übt diese Wirkung aus. Suspendirt man die feingepulverte Diazoaminoverbindung in Wasser, das bei gewöhnlichem Druck mit Kohlensäure gesättigt ist, so erscheinen nach kurzem an den einzelnen Partikelchen Gasblasen, und allmählich geht die Substanz völlig unter Gasentwicklung in Lösung. Beim Erwärmen mit kohlensäurehaltigem Wasser geht die Zersetzung weit rascher vor sich, und es ist deshalb, wie schon erwähnt, Anwesenheit von Kohlen-

¹⁾ Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Reaction zum Theil im Sinne der Gleichung III vor sich, denn es lässt sich nach beendeter Gasentwicklung ausser Methylamin und Phenol in nicht unerheblicher Menge Anilin nachweisen. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass man Täuschungen unterworfen ist, wenn man ein Gemisch einer Diazoverbindung und eines Amins, wie man es durch Spaltung von Diazoaminoverbindungen erhält, in der Weise untersucht, dass man die durch Umkochen erhaltenen Amine und Phenole isolirt.

säure völlig ausgeschlossen, wenn man diese so eminent säureempfindliche Verbindung mit Wasserdampf destillirt.

In der ersten Abhandlung wurde ein Versuch beschrieben, in welchem dargethan wurde, dass beim gelinden Erwärmen von Methylphenyltriazen mit Wasser quantitativ $\frac{2}{3}$ des Gesamtstickstoffs in elementarer Form abgespalten werden. Hierbei war die Luft aus dem Zersetzungskölbchen durch Kohlensäure verdrängt worden, und die Zerlegung der Diazoaminoverbindung fand bei Gegenwart von Kohlensäure statt. Nach den eben geschilderten neueren Beobachtungen ist es klar, dass bei dieser Versuchsanordnung die Kohlensäure nicht als indifferentes Gas fungirte, sondern sich bei der Spaltung wesentlich betheiligte. Der betreffende Abschnitt sollte also nicht überschrieben sein: Verhalten gegen Wasser, sondern: Verhalten gegen kohlensäurehaltiges Wasser.

Methyl-phenyl-triazen und Phenylcyanat. 5.4 g Methylphenyltriazen wurden in trockenem Benzol gelöst und 4.5 g Phenylcyanat in Portionen zugegeben. Der erheblichen Reactionswärme tritt man durch Kühlung entgegen. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde war der Geruch verschwunden, und eine herausgenommene Probe hinterliess beim Verdunsten einen öligen Rückstand, der beim Reiben fest wurde. Als die Reactionslösung damit geimpft wurde, erstarrte sie zu einem Brei feiner Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die Substanz bildet glänzende Nadeln mit einem Stich in's gelbliche. Schmelzpunkt 104° . Aus der Benzolmutterlauge wurde beim Eindunsten noch mehr von derselben Verbindung erhalten; ein Nebenproduct ist nicht vorhanden. Die Analyse gab Zahlen, welche auf Diazobenzol-Methyl-phenyl-harnstoff, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, stimmten.

0.1315 g Sbst.: 0.3172 g CO_2 , 0.0633 g H_2O . — 0.1733 g Sbst.: 0.4200 g CO_2 , 0.0862 g H_2O . — 0.1360 g Sbst.: 26.0 ccm N (14° . 734 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_4$. Ber. C 66.06, H 5.55, N 22.08.
Gef. » 65.78, 66.10, » 5.39, 5.56, » 21.96.

Zur Spaltung des Diazoharnstoffes wurden 2 g in wasserfreiem Benzol gelöst und in die Lösung unter Wasserkühlung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es scheid sich ein schwer flüssiges, farbloses Oel aus, das mit einigen Krystallen durchsetzt war. Nach einigem Stehen goss man die Benzollösung ab und fügte zu dem Rückstand Eiswasser.

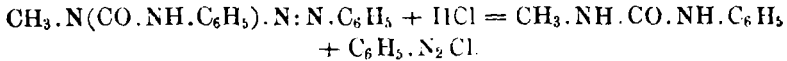
Dadurch krystallisirt sofort ein weisser Körper aus, während Benzoldiazoniumchlorid in Lösung ging. Das Letztere wurde in Benzolazo- β -naphthol übergeführt und als solches gewogen. Man erhielt 1.88 g während die Theorie 2.0 g erfordert. Die weissen Krystalle wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und als symmetrischer

Methyl-phenyl-harnstoff erkannt. Langgestreckte Blättchen vom Schmp. 149—150⁰¹).

0.1393 g Sbst.: 22.4 ccm N (14⁰, 733 mm).

C₈H₁₀ON₂. Ber. N 18.70. Gef. N 18.44.

Die Ausbeute betrug 1.1 g, berechnet 1.2 g. Die Benzollösung enthielt noch Spuren desselben Körpers, die Hauptmenge war durch die Salzsäure als leicht hydrolysirbares Chlorhydrat ausgefällt worden und bildete mit dem Benzoldiazoniumchlorid zusammen das erwähnte Oel. Nach dem Ergebniss dieser Spaltung ist das Phenylcyanat an das dem Methyl benachbarte Stickstoffatom des Methylphenyltriazens gebunden. Man hat also die Gleichung:



Acetyl-methyl-phenyl-triazen: CH₃.N(COCH₃).N:N.C₆H₅. Zur Darstellung der Acetylverbindung kann wegen der Säureempfindlichkeit der Diazoaminoverbindung nur eine Methode benutzt werden, bei welcher freie Säure nicht auftritt. Sehr geeignet ist folgendes Verfahren:

4 g Methylphenyltriazen werden in 5 ccm reinem Pyridin gelöst und dazu 3.5 g Essigsäureanhydrid (1 Mol = 3 g) im doppelten Volumen Pyridin gegeben, wobei man die Temperatur nicht über 0⁰ steigen lässt. Unter diesen Umständen tritt Gasentwicklung nicht ein. Man lässt 1 Stunde in Eis, hierauf noch einen Tag bei Zimmertemperatur stehen und giesst dann in viel Wasser. Die Acetylverbindung fällt zuerst ölig aus, erstarrt aber bald beim Abkühlen und Reiben. Sollte die Krystallisation nicht eintreten, was auf eine Beimengung unveränderter Diazoaminoverbindung deutet, so trennt man vom Pyridin und übergiesst mit eiskalter, sehr verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Methylphenyltriazen sofort unter Gasentwicklung zerstört wird. Die Krystallisation erfolgt dann augenblicklich. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator. Hierauf wird aus Petroläther vom Sdp. 30—40⁰ umkrystallisirt, indem man in möglichst wenig Lösungsmittel in der Siedehitze löst und dann in eine Kältemischung stellt. Es wurden 4.9 g Acetylproduct erhalten, entsprechend 94 pCt. der Theorie. Dasselbe ist äusserst leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther bei Siedetemperatur spielend und bei Zimmertemperatur noch reichlich löslich.

Die Eigenschaften der Acetylverbindung sind denen des Ausgangsmaterials sehr ähnlich. Der Schmelzpunkt ist um 2⁰ niedriger, er liegt bei 35⁰. Das Aussehen der Krystalle, farblose Spiesse, ist nur wenig verschieden. Ein wesentlicher Unterschied liegt in der erheblich grösseren Beständigkeit der Acetylverbindung gegen Säuren. Normal-salzsäure ist bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung, und auch beim

¹) Vergl. Degner und v. Pechmann, diese Berichte 30, 650 [1897].

Kochen findet die Zersetzung nur sehr langsam statt. Während Methylphenyltriazen beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure äusserst heftig unter starker Erwärmung und Dampfentwicklung reagirt, löst sich das Acetylderivat ohne Gasentwicklung darin auf. Erst wenn man dann langsam Wasser zugiebt, so erfolgt durch die dabei eintretende Erwärmung lebhaftere Zersetzung unter Aufbrausen.

0.1845 g Sbst.: 0.4113 g CO₂, 0.1039 g H₂O. — 0.1436 g Sbst.: 30.9 ccm N (24°, 734 mm).

C₉H₁₁ON₃. Ber. C 60.95, H 6.26, N 23.77.

Gef. » 60.80, » 6.30, » 23.88.

Die Constitution des Acetylmethylphenyltriazens ergibt sich daraus, dass bei der Spaltung mit Salzsäure glatt Benzoldiazoniumchlorid gebildet wird. Es wurde die absolut-ätherische Lösung mit Salzsäuregas gesättigt und, da die Spaltung nur langsam erfolgt, über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene Benzoldiazoniumchlorid wurde in Benzolazo-*p*-naphthol übergeführt. Auf die Isolirung des Acetylmethylharnstoffs konnte verzichtet werden.

Methylirungsversuche, welche mit dem Methylphenyltriazen unternommen wurden, führten vorläufig zu keinem Resultat. Die Diazoaminoverbindung wurde mit Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl gekocht, bis die Reaction neutral geworden war, doch erhielt man nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Auch Methylphenyltriazensilber lässt sich mit Jodmethyl nicht umsetzen. Die Einwirkung von Methylsulfat ist noch nicht studirt worden.

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Methylphenyltriazen.

2.8 g reines, trocknes Benzoldiazoniumchlorid wurden in verdünntem Alkohol bei 0° gelöst und langsam in eine Lösung von 2.7 g Methylphenyltriazen in Alkohol, die mit 12 ccm 10-procentigem Kali versetzt war, bei 0° eingetragen. Unter geringer Gasentwicklung färbt sich die Flüssigkeit gelb. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct als flockiger Niederschlag aus. Man filtrirt, trocknet und krystallisirt aus Alkohol um.

Die Verbindung erwies sich identisch mit dem von H. Goldschmidt und Badl¹⁾ aus Benzoldiazoniumchlorid und Methylamin erhaltene Bisdiazobenzol-methylamid, (C₆H₃N₂)₂N.CH₃²⁾, vom Schmp. 112—113°.

0.1020 g Sbst.: 27.0 ccm N (26°, 738 mm).

C₁₃H₁₃N₅. Ber. N 29.34. Gef. N 29.34.

¹⁾ Diese Berichte 22, 933 [1889].

²⁾ Die Constitution scheint mir noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt zu sein. Diesbezügliche Versuche sind im Gang.

Reduction von Methyl-phenyl-triazen: Zinkstaub vermag bei Gegenwart von Natronlauge die Diazoaminoverbindung nicht zu reduciren, dagegen wirkt Zinkstaub und Ammoniak leicht ein.

Die Substanz wurde in der 10-fachen Menge Alkohol gelöst und unter Turbinieren bei 0° portionenweise die 2 $\frac{1}{2}$ -fache Menge Zinkstaub und ein Gemisch von Chlorammoniumlösung und Ammoniak langsam eingetragen. Der Verlauf der Reduction lässt sich leicht verfolgen. Herausgenommene Proben geben auf Zusatz von alkalischer Silberlösung im Anfang zunächst die gelbe Fällung von Methylphenyltriazensilber. Die Farbe schlägt jedoch durch die Reducationswirkung des Phenylhydrazins rasch in schwarz um. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust, ein Zeichen, dass unzersetzte Diazoaminoverbindung nicht mehr vorhanden ist. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Benzaldehyd durchgeschüttelt. Das in reichlicher Menge abgeschiedene Hydrazon erwies sich als Benzalphenylhydrazon. Das Filtrat wurde durch Ausäthern von überschüssigem Benzaldehyd befreit, hierauf alkalisch gemacht und nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Auf diese Weise liess sich eine sehr geringe Menge Anilin gewinnen.

In ganz anderem Sinne erfolgt die Reduction mit Natriumamalgam.

Eine alkoholische Lösung von Methylphenyltriazen wird von 4-procentigen Natriumamalgam bei 0° ziemlich rasch reducirt. Die Diazoaminoverbindung ist erst vollständig verschwunden, wenn 4 Atomgew. Natrium aufgebraucht worden sind. Ein Triazanabkömmling, $C_6H_5.NH.NH.NH.CH_3$, ist also nicht zu erhalten. Aus der Lösung konnte Anilin und merkwürdiger Weise nicht Methylhydrazin, sondern Hydrazin als Benzalverbindung isolirt werden. Es ist nicht aufgeklärt, in welcher Phase der Reaction die Methylgruppe abgespalten wird.

Aethyl-phenyl-triazen, $C_2H_5.N_3H.C_6H_5$.

Aethylphenyltriazen wurde aus Diazobenzolimid und Aethylmagnesiumjodid nach der beim Methylphenyltriazen beschriebenen Methode gewonnen. Das beim Abdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende Oel wird in wenig Petroläther gelöst und zur Krystallisation in eine Kältemischung gestellt. Man saugt ab und wäscht mit stark gekühltem Petroläther nach. Wegen der grösseren Löslichkeit ist die Ausbeute weniger gut, sie beträgt etwa 55 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt.

0.1910 g Sbst.: 0.4496 g CO_2 , 0.1219 g H_2O . — 0.1604 g Sbst.: 0.3770 g CO_2 , 0.1064 g H_2O . — 0.0917 g Sbst.: 23.4 cem N (19°, 725 mm).

$C_8H_{11}N_3$. Ber. C 66.34, H 7.43, N 28.23.

Gef. » 64.23, 64.10, » 7.14, 7.42, » 28.46.

Aethylphenyltriazen und seine Derivate schmelzen niedriger als die Methylverbindung. Es bildet derbe, farblose Krystalle, die eine

erhebliche Grösse erreichen, vom Schmp. 31° , ist sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Ligroin von Zimmertemperatur, erheblich schwerer löslich bei -10° bis -20° .

Aethyl-phenyl-triazensilber, $C_2H_5.N_3(Ag).C_6H_5$, fällt auf Zusatz ammoniakalischer Silbernitratlösung zur alkoholischen Lösung des Diazoammonkörper als gelber, flockiger Niederschlag aus. Wie das Methylphenyltriazensilber existirt auch dieser Körper in zwei Modificationen. Das durch Fällung erhaltene amorphe Product ist sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Beim Uebergiessen mit wenig Petroläther zerfliesst es zu einer zähen Masse, die sich in überschüssigem Ligroin leicht löst. Beim Stehen kommt es alsdann langsam in barten Krystallen heraus. Diese krystallinische Modification ist sehr schwer löslich in Ligroin, löst sich jedoch spielend in Chloroform, reichlich in Aether, weniger in Alkohol. Aus Aether-Ligroin-Gemisch lässt sie sich leicht umkrystallisiren und erscheint dann in Form harter gelber Krystallkörner. Sie schmilzt bei 115° ohne Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit.

0.2195 g Sbst.: 0.1233 g AgCl.

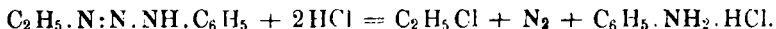
$C_8H_{10}N_3Ag$. Ber. Ag 42.15. Gef. Ag 42.23.

Aethyl-phenyl-triazenkupfer, $C_2H_5N_3(Cu)C_6H_5$, wurde durch Eintropfen einer alkoholischen Lösung von Aethylphenyltriazen in ammoniakalische Kupferchlorürlösung als gelbes, amorphes Pulver erhalten, das, auf Thon vom grössten Theil des anhaftenden Wassers befreit, von Petroläther schon in der Kälte leicht aufgenommen wird. Man trocknet die Lösung mit Kaliumcarbonat und filtrirt. Beim Stehen krystallisirt die Cuproverbindung in prächtigen, leuchtend orange-gelben Prismen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 141° , bei höherer Temperatur erfolgt lebhaftere Zersetzung. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aether, etwas löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

0.1894 g Sbst.: 0.0718 g CuO.

$C_8H_{10}N_3Cu$. Ber. Cu 30.03. Gef. Cu 30.29.

In seinem Verhalten gleicht das Aethyl-phenyl-triazen durchaus seinem niederen Homologen, insbesondere wird es durch Säuren ebenso leicht unter Stickstoffentwicklung zersetzt und reagirt dabei einheitlich nach der Formel eines Diazoäthanilids:



Beim Eintragen in eiskalte, verdünnte Salzsäure löst es sich sehr rasch auf. Die Lösung enthält keine Spur Benzoldiazoniumchlorid und Aethylamin; Anilin konnte in berechneter Menge als Tribromanilin isolirt werden.

Das Condensationsproduct mit Phenylcyanat dagegen leitet sich von der tautomeren Formel ab; es besitzt die Constitution



Die Verbindung scheidet sich beim Zusammengeben der Componenten in concentrirter, ätherischer Lösung nach kurzer Zeit in Form

fast farbloser Nadeln vom Schmp. 99° aus. Aus der Mutterlauge erhält man noch weitere Mengen von demselben Schmelzpunkt. Der Körper krystallisiert aus heissem Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, welche einen Stich in's Gelbliche besitzen. Er ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, mässig löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in Aether. Der Schmp. 99° wird durch Umkrystallisiren nicht geändert.

0.1268 g Sbst.: 1.3123 g CO_2 , 0.0633 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_4$. Ber C 67.09, H 6.00.

Gef. » 67.17, » 6.03.

Die Spaltung des Diazobenzol-Aethyl-phenyl-harnstoffs gelingt mit ätherischer Salzsäure bei 0° . Es fällt ein Gemisch von Benzoldiazoniumchlorid und dem Chlorhydrat des Aethyl-phenyl-harnstoffs erst ölig aus und erstarrt dann nach einiger Zeit. Man filtrirt ab, übergiesst den Rückstand mit Eiswasser, wobei sich Aethyl-phenylharnstoff krystallinisch ausscheidet. Man erhielt 1.1 g, während die Theorie 1.2 g erfordert. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Präparats lag bei 99.5°).

Benzoldiazoniumchlorid wurde in Benzolazo- β -naphthol übergeführt. Erhalten 1.7 g statt 1.86 g.

Acetyl-äthyl-phenyl-triazen, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot (\text{COCH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Acetylirung wurde mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung ausgeführt. Beim Fällen mit Wasser erhält man ein Oel, von dem man die wässrige Lösung durch Abgiessen entfernt. Sodann nimmt man in Aether auf, schüttelt die Aetherlösung wiederholt mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure durch und trocknet sie mit Natriumsulfat. Die Acetylverbindung hinterbleibt beim Abdestilliren des Lösungsmittels als farbloses Oel, das beim Abkühlen durch eine Kältemischung erstarrt. Sie lässt sich durch Auflösen in wenig warmem Ligroin vom Sdp. $30-40^{\circ}$ und Einstellen in eine Kältemischung umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 26° .

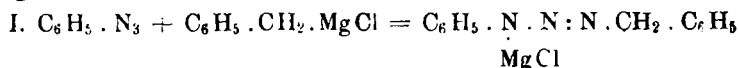
Benzyl-phenyl-triazen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Diese Verbindung ist aus Benzoldiazoniumchlorid und Benzylamin darstellbar und wurde auf diesem Wege von Goldschmidt und Holm²⁾ schon vor längerer Zeit erhalten. Ich habe denselben Körper auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen, nämlich aus Phenyl-

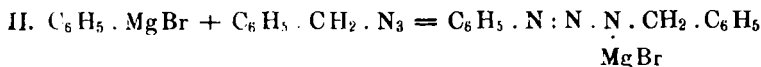
¹⁾ Vergl. Wurtz, Bull. soc. chim. 4, 203 [1862]. Schmp. 99° .

²⁾ Diese Berichte 21, 1016 [1888].

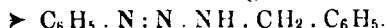
azid und Benzylmagnesiumchlorid (I) und aus Benzylazid und Phenylmagnesiumbromid (II).



MgCl

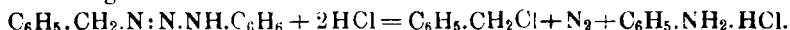


MgBr



Man erhielt nicht, wie man wohl erwarten könnte, zwei Isomere, sondern den Erfahrungen entsprechend, welche bei der Synthese von Diazoaminoverbindungen mit zwei verschiedenen Radicales mit Hülfe der Methode von Griess gemacht worden sind, nur eine einzige Verbindung. Die Constitution derselben ist nach Goldschmidt und Holm die eines Diazobenzol-benzylamids, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, da mit Phenylcyanat der Diazoharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} (\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gebildet wird. Bei der Spaltung des Benzylphenyltriazens durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhielten die beiden Autoren Phenol und Benzylchlorid, Anilin und Benzylamin neben einander. Die Spaltung verlief also gleichzeitig nach den beiden möglichen Richtungen und liess mithin keinen Schluss auf die Constitution der Diazoaminoverbindung zu.

Es hat sich nun gezeigt, dass wie das Methyl- und Aethyl-Phenyltriazen so auch das Benzylphenyltriazen durch eiskalte verdünnte Salzsäure ganz einheitlich zerlegt wird, und zwar nach der Gleichung:



Es reagirt also als Diazobenzylanilid. Die zweite mögliche Reaction: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$ tritt unter diesen Umständen auch nicht spurenweise ein, Benzoldiazoniumchlorid würde ja, wenn es auch nur in den geringsten Mengen gebildet würde, leicht nachzuweisen sein. Dass bei dem Versuch von Goldschmidt und Holm die beiden Zersetzungsarten neben einander verlaufen, ist demnach nur auf den Einfluss der hohen Temperatur zurückzuführen.

Wie beim Methyl- und Aethyl-Phenyltriazen steht also auch bei dieser Verbindung die Constitutionsbestimmung mit Phenylcyanat nicht in Uebereinstimmung mit dem Resultat der Säurespaltung¹⁾.

¹⁾ Ich bin zur Zeit mit Versuchen beschäftigt, die Spaltung, welche rein aromatische gemischte Diazoaminoverbindungen mit Säuren bei niederer Temperatur erleiden, zu untersuchen. Auch hier sind solche Versuche bis jetzt nur bei Siedetemperatur ausgeführt worden, und es ist sehr wahrscheinlich, dass dabei durch secundäre Processe die Resultate verwickelter werden.

Zur Darstellung des Benzylphenyltriazens wurden die Condensationen und die Aufarbeitung wie bei der Bereitung des Methylphenyltriazens vorgenommen. Das Benzylazid war nach dem von Wohl und Oesterlin ¹⁾ und von Curtius und Darapsky ²⁾ beschriebenen Verfahren dargestellt worden. Die Ausbeute an Diazoaminoverbindung ist bei beiden Condensationsarten gut.

Ich erhielt das Benzylphenyltriazen aus Aether-Ligroin in farblosen Blättchen oder Tafeln vom Schmp. 75°. Das von Goldschmidt und Holm beschriebene Präparat dürfte wohl Spuren von Verunreinigungen enthalten haben, denn sie beschreiben dasselbe als blassgelbe Blättchen vom Schmp. 72°.

0.1994 g Sbst.: 0.5397 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.1009 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 732 mm).

C₁₃H₁₃N₃. Ber. C 73.86, H 6.20, N 19.94.
Gef. » 73.82, » 6.22, » 19.93.

Benzylphenyltriazen reagirt mit Säuren weit weniger energisch als Methyl- oder Aethyl-Phenyltriazen. 4 g mit 100 ccm Normalsalzsäure übergossen, gingen bei 0° etwa im Verlauf einer Stunde unter träger Gasentwicklung in Lösung. Es schied sich Benzylchlorid ab, die Lösung enthielt Anilin-chlorhydrat, doch weder Benzylamin noch Benzoldiazoniumchlorid. Essigsäure wirkt bei Zimmertemperatur nur sehr langsam auf die Diazoaminoverbindung ein, Kohlensäure überhaupt nicht. Die Vergrößerung des Alkyls erhöht also die Säurebeständigkeit sehr erheblich.

Mit Phenylecyanat condensirte sich das nach beiden Darstellungsarten erhaltene Benzylphenyltriazen zu einem und demselben Diazoharnstoff, der in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit der von Goldschmidt und Holm erhaltenen Verbindung übereinstimmte.

Methyl-benzyl-triazen, CH₃ · N₃H · CH₂ · C₆H₅.

6 g Benzylazid wurden in eine aus 1.4 g Magnesium und 8 g Jodmethyl bereitete ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid eingetragen. Die Reaction ist erheblich weniger lebhaft als bei der Condensation des Phenylazids; es ist nöthig, zu ihrer Vollendung eine Stunde am Rückflusskühler zu kochen. Hierauf giesst man unter den beim Methylphenyltriazen beschriebenen Cautele in ammoniakalische Chlorammoniumlösung, hebt die Aetherlösung ab und trocknet sie mit Natriumsulfat. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers ein leicht bewegliches, auch in der Kältemischung nicht erstarrendes, etwas gefärbtes Oel, das mit Säuren stürmisch Gas entwickelt. Beim Versuch einer Vacuumdestillation erhielt man bei 20 mm Druck und einer Badtemperatur von 110–130° ein fast farbloses Destillat, das zwar zum grossen Theil aus der Diazoaminoverbindung bestand, jedoch

¹⁾ Diese Berichte 33, 2736[1900]. ²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 428[1901].

alkalisch reagirte. Demnach war unter Abspaltung von Benzylamin oder Methylamin Zersetzung eingetreten. Auch durch Destillation mit Wasserdampf erhielt man kein reineres Präparat; es erfolgt dabei, auch wenn Kohlensäure ausgeschlossen wird, lebhaft Gasentwicklung. Schliesslich gelang es, mit Hilfe der Silberverbindung eine völlige Reinigung herbeizuführen. Zu diesem Zweck löst man den Diazoaminokörper in Alkohol und giebt einen kleinen Ueberschuss einer ammoniakalischen Silbernitratlösung zu. Die Silberverbindung fällt als weisses Pulver aus. Dasselbe wird filtrirt und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 9 g aus 6 g Benzylazid.

Methylbenzyltriazensilber, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}_3(\text{Ag}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, besitzt die erfreuliche Eigenschaft, in organischen Solventien löslich zu sein und gut zu krystallisiren. Es ist spielend löslich in kaltem Chloroform und in Essigester, leicht in Benzol, mässig in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Ligroin. Zur Krystallisation löst man am besten unter Erwärmen in Benzol und setzt während des Erkaltes Ligroin zu. Auch aus Aether lässt es sich gut umkrystallisiren. Farblose, glänzende, prismatische Nadeln, die scharf bei 125° schmelzen. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Aufsprühen, in kleinen Mengen ohne Explosion. Im dunkeln Exsiccator ist die Silberverbindung gut haltbar, am Licht färbt sie sich langsam schwarz.

0.1946 g Sbst.: 0.2663 g CO_2 , 0.0681 g H_2O . — 0.1661 g Sbst.: 25.0 ccm N (22.5° , 730 mm). — 0.1523 g Sbst.: 0.0850 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Ag}$. Ber. C 37.48, H 3.93, N 16.45, Ag 42.14.
Gef. » 37.26, » 3.91, » 16.70, » 42.03.

Die Silberverbindung ist unlöslich in concentrirtem Ammoniak, auch in der Wärme, und sehr beständig gegen Alkalien, sie wird erst von 50-procentiger Kalilauge beim Erhitzen weitgehend zersetzt. Säuren wirken dagegen sehr energisch ein; auch verdünnte Essigsäure zerlegt das Molekül schon in der Kälte vollständig unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

Auch die Cuproverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{N}_3(\text{Cu}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ krystallisirt gut. Sie wird beim Zugeben des Diazoaminokörpers zu ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zunächst als zähe, klebrige, schwach gelbe Masse erhalten, die beim Stehen etwas härter wird. Man löst sie in wenig Chloroform, trocknet rasch mit Kaliumcarbonat und setzt zum Filtrat Petroläther. Beim Stehen krystallisirt dann langsam das Cuprosalz in blaugelben Körnern aus. Es schmilzt bei 114° zu einem hellgelben Tropfen, ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Aether und Alkohol. Die Lösungen sind hellgelb gefärbt.

0.1647 g Sbst.: 0.0618 g CuO .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cu}$. Ber. Cu 30.03. Gef. Cu 29.99.

Methylbenzyltriazenkupfer wird von verdünnten Mineralsäuren in der Kälte rasch zersetzt, unterscheidet sich also hierin von den Kupfer-

verbindungen der fettaromatischen Diazoaminoverbindungen, welche durch relativ grosse Säurebeständigkeit ausgezeichnet sind.

Um aus der Silberverbindung das freie Methylbenzyltriazen zu regeneriren, habe ich zuerst versucht, es mit Cyankalium zu zerlegen. Doch erfolgte in der Kälte noch keine Reaction; heisse Cyankaliumlösung spaltet allerdings Silbercyanidecyankalium ab, und man gewinnt ein Oel, das Diazoaminoverbindung enthält, doch riecht dasselbe heftig nach Isonitril. Dies Mittel führte also nicht zum Ziel. Dagegen gelingt die Zerlegung glatt mit Schwefelnatrium.

Zu diesem Zweck wird das Methylbenzyltriazensilber in Aether gelöst, wozu eine erhebliche Menge Lösungsmittel erforderlich ist, und mit stark alkalischer, frisch bereiteter Schwefelnatriumlösung durchgeschüttelt, wobei sofort quantitativ Schwefelsilber ausfällt. Die Aetherschicht wird hierauf noch mehrmals mit concentrirter Natronlauge durchgeschüttelt und sorgfältig mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Man destillirt den Aether ab mit der Vorsicht, dass die Temperatur des Wasserbades nicht über 40° steigt, und verdunstet den Rest des Lösungsmittels im Exsiccator neben Schwefelsäure und Natronkalk. Es hinterbleibt das

Methylbenzyltriazen als wasserklares, farbloses, leicht bewegliches Oel, das bei starker Abkühlung nicht krystallisirt, sondern zähflüssig wird. Die Reinheit der so dargestellten Substanz wird durch die Analyse bestätigt. Zur Verbrennung muss die Substanz über eine grössere Schicht Kupferoxyd vertheilt werden, da sie sich sonst explosionsartig zersetzt. Sie wurde im Schiffchen abgewogen, und nachdem dies in das Verbrennungsrohr gegeben war, Kupferoxyd nachgefüllt und durch Drehen des Rohres die Vertheilung bewirkt. Die Verbrennung ging dann ganz ruhig vor sich; sie begann schon, als die Flammen noch weit von der Substanz entfernt waren.

0.1643 g Sbst.: 0.3870 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₈H₁₁N₃. Ber. C 64.34, H 7.43.

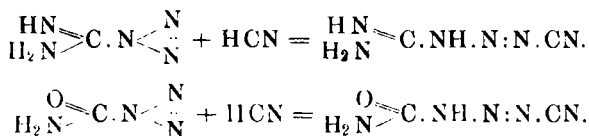
Gef. » 64.25, » 7.42.

Methylbenzyltriazen ist der erste Repräsentant von Diazoaminoverbindungen, welche zwei Kohlenwasserstoffradicale in aliphatischer Bindung mit der Triazengruppe verknüpft enthalten.

Diazoaminoverbindungen der Fettreihe von complicirterer Zusammensetzung sind bekanntlich zuerst von Thiele und Osborne¹⁾ erhalten worden. Es sind dies das Diazoguanidincyanid $\begin{matrix} \text{HN} \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{N}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{CN}$ und eine Reihe von Abkömmlingen, welche aus diesem durch Veränderung in der Nitrilgruppe gewonnen wurden, indem an deren Stelle

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 64 [1899].

die Reste: CO.NH_2 , $\text{CO.OC}_2\text{H}_5$, C(NH).NH_2 , $\text{C(NH).OC}_2\text{H}_5$ treten. Diese Verbindungen, sowie das von Hantzsch und Vagt¹⁾ hergestellte Diazoharnstoffcyanid $\text{H}_2\text{N.CO.N}_3\text{H.CN}$ entstehen aus Carbamidinazid, beziehungsweise Carbaminsäureazid, und Cyankalium, indem der Azidring unter Anlagerung von Blausäure gesprengt wird¹⁾, eine Reaction, mit welcher die von mir aufgefundene Synthese eine gewisse Aehnlichkeit besitzt:



Vergleicht man diese aliphatischen Triazene mit dem Methylbenzyltriazen, so findet man einen ganz principiellen Unterschied. Jene besitzen nämlich insgesamt eine auffallende Festigkeit gegenüber Säuren; die Thiele'schen Körper bilden mit Mineralsäuren wohlcharakterisirte Salze, welche in saurer Lösung kurzes Erwärmen auf 60–70° ertragen und erst beim Kochen gespalten werden. Das Diazoharnstoffcyanid, welches basische Eigenschaften nicht besitzt, muss sogar mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt werden, um in der für alle Diazoaminoverbindungen charakteristischen Reaction 2 Atome Stickstoff abzuspalten. Diese Verbindungen sind also säurebeständiger als die rein aromatischen Diazoaminoverbindungen.

Beim Methylbenzyltriazen dagegen ist die Säureempfindlichkeit, welche schon beim Methylphenyltriazen in ausgeprägtestem Maasse vorhanden ist, noch gesteigert. Dieser Körper reagirt nicht nur mit verdünnten Mineralsäuren und mit Essigsäure schon bei 0° unter stürmischer Gasentwicklung, sondern löst sich auch in kaltem kohlen-säurehaltigem Wasser beim Umschütteln unter lebhaftem Mousiren rasch auf, weit schneller als Methylphenyltriazen. Hierbei werden $\frac{2}{3}$ des Gesamtstickstoffs abgespalten.

0.1355 g Subst. wurden in einem kleinen Kölbchen, das mit Kohlensäureentwicklungsapparat und Azotometer verbunden war, mit ausgekochtem Wasser übergossen. Schon beim Verdrängen der Luft durch Kohlensäure, eine Operation, welche möglichst rasch ausgeführt wurde, entwickelte sich etwas Stickstoff, sodass der nach vollendeter Zersetzung gefundene Stickstoff etwas hinter der Theorie zurückbleibt. Es wurden erhalten 21.9 ccm N (23°, 733 mm).

Ber. N 18.82. Gef. N 18.07.

Es nimmt also bei den Diazoaminoverbindungen, vorausgesetzt, dass sie nur Kohlenwasserstoffradicale enthalten, die Zersetzlichkeit durch Säuren fortschreitend zu, wenn man von den aromatischen

¹⁾ Ann. d. Chem. 314, 339 [1901].

Verbindungen zu den fettaromatischen und zu den aliphatischen übergeht. Nimmt man hinzu, was aus dem Vergleich von Methylphenyltriazen und Benzylphenyltriazen hervorgeht, dass die Benzylgruppe weit beständigere Körper erzeugt als die Methylgruppe, so ist anzunehmen, dass das Dimethyltriazen eine Verbindung von grösster Labilität sein wird. Ich hoffe, bald darüber berichten zu können, ob es gelingt, dieses Stoffes habhaft zu werden.

Der Einfluss des Ersatzes aromatischer Gruppen durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste erstreckt sich auch auf die Farbe, und zwar genügt bei den freien Diazoaminoverbindungen schon die Substitution eines aromatischen Radicals durch ein aliphatisches, um Farblosigkeit hervorzurufen. Von den Silberverbindungen dagegen ist die des Diazoaminobenzols hochroth, des Methylphenyltriazens gelb, und erst die Silberverbindung des Methylbenzyltriazens ist farblos. Die Cuproverbindung des Letzteren ist aber noch schwach gelb, beim Methyl- und Aethyl-Phenyltriazen ist sie tieforange und beim Diazoaminobenzol ziegelroth¹⁾.

Was beim Uebergang von den aromatischen zu den aliphatischen Triazen an Farbe verloren geht, wird an Flüchtigkeit und an Fähigkeit, auf den Geruchssinn zu wirken, gewonnen. Diazoaminobenzol und auch Benzylphenyltriazen sind geruchlos. Methyl- und Aethyl-Phenyltriazen besitzen einen ausgesprochenen charakteristischen Geruch. Bei den Acetylderivaten dieser Verbindungen ist diese Eigenschaft noch deutlicher ausgeprägt, sie ähneln im Geruch den Zimmtsäureestern. Methylbenzyltriazen besitzt einen eigenartigen Geruch, der vielleicht als an Pilze erinnernd bezeichnet werden kann.

106. Hugo Bauer: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf zweifach-ungesättigte Ketone.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Januar 1905.)

Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf ungesättigte Ketone wurde sowohl von Grignard selbst, als auch im Laufe der Zeit von verschiedenen anderen Chemikern ausgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurden zum Theil ungesättigte Alkohole, zum Theil auch direct unter Wasserabspaltung zweifach-ungesättigte Kohlen-

¹⁾ Die Thiele'schen Diazoaminoverbindungen sind in freiem Zustand gelb, die Salze mit Säuren sind farblos.