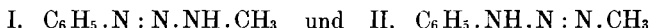


**324. O. Dimroth, M. Eble und W. Gruhl:
Über die Tautomerie der Diazoaminverbindungen.**

(Eingeg. am 2. Mai 1907; mitget. in d. Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Für das Phenylmethyltriazen kamen die beiden Konstitutionsformeln:



in Betracht¹⁾. Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat und bei der Acetylierung erhält man ausschließlich Abkömmlinge vom Typus I, dagegen war das Verhalten gegen Säuren — quantitative Spaltung in Anilin, Stickstoff und Ester des Methylalkohols — dahin gedeutet worden, daß diese Zerlegung durch Annahme der Formel II zu erklären sei. Denn analog, wie beispielsweise das Benzolazodimethylamin durch Salzsäure in Benzoldiazoniumchlorid und Dimethylamin gespalten wird:



sollte man wohl von dem Phenylmethyltriazen der Konstitution I die Spaltstücke Benzoldiazoniumchlorid und Methylamin erwarten, von der tautomeren Verbindung II dagegen Anilin und Methyl Diazoniumchlorid, das weiter in Chlormethyl und Stickstoff zerfallen würde.

Das führte demnach zu dem Schluß: Phenylmethyltriazen reagiert in gewissen Fällen als I, in anderen als II, eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln kann einstweilen nicht getroffen werden, das Phenylmethyltriazen ist daher zu den tautomeren Verbindungen zu rechnen.

Da der Schluß auf die Formel II aber nur ein indirekter war, schien es wünschenswert, nach Reaktionen zu suchen, welche zu Abkömmlingen von der Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NR} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$ führten.

Methylphenyltriazen kuppelt mit Diazoniumsalzen zu einer Bis-diazoaminverbindung, welche H. Goldschmidt und Badl²⁾ schon früher aus Diazoniumsalzen und Methylamin erhalten und der sie die Formel III zuerteilt hatten.



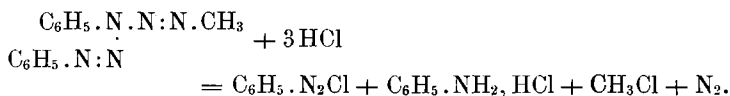
Gewisse Beobachtungen schienen uns aber besser mit dem Formelbild IV vereinbar zu sein, das von der tautomeren Form II des Phenylmethyltriazens sich ableitete. Es war deshalb für die Frage der

¹⁾ Dimroth, diese Berichte **38**, 674 [1905].

²⁾ Diese Berichte **22**, 933 [1889].

Tautomerie des Phenylmethyltriazens von Wichtigkeit, die Konstitution der Bisdiazaminoverbindung mit Sicherheit festzulegen.

Goldschmidt und Badl fanden, daß das Bisdiazobenzolmethylamin mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte nicht reagiert, und daß beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in komplizierter Reaktion neben einander Methylamin, Anilin, Methylalkohol und Phenol, außerdem noch Aminoazobenzol entsteht. Der eine von uns hat schon früher kurz darauf hingewiesen ¹⁾, daß die Zersetzung der Diazaminoverbindungen durch Säuren in der Hitze ein wenig zuverlässiges Bild gebe. Wir versuchten deshalb, die Bisdiazaminoverbindung in der Kälte zu spalten und nicht die aus Diazoniumsalzen hervorgehenden Zersetzungsprodukte, sondern diese selbst zu fassen. Es gelingt dies auch mit alkoholischer Schwefelsäure oder Salzsäure bei einer Temperatur unter 0°. Dabei ergab sich das überraschende Resultat, daß nicht eine Zerlegung in 2 Moleküle Benzoldiazoniumchlorid und 1 Mol. Methylamin stattfindet, sondern daß genau 1 Mol. Stickstoff gasförmig entwickelt und dementsprechend 1 Mol. Benzoldiazoniumsalz gebildet wird, das durch Überführung in Benzolazo- β -naphthol quantitativ zur Wägung gebracht werden kann. Dies Resultat gab den Anlaß zu der Vermutung, daß die Bisdiazaminoverbindung unsymmetrisch konstituiert ist:



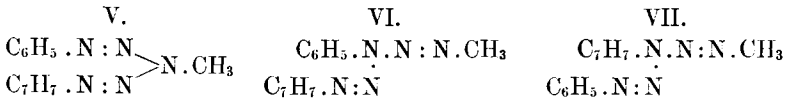
Diese Formel des Bisdiazobenzolmethylamins wäre mit der Entstehung aus Benzoldiazoniumchlorid und Methylamin nicht unvereinbar, man hätte nur anzunehmen, daß das zuerst gebildete $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ sich sehr schnell zu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_3$ tautomer umlagert und in dieser Form mit dem zweiten Molekül Diazobenzol weiter reagiert.

Um zu einer einwandfreien Entscheidung zu kommen, stellten wir folgende Überlegung an: Sind die Bisdiazaminoverbindungen symmetrisch konstituiert, so müßte durch Kuppelung von Toluoldiazoniumchlorid mit Phenylmethyltriazen dieselbe Verbindung entstehen, wie aus Benzoldiazoniumchlorid und Toluylmethyltriazen, nämlich die Verbindung von der Konstitution V.

Bei unsymmetrischer Konstitution dagegen kann es nicht gleichgültig sein, in welcher Reihenfolge die aromatischen Reste eintreten. Es müßte aus Phenylmethyltriazen und Toluoldiazoniumchlorid die Bis-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 676, Anm. [1905]. Vergleiche auch das weiter unten beschriebene Verhalten des Phenyl-phenetyl-triazens und des Phenyl-naphthyl-triazens.

diazoniumverbindung VI, aus Tolylmethyltriazen und Benzoldiazoniumchlorid dagegen eine Verbindung von der Konstitution VII erhalten werden.



Allgemein hätte man in diesem Fall zwei Isomere zu erwarten, wenn zwei verschiedene aromatische Reste R' und R'' nach den zwei möglichen Bildungsweisen eingeführt werden. Eine freiwillige Umlagerung dieser beiden Isomeren in einander würde im höchsten Maße unwahrscheinlich sein, da sie nur durch die Wanderung des ganzen RN₂-Komplexes erfolgen könnte.

Vermutlich würden sich die zwei Isomeren auch bei der Spaltung mit Säuren verschieden verhalten. Körper VI müßte Toluoldiazoniumchlorid, Anilin, Chlormethyl und Stickstoff, Körper VII dagegen Benzoldiazoniumchlorid, Toluidin, Chlormethyl und Stickstoff geben.

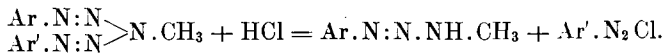
Es wurden also einige solcher Bisdiazoaminoverbindungen mit ungleichen Radikalen auf je zwei Wegen dargestellt und nach Isomeren gesucht. Entgegen unserer Erwartung ergab sich, daß in allen Fällen die auf den zwei verschiedenen Wegen dargestellten Bisdiazoniumverbindungen in allen Eigenschaften identisch waren.

Auch bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte ergaben sich keine Verschiedenheiten, und zwar verlief die Spaltung einheitlich in einem bestimmten Sinne.

Daraus und aus dem Fehlen der Isomerie ergibt sich zweifellos die symmetrische Konstitution der Bisdiazoaminoverbindungen; ihre Formel entspricht dem allgemeinen Schema $\begin{array}{c} \text{Ar} \cdot \text{N}_2 \\ \text{Ar}' \cdot \text{N}_2 \end{array} > \text{N} \cdot \text{R}.$

Die Tabelle auf S. 2393 gibt Auskunft über die ausgeführten Kombinationen und über den Verlauf der Spaltung.

Die Beobachtung, daß bei der Spaltung mit Säure von den 4 Diazostickstoffatomen zwei als gasförmiger Stickstoff entweichen und nur zwei als Diazoniumsalz erhalten bleiben, darf demnach nicht so gedeutet werden, daß sie von einer unsymmetrischen Anordnung der Molekeln herrühre. Für dies von vornherein ja auffallende Verhalten bietet sich vielmehr die Erklärung, daß die Spaltung in zwei Phasen verläuft. In der ersten wird ein Diazorest abgespalten und das Triazen zurückgebildet.



Diazoniumsalz	Triazen	Bisdiazoamino- verbindung	Spaltstücke: $N_2 + CH_3 Cl +$
$C_6H_5 \cdot N_2 Cl$	gekuppelt mit $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot N_2$ \diagup $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ \diagdown $N \cdot CH_3$	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 Cl$
$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 Cl (1.4)$	» $C_6H_5 \cdot N_3H \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot N_2$ \diagup $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ \diagdown $N \cdot CH_3$	+ $C_6H_5 \cdot NH_2$
$C_6H_5 \cdot N_2 Cl$	» $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot N_2$ \diagup $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ \diagdown $N \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot N_2 Cl$
$Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 Cl (1.4)$	» $C_6H_5 \cdot N_3H \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot N_2$ \diagup $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ \diagdown $N \cdot CH_3$	+ $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
$C_6H_5 \cdot N_2 Cl$	» $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot N_2$ \diagup $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ \diagdown $N \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot N_2 Cl$
$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_2 Cl (1.4)$	» $C_6H_5 \cdot N_3H \cdot CH_3$	$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ \diagup $C_6H_5 \cdot N_2$ \diagdown $N \cdot CH_3$	$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

In der zweiten Phase wird das Triazen unter Stickstoffentwicklung gespalten.

Für die Frage nach der Konstitution des Phenylmethyltriazens und analoger Verbindungen muß man daraus den Schluß ziehen, daß dies Triazen bei der Kupplung mit Diazoniumsalzen ebenso wie bei der Vereinigung mit Phenylisocyanat und bei der Acetylierung nach der Formel $C_6H_5.N:N.NH.CH_3$ reagiert. Auch aus der Tatsache, daß das Phenylmethyltriazen mit Salzsäure nicht Benzoldiazoniumchlorid und Methylamin, sondern Stickstoff, Anilin und Chlormethyl gibt, läßt sich nunmehr kein Einwand gegen diese Formel erheben. Denn aus der Spaltung der Bisdiazaminoverbindungen geht zweifellos hervor, daß auch ein primär gebildetes $C_6H_5.N:N.NH.CH_3$ in diesem Sinne zerfällt.

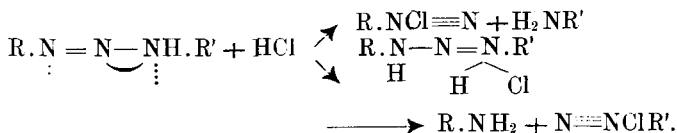
Demnach besteht kein Grund mehr, das Phenyl-methyltriazen zu den tautomeren Verbindungen zu rechnen, es kommt ihm vielmehr eindeutig die Konstitution $C_6H_5.N:N.NH.CH_3$ zu.

Eine andere Frage ist es, wie wir nun die Spaltung der einfachen fettaromatischen Triazene formulieren wollen. Man kann vielleicht mit H. Goldschmidt¹⁾ annehmen, daß sich zunächst ein Anlagerungsprodukt von der Art $C_6H_5.NH.NCl.NH.CH_3$ bilde, das sich nun ebensogut in $C_6H_5.N_2Cl$ und $CH_3.NH_2$ wie in $CH_3.N_2Cl$ und $C_6H_5.NH_2$ zerlegen könnte. Geht die Zersetzung nach der zweiten Richtung sehr erheblich schneller, so resultieren als faßbare Produkte eben nur Chlormethyl, Stickstoff und Anilin.

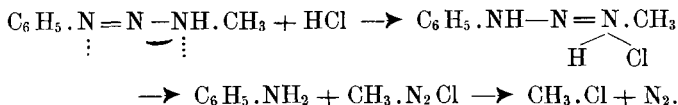
Vielleicht ist auch noch eine andere Deutung möglich, die auf Thielés Theorie der Partialvalenzen fußt. Man könnte die Diazoaminoverbindungen formulieren: $R.N = \underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}} - \underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{NH}}.R'$, wobei man sich sowohl an den doppelt gebundenen Stickstoffatomen wie am Aminstickstoff Partialvalenzen denkt, von denen sich nach Thielés Hypothese die

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1026 [1888]; **38**, 1097 [1905] Anmerkung. Wenn H. Goldschmidt, dessen Ansicht über die Konstitution des Phenylmethyltriazens ich auf Grund der hier beschriebenen Versuche nunmehr beistimme, sagt, daß ich in meiner letzten Abhandlung (diese Berichte **38**, 675 [1905]) der Spaltungsreaktion ein größeres Gewicht für die Konstitutionsbestimmung beilege, als der Phenylisocyanataddition und der Acetylierung, so geschieht das in irrthümlicher Weise. Ich hatte dort die Meinung vertreten, wenn eine Diazoaminoverbindung mit Phenylisocyanat im Sinne einer bestimmten Konstitutionsformel reagiere, mit Säuren aber ebenso glatt und einheitlich im Sinne einer zweiten Konstitutionsformel, so sei kein Grund vorhanden, der ersten den Vorzug zu geben. Es fehle dann die Grundlage zu einer sicheren Konstitutionsbestimmung.

mittleren ausgleichen. Die Addition von Salzsäure erfolgt an den Enden und ist in zweierlei Weise möglich, indem sich Chlor entweder in die Nähe von R oder R' begibt:



Im ersten Falle erfolgt direkt Spaltung in Diazoniumchlorid und Amin, im zweiten verschiebt sich die Doppelbindung zum Rest R' und die Spaltung wird durch eine Wanderung des Wasserstoffatoms verursacht. Nimmt man nun an, daß in fettaromatischen Triazenen der positive Charakter des aliphatischen Restes das Chlor in seine Nähe zieht, so ist die Art der Spaltung dieser Verbindungen leicht zu verstehen:



Die Hypothese hat den Vorzug, daß sie einer Nachprüfung fähig ist, denn sie läßt voraussehen, daß auch bei rein aromatischen Diazoaminverbindungen durch Einführung stark positiver oder negativer Gruppen in einen Kern die Spaltung in einem bestimmten Sinne geleitet werden kann.

Intermediäre Additionsprodukte pflegt man auch anzunehmen, um das Fehlen von Isomerie bei der Bildung gemischter Diazoaminverbindungen zu erklären, also um plausibel zu machen, warum in wäßriger Lösung aus Benzoldiazoniumchlorid und Toluidin dasselbe Phenyltolyltriazen entsteht, wie aus Toluoldiazoniumchlorid und Anilin. Spielt dabei die Anwesenheit von Wasser und von Elektrolyten tatsächlich eine wesentliche Rolle, so könnte man vermuten, daß es mit Hilfe der Synthese von Diazoaminverbindungen aus Arylaziden und Organomagnesiumverbindungen gelingen könnte, die Isomerie zu realisieren. Es wurden deshalb einige unsymmetrische Triazene nach dieser Methode auf den zwei möglichen Wegen hergestellt, und zwar:

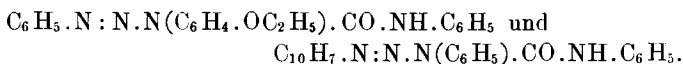
Phenyl-tolyl-triazen aus Phenylazid und *p*-Tolylmagnesiumbromid, sowie aus *p*-Tolylazid und Phenylmagnesiumbromid,

Phenyl-*p*-phenetyl-triazen aus Phenylazid und Phenetyl-magnesiumbromid, sowie aus Phenetylazid und Phenylmagnesiumbromid,

Phenyl- α -naphthyl-triazen aus Phenylazid und α -Naphthylmagnesiumbromid, sowie aus Naphthylazid und Phenylmagnesiumbromid.

In keinem Fall konnte jedoch Isomerie aufgefunden werden, und zwar weder bei den direkt aus der Ätherlösung herauskrystallisierenden Brommagnesiumverbindungen der Triazene noch bei den freien Triazenen. Die Umlagerung ist also an das Vorhandensein dissoziierender Lösungsmittel nicht gebunden, und die Annahme intermediärer Additionsprodukte erscheint als keine genügende Erklärung für das Fehlen der Isomerie.

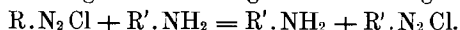
Die Konstitution der beiden zuletzt genannten Triazene wurde nach Goldschmidts Methode durch Vereinigung mit Phenylisocyanat bestimmt. Man erhielt Diazoharnstoffe, deren Struktur durch Spaltung in Benzoldiazoniumchlorid und Phenylphenethylharnstoff, beziehungsweise in α -Naphthalindiazoniumchlorid und Diphenylharnstoff sich ergab und folgenden Bildern entspricht:



Demnach ist die Konstitution der Diazoaminverbindungen: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Auch die Triazene selbst erleiden glatte Zerlegung in nur einer Richtung im Sinne dieser Formeln, also in Benzoldiazoniumchlorid und *p*-Phenetidin, beziehungsweise in Naphthalindiazoniumchlorid und Anilin, wenn man sie mit wäßriger Salzsäure in der Kälte spaltet. Kocht man jedoch die Diazoaminverbindungen mit verdünnter Salzsäure, so ist der Vorgang verwickelter. Man erhält aus Phenyl-naphthyltriazene neben einander Anilin, α -Naphthylamin, Phenol und α -Naphthol, außerdem Benzolazonaphthylamin. Diese letztere Art der Zerlegung erweckt den Anschein, als reagiere die Diazoaminverbindung tautomer nach den beiden Formeln $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. Bekanntlich haben Noelting und Binder¹⁾ eine Reihe gemischter Diazoaminverbindungen durch kochende Säure gespalten und stets beide Arten von Zersetzungsprodukten erhalten, ein Resultat, das auf die Tautomerie der Diazoaminverbindungen zurückgeführt wurde. Da aber bei den beiden genannten (und wohl auch bei anderen, vielleicht bei allen) Diazoaminverbindungen in der Kälte die Spaltung ganz einheitlich verläuft, so ist diese Deutung unrichtig.

Grieß²⁾, Schraube und Fritsch³⁾, sowie Hantzsch und Perkin⁴⁾ haben beobachtet, daß beim Vermischen eines Diazoniumchlorids und eines Amins in saurer Lösung in der Kälte langsam eine eigenartige Wanderung im Sinne folgender Gleichung erfolgt:



¹⁾ Diese Berichte **20**, 3004 [1887].

²⁾ Ebenda **15**, 2189 [1882].

³⁾ Ebenda **29**, 287 [1896].

⁴⁾ Ebenda **30**, 1412 [1897].

Da nun alle chemischen Vorgänge durch Erhöhung der Temperatur eine außerordentliche Beschleunigung erfahren, folgt ohne weiteres, daß bei den von Noelting und Binder angewandten Arbeitsbedingungen solche Wanderungen eine bedeutende Rolle spielen werden. Selbst wenn eine Diazoaminoverbindung zunächst eine ganz einheitliche Spaltung erleidet, ist beim Kochen schließlich ein Gemenge zweier Amine und Phenole zu erwarten. Ein solches Spaltungsergebnis sagt also über die Tautomerie der Triazene nichts aus.

Experimenteller Teil.

I. Fettaromatische Triazene.

p-Tolyl-methyl-triazene, $C_7H_7.N:N.NH.CH_3$, wurde aus *p*-Tolylazid und Methylmagnesiumjodid nach der beim Phenylmethyltriazene beschriebenen Methode erhalten. Läßt sich aus Petroläther umkristallisieren, aus Äther erhält man es beim Verdunsten in farblosen Tafeln. Schmp. 81.5°.

0.1573 g Sbst.: 0.3704 g CO_2 , 0.1030 g H_2O . — 0.1666 g Sbst.: 41 ccm N (17.5°, 745 mm).

$C_8H_{11}N_3$. Ber. C 64.34, H 7.43, N 28.23.

Gef. » 64.22, » 7.33, » 28.35.

Die Silberverbindung fällt aus der alkoholischen Lösung des Triazens auf Zugeben zu ammoniakalischer Silberlösung als gelber, voluminöser, amorpher Niederschlag aus. Durch Auflösen in Chloroform und Zusetzen von Ligroin läßt es sich in kristallinischem Zustand erhalten.

0.3643 g Sbst.: 0.2038 g AgCl.

$C_8H_{10}N_3Ag$. Ber. Ag 42.15. Gef. Ag 42.11.

p-Bromphenyl-methyl-triazene, $BrC_6H_4.N:N.NH.CH_3$, aus Bromphenylazid und Methylmagnesiumjodid, wird aus Ligroin in Kristallen vom Schmp. 86—86.5° erhalten.

0.1937 g Sbst.: 0.2772 g CO_2 , 0.0683 g H_2O . — 0.2408 g Sbst.: 42.7 ccm N (23°, 739 mm). — 0.1632 g Sbst.: 0.1425 g AgBr.

$C_7H_5N_3Br$. Ber. C 39.23, H 3.77, N 19.67, Br 37.35.

Gef. » 39.03, » 3.94, » 19.18, » 37.16.

p-Phenetyl-methyl-triazene, $C_2H_5O.C_6H_4.N:N.NH.CH_3$, aus *p*-Phenetylazid und Methylmagnesiumjodid. Schmp. 73°.

0.1729 g Sbst.: 0.3833 g CO_2 , 0.1169 g H_2O . — 0.2224 g Sbst.: 47.2 ccm N (14°, 713 mm).

$C_9H_{13}N_3O$. Ber. C 60.27, H 7.31, N 23.50.

Gef. » 60.46, » 7.56, » 23.68.

II. Bisdiazoaminoverbindungen.

Zur Darstellung der Bisdiazoaminoverbindungen gibt man die mit Soda genau neutralisierten Lösungen der Diazoniumsalze allmählich

zu der äquivalenten Menge des Triazens, das in einer reichlichen Menge Alkohol gelöst ist, unter Zusatz eines kleinen Überschusses von alkoholischem Kali. Die Temperatur muß stets unter 0° sein. Man läßt noch 2—3 Stunden in der Kältemischung stehen und verdünnt hierauf mit Wasser. Der ausgefallte Bisdiazaminokörper wird filtriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Spaltung der Bisdiazaminverbindungen wurde, wenn es sich um die Bestimmung des Stickstoffs handelte, in dem für ähnliche Versuche mehrfach beschriebenen Apparat mit alkoholischer Schwefelsäure bei 0° ausgeführt. Man läßt bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung stehen, was etwa 2—3 Stunden erfordert. Zur Untersuchung der Spaltungsprodukte, Diazoniumsalz und Amin, sind etwas größere Mengen der Bisdiazaminverbindung nötig; man bringt sie deshalb wegen ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol durch rasches Abkühlen der heißen alkoholischen Lösung in fein verteilte Form und spaltet dann durch Zusatz einer genügenden Menge konzentrierter alkoholischer Salzsäure bei 0° . Wenn nach 1—2 Stunden völlige Lösung eingetreten ist, verdünnt man mit Eiswasser und gießt in überschüssige alkalische β -Naphthollösung. Der Azofarbstoff wird zur vollständigen Trennung vom Amin schließlich mit verdünnter Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet. Aus den vereinigten Mutterlaugen isoliert man das Amin mit Äther, identifiziert und wägt es als Acetylverbindung.

Spaltung des Bisdiazobenzol-methylamins.

0.3651 g Sbst.: 37.4 ccm N (20° , 738 mm).

Ber. 2 Atome N 11.73. Gef. 11.59.

0.36 g Sbst.: 0.3 g Benzolazo- β -naphthol. Ber. 0.37.

Benzolazo-*p*-toluolazo-methylamin, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(CH_3) \cdot N_2C_7H_7$, wurde einerseits aus Phenylmethyltriazen und Toluoldiazoniumchlorid, andererseits aus Tolylmethyltriazen und Benzoldiazoniumchlorid dargestellt. Beide Präparate krystallisieren aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 84.5° . Einmal wurden Krystalle vom Schmp. 76° erhalten, doch lag nicht chemische Isomerie, sondern Polymorphie vor, denn die niedrigschmelzende Form verwandelte sich durch Impfen mit dem bei 84.5° schmelzenden Nadeln in diese um.

0.1208 g Sbst.: 0.2942 g CO_2 , 0.0636 g H_2O . — 0.1416 g Sbst.: 34.7 ccm N (14° , 730 mm).

$C_{14}H_{15}N_5$. Ber. C 66.32, H 5.79, N 27.71.

Gef. » 66.42, » 5.89, » 28.00.

Bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure wurden aus 2.53 g Sbst. ($1/100$ Mol.) erhalten 2.3 g Toluolazo- β -naphthol (Ber. 2.63) und 1.2 g Acetanilid (Ber. 1.35). Da Benzolazo- β -naphthol und Toluolazo- β -naphthol sich

in ihren Schmelzpunkten, die bei 133° bzw. 134° liegen, kaum unterscheiden, so wurde das Toluolazo- β -naphthol durch Vergleich mit reinen Präparaten der beiden Azofarbstoffe und durch den Schmelzpunkt an Mischproben identifiziert. Ein Gemisch etwa gleicher Teile von Benzolazo- β -naphthol und Toluolazo- β -naphthol schmilzt bei 108°.

Benzolazo-*p*-brombenzolazo-methylamin, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H_4Br$. Die auf beiden Wegen hergestellten Präparate erwiesen sich als identisch.

Bräunlichgelbe, in Alkohol schwer lösliche Spieße vom Schmp. 119°.

0.1701 g Sbst.: 0.3403 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.2341 g Sbst.: 47.3 ccm N (25°, 737 mm).

$C_{13}H_{12}N_5Br$. Ber. C 49.02, H 3.80, N 22.06.

Gef. » 48.79, » 3.99, » 22.25.

Bei der Spaltung mit Säure gaben 0.2370 g Sbst.: 18.0 ccm N (24°, 740 mm) und 0.3609 g Sbst.: 29.4 ccm (24°, 738 mm).

Ber. 2 Atome N 8.82. Gef. 8.50, 9.09.

Aus 3.18 g Sbst. wurden erhalten: 2.3 g Benzolazo- β -naphthol (statt 2.48) und 1.9 g *p*-Bromacetanilid (statt 2.1).

Benzolazo-*p*-phenetolazo-methylamin, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, nach den beiden Methoden dargestellt, bildet bräunlichgelbe Prismen vom Schmp. 71.5°.

0.1763 g Sbst.: 38.4 ccm N (14°, 733 mm).

$C_{15}H_{17}N_5O$. Ber. N 24.78. Gef. N 24.99.

2.83 g Sbst. gaben bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure 2.4 g Benzolazo- β -naphthol (Theorie 2.48) und 1.69 g Phenacetin (Theorie 1.79).

III. Aromatische Triazene.

Phenyl-*p*-tolyl-triazen, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_7H_7$, wurde nach bekannter Methode einerseits aus Phenylazid und *p*-Tolylmagnesiumbromid, andererseits aus *p*-Tolylazid und Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung dargestellt. In beiden Fällen krystallisierte die Brommagnesiumverbindung in schönen roten Nadeln von der Farbe des Kaliumbichromats aus; Unterschiede in der Krystallform konnten nicht bemerkt werden. Durch Zersetzen mit ammoniakalischer Chlorammoniumlösung wurde aus beiden Präparaten ein und dieselbe schon bekannte Diazoaminoverbindung vom Schmp. 90° erhalten.

Phenyl-*p*-phenetyl-triazen, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ (1.4). Sowohl bei der Darstellung aus Phenylazid und *p*-Phenetylmagnesiumbromid wie aus *p*-Phenetylazid und Phenylmagnesiumbromid erhält man zunächst rote hygroskopische Nadeln der Brommagnesiumverbindung und daraus das freie Triazen, das aus Äther oder verdünntem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 113° krystallisiert.

0.1872 g Sbst.: 29.4 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{14}H_{15}N_3O$. Ber. N 17.42. Gef. N 17.45.

Benzolazo-phenyl-phenetyl-harnstoff, $C_6H_5.N_2.N(C_6H_4.OOC_2H_5).CO.NH.C_6H_5$. Die auf beiden Wegen dargestellten Präparate wurden in Ätherlösung mit der äquivalenten Menge Phenylisocyanat zusammengebracht. Nach kurzem Stehen erstarrt die Lösung zu einem aus feinen, gelblichweißen Nadelchen bestehenden Krystallbrei. Aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiert, erwiesen sich beide Präparate nach Aussehen und Schmelzpunkt, der bei 115° lag, als identisch.

Die Konstitution des Harnstoffs und damit der Diazoaminoverbindung ergibt sich aus der Spaltung in Benzoldiazoniumchlorid und Phenylphenetylharnstoff. Diese Aufspaltung wurde nicht nach der Methode von Goldschmidt mit kochender, verdünnter Schwefelsäure ausgeführt, sondern mit alkoholischer Salzsäure unter 0°. Man vermeidet auf diese Weise den Übelstand, daß ein Teil des Diazoharnstoffs unter Rückbildung von Phenylisocyanat zerlegt wird. Man läßt mehrere Stunden unter Schütteln in der Kältemischung stehen, bis alles gelöst ist, und gießt dann in Eiswasser. Der Phenylphenethylharnstoff fällt aus, Benzoldiazoniumchlorid bleibt in Lösung und wird als ρ -Naphtholazofarbstoff identifiziert.

Der Phenyl-phenetyl-harnstoff wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 187°.

0.1498 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_2$. Ber. N 10.90. Gef. N 10.65.

Phenyl- α -naphthyl-triazen, $C_6H_5.NH.N:N.C_{10}H_7$, wurde von Nölting und Binder¹⁾ aus α -Naphthalindiazoniumchlorid und Anilin nicht in reinem Zustand erhalten. Man gewinnt aus α -Naphthylazid und Phenylmagnesiumbromid wie aus Phenylazid und α -Naphthylmagnesiumbromid ein und dieselbe Substanz. Die Brommagnesiumverbindung krystallisiert aus Äther in schönen, roten Nadelbüscheln; das freie Triazen bekam man beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in orangeroten, aus Nadeln bestehenden Krusten, die mit Öl durchtränkt waren. Es wurde zwischen Filtrierpapier ausgepreßt, in Alkohol kalt gelöst und unter Zusatz von Schwefelammonium einige Zeit stehen gelassen. Wasser fällte aus der Lösung orangerote Flocken, die aus höher siedendem Ligroin in rotbraunen, warzenförmig gruppierten Nadeln krystallisierten. Die auf den beiden Wegen hergestellten Präparate zeigten kleine Unterschiede in der Farbe, die jedoch zweifellos auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen sind. Der Schmelzpunkt beider Präparate lag bei 84°; Löslichkeit und Krystallform sind dieselben.

¹⁾ Diese Berichte **20**, 3013 [1887].

0.1210 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 26.6 ccm N (18°, 730 mm).

C₁₆H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.27, N 17.00.
Gef. » 77.54, » 5.56, » 17.09.

Naphthalinazo-diphenyl-harnstoff, C₁₀H₇.N₂.N(C₆H₅).CO.NH.C₆H₅. Beide Präparate geben in ätherischer Lösung mit Phenylisocyanat denselben Harnstoff. Er krystallisiert aus der Ätherlösung in sternförmig angeordneten, gelben Nadelchen; beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Ligroin erhält man mikroskopisch kleine, blaßgelbe Nadelchen, die beim Liegen an der Luft dunkler werden. Schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Alkohol. Schmp. 110°.

0.1103 g Sbst.: 0.3034 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 15.8 ccm N (22°, 738 mm).

C₂₃H₁₈ON₄. Ber. C 75.43, H 4.92, N 15.30.
Gef. » 75.02, » 5.21, » 14.89.

Die Spaltung von 0.5 g Substanz mit alkoholischer Salzsäure ergab 0.26 g Diphenylharnstoff (ber. 0.28) und Naphthalindiazoniumchlorid, woraus 0.4 g Naphthalinazo- β -naphthol (ber. 0.41 g) erhalten wurden.

Spaltung des Benzol-naphthyl-triazens mit kochender Salzsäure. 2 g Triazen wurden mit 50 ccm verdünnter Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht und dann das Ganze mit Wasserdampf destilliert, wobei zuerst Phenol überging, das als Tribromphenol identifiziert wurde. Darauf folgte α -Naphthol. Hierauf wurde alkalisch gemacht und nochmals mit Wasserdampf abdestilliert. Anilin und Naphthylamin ließen sich leicht neben einander nachweisen. Als Rückstand blieb eine nicht unerhebliche Menge Benzolazonaphthylamin.

Spaltung mit kalter Salzsäure. 3 g Triazen wurden zum Zwecke möglichst feiner Verteilung aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällt, filtriert und zur Entfernung des Alkohols mit Wasser ausgewaschen. Hieranf turbinerte man mit 50 ccm Doppelnormalsalzsäure unter Kühlung mit Kältemischung. Nach Verlauf einer Stunde war der größte Teil in Lösung gegangen, 0.4 g blieben unverändert zurück. Das Filtrat gab man zu alkalischer β -Naphthollösung und erhielt nahezu die berechnete Menge Naphthalinazo- β -naphthol vom Schnp. 288°. Die Mutterlauge enthielt Anilin, dagegen kein Naphthylamin.