

412. Otto Dimroth: Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf primäre aliphatische Amine.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. Juni 1905.)

Während Diazoverbindungen mit primären aromatischen Aminen und auch mit Benzylamin¹⁾ im Allgemeinen im Verhältniss gleicher Moleküle zu Diazoaminoverbindungen zusammentreten und nur unter besonderen Bedingungen²⁾ Bisdiazoaminokörper bilden, konnten H. Goldschmidt und Badl³⁾ bei der Einwirkung verschiedener aromatischer Diazoniumsalze auf Methylamin, Aethylamin und Allylamin nur Bisdiazoaminokörper erhalten.

Die zu erwartenden einfachen fettaromatischen Triazene sind von mir kürzlich nach einer anderen Methode zugänglich gemacht worden⁴⁾ und haben sich als Substanzen von unerwartet grosser Labilität erwiesen; es lag daher nahe, neue Versuche anzustellen, um die Frage zu beantworten, ob nicht etwa eben wegen dieser Zersetzlichkeit ihre Entstehung bei der Combination von Diazoverbindungen mit Aminen übersehen worden war.

In der That zeigte sich, dass in erster Phase stets ein Molekül Diazoniumsalz mit einem Molekül eines aliphatischen Amines reagirt. Dabei resultiren die Triazene, welche sich leicht nachweisen lassen, da sie zum Unterschied von den Bisdiazoaminoverbindungen mit Säuren schon in der Kälte Stickstoff entwickeln. Immerhin ist die Neigung, sich mit zwei Molekülen Diazoverbindung zu vereinigen, bei den aliphatischen Aminen weit stärker ausgeprägt als bei den aromatischen Basen, und auch, wenn man das Amin in erheblichem Ueberschuss anwendet, wird die Bisdiazoaminoverbindung in überwiegender Menge gebildet. Unter besonderen Arbeitsbedingungen aber, nämlich wenn das durch Kuppelung entstandene Triazen stets augenblicklich der wässrigen Lösung durch Ausäthern entzogen wird, gelingt es, die Reaction so zu leiten, dass sie im wesentlichen bei der Monodiazoaminoverbindung stehen bleibt.

Baeyer und Jäger⁵⁾ erwähnten vor vielen Jahren in einer Arbeit, welche zum Zwecke der Constitutionsermittlung der Diazoaminoverbindungen angestellt war und die ersten fettaromatischen

¹⁾ H. Goldschmidt und Holm, diese Berichte **21**, 1016 [1888].

²⁾ v. Pechmann und Frobenius, diese Berichte **27**, 703 [1894]; Bamberger, diese Berichte **27**, 2596 [1894].

³⁾ Diese Berichte **22**, 933 [1889].

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 909 [1903]; **38**, 670 [1905].

⁵⁾ Diese Berichte **8**, 148, 893 [1875].

Glieder dieser Körperklasse, das Diazobenzoldimethylamid und Diazobenzolpiperidid kennen lehrte, dass sie aus Diazobenzol und Aethylamin das Diazobenzoläthylamid (Aethylphenyltriazen) erhalten haben. Die sehr kurze Beschreibung des Reactionsproductes stimmt aber mit den Eigenschaften des Aethylphenyltriazens nicht überein, sodass anzunehmen ist, dass sie diese Verbindung nicht in Händen hatten. Baeyer und Jäger erhielten nämlich ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, das in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin Aminoazobenzol bildete und mit Pikrinsäure ein Pikrat gab, aus dessen Analyse auf die Zusammensetzung des Diazoaminokörpers geschlossen wurde. Aethylphenyltriazen¹⁾, ein bei 31° schmelzender, wohl krystallisirter Körper, lässt sich allerdings unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln mit Wasserdampf destilliren, bildet aber mit Anilinchlorhydrat kein Amidoazobenzol, sondern zerfällt wie mit freier Salzsäure in Anilin, Chloräthyl und Stickstoff; und in derselben Weise wirkt Pikrinsäure schon in der Kälte sofort unter Stickstoffentwicklung ein, ohne mit dem Diazoaminokörper zu einem Pikrat zusammenzutreten.

Um Methylphenyltriazen aus Benzoldiazoniumchlorid und Methylamin darzustellen, verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

18.6 g Anilin werden in üblicher Weise diazotirt; die Diazolösung wird mit einigen Cubikcentimetern überschüssiger Natriumnitritlösung versetzt und dann mit Sodalösung genau neutralisirt²⁾. Andererseits mischt man 22 g 33-procentige Methylaminlösung, etwas mehr als ein Molekül, mit 200 ccm einer ca. doppelt-normal-Sodalösung, gibt eine reichliche Menge fein gemahlene Eis zu und überschichtet mit 300 ccm Aether. Man turbinirt das Gemenge in einem Kolben mit langem Hals (um Verdampfung des Aethers möglichst zu vermeiden) auf das heftigste und lässt die Diazolösung langsam im Verlaufe einer Stunde zutropfen.

Auf diese Weise wird das Methylphenyltriazen sofort der wässrigen Schicht entzogen und nach Möglichkeit verhindert, dass es mit einem zweiten Molekül Diazoverbindung zum Bisdiazoaminokörper zusammentritt. Man hebt sodann die Aetherlösung ab, schüttelt die

¹⁾ Diese Berichte 38, 680 [1905].

²⁾ Diazolösungen, welche nur so viel Nitrit enthalten, dass Jodkaliumstärkepapier eben momentan gebläut wird, scheiden bei der Neutralisation stets geringe Mengen Diazoaminobenzol aus. Dies lässt sich durch Zufügen eines kleinen Ueberschusses von Natriumnitrit zur sauren Lösung vermeiden. Das Abstumpfen der freien Säure in der Diazolösung ist erforderlich, da Methylphenyltriazen von Säuren augenblicklich zersetzt wird.

wässrige Lösung nochmals mit Aether aus, trocknet mit Natriumsulfat und destillirt ab. Den Rückstand (25 g), ein bräunlichgelbes Oel, nimmt man in 60 ccm Methylalkohol auf. Als bald krystallisirt das Bisdiazobenzolmethylamid in gelben Nadeln aus. Man vervollständigt die Krystallisation durch Abkühlen auf 0°. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt 3.5 - 3.7 g. Die methylalkoholische Mutterlauge giesst man in Eiswasser, saugt das dabei abgeschiedene Methylphenyltriazen, nachdem es erstarrt ist, ab und presst unter Druck mehrmals zwischen Filtrirpapier aus. Die öligen und stark gefärbten Verunreinigungen, welche dem Rohproduct anhaften, lassen sich dadurch leicht entfernen, wobei allerdings ziemlich viel Substanz verloren geht. Der Presskuchen ist noch schwach gelblich gefärbt und wird durch Krystallisation aus niedrig siedendem Ligroïn gereinigt. Man erhält dann das Methylphenyltriazen farblos und rein, vom richtigen Schmelzpunkt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 12 g.

Schwieriger und mit schlechterer Ausbeute lässt sich aus Benzoldiazoniumchlorid und Aethylaminlösung das Aethylphenyltriazen rein darstellen, da die Trennung dieser Substanz von der Bisdiazaminoverbindung durch Krystallisationsmittel nicht ohne weiteres gelingt. Es ist nöthig, aus dem durch Kuppelung nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Gemenge das Aethylphenyltriazen als Silber- oder Kupfer-Verbindung abzuscheiden, die durch Waschen mit Ligroïn vom Bisdiazobenzolmethylamid — allerdings mit erheblichen Verlusten — befreit werden kann. Man zersetzt dann die Metallverbindung mit Schwefelnatriumlösung, isolirt das Aethylphenyltriazen durch Ausäthern und krystallisirt es aus Ligroïn um. Als Darstellungsmethode ist in diesem Falle die Synthese aus Diazobenzolimid entschieden vorzuziehen.

413. R. Abegg: Zur periodischen Anordnung der Elemente.
(Eingegangen am 20. Juni 1905.)

In Heft No. 9, S. 2022 wendet sich Hr. A. Werner unter dem gleichen Titel gegen meine Ausführungen in Heft No. 6, S. 1386. Ich muss meinem verehrten Herrn Gegner allerdings in dem Schlusse Recht geben, dass ich meinen Gründen für die Bevorzugung der Achter-Perioden keine grosse Beweiskraft beimesse; andererseits finde ich aber auch die Beweiskraft der Werner'schen Argumente für die von ihm bevorzugten längeren und variablen Perioden ebenso unzureichend, um seine Anordnung der von mir vorgezogenen Lothar Meyer-Mendelejeff'schen überlegen zu erweisen. Es ist eben hier, wie ich