

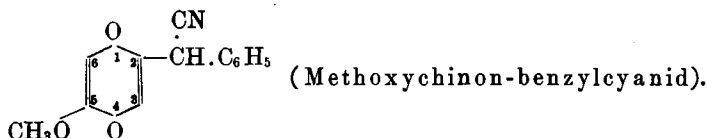
noch vereinbare Formel mit höchstens 18 Kohlenstoffatomen erhalten müssen, die aber vor Inangriffnahme der beabsichtigten Neuuntersuchung hier wohl nicht diskutierbar ist.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

249. K. Michaelis: Über einige Bildungsweisen von Triazanen.

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Bei der Fortsetzung der Arbeit von C. Liebermann¹⁾ über die Einwirkung malonesterartiger Verbindungen auf Indone und Chinone gelangte ich u. a. zu einer Verbindung der Formel:



Die sehr verschiedene räumliche Größe der den beiden Chinonsauerstoffen benachbarten Substituenten 2 und 5 ließ mich annehmen, daß möglicherweise hier überraschende Aufschlüsse bezüglich sterischer Beeinflussung bei der Hydrazonisierung und ähnlichen Reaktionen der Chinonsauerstoffe sich ergeben möchten. Da aber bekanntlich Benzochinon und seine Derivate auf Phenylhydrazin selbst meist zerstörend wirken²⁾, so wählte ich zunächst das leicht zugängliche *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin³⁾ zur Ausführung der beabsichtigten Reaktion.

1 Mol Methoxychinonbenzylcyanid und 2 Mol *asymm.* Benzylphenylhydrazinchlorhydrat wurden in Alkohol gelöst, vermischt und kurze Zeit gekocht. Über Nacht schied sich aus der braunroten Lösung ein krystallinisches Produkt ab, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 107° schmolz. Es bildete farblose Nadeln, die in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich waren und sich in Chloroform, Äther und Benzol leicht lösten. Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig durch Ausspritzen mit Wasser erhalten.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 2081, 2903 [1898]; **32**, 260, 916 [1899]; **33**, 566 [1900].

²⁾ Zincke, diese Berichte **16**, 1563 [1883] u. a.

³⁾ Minunni, Gazz. chim. Ital. [2] **22**, 219 [1897].

0.1925 g Sbst.: 0.5762 g CO₂, 0.1215 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 0.5140 g CO₂, 0.1055 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 768 mm).

Gef. C 81.64, 82.47, H 7.06, 6.94, N 11.04.

Der Gesamtgehalt an C, H und N beträgt 100 %, die Substanz ist also sauerstofffrei.

Da ich zunächst eine rationelle Formel mit Bezug auf die Ausgangsmaterialien nicht finden konnte, so versuchte ich dieselbe Reaktion bei zwei analogen, einfacher gebauten Chinoderivaten, dem Diäthoxychinon, C₆H₂(OC₂H₅)₂(O₂), und dem Dibrom-dimethoxychinon, C₆H₂Br₂(OCH₃)₂O₂, durchzuführen. Die Versuchsbedingungen blieben die obigen. Dabei stellte sich heraus, daß die so erhaltenen Substanzen, sowohl unter sich, wie mit der oben beschriebenen Substanz identisch waren.

Sbst. aus Diäthoxychinon: 0.1655 g Sbst.: 0.4970 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 14.3 ccm N (22.5°, 772 mm).

Gef. C 81.91, H 6.68, N 11.41.

Sbst. aus Dibromdimethoxychinon: 0.1668 g Sbst.: 0.4995 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

Gef. C 81.66, H 6.97.

Hiernach schienen die drei Chinone gar nicht mehr in dem Reaktionsprodukt enthalten zu sein, sondern nur als Oxydationsmittel an der Reaktion teilzunehmen.

Die Bildung eines Tetrazons, (C₆H₅)(C₇H₇).N.N:N.N(C₇H₇)(C₆H₅), an die man zunächst denken konnte, war durch die prozentuale Zusammensetzung ausgeschlossen, dagegen ließ sich aus den Analysen die Formel eines Diphenyl-dibenzyl-triazans, (C₆H₅)(C₇H₇).N.NH.N(C₆H₅)(C₇H₇), ableiten.

C₂₆H₂₅N₃.

Ber. C 82.32, H 6.58, N 11.08.

Gef. » 81.64, 82.47, 81.91, 81.66, » 7.06, 6.94, 6.68, 6.97, » 11.04, 11.41.

Die Richtigkeit dieser Formel versuchte ich durch eine Synthese der Verbindung zu beweisen.

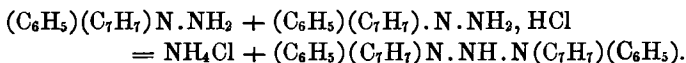
Zu diesem Zwecke wurden äquimolekulare Mengen von *asym.* Benzyl-phenyl-hydrazin und seinem Chlorhydrat eine halbe Stunde lang auf 180° erhitzt, wobei Salmiak sublimiert und eine zähe braune Masse hinterbleibt. Aus heißem Alkohol erhält man farblose Krystalle, die den Schmp. 107° zeigen und auch in den Eigenschaften mit den oben angegebenen Substanzen übereinstimmen.

0.1428 g Sbst.: 0.4296 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 13.9 ccm N (18°, 755 mm).

C₂₆H₂₅N₃. Ber. C 82.32, H 6.58, N 11.08.

Gef. » 82.06, » 6.67, » 10.88.

Die Verbindung entsteht hier nach der Gleichung:



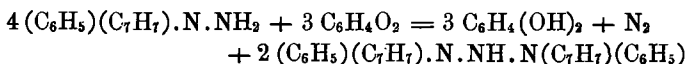
Derselbe Körper konnte sogar noch einfacher, durch bloßes Schmelzen des *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin-chlorhydrats für sich erhalten werden; jedoch ist die Ausbeute auf diesem Wege geringer.

Um nun auch die Art der Reaktion zwischen den Chinonen und dem salzsauren *asymm.* Benzylphenylhydrazin ganz aufzuklären, wurde folgender Versuch ausgeführt:

1 Mol Benzochinon wurde in wenig heißem Alkohol so gelöst, daß es beim Abkühlen in feinsten Verteilung wieder ausfiel. Zu dieser Mischung wurden unter Kühlung 2 Mol. salzsaures *asymm.* Benzylphenylhydrazin, in wenig Alkohol gelöst, hinzugegeben. Sofort entstand eine tiefbraunrote, klare Lösung, die rasch einen Krystallbrei abschied. Während des Vorgangs fand eine lebhaft Stickstoffentwicklung statt. Die Krystallmasse wurde sofort abfiltriert und auf Ton getrocknet. Sie erwies sich gleichfalls als Diphenyl-dibenzyl-triazan.

Die dunkelbraune Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten einen schmierigen, dunkeln Rückstand, der an Äther eine hellgefärbte Substanz abgab, die sich als Hydrochinon herausstellte und durch Chromsäure über das grüne Chinhydrin in Chinon übergeführt werden konnte.

Das Chinon oxydiert demnach das *asymm.* Benzylphenylhydrazin unter Entwicklung eines Teils des Stickstoffs zum Triazanderivat:



indem es selbst in Hydrochinon übergeht.

Ich versuchte nun zunächst, analog aus einem andern Hydrazin, dem *asymm.* Diphenyl-hydrazin, und verschiedenen Chinonen das Tetraphenyltriazan zu gewinnen; hier geht jedoch die Reaktion in anderer Richtung unter Bildung violetter Farbstoffe vor sich. Auch beim Schmelzen des salzsauren Diphenylhydrazins für sich oder mit freier Base traten diese Farbstoffe störend auf.

Hingegen gelang die Darstellung eines gemischten Triazans folgendermaßen.

Eine äquimolekulare Mischung von salzsaurem *asymm.* Benzylphenyl-hydrazin und freiem *asymm.* Diphenyl-hydrazin wurde bei 170—180° bis zum Dickwerden der Masse geschmolzen. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmp. 120°. Es erwies sich als Triphenyl-benzyl-triazan,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.NH.N}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5).$

0.1563 g Sbst.: 0.4724 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1677 g Sbst.: 16.7 ccm N (18°, 773 mm).

C₂₅H₂₃N₃. Ber. C 82.19, H 6.30, N 11.50.

Gef. » 82.43, » 6.22, » 11.76.

Das Diphenyldibenzyltriazan löst sich in nitrosetreier, konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, das Triphenylbenzyltriazan mit grünbrauner Farbe. Auf Zusatz eines Körnchens Natriumnitrit schlägt die gelbe Farbe in rot, die braune in grün um. Die spurenweise gebildete Nitrosoverbindung zeigte die Liebermannsche Reaktion, denn auf Zusatz eines Körnchens Phenol färbten sich beide Lösungen allmählich rein blau. Die blauen Lösungen wurden beim Verdünnen rot und auf Zusatz von Alkali wieder blau.

Die beiden Triazane sind sehr beständig und geben weder mit Basen noch mit Säuren Salze.

Trotz mehrerer Versuche zu Triazanderivaten zu gelangen, sind bisher nur wenige, meist viel komplizierter zusammengesetzte Derivate beschrieben worden; es sei hier nur auf die diesbezügliche Literatur verwiesen¹⁾.

Das Diphenyldibenzyltriazan ist auch noch auf einem dritten Wege erhältlich, nämlich aus Harnstoff und *as*-Benzyl-phenylhydrazin und tatsächlich so von Minunni²⁾ erhalten worden, ohne daß jedoch dieser Forscher seine Zusammensetzung richtig erkannt hätte, und zwar, weil offenbar wegen noch unreiner Substanz seine Analyse unrichtige Zahlen ergab. Er erhielt nämlich eine Substanz vom Schmp. 106° und den oben angegebenen Eigenschaften, für welche er aber aus seiner Analyse (C 84.11, H 6.39, N 10.32) die Formel C₃₉H₃₄N₄ berechnete.

Ich stellte mir auf dem von Minunni angegebenen Wege die von ihm erhaltene Substanz dar, um sie mit meinem Diphenyldibenzyltriazan zu vergleichen. Um die Verbindung so ganz rein zu bekommen, ist es notwendig, das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt noch durch längeres Zusammenstellen mit viel Wasser gründlich auszulaugen und dann noch einmal aus Alkohol umzukrystallisieren.

0.1725 g Sbst.: 0.5195 g CO₂, 0.0997 g H₂O. — 0.1866 g Sbst.: 17.0 ccm N (21°, 779 mm).

C₂₆H₂₆N₃. Ber. C 82.32, H 6.58, N 11.08.

Gef. » 82.15, » 6.46, » 10.69.

¹⁾ Thiele und Osborne, Ann. d. Chem. **305**, 65; Voswinckel, diese Berichte **32**, 2481 [1899]; Bamberger, diese Berichte **35**, 1896 [1902]; Wohl, diese Berichte **33**, 2759 [1900]; Wohl und Schiff, diese Berichte **35**, 1902 [1902].

²⁾ Minunni, Gaz. chim. Ital. **22**, II, 219.

Diese dritte merkwürdige Bildungsweise eines Triazans war nun noch näher aufzuklären.

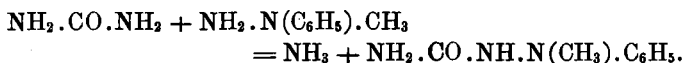
Zunächst versuchte ich, auch aus *as*-Methyl-phenyl-hydrazin und Harnstoff ein entsprechendes Triazan herzustellen. Demgemäß wurden *as*-Methylphenylhydrazin und überschüssiger Harnstoff $\frac{3}{4}$ Std. lang bei 170° geschmolzen. Hierbei mischten sich die Schichten des Hydrazins und des geschmolzenen Harnstoffs vollständig, im Gegensatz zu der Benzylphenylhydrazin-Harnstoff-Schmelze. Das Reaktionsprodukt erstarrte glasig, wurde aber nach einigen Tagen krystallinisch. Durch vorsichtiges Fällen der heißen, alkoholischen Lösung mit wenig Wasser wurde die Substanz in drusenförmig vereinigten Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt der reinen, aus wenig Benzol umkrystallisierten Substanz lag bei 135°.

0.1886 g Sbst.: 0.4004 g CO₂, 0.1176 g H₂O.

C₈H₁₁N₃O. Ber. C 58.18, H 6.66.

Gef. » 57.89, » 6.97.

Es war also hier nicht ein Triazan, sondern *as*-Methyl-phenyl-semicarbazid entstanden, nach der Gleichung:



Das *as*-Methylphenylsemicarbazid ist auf einem andern, bequemerem Wege schon von E. Fischer¹⁾ dargestellt worden. Ein Vergleich mit dem nach E. Fischer dargestellten Methylphenylsemicarbazid bestätigte diese Identität.

Nun lag die Frage nahe, ob *as*-Diphenyl-hydrazin in seinem Verhalten gegenüber Harnstoff sich dem Benzyl- oder dem Methylphenylhydrazin analog verhalten würde, ob also ein Triazan oder ein Semicarbazid entstehen würde.

Es wurden deshalb äquimolekulare Mengen *as*-Diphenylhydrazin und Harnstoff eine halbe Stunde lang auf 180° erhitzt. Hierbei erstarrte die Schmelze krystallinisch, nachdem gleichfalls eine Schichtenvermischung eingetreten war. Das Reaktionsprodukt war in Alkohol fast unlöslich, desgleichen in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich dagegen in heißem Nitrobenzol. Lösen in heißem Nitrobenzol und Fällen mit Alkohol gab weiße Nadelchen vom Schmp. 253°.

0.1566 g Sbst.: 0.4072 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 22.5 ccm N (18°, 763 mm).

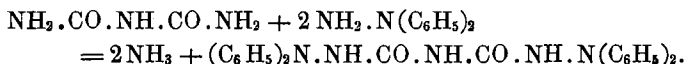
C₂₆H₂₃N₅O₂. Ber. C 71.39, H 5.26, N 16.01

Gef. » 70.91, 71.08, » 5.78, 5.99, » 16.46.

¹⁾ Fischer, Ann. d. Chem. 190.

Es war also wieder ein anderer Körper entstanden, welcher als Tetraphenyl-diamino-biuret, $(C_6H_5)_2N.NH.CO.NH.CO.NH.N(C_6H_5)_2$, zu bezeichnen ist.

Zum Beweise dieser Konstitution versuchte ich, diesen Körper synthetisch aus Biuret und *as*-Diphenyl-hydrazin zu erhalten. In der Tat entstand obiger Körper bei halbstündigem Erhitzen von 1 Mol. Biuret und 2 Mol. *as*-Diphenylhydrazin auf 190° unter starker Ammoniakentwicklung in quantitativer Ausbeute:



Seine Entstehung aus Harnstoff und *as*-Diphenylhydrazin erklärt sich wohl so, daß auch hier zunächst ein Diphenylsemicarbazid sich bildet, aber nicht wie beim *as*-Methylphenylhydrazin als Endprodukt; vielmehr spalten 2 Mol. Semicarbazid 1 Mol. Ammoniak ab, um obiges Derivat des Diaminobiurets zu bilden.

Zur Prüfung dieser Ansicht stellte ich zunächst das noch nicht beschriebene Diphenyl-semicarbazid dar. Man erhält es glatt beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von 1 Mol. Kaliumcyanat und 1 Mol. *as*-Diphenylhydrazinchlorhydrat. Die Substanz schied sich als helles Öl ab, das beim Reiben mit dem Glasstab rasch erstarrte. Aus Alkohol oder Benzol bei 195° schmelzende Nadeln.

0.1810 g Sbst.: 0.4530 g CO_2 , 0.0965 g H_2O . — 0.1693 g Sbst.: 27.4 ccm N (20° , 761 mm).

$C_{13}H_{13}N_3O$. Ber. C 68.71, H 5.75, N 18.50.

Gef. » 68.26, » 5.96, » 18.64.

Erhitzt man dieses Semicarbazid zum Schmelzen, so tritt unter Dunkelfärbung und Ammoniakentwicklung teilweise Zersetzung ein, und das Reaktionsprodukt ist zum größeren Teil in heißem Alkohol unlöslich geworden. Dieser unlösliche Anteil wurde in heißem Nitrobenzol gelöst, mit Alkohol gefällt und erwies sich in der Tat als identisch mit dem obigen Tetraphenyl-diamino-biuret. Die in der alkoholischen Lösung zurückgebliebene, durch Wasser fällbare Substanz war noch unverändertes Ausgangsprodukt.

Sowohl Diphenylsemicarbazid wie auch Tetraphenyldiaminobiuret lösen sich in reiner, konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, wohl infolge des vorhandenen $N \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ -Restes.

Nach diesen Resultaten glaubte ich, auch bei der Triazanbildung aus *as*-Benzylphenylhydrazin und Harnstoff ein Phenyl-benzyl-semicarbazid als Zwischenprodukt annehmen zu müssen, und versuchte zunächst, diesen noch nicht beschriebenen Körper herzustellen.

Hierbei wurde die Methode dahin abgeändert, daß 1 Mol. Kaliumcyanat, in Wasser gelöst, der Lösung von 1 Mol. freiem *as*-Benzyl-phenyl-hydrazin in Eisessig hinzugefügt wurde. Das Reaktionsprodukt schied sich milchig aus, erstarrte aber beim Kühlen und Reiben zu federförmigen Krystallen. Diese krystallisierten aus wenig Benzol in Blättchen, aus viel Benzol in Nadeln vom Schmp. 103°, und erwiesen sich als *as*-Benzyl-phenyl-semicarbazid, $(C_6H_5)(C_7H_7)N.NH.CO.NH_2$.

0.1781 g Sbst.: 0.4391 g CO_2 , 0.0955 g H_2O .

$C_{14}H_{15}N_3O$. Ber. C 69.70, H 6.22.

Gef. » 69.20, » 6.76.

Um hieraus das Diphenyldibenzyltriazan zu erhalten, habe ich nun äquimolekulare Mengen von Phenyl-benzyl-semicarbazid und freiem Phenyl-benzyl-hydrazin verschmolzen. Die Schmelze wurde in wenig heißem Alkohol gelöst; beim Erkalten schieden sich farblose Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus Benzol oder auch Alkohol rein vom Schmp. 169° erhalten wurden. Auch Fälln mit Ligroin resp. Wasser aus den Lösungen in Benzol bezw. Eisessig lieferte dieselbe Verbindung.

0.1564 g Sbst.: 0.4163 g CO_2 , 0.0880 g H_2O . — 0.1673 g Sbst.: 22.2 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{28}H_{27}N_5O_2$. Ber. C 72.26, H 5.80, N 15.05.

Gef. » 72.59, » 6.29, » 15.09.

Demnach hatte sich nicht ein Triazan, sondern ein Diphenyl-dibenzyl-diamino-biuret, $(C_6H_5)(C_7H_7)N.NH.CO.NH.CO.NH.N(C_7H_7)(C_6H_5)$, gebildet. Die Entstehung dieses Körpers war um so bemerkenswerter, als weder *as*-Benzylphenylsemicarbazid für sich erhitzt ein Diaminobiuretderivat ergab, noch Biuret und Benzylphenylhydrazin in normaler Weise, wie oben beim Diphenylhydrazin, reagierten.

Schmilzt man Biuret mit *as*-Benzyl- resp. -Methylphenylhydrazin zusammen, so entstehen vielmehr wohldefinierte Körper von der prozentualen Zusammensetzung der entsprechenden Semicarbazide, von denen sie sich aber in ihren Eigenschaften, namentlich ihren Löslichkeitsverhältnissen, ganz und gar unterscheiden, worüber später berichtet werden soll.

Zu vorstehender, noch nicht abgeschlossener Mitteilung veranlaßt mich eine Veröffentlichung von Darapsky¹⁾, der neue Versuche zur Erlangung von Triazanderivaten anstellt.

Organisches Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Darapsky (Journ. für prakt. Chem. [2] 76, 433), Chem. Zentralbl. 1908, I 452 (5. 2. 08).