

zunächst Substanzen mit geringerer Verschiedenheit der Molekülgröße in Betracht zieht. Wenn also ein Nickelsalz ein höheres spezifisches Gewicht hat als das isomorphe Kobaltsalz, so erscheint dies nur auf den ersten Blick auffallend, kann aber einfach erklärt werden.

München, 2. Mai 1907.

### 323. Otto Dimroth: Über das Phenyltriazen (Diazobenzolamid).

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]  
(Eingeg. am 2. Mai 1907; mitgeteilt in der Sitzung von J. Meisenheimer.)

Die Bemühungen, unsere immer noch recht lückenhaften Kenntnisse über Diazoaminoverbindungen zu erweitern und zu vertiefen, haben mich, wie früher mitgeteilt<sup>1)</sup>, zur Darstellung der einfachsten fettaromatischen und aliphatischen bisubstituierten Triazene geführt. Im folgenden soll das erste monosubstituierte Triazen und zwar zunächst ein aromatischer Abkömmling dieses Stickstoffwasserstoffs, das Phenyl-triazen,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH_2$ , beschrieben werden.

Man sollte erwarten, daß man zu dieser Verbindung durch Einwirkung von Benzoldiazoniumsalzen auf Ammoniak gelangen könnte. Diese Reaktion ist zuerst von Griess<sup>2)</sup> untersucht und von v. Pechmann und Frobenius<sup>3)</sup> näher aufgeklärt worden. Sie erhielten das Bis-diazobenzolamid,  $(C_6H_5 \cdot N_2)_2NH$ , einen gelb gefärbten, krystallinischen, chemisch ziemlich resistenten, doch äußerst explosiven Stoff. Dabei ist offenbar das Phenyltriazen als Zwischenprodukt anzunehmen, das aber mit großer Geschwindigkeit mit einem zweiten Molekül Diazoverbindung weiter kuppelt.

Ganz ähnlich ist auch beim Zusammenbringen von Diazobenzol mit Methylamin<sup>4)</sup> die Bisdiazoaminoverbindung,  $(C_6H_5 \cdot N_2)_2N \cdot CH_3$ , das am leichtesten zu isolierende Reaktionsprodukt. Wenn man besondere Arbeitsbedingungen wählt, gelingt es jedoch, wie ich früher gezeigt habe<sup>5)</sup>, den intermediär entstehenden einfachen Diazoamino-

1) Diese Berichte **36**, 909 [1903]; **38**, 670, 2328 [1905]; **39**, 3905 [1906].

2) Ann. d. Chem. **137**, 81 [1866].

3) Diese Berichte **27**, 898 [1894]; **28**, 170 [1895].

4) H. Goldschmidt und Badl, diese Berichte **22**, 933 [1889].

5) Diese Berichte **38**, 2328 [1905].

körper, das Phenylmethyltriazen,  $C_6H_5.N_2.NH.CH_3$ , zu fassen. Das Phenyltriazen nach analoger Methode aus Diazobenzol und Ammoniak zu erhalten, ist mir bis jetzt nicht geglückt.

Ein anderer überraschender und von vornherein kaum Erfolg versprechender Weg hat zum Ziele geführt, nämlich die Reduktion des Diazobenzolimid.

Über diesen Gegenstand liegen schon einige Untersuchungen vor. Zuerst hat Griess<sup>1)</sup> das von ihm entdeckte Diazobenzolimid der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure unterworfen und erhielt dabei Anilin und Ammoniak. Weitere Versuche hat Curtius<sup>2)</sup> hierüber und über die Reduktion des Benzazids und der Stickstoffwasserstoffsäure selbst angestellt, in der Absicht, Reduktionsprodukte ohne Loslösung von Stickstoff zu erhalten. Doch trat unter allen Umständen Spaltung des Moleküls ein: Benzazid gab mit alkoholischem Schwefelammonium oder mit Zink und Eisessig reduziert Benzamid; Diazobenzolimid wurde durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in Stickstoff und Anilin gespalten, mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entstand Hydrazobenzol; Stickstoffwasserstoff wurde durch Einwirkung von Metallen zu Ammoniak reduziert.

Ich wählte ein anderes Reduktionsmittel, nämlich Zinnchlorür, doch nicht in wäßriger, sondern in ätherischer Lösung. Zinnchlorür ist an sich in Äther kaum löslich, löst sich aber spielend beim Einleiten von Salzsäuregas, und zwar ist auf ein Molekül Zinnchlorür etwa ein Molekül Chlorwasserstoff erforderlich. Diese Lösung von Zinnchlorürchlorwasserstoff ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, das auch in anderen Fällen gute Dienste leisten wird<sup>3)</sup>, da es äußerst energisch wirkt und eine bequeme Isolierung der Reduktionsprodukte gestattet, die als Zinndoppelsalze rein und quantitativ herausfallen. Für den speziellen Fall war von Wichtigkeit, daß die Methode gestattet, bei beliebig niedriger Temperatur zu arbeiten. Das ist hier von besonderer Bedeutung, weil das Phenyltriazen ein Stoff von der allergrößten Zersetzlichkeit ist, der in Lösung nur bei sehr niederen Temperaturen, nämlich unter  $-15^{\circ}$ , existenzfähig ist.

Die eminente Labilität des Phenyltriazens bedingt es, daß bei der Reduktion und Isolierung die im folgenden detailliert beschriebenen, durch viele Versuche auf das sorgfältigste ausprobierten Arbeitsbedingungen sehr genau eingehalten werden müssen.

---

1) Ann. d. Chem. **137**, 77 [1866].

2) Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 217 [1895]; **61**, 421 [1900].

3) Einige andere Versuche mit diesem Reduktionsmittel, z. B. die Reduktion ungesättigter Nitroverbindungen, sind im Gange.

Reduktion von Phenylazid: 105 g käufliches reines Zinnchlorür werden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure mehrere Tage getrocknet, mit 500 ccm wasserfreiem Äther übergossen und solange trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis das Salz eben in Lösung gegangen ist. Von dieser Lösung werden 200 ccm in einem mit Tropftrichter und Chlorcalciumrohr versehenen Erlenmeyer-Kolben mit einer aus Chlorcalcium und Schnee bereiteten Kältemischung auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt. Dazu läßt man eine Lösung von 5 g reinem, im Vakuum destilliertem Phenylazid in 50 ccm völlig trockenem Äther sehr langsam Zutropfen. Wenn nach ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde etwa  $\frac{1}{5}$  des Phenylazids eingetragen ist, bewirkt man durch Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation des Zinndoppelsalzes und fährt erst dann wieder langsam mit dem Zutropfen der Phenylazidlösung fort, immer mit der Vorsicht, daß durch wiederholtes Schütteln und Stehenlassen Übersättigung nach Möglichkeit vermieden wird. Durch öftere Erneuerung der Kältemischung ist dafür Sorge zu tragen, daß die Temperatur nicht über  $-18^{\circ}$  steigt. Bei richtig geleiteter Operation verläuft die Reduktion ohne jede Gasentwicklung; steigt jedoch die Temperatur, so steigen Blasen von Stickstoff aus der Lösung auf. Man läßt hierauf zur Vervollständigung der Krystallisation noch  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{3}{4}$  Stunden in der Kältemischung stehen, saugt sodann rasch ab und wäscht mit gut vorgekühltem Äther nach.

Das Zinndoppelsalz des Phenyltriazens ist ein sehr empfindlicher Körper, der beim Übergießen mit Wasser oder Alkohol sofort unter lebhaftem Aufbrausen (Stickstoffentwicklung) zerfällt. In trockenem Zustande ist es nicht existenzfähig. Bringt man eine Portion des Salzes auf Ton, so zersetzt es sich, sobald der anhaftende — oder vielleicht chemisch gebundene — Äther verdunstet ist, unter starker Erhitzung und Entwicklung einer mächtigen Rauchwolke und hinterläßt einen schwach rosa bis bräunlich gelb gefärbten Rückstand. Bei einem Versuch, eine kleine Menge der Substanz, ca. 0.2 g, im U-Rohr bei gewöhnlicher Temperatur durch Darüberleiten trocknen Wasserstoffs zum Zwecke der Analyse zu trocknen, explodierte dieselbe nach wenigen Minuten spontan unter Zertrümmerung des Gefäßes<sup>1)</sup>. Man hüte sich also, den Äther völlig abzusaugen, sondern bringe die Substanz von dem Filter sofort in ein Becherglas und überschichte sie mit Äther. Unter diesen Umständen ist sie bei niederer Temperatur in einer Kältemischung einige Zeit haltbar.

Aus dem Zinndoppelsalz isoliert man sofort die freie Base, indem man es langsam unter heftigem Turbinieren in 300 ccm 20-prozen-

<sup>1)</sup> Eine Analyse der Verbindung mußte deshalb unterbleiben.

tige Natronlauge, die mit Äther überschichtet und auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt ist, einträgt. Das Zinndoppelsalz wird sofort zerlegt. Die ätherische Schicht, welche das Phenyltriazen enthält, wird in einem vorgekühlten Scheidetrichter abgetrennt.

Bei raschem Abblasen des Äthers bleibt das Phenyltriazen in Form farbloser Krystalle zurück, doch ist es schwierig, auf diesem Wege erhebliche Mengen der Substanz rein darzustellen, da infolge der verschiedenen Operationen stets ein gewisser Bruchteil bereits Zersetzung in Anilin und Stickstoff erlitten hat und die Ätherlösung eine wenn auch kleine Quantität Anilin enthält, das die Krystallisation des Phenyltriazens erschwert und seine Zersetzung beschleunigt.

Phenyltriazen-kupfer: Zur Gewinnung der reinen Substanz wurde die auch bei der Darstellung des Dimethyltriazens bewährte Eigenschaft der Triazene, gut krystallisierende und beständige Cuproverbindungen zu bilden, benützt. Zu diesem Zweck löst man schon vorher 15 g Kupferchlorür in 100 ccm mit Äther überschichtetem Ammoniak unter Vermeidung von Luftzutritt, kühlt auf  $-15^{\circ}$  ab und schüttelt mit dieser Lösung die Äthersolution des Phenyltriazens durch. Das Phenyltriazenkupfer,  $C_6H_5N_3 \cdot HCu$ , scheidet sich sofort als leuchtend gelbes, aus deutlichen körnigen Krystallen von rhombischem Querschnitt bestehendes Pulver ab. Man gibt in den Scheidetrichter eine größere Menge Wasser und saugt das Ganze durch ein gehärtetes Filter ab, wäscht mit Wasser, hierauf zur Entfernung einiger bräunlicher Flocken mit verdünnter Essigsäure, nochmals mit viel Wasser, schließlich mit Alkohol und Äther aus.

Das so gewonnene Phenyltriazenkupfer ist analysenrein. Die Ausbeute ist, sorgfältiges Arbeiten vorausgesetzt, sehr befriedigend. Bei sehr oft wiederholter Darstellung werden aus 5 g Phenylazid stets 5 bis 5.5 g Cuproverbindung erhalten, entsprechend etwa 70 % der Theorie. Größere Mengen als 10 g Phenylazid auf einmal zu verarbeiten, ist nicht ratsam.

0.3514 g Sbst.: 0.5071 g  $CO_2$ , 0.1107 g  $H_2O$ . — 0.2388 g Sbst.: 50.1 ccm N ( $17^{\circ}$ , 712 mm). — 0.2665 g Sbst.: 0.1147 g  $Cu_2S$ .

$C_6H_5N_3Cu$ . Ber. C 39.18, H 3.29, N 22.92, Cu 34.61.

Gef. » 39.35, » 3.52, » 22.78, » 34.39.

Phenyltriazenkupfer ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Aus großen Mengen siedendem Chloroform oder Benzol (ca. 1 : 800) läßt es sich umkrystallisieren, und man erhält es dann in gelben, feinen, prismatischen, stark elektrischen Krystallen. Doch tritt beim Kochen leicht unter Abscheidung eines braunen Schlammes Zersetzung ein. Man übergießt deshalb die Substanz mit siedendem Benzol, kocht kurz auf, filtriert und

kühlt rasch zur Krystallisation ab. Ein Lösungsmittel, welches gestattet, größere Mengen der Kupferverbindung bequem umzukrystallisieren, konnte leider nicht gefunden werden. Es wäre dies wertvoll gewesen, da sich die umkrystallisierte Substanz von dem Rohprodukt nicht unwesentlich in bezug auf die Beständigkeit unterscheidet. Während ein umkrystallisiertes Präparat ohne Veränderung sich wochenlang aufbewahren läßt, wird das Rohprodukt, offenbar veranlaßt durch kleine, analytisch nicht nachweisbare Mengen einer unbekannteren Verunreinigung, beim Aufbewahren, auch im Exsiccator, nach ein bis zwei Tagen mißfarbig dunkelbraun und riecht dann deutlich nach Diazobenzolimid. Ein derartig zersetztes Präparat läßt sich durch wiederholtes Waschen mit Essigsäure und Alkohol bis zu einem gewissen Grad wieder reinigen, doch empfiehlt es sich, zur Darstellung von Phenyltriazen nur von ganz reiner, frisch dargestellter Kupferverbindung auszugehen, da wiederholte Versuche gezeigt haben, daß die ohnehin äußerst geringe Beständigkeit dieses Präparates noch erheblich herabgesetzt wird, wenn es aus weniger reiner Kupferverbindung hergestellt ist.

Phenyltriazenkupfer schmilzt beim Erhitzen nicht, es verpufft bei höherer Temperatur lebhaft, doch ohne Knall. Gegen Alkalien ist es beständig, von Essigsäure und selbst von verdünnter, eiskalter Schwefelsäure wird es nur langsam angegriffen. Salzsäure zerlegt sofort in Kupferchlorür und Phenyltriazen, das unter der Einwirkung der Säure momentan in Anilin und Stickstoff zerfällt.

Besonders schön und zum Demonstrationsversuch geeignet ist das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Beim Aufstreuen erfolgt prächtige Feuererscheinung und Entwicklung einer Rauchwolke.

Konzentriertes Ammoniak greift besonders bei Luftzutritt die Kupferverbindung langsam, in der Hitze rasch an. In Pyridin löst sie sich spielend mit intensiv gelber Farbe zunächst unzersetzt, wird jedoch durch den Luftsauerstoff rasch unter Gasentwicklung zerstört.

Wie fest das Kupfer an den Stickstoff gebunden ist, erhellt daraus, daß es von Schwefelnatriumlösung in der Kälte nicht losgelöst wird, erst in der Wärme erfolgt Reaktion, dann freilich unter Zerstörung des freiwerdenden Phenyltriazens. Glatte Zerlegung der Cuproverbindung läßt sich mit Cyankaliumlösung erzielen.

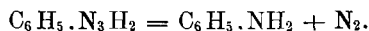
Phenyltriazen-silber. Im Gegensatz zu der relativ großen Beständigkeit des Phenyltriazenkupfers ist die Silberverbindung höchst labil. Man erhält sie, wenn man die  $-15^{\circ}$  kalte, ätherische Lösung des Phenyltriazens mit einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat, die mit soviel Ammoniak versetzt ist, als zur Auflösung des Silberhydroxyds eben nötig ist, durchschüttelt. Das Phenyltriazensilber fällt als blaß-

gelbes<sup>1)</sup>, aus mikroskopischen, sehr feinen Nadelchen bestehendes Pulver heraus. Filtriert man es ab und trocknet auf Ton, so färbt es sich auch im Dunkeln rasch bräunlich und verpufft nach einigen Minuten von selbst, und hinterläßt dabei reines Silber in kompaktem Zustand. Durch überschüssiges Ammoniak, noch leichter durch Natronlauge wird die Silberverbindung sofort zerlegt, indem sich Silber abscheidet und Geruch nach Diazobenzolimid auftritt.

Isolierung des Phenyltriazens aus der Kupferverbindung. 0.5 g Phenyltriazenkupfer werden in eine Lösung von 5 g Cyankalium in 10 ccm Wasser, die mit 10 ccm Äther überschichtet ist und sich in einem kleinen Tropftrichter befindet, eingetragen. Die Temperatur darf nicht über  $-18^{\circ}$  steigen. In wenigen Minuten ist Lösung eingetreten. Die ätherische Lösung des Triazens, die bei Anwendung reinen Kupfersalzes farblos ist, wird abgehoben, und der Äther so rasch wie möglich verdunstet, indem man die Lösung in eine vorgekühlte Schale gießt und mittels Gebläse einen kräftigen Luftstrom daraufbläst. Das Phenyltriazien hinterbleibt als fast farblose, mit etwas Eis durchsetzte Krystallmasse. Man übergießt sie mit einer kleinen Menge Petroläther (Sdp.  $30-50^{\circ}$ ) und streicht auf Ton. Das Phenyltriazien läßt sich vorzüglich umkrystallisieren, indem man es in sehr wenig Äther bei  $-18^{\circ}$  löst, die Lösung rasch mit geglühtem Natriumsulfat trocknet, filtriert und dann durch allmähliches Zugeben von Petroläther ausfällt. Man erhält auf diese Weise das Phenyltriazien in farblosen, stark glänzenden, zugespitzten Blättchen, die man filtriert, mit etwas Petroläther wäscht und sofort auf Ton in ganz dünner, gleichmäßiger Schicht ausbreitet. Diese Blättchen schmelzen bei  $50^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung.

Da sich die Substanz auch bei niedrigerer Temperatur rasch zersetzt, ist der Schmelzpunkt in der Weise zu bestimmen, daß man verschiedene Proben in vorgewärmte Bäder von allmählich steigender Temperatur eintaucht.

Das Phenyltriazien zerfällt unter der Einwirkung der gelindesten Agenzien glatt auf in Anilin und Stickstoff:



Diese Zersetzung erleidet es beim Zusammenbringen mit Säuren von beliebig niedriger Temperatur; aber auch schon Übergießen mit irgend einem Lösungsmittel, Alkohol, Äther usw., von Zimmertemperatur genügt, um unter Aufbrausen die Zerlegung herbeizuführen.

Auch freiwillig, ohne äußeren Anlaß, erfolgt der Zerfall mit allergrößter Leichtigkeit und führt ungemein häufig zum Verlust der Substanz, besonders dann, wenn die Krystalle zusammengeschichtet oder gar

<sup>1)</sup> In ganz reinem Zustand dürfte die Silberverbindung wohl farblos sein.

zusammengepreßt werden. Versucht man etwa, zu Analysezwecken ca. 0.2 g Substanz in ein Wägeröhrchen zu bringen, so tritt meist augenblicklich, sicher aber nach einigen Minuten lebhaftere Zersetzung ein, unter Aufzischen und mit so starker Wärmeentwicklung, daß ein Teil des Anilins verdampft. Der Zerfall hat jedoch niemals den Charakter einer Explosion, es ist also das Arbeiten mit der Substanz zwar äußerst unbequem, doch völlig gefahrlos.

Es erforderte ungewöhnliche Geduld, ehe es gelang, die Verbindung zur Wägung zu bringen. Wohl bei einem Dutzend Versuchen verpuffte sie im Wägegöläschen, im Schiffchen, auf einem Stanniolblatt, während sie sich auf der Wage befand. Relativ am längsten kann man das Phenyltriazin halten, wenn man es, wie oben angegeben, auf Tonteller sehr flach ausbreitet. Der Grund ist darin zu finden, daß das Zersetzungsprodukt Anilin wie jedes andere Lösungsmittel die Zersetzung auslöst. Auf dem Tonteller werden nun Spuren von Anilin, die beim allmählichen Zerfall entstehen, sofort aufgesaugt und dadurch unschädlich. Liegt die Substanz jedoch dichter zusammen, so pflanzt sich der Zerfall, der an irgend einer Stelle begonnen hat, schnell durch die ganze Menge fort. Es läßt sich dies leicht demonstrieren, wenn man das Präparat auf einem Gläschen zu einem Streifen zusammenschichtet. Berührt man das eine Ende nun mit einem Glasstab, der mit einer Spur Anilin angefeuchtet ist, so beginnt sofort an dieser Stelle der Zerfall unter Aufkochen und schreitet in einigen Sekunden wie bei einer Zündschnur fort.

Aber auch, wenn die Substanz in dünner Schicht auf Ton liegt, ist die Lebensdauer der perlmutterglänzenden Blättchen nur kurz. Nach etwa 5 Minuten kommt Leben in die Krystalle, und man beobachtet, besonders gut unter dem Mikroskop, wie sie beginnen sich zu bewegen. Die größeren Krystalle zersplittern in kleine Kryställchen, die in die Höhe geschleudert werden. Nach weiteren 5 Minuten hat diese Bewegung ihren Höhepunkt erreicht und ist außerordentlich lebhaft geworden, und nochmals etwa 5—10 Minuten später ist alles wieder zur Ruhe gekommen, aber das Bild ist gänzlich verändert: aus den glänzenden Blättchen ist ein sammetartiges Polster winziger undeutlicher Kryställchen geworden. Es ist ein neues Isomeres entstanden, das  $10^{\circ}$  tiefer, nämlich bei  $40^{\circ}$ , unter Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt. Löst man dieses wieder bei  $-18^{\circ}$  in Äther und fällt mit Petroläther, so erhält man quantitativ wieder die Blättchen vom Schmp.  $50^{\circ}$  und das Spiel der Umlagerung kann von neuem beginnen, wenn man sie vom Lösungsmittel trennt.

Unter Petroläther halten sich die Blättchen unverändert längere Zeit.

Es lag nahe zu vermuten, daß die eigenartige Umwandlung durch den Verlust von Krystall-Äther oder Krystall-Ligroin verursacht werde, doch zeigte die Verfolgung dieses Vorgangs auf der Wage, daß diese Deutung nicht richtig ist. Allerdings geht die Umwandlung nicht ohne Gewichtsverlust vor sich, doch stammt dieser von einer allmählich fortschreitenden Selbstzersetzung der Substanz, die langsam, aber stetig in Anilin und Stickstoff zerfällt, bis ein Punkt erreicht ist, wo die entstandene Anilmenge so groß geworden ist, daß sie genügt, um den Zerfall der Gesamtmenge auszulösen. Das Verhalten der Substanz auf der Wage ist für die Verbindung so charakteristisch, daß ich von einem der angestellten Versuche die Zahlen mitteilen möchte. Die aus Äther-Ligroin umkrystallisierte Substanz wurde abgesaugt, auf Ton ausgebreitet, mit sehr niedrig siedendem Petroläther gewaschen und dann auf einem gewogenen, zu einem Kästchen zurechtgebogenen Stanniolblatt möglichst ausgebreitet und, zwecks Verhütung von Gewichtsverlust durch Versprühen während der Umlagerung, mit einem Stanniolblatt zugedeckt. Alle 2 Minuten wurde gewogen. Eine kleine Probe der Substanz hatte man, um den Verlauf der Umwandlung zu beobachten, zurückbehalten.

Angewandte Substanz 0.0620 g.

Zeit Minuten	Gewichts- verlust g	Bemerkung
2	—	
4	—	Beginn der Umwandlung
6	0.0002	
8	0.0003	
10	0.0003	Höhepunkt der Umwandlung, Bewegung sehr lebhaft
12	0.0005	
14	0.0007	Umwandlung wesentlich beendet
16	0.0010	
18	0.0016	
20	0.0020	
22	0.0038	
23	—	Verpuffung

Zur Zeit, als die Umwandlung im wesentlichen beendet war, betrug der Gewichtsverlust 1.1 %, also sehr viel weniger, als durch den Verlust eines Moleküls Krystall-Äther oder -Ligroin verursacht werden müßte. Man sieht dann deutlich, wie — durch den Einfluß des entstandenen Anilins — die Zersetzung zunehmend lebhafter wird, bis schließlich Verpuffung erfolgt. Auf Ton hält sich die umgewandelte, bei 40° schmelzende Form länger, zuweilen 1—2 Stunden.

Die Analyse des Phenyltriazens wurde in der Weise ausgeführt, daß die beiden Spaltstücke, Anilin und Stickstoff, quantitativ bestimmt



wurden. Die Wägung wurde, wie oben, auf einem möglichst großen Stanniolblatt vorgenommen, und zwar noch ehe die Blättchen sich umzuwandeln beginnen; denn nur in diesem Stadium ist, wie die Tabelle ersehen läßt, eine Wägung ganz exakt auszuführen.

Zur Bestimmung des Anilins wurde die Substanz in einer Schale mit stark gekühltem Alkohol übergossen und nach Beendigung der Gasentwicklung mit Salzsäure im Vakuum verdunstet und schließlich im Vakuum bei 30° getrocknet. Der Stickstoff wurde gemessen, indem man das Stanniolblättchen mit der Substanz rasch zusammenrollte und in ein leeres Kölbchen brachte, das durch einen doppelt durchbohrten Stopfen einerseits eine Bürette trug, andererseits durch ein Glasrohr mit dem oberen Ende eines mit Wasser gefüllten Azotometers in Verbindung stand. Nach Einbringen der Substanz wurde der Stand des Azotometers abgelesen, ein bestimmtes Volumen Essigsäure zuge tropft und nach Aufhören der Gasentwicklung und Herstellung der Anfangstemperatur die Volumzunahme gemessen, wobei natürlich das Volum der angewandten Essigsäure abzuziehen ist.

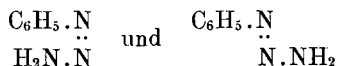
0.1401 g Sbst.: 0.1501 g Anilinchlorhydrat. — 0.2413 g Sbst.: 50.5 ccm N (15°, 726 mm).

$C_6H_7N_3$ . Ber. Anilin 76.84, N 23.16.

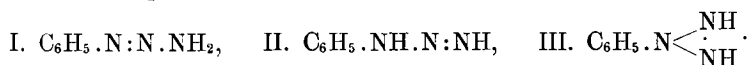
Gef. » 76.98, » 23.27.

Es ist nun die Frage zu diskutieren, wie diese eigenartige Isomerisation zu deuten ist. Hierbei sind folgende Möglichkeiten zu erwägen. Es könnte vorliegen:

1. Polymorphie oder physikalische Isomerie, 2. chemische Isomerie. Im letzteren Falle wäre Stereoisomerie in Betracht zu ziehen im Sinne der beiden Raumformeln:



oder Desmotropie, wobei folgende Formeln zu erwägen sind:



Wenn man mit Schaum<sup>1)</sup> die Umwandlungsfähigkeit in kristallisiertem Zustand — unter Ausschluß der flüssigen Phase — als Kriterium der Polymorphie betrachten wollte, müßte man die beiden Formen des Phenyltriazens in diese Kategorie einordnen; doch hat schon Wegscheider<sup>2)</sup> auf die Unzulässigkeit dieser Abgrenzung hingewiesen, da eine Reihe zweifellos chemisch isomerer Verbin-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **300**, 218 [1897].

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. **22**, 917 [1901].

dungen im festen Zustand umwandlungsfähig sind. Als neuere Beispiele möchte ich die Aryloxytriazolcarbonsäureester erwähnen<sup>1)</sup>, die unter Ausschluß jeden Lösungsmittels im Exsiccator über Phosphor-pentoxyd sich in die Aryltriazoloncarbonsäureester umlagern. Die Tatsache der Umwandlungsfähigkeit in krystallisiertem Zustand gibt also kein Kriterium, um zwischen physikalischer und chemischer Isomerie zu unterscheiden.

Dagegen ist für Polymorphie charakteristisch und auch theoretisch begründet, daß die stabile Form den höheren Schmelzpunkt hat<sup>2)</sup>; chemische Isomerie liegt also sicher vor<sup>3)</sup>, wenn die in der Nähe des Schmelzpunkts stabile Form den niedrigeren Schmelzpunkt hat.

Da nun das bei 50° schmelzende Phenyltriazen in krystallisiertem Zustand sich spontan in ein niedriger schmelzendes Isomeres umlagert, ohne daß diese Umwandlung in der Nähe des Schmelzpunkts rückgängig zu machen wäre, liegt zweifellos chemische Isomerie vor. Für diese Auffassung spricht noch ein weiterer Umstand. Physikalische Isomerie ist dadurch charakterisiert, daß zwei physikalische Isomere identische Lösungen geben. Bei den isomeren Phenyltriazenen aber scheint das nicht der Fall zu sein; denn die Rückumwandlung der Substanz vom Schmp. 40° in das höher schmelzende Isomere ist von der Natur des Lösungsmittels abhängig; sie gelingt z. B. nicht durch Abdunsten der ätherischen Lösung, sondern nur durch den Einfluß des Petroläthers. Auch die Beständigkeit des Phenyltriazens in Lösung ist stark von der Art des Lösungsmittels abhängig; so wirkt Alkohol unter Gasentwicklung ein auch bei sehr niedriger Temperatur, wo Äther noch unverändert löst, und in Ligroin scheint das Phenyltriazen auch bei Zimmertemperatur einige Zeit haltbar zu sein. Es ist möglich — allerdings nicht notwendig —, daß diese Verschiedenheiten darauf zurückzuführen sind, daß die verschiedenen Lösungsmittel das Gleichgewicht der Isomeren in verschiedener Weise beeinflussen.

Wenn als feststehend betrachtet werden darf, daß die beiden Phenyltriazene als chemisch isomer zu gelten haben, so kann einstweilen eine sichere Entscheidung zwischen Stereoisomerie und Strukturisomerie nicht getroffen werden. Es sollen Versuche angestellt werden, ob aus den isomeren Formen isomere Derivate erhalten werden können; insbesondere aber soll versucht werden, kernsubstituierte Phenyltriazene darzustellen, in der Hoffnung, daß es gelingen werde,

---

1) Ann. d. Chem. **335**, 23, 36; **338**, 156, 167 [1905].

2) van t' Hoff, Vorlesungen über theoretische Chemie, II, 125.

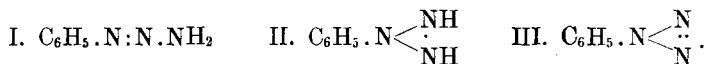
3) Wegscheider, loc. cit.

etwas stabilere und leichter zu untersuchende Verbindungen zu bekommen.

Zur Charakterisierung der chemischen Natur des Phenyltriazens sei einstweilen noch folgendes mitgeteilt:

Mit Phenylisocyanat in ätherischer Lösung erhält man einen Harnstoff, der beim Methylieren mit Natriummethylat und Jodmethyl in Benzolazo-phenyl-methyl-harnstoff,  $C_6H_5.N:N.N(CH_3).CO.NH.C_6H_5$ , übergeführt wird. Die Konstitution dieser schon bekannten Verbindung<sup>1)</sup> steht fest, da sie auch aus Phenylmethyltriazen und Phenylisocyanat erhalten werden kann und bei der Spaltung mit Säure in Benzoldiazoniumsalz und Methylphenylharnstoff,  $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_3$ , zerfällt.

Bei dieser Umwandlung reagiert also das Phenyltriazen nach der Formel I. Für die tautomere Konstitution (II) eines Phenylcyclo-triazans sprechen dagegen die Beziehungen zum Phenylazid (III):

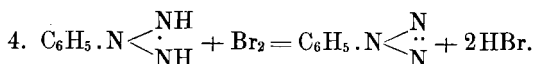
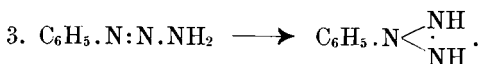
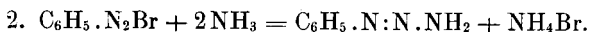
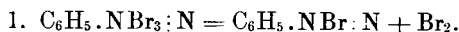


Diese beiden Substanzen verhalten sich zu einander wie eine Hydrazo- zur Azoverbindung. Wie das farblose Phenyltriazen (bezw. Phenylcyclo-triazan) durch Reduktion aus dem gelben Phenylazid entsteht, so läßt es sich auch durch Oxydation mit unterbromigsaurem Natrium oder mit alkalischer Silberlösung leicht und quantitativ wieder in Phenylazid zurückverwandeln. Da demnach das Phenyltriazen in Lösung tautomer nach den Formeln I und II reagiert, scheint es mir einstweilen als das plausibelste, anzunehmen, daß die beiden in krystallisiertem Zustand erhaltenen Isomeren diesen beiden Formelbildern entsprechen, wobei es freilich zur Zeit noch nicht möglich ist, eine Entscheidung zu treffen, wie diese Formeln auf die zwei Isomeren zu verteilen sind.

Die Beobachtung, daß sich das Phenyltriazen mit Leichtigkeit zum Phenylazid oxydieren läßt, ist noch von einem anderen Gesichtspunkte aus von Interesse; sie ist nämlich geeignet, die bekannte Darstellungsmethode der Diazoimide aus Diazoniumperbromiden und Ammoniak aufzuklären. Zur Zeit, da man noch diese Perbromide als am Stickstoff bromierte Phenylhydrazine,  $Ar.NBr.NBr_2$ , auffaßte, war die Bildung der Azide mit Ammoniak auf die einfachste Weise durch doppelte Umsetzung zu formulieren. Die Einreihung in die Klasse der salzartigen Perhaloide mit 5-wertigem Stickstoff ließ jedoch die Entstehung der Azide weniger durchsichtig erscheinen. Diese Schwierigkeit ist nun gehoben. Benzoldiazoniumperbromid reagiert

<sup>1</sup> Dimroth, diese Berichte 38, 677 [1905].

wie alle Perhaloide als Benzoldiazoniumbromid + freies Brom. Benzoldiazoniumbromid gibt mit Ammoniak Phenyltriazen, das, tautomer als Phenylcyclotriazan reagierend, im Moment der Bildung durch Brom bezw. unterbromigsaureres Ammonium zum Diazobenzolimid oxydiert wird.



Benzolazo-phenyl-harnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . In die trockne ätherische Lösung von Phenyltriazen, aus dem Zinn-doppelsalz oder aus dem Kupfersalz bereitet, läßt man langsam eine äquivalente Menge Phenylisocyanat in ätherischer Lösung eintropfen, mit der Vorsicht, daß die Temperatur nie über  $-18^\circ$  steigt. Trotzdem ist eine teilweise Zersetzung des Phenyltriazens in Anilin und Stickstoff nicht zu vermeiden, und es entsteht deshalb neben Benzolazophenylharnstoff eine mehr oder weniger beträchtliche Menge von Diphenylharnstoff. Der letztere ist in Äther erheblich schwerer löslich und fällt aus, während Benzolazophenylharnstoff in der Lösung bleibt. Man dunstet den Äther im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in kaltem Chloroform auf, filtriert von kleinen Mengen ungelösten Diphenylharnstoffs ab und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen mit Chloroform tritt Zersetzung ein. Hierauf krystallisiert man aus heißem Benzol um. Meist krystallisiert nochmals zuerst etwas Diphenylharnstoff aus; aus der für Benzolazodiphenylharnstoff übersättigten Mutterlauge kommt diese Substanz dann leicht völlig rein in sehr feinen, filzigen, sehr elektrischen Nadelchen heraus. Schmp.  $141^\circ$  unter Gasentwicklung.

0.2257 g Sbst.: 0.5361 g  $\text{CO}_2$ , 0.0967 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_4$ . Ber. C 64.94, H 5.07.

Gef. » 64.78, » 4.79.

Der Harnstoff ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in kaltem Alkohol und heißem Benzol, mäßig löslich in Äther. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird er unter Stickstoffentwicklung gespalten, wobei deutlich Geruch nach Phenylisocyanat auftritt.

Benzolazophenylharnstoff besitzt deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften und löst sich — wohl unter desmotroper Umlagerung

— in verdünnter Natronlauge besonders beim Erwärmen mit gelber Farbe.

Das Natriumsalz ist schwer löslich in Natronlauge und krystallisiert auf Zusatz überschüssiger Lauge aus der wäßrigen Lösung in gelblichen, glänzenden Nadeln. Analog verhält sich das Kaliumsalz.

Das Silbersalz erhält man beim Durchschütteln der ätherischen Lösung des Harnstoffs mit ammoniakalischer Silberlösung. Es fällt zunächst amorph aus, wird nach längerem Stehen unter der Lösung krystallinisch und bildet dann feine blaßgelbe Nadelchen. Es ist schwer löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; aus heißem Epichlorhydrin krystallisiert es schön in kleinen Prismen. Beim Erhitzen brennt es lebhaft ab, ohne vorher zu schmelzen.

Zur Analyse wurde das Salz durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zerlegt und mit Salzsäure gefällt.

0.4065 g Sbst.: 0.1669 g AgCl.

$C_{13}H_{11}ON_4Ag$ . Ber. Ag 31.09. Gef. Ag 30.91.

Methylierung: Das Silbersalz ist zur Methylierung wenig geeignet, da es mit Jodmethyl nur sehr träge reagiert. Es wurde deshalb der Benzolazophenylharnstoff in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl einige Zeit bei Zimmertemperatur behandelt. Beim Verdünnen mit Wasser blieb unangegriffene Substanz in der alkalischen Lösung, das Methylierungsprodukt fiel aus und wurde aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 104°. Durch Vergleich mit einem aus Phenylmethyltriazen und Phenylisocyanat hergestellten Präparat wurde der Benzolazo-phenylmethyl-harnstoff identifiziert.

Oxydation des Phenyltriazens: Die ätherische Lösung des Phenyltriazens scheidet aus einer Natronlauge enthaltenden ammoniakalischen Silberlösung sofort Silber ab, die ätherische Lösung enthält Phenylazid. Quantitativ wurde der Oxydationsversuch mit Natriumhypobromit durchgeführt. Aus 1 g Phenyltriazenkupfer wurde mit Cyankalium das Phenyltriazen in der oben bezeichneten Weise in Freiheit gesetzt und die ätherische Lösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung, der die berechnete Menge Natriumhypobromitlösung zugesetzt war, bei  $-15^{\circ}$  turbinirt. Die Oxydation verläuft fast momentan. Aus der getrockneten Äthersolution erhielt man beim Abdunsten 0.5 g Phenylazid (berechnet 0.6 g). Zur Identifizierung des Phenylazids in kleinen Mengen ist die Überführung in Diphenylaminotriazol<sup>1)</sup> geeignet. Zu dem Zweck erwärmt man es mit einigen Tropfen Benzylcyanid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das 1.4-Diphenyl-5-aminotriazol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4058 [1902].

aus. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß der in der zitierten Abhandlung mitgeteilte Schmelzpunkt unrichtig ist. Die Substanz schmilzt nicht, wie dort angegeben, bei 169°, sondern bei 179°.

Auch von Kaliumpermanganatlösung, die zur Vermeidung des Gerrierens mit Ammoniumsulfat gesättigt wurde, wird Phenyltriazen bei  $-15^{\circ}$  momentan oxydiert, doch verläuft die Oxydation hier in anderem Sinne. Man erhält kein Diazobenzolimid, statt dessen tritt intensiver Isonitrilgeruch auf.

Mit Benzaldehyd in ätherischer Lösung bei  $-15^{\circ}$  zusammengebracht, reagiert Phenyltriazen unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Benzalanilin:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O};$$
 eine Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N}:\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  konnte nicht erhalten werden.

Mit  $\beta$ -Naphthol in ätherischer Lösung erhält man nicht Benzolazo- $\beta$ -naphthol und Ammoniak, sondern Stickstoffentwicklung. Das Phenyltriazen verhält sich also analog wie Phenylmethyltriazen.

Ich beabsichtige, die Reduktion anderer Azide, z. B. des Methylazids und auch der Stickstoffwasserstoffsäure näher zu studieren, um zu untersuchen, ob es gelingt, aliphatische monosubstituierte Triazene und das Triazen selbst zu erhalten. Die Eigenschaften dieses Stickstoffwasserstoffs kann man nun wohl mit erheblich größerer Sicherheit voraussagen als vorher. Zunächst wird es keinem Zweifel unterliegen, daß das erste Reduktionsprodukt des Azimids ein Stickstoffwasserstoff  $\text{N}_3\text{H}_3$  sein wird, und daß die beiden Verbindungen Triazen,  $\text{HN}:\text{N} \cdot \text{NH}_2$ , und Cyclotriazan,  $\text{HN} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$ , mit allergrößter Leichtigkeit sich gegenseitig umwandeln werden, daß sie tautomer sein werden. Ferner läßt sich voraussagen, daß dieser Stickstoffwasserstoff,  $\text{N}_3\text{H}_3$ , im höchsten Maße die Tendenz besitzen wird, in Stickstoff und Ammoniak zu zerfallen.

Vergleicht man Diphenyltriazen (Diazoaminobenzol) mit Phenyltriazen, so zeigt sich, daß der Ersatz einer Phenylgruppe durch Wasserstoff die Stabilität eminent herabsetzt. Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß beim Übergang zum Triazen die Unbeständigkeit noch größer werden wird, doch ist ungewiß, ob die Steigerung der Labilität von derselben Größenordnung sein wird. Sollte das der Fall sein, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß es je gelingen wird, das Triazen zu isolieren, nur gering.

Hrn. Dr. Diehl, der mich bei dieser Arbeit mit ebenso viel Eifer wie Geschick unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.