

der Vorgang genau so abgespielt, wie bei der längst bekannten Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf Acetanilid.

Endlich hat Carl Schwalbe¹⁾, veranlasst durch die Pictet'sche Arbeit, die Erfahrungen veröffentlicht, welche er bei der Behandlung von Benzylidenanilin mit Eisessig, Salpetersäure und einem sehr grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid machte. Unter diesen Umständen erhielt er 15 pCt. an *o*-Nitranilin, während bei der Nitrierung des gleichen Rohmaterials in schwefelsaurer Lösung ausschliesslich *p*-Nitranilin gewonnen wird.

Technisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule zu Berlin.

625. Otto Dimroth:

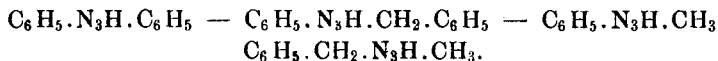
Ueber das Diazoamino-methan (Dimethyl-triazen).

(V. Mittheilung über Synthesen mit Aziden.)

[Aus dem chemischen Laborat. der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. November 1906.)

Vor einiger Zeit habe ich Versuche angekündigt²⁾, welche zur Darstellung des Dimethyl-triazens, $\text{CH}_3\text{.N:N.NH.CH}_3$, führen sollten. Ich bin nun in der Lage, über die Darstellung und das Verhalten dieses Stoffes zu berichten. Was mich veranlasste, nach diesem Körper zu suchen, war einerseits das Interesse, den einfachsten Repräsentanten der wichtigen Klasse der Diazoaminoverbindungen kennen zu lernen, dann aber auch der besondere Reiz, den das Fahren nach Verbindungen, die an der Grenze der Existenzfähigkeit stehen, stets ausübt. Denn man durfte erwarten, dass das Diazoaminomethan eine Verbindung von der grössten Labilität sein würde. Dieser Schluss ergab sich nothwendig aus der stetigen Abnahme der Beständigkeit der Diazoaminoverbindungen in folgender Reihenfolge:



Schon die Darstellung des Benzylmethyltriazens hatte wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereitet; der Ersatz von Benzyl durch eine zweite Methylgruppe musste, da Phenylmethyltriazen viel reactionsfähiger ist als Phenylbenzyltriazen, die Stabilität noch bedeutend herunterdrücken.

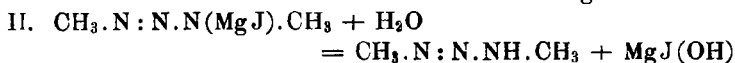
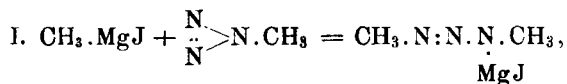
Zu der grossen Zersetzlichkeit des Diazoaminomethans kamen, wie sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, noch physikalische

¹⁾ Diese Berichte 35, 3301 [1902].

²⁾ Diese Berichte 38, 688 [1905].

Eigenschaften, welche der Isolirung keineswegs förderlich waren. Das Diazoaminomethan ist nämlich eine mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, die sich zwar der wässrigen Lösung durch Aether entziehen lässt, aber mit Aetherdämpfen so leicht flüchtig ist, dass sich eine Trennung von diesem Lösungsmittel nicht durchführen lässt. Doch ist es schliesslich gelungen, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden.

Zur Bereitung des Dimethyltriazens diente die von mir aufgefunden allgemeine Darstellungsmethode von Diazoaminoverbindungen aus den Aethern der Stickstoffwasserstoffsäure und Organomagnesiumverbindungen¹⁾. Das Dimethyltriazen wird gebildet aus Methylazid und Methylmagnesiumjodid, wobei zuerst eine Jodmagnesiumverbindung des Dimethyltriazens entsteht, die dann das freie Triazen liefert:



Das zu dem Versuch nöthige Methylazid ist in einer Arbeit, die gemeinsam von W. Wislicenus und mir im vorigen Jahre unternommen wurde, beschrieben²⁾. Zur Darstellung des Dimethyltriazens ist es nicht nöthig, das Azid, dessen Siedepunkt bei 20—21° liegt, zu condensiren. Man vermeidet unnöthige Verluste und erspart Arbeit, wenn man das aus einer alkalischen Lösung von Stickstoffnatrium auf Zusatz von Methylsulfat entwickelte Gas in eine Methylmagnesiumjodidlösung einleitet.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, in folgender Weise zu verfahren:

100 ccm einer Alkali enthaltenden Lösung von Stickstoffnatrium³⁾, die 1 Mol Stickstoffnatrium im Liter enthält⁴⁾ und mit Methylorange⁵⁾ gefärbt ist, befinden sich in einem Kölbchen, das zwei Tropftrichter und ein mit kleinem Kühler versehenes Abzugsrohr trägt. Man erhitzt auf dem Dampfbade und lässt abwechselnd Methylsulfat und Natronlauge in dem Maasse zutropfen, dass die Reaction stets eben al-

¹⁾ Diese Berichte 36, 909 [1903]; 38, 670 [1905].

²⁾ Ebenda 38, 1573 [1905].

³⁾ Vergl. Dimroth u. Wislicenus, loc. cit.

⁴⁾ Der Gehalt wurde nach der von Dennis, Zeitschr. für anorgan. Chem. 40, 93 [1904], angegebenen Methode bestimmt.

⁵⁾ Methylorange ist geeigneter als die früher verwendete Lackmustinctur, da letztere vom Methylsulfat allmählich entfärbt wird.

kalisch ist. Das Methylsulfat wirkt am besten bei nicht zu niedriger Temperatur und wenn das Alkali nur in geringem Ueberschuss ist. Es werden bis zur Beendigung der Methylazid-Entwicklung etwa 25—30 ccm Methylsulfat verbraucht. Das entweichende Methylazid wird durch eine erwärmte Natronkalk- und Chlorcalcium-Röhre geführt und in eine aus 2.4 g Magnesium bereitete ätherische Methylmagnesiumjodid-Lösung eingeleitet, die sich zum Zwecke der besseren Absorption in einem ziemlich engen und hohen Rohr befindet, das durch Kältemischung sehr stark abgekühlt wird und durch ein Chlorcalciumrohr vor Zutritt der Luftfeuchtigkeit geschützt ist.

Bei dieser Operation wurde die Beobachtung gemacht, dass beim Zutritt des Methylazids zur Grignard'schen Lösung langsam, aber stetig Gasblasen aufsteigen. Die Gasentwicklung dauert noch fort, wenn man nach Beendigung des Einleitens von Methylazid die Lösung in der Kältemischung stehen lässt, sie wird heftiger, wenn man Erwärmung bis auf Zimmertemperatur zulässt. Es ergab sich ferner, dass mit fortschreitender Gasentwicklung die Ausbeute an Dimethyltriazen ständig abnimmt. Es wird also die Diazoaminverbindung schon unter den Bedingungen, unter welchen sie entsteht, theilweise wieder unter Stickstoffentwicklung zerstört. Diesem Uebelstand liess sich theilweise, aber nicht vollständig abhelfen, als der Grund dieser Zersetzung ermittelt wurde. Sie wird nämlich veranlasst durch die katalytisch wirkenden Verunreinigungen, die im käuflichen Magnesium vorhanden sind. Bei Bereitung einer Grignard'schen Lösung bleibt stets eine sehr geringe Menge eines grauen, feinen Schlammes ungelöst zurück. Woraus derselbe besteht, wurde nicht festgestellt. Filtrirt man nun die Methylmagnesiumjodid-Lösung sorgfältigst durch eine dichte, völlig trockene Asbestschicht unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit, so resultirt eine schwach opalescirende Lösung, welche auf das Dimethyltriazen in weit geringerem Maasse zersetzend einwirkt. Vollkommen vermeiden lässt sich die Gasentwicklung jedoch nicht, und zwar aus dem Grunde, weil auch die filtrirte Lösung nicht frei ist von Fremdstoffen, wie die Opalescenz beweist.

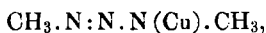
Dass wirklich katalytische Wirkung vorliegt, wird auch dadurch bestätigt, dass eine wässrige Lösung von reinem Dimethyltriazen durch fein vertheiltes Platin unter Gasentwicklung zerlegt wird.

Wenn alles Methylazid in die Grignard'sche Lösung eingeleitet ist, lässt man zur Beendigung der Condensation noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kältemischung stehen und giesst sodann langsam unter den schon bei der Darstellung des Methyl-phenyl-triazens¹⁾ beschriebene-

¹⁾ Diese Berichte 38, 670 [1905].

nen Cautelen in eine mit Aether überschichtete, concentrirte, ammoniakalische Chlorammonium-Lösung, deren Temperatur unter 0° zu halten ist.

Geringe Zersetzung unter Gasentwicklung lässt sich bei dieser Operation nicht völlig vermeiden. Hierauf wird die wässrige Lösung etwa vier Mal mit je 250 ccm Aether ausgeschüttelt, bis eine Probe des Aethers beim Zusammenbringen mit Säuren kein Gas mehr entwickelt. Aus der ätherischen Lösung lässt sich das Dimethyltriazen nicht direct gewinnen, da es, wie schon erwähnt, mit Aether flüchtig ist. Zur Isolirung eignet sich die Cuproverbindung,



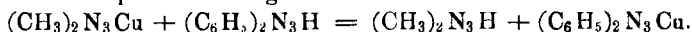
die man durch Schütteln mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erhält. Um die Operation zu einer möglichst quantitativen zu gestalten, ist das Verhalten des Dimethyltriazenkupfers zu berücksichtigen.

Die Fähigkeit, Schwermetalle zu binden, ist beim Dimethyltriazen weniger ausgeprägt als bei den aromatischen und fettaromatischen Diazoaminoverbindungen. Im Gegensatz zum Diazoaminobenzol und zum Methylphenyltriazen wird die Silberverbindung des Dimethyltriazens — im nicht krystallisirten Zustand — durch überschüssiges Ammoniak mit grösster Leichtigkeit völlig zerlegt; die Cuproverbindung ist zwar beständiger, doch wird auch sie theilweise gespalten, es bildet sich ein Gleichgewichtszustand heraus. Es ist deshalb nicht möglich, mit ammoniakalischem Kupferchlorür die Gesamtmenge des im Aether vorhandenen Dimethyltriazens in die Kupferverbindung überzuführen, da die Gegenreaction dies verhindert. Es ergibt sich hieraus von selbst, dass man am besten mit einem grossen Ueberschuss von Kupferchlorür arbeitet und dies in der nur eben zureichenden Menge Ammoniak löst. Es wurden auf die oben angegebenen Mengen Ausgangsmaterial etwa 30 g Kupferchlorür in 75 ccm 25-procentige, mit Aether überschichtete Ammoniaklösung eingetragen, wobei ein kleiner Theil ungelöst bleibt, und mit diesem Gemenge die Aetherlösung durchgeschüttelt. Das Dimethyltriazenkupfer befindet sich in der Aetherschicht. Man trocknet rasch mit geglühtem Natriumsulfat und destillirt den Aether unter Vermeidung von Ueberhitzung ab. Das Destillat enthält den Theil des Dimethyltriazens, welcher der Salzbildung entgangen ist, und wird nochmals in derselben Weise mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung behandelt; eventuell wird dies Verfahren ein drittes Mal wiederholt. Das Dimethyltriazenkupfer hinterbleibt in schönen, gelben Krystallen, die noch durch sehr kleine Mengen eines grünlichen Schlammes verunreinigt sind. Man nimmt es daher nochmals in warmem, absolutem Aether auf, filtrirt

durch ein gehärtetes Filter und lässt über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur verdunsten. Die Ausbeute an reiner Kupferverbindung beträgt bei sorgfältiger Durchführung aller Operationen 3 g, entsprechend 22 pCt. der Theorie; doch gelingt es nicht stets, diese Menge zu erhalten. Grössere Mengen auf einmal zu verarbeiten, ist unzweckmässig, da dadurch die Ausbeute sinkt.

Nun war noch die Aufgabe zu lösen, aus der Kupferverbindung das Dimethyltriazin in Freiheit zu setzen. Anwendung von Säuren ist natürlich ausgeschlossen, da sie sofort die Substanz unter Stickstoff-Entwicklung zersetzen. In einem analogen Fall, bei dem früher beschriebenen Methylbenzyltriazin, das über die Silberverbindung gereinigt worden war, konnte diese durch alkalische Schwefelnatriumlösung zerlegt und dann das Triazin mittels Aether isolirt werden. Dies Verfahren ist beim Dimethyltriazin wegen seiner Mischbarkeit mit Wasser und wegen der Flüchtigkeit mit Aether nicht zugänglich; Lösungsmittel waren überhaupt auszuschliessen. Nach manchen Fehlversuchen gelang es, eine Methode ausfindig zu machen, die in eleganter Weise die quantitative Isolirung absolut reinen Dimethyltriazins gestattet.

Verreibt man die Kupferverbindung des Dimethyltriazins mit Diazoaminobenzol, so macht sich bald der eigenthümliche, dem Dimethyltriazin zukommende Geruch geltend; gleichzeitig vertieft sich allmählich die gelbe Farbe des Dimethyltriazinkupfers und nähert sich mehr der orangerotheren des Diazoaminobenzolkupfers. Das Diazoaminobenzol verdrängt als die stärkere »Säure« das Diazoaminomethan aus seiner Kupferverbindung:



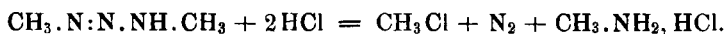
Diese Umsetzung wird vollständig, wenn das Dimethyltriazin aus dem Gemisch entfernt wird. Erfreulicherweise besitzt diese sonst so zersetzliche Substanz die Eigenschaft, unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig zu sein. Zur Reindarstellung werden also die beiden Substanzen in feingepulvertem Zustand und absolut trocken in genau¹⁾ äquivalenter Menge innig gemischt und aus einem Fractionirkölbchen aus einem Glycerinbade, dessen Temperatur langsam auf 100° gesteigert wird, bei einem Druck von 200 mm destillirt. In der durch Kältemischung gekühlten Vorlage sammelt sich das Dimethyltriazin. Die Ausbeute ist quantitativ.

Dimethyl-triazin ist völlig farblos, bei Zimmertemperatur eine etwas schwer bewegliche Flüssigkeit; es erstarrt im Kohlensäure-Aether-Gemisch zu Krystallen, die bei -12° schmelzen. Die Schmelzpunkt-

¹⁾ Ueberschuss von Diazoaminobenzol könnte, da diese Substanz als (wenn auch sehr schwache) Säure fungirt, zersetzend wirken.

bestimmung wurde mit der in einem Kügelchen befindlichen Substanz in einem Alkohol-Bade ausgeführt. Unter vermindertem Druck destillirte es völlig unzersetzt, bei gewöhnlichem Druck macht sich als Zeichen beginnender Zersetzung schwacher Geruch nach Methylamin (oder Dimethylamin?) geltend. Der Siedepunkt bei Atmosphärendruck, in der Capillare nach Siwoloboff bestimmt, liegt bei 92°. Bringt man ein in der Capillare aufgesaugtes Tröpfchen in die Flamme, so explodirt es unter scharfem Knall. Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig und besitzt einen eigenartigen, alkaloidähnlichen Geruch. Das Einathmen der Dämpfe verursacht Kopfschmerzen und ein langandauerndes Gefühl der Uebelkeit. Die verdünnte wässrige Lösung schmeckt süß, die reine Substanz, auf die Zunge gebracht, wirkt ätzend und blasenziehend.

Dimethyltriazin ist mit allen Lösungsmitteln, auch mit Wasser, in jedem Verhältniss mischbar; die wässrige Lösung reagirt alkalisch. Im Gegensatz zu den aromatischen und fettaromatischen Diazoaminoverbindungen ist also das Dimethyltriazin eine Base; doch bildet es mit Säuren keine Salze, sondern zersetzt sich auch mit den schwächsten Säuren unter Stickstoff-Entwicklung. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, auch mit Essigsäure, braust es überaus lebhaft auf, noch viel energischer als das schon sehr wenig säurestabile Methylphenyltriazin; auch Kohlensäure enthaltendes Wasser veranlasst kräftige Gasentwicklung. Dabei werden $\frac{2}{3}$ des Gesamtstickstoffgehalts als elementarer Stickstoff abgespalten, das letzte Drittel bleibt als Methylamin in der Lösung. Mit Salzsäure reagirt es nach der Gleichung.



Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht analog Methylschwefelsäure.

Giebt man zu einer wässrigen Lösung feinvertheiltes Platin — am energischsten wirkt das aus colloidalen Lösung beim Stehen abgeschiedene Metall —, so bemerkt man kräftige Stickstoff-Entwicklung. Methylphenyltriazin wird unter ähnlichen Bedingungen sehr träge, Diazoaminobenzol nicht angegriffen.

Zur Analyse kann nur ganz frisch hergestellte Substanz verwendet werden, da sie sich in kurzer Zeit unter Bildung von Methylamin zersetzt; insbesondere ist es nöthig, das Präparat vor Zutritt von Luftfeuchtigkeit und von Kohlensäure zu schützen.

Zur Verbrennung wurde die Substanz der Explosibilität halber nicht in das Brennrohr selbst gebracht, sondern man gab das in einem dünnen Glaskügelchen abgewogene Präparat in ein vor dem Brennrohr angebrachtes U-Rohr; zertrümmerte das Kügelchen und verdampfte das Dimethyltriazin langsam durch einen Luftstrom indem man durch ein Glycerinbad allmählich erhitze.

0.2858 g Sbst.: 0.3398 g CO₂ 0.2396 g H₂O.
 C₂H₇N₃. Ber. C 32.79, H 9.63.
 Gef. » 32.52, » 9.37.

Der Stickstoffgehalt wurde in der Weise ermittelt, dass der bei der Zersetzung mit Säuren entwickelte Diazostickstoff und das dabei entstehende Methylamin bestimmt wurden. Da das Dimethyltriazen durch Kohlensäure zerlegt wird, wurde ein mit der Substanz gefülltes Kügelchen mit Capillare in ein mit dem Azotometer verbundenes Kölbchen gebracht, die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt, dann das Kügelchen durch Schütteln zertrümmert und verdünnte Schwefelsäure zufließen gelassen. Man erwärmt schliesslich, um den gelösten Stickstoff auszutreiben.

0.2808 g Sbst.: 94.4 ccm N(15° 727 mm). — 0.2119 g Sbst.: 73.8 ccm (17°, 711 mm).

C₂H₇N₃. Ber. N₂ 38.38. Gef. N₂ 38.12, 38.36.

Zur Bestimmung des Methylamins wurde ein Kügelchen, enthaltend 0.1598 g Sbst., unter verdünnter, stark gekühlter Schwefelsäure zerstoßen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde alkalisch gemacht, das Methylamin abdestillirt und in 50 ccm ¹/₁₀-n. Salzsäure aufgefangan. Zur Rücktitration waren erforderlich 28.2 ccm ¹/₁₀-KOH. Berechnet 28.2 ccm.

Das Methylamin wurde schliesslich durch den Schmelzpunkt seines Chlorhydrats, der bei 226° liegt, identificirt.

Dimethyltriazen-kupfer, CH₃.N:N(Cu).CH₃. Die Darstellung wurde schon beschrieben; dieselbe Verbindung gewinnt man auch aus reinem Dimethyltriazen mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung. Bei langsamer Krystallisation aus Aether erhält man grosse, prächtig glänzende, gelbe Prismen. Gut löslich in Aether, besonders in der Wärme, spielend löslich in Chloroform, nicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Löst sich leicht in kochendem Alkohol, doch findet bei Krystallisation aus diesem Lösungsmittel geringe Zersetzung statt. Die Cuproverbindung schmilzt glatt bei 185—186° zu einem gelben Tropfen ohne Gasentwicklung. Von verdünnter Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte unter Gasentwicklung zerlegt; gegen kalte, verdünnte Essigsäure ist sie einige Zeit beständig, bei gelindem Erwärmen wird sie rasch zersetzt. In beiden Fällen scheidet sich Kupferoxydul ab. Die viel geringere Beständigkeit gegen Säuren unterscheidet das Dimethyltriazenkupfer charakteristisch von der Kupferverbindung des fettaromatischen Methylphenyltriazens.

0.3982 g Sbst., mit verdünnter Salzsäure zersetzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0.2339 g Cu₂S.

C₂H₆N₃Cu. Ber. Cu 46.50. Gef. Cu 46.92.

Dimethyltriazen-silber, CH₃.N:N.N(Ag).CH₃. Wässrige Lösung von Dimethyltriazen geben mit ammoniakalischer Silberlösung keine Fällung; fügt man jedoch zu Silbernitratlösung die genau äquivalente Menge Ammoniak und dann Dimethyltriazen, so verwandelt

sich das Silberhydroxyd rasch in feinflockiges, weisses Dimethyltriazensilber. Da dies schlecht filtrirbar ist, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung rasch mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und im Exsiccator über Paraffin verdunsten gelassen. Man erhält dann seidenglänzende, haarfeine, lange, farblose Nadeln. Dimethyltriazensilber ist sehr leicht löslich in Chloroform, mässig löslich in Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroin. Man krystallisiert es am besten aus Chloroform-Ligroin-Gemisch. Beim Erhitzen zersetzt es sich über 150° allmählich unter Schwärzung und ohne Schmelzpunkt. Am Licht färbt es sich allmählich grau. Während die frisch gefällte Substanz in Ammoniak sehr leicht löslich ist, lässt sich die krystallisierte Form nur schwer in Lösung bringen.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt und mit Salzsäure gefällt.

0,2240 g Sbst.: 0,1772 g AgCl.

$C_2H_6N_3Ag$. Ber. Ag 59,93. Gef. Ag 59,55.

Dimethyltriazen und Phenylisocyanat. Dimethyltriazen vereinigt sich in ätherischer Lösung leicht mit Phenylisocyanat zu dem Harnstoff $CH_3.N:N.N(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. Derselbe krystallisiert aus Petroläther in Nadeln oder auch in Täfelchen vom Schmp. 62° und ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

0,1250 g Sbst.: 32,4 ccm N (15°, 722 mm).

$C_9H_{12}N_4O$. Ber. N 29,20. Gef. N 29,19.

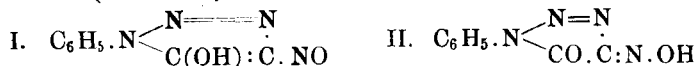
Hrn. Dr. Taub, der mich bei dieser Arbeit mit ebenso viel Eifer wie Geschick unterstützt hat, spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

626. Otto Dimroth und Ludwig Taub:

Aufspaltung des 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolons zu Derivaten der Oxanilhydroxamsäure.

(Eingegangen am 8. November 1906.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das früher beschriebene¹⁾ 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol oder auf die 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-4-carbonsäure entsteht — in letzterem Fall unter Loslösung der Carboxylgruppe — eine gelbe, sehr labile, wenig haltbare Substanz, die als 1-Phenyl-4-nitroso-5-oxy-triazol (Formel I) oder wahrscheinlicher als 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon (Formel II) aufzufassen ist.



¹⁾ Diese Berichte 35, 4041 [1902] u. Ann. d. Chem. 335, 1 [1901].