

440. Otto Dimroth und Karl Pfister: Über mono-substituierte Triazene und Versuche zur Darstellung des Triazens¹⁾.

[Aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Das Phenyl-triazen, $C_6H_5.N:N.NH_2$, der erste Repräsentant der monosubstituierten Triazene, wurde vor einiger Zeit durch Reduktion des Phenylazids mit ätherischer Zinnchlorürlösung dargestellt²⁾. Es schien erwünscht, die Kenntnis dieser Körperklasse auf eine etwas breitere, experimentelle Basis zu stellen, und wir haben deshalb eine Reihe anderer aromatischer Azide der Reduktion unterworfen, in der Hoffnung, dabei in den Besitz von Triazenen zu gelangen, die durch den Einfluß geeigneter substituierender Gruppen erheblich stabiler wären, als das Phenyltriazen, und der Untersuchung, vor allem der Aufklärung der dort beobachteten Isomerieerscheinung, weniger Schwierigkeiten bereiten würden. Das Ergebnis der Versuche entsprach nicht so ganz den Erwartungen. Allerdings ist der Eintritt von Substituenten durchaus nicht ohne Einfluß auf die Beständigkeit der Triazene, aber er ist nicht so groß, als wir es wünschten, und erreicht bei weitem nicht die Stärke, wie etwa bei den Diazoniumsalzen, deren Zerfallsgeschwindigkeit ja bekanntlich in eminentem Maße variiert werden kann³⁾.

Zudem äußert sich die Wirkung der meisten substituierenden Radikale im Phenyltriazen dahin, daß sie dessen Lebensfähigkeit noch verringern; in vielen Fällen erhielten wir deshalb bei der Reduktion der Azide nur die Spaltstücke der Triazene: Amin und Stickstoff. Etwas beständiger als das Phenyltriazen ist das *p*-Bromphenyltriazen, der *p*-Triazeno-benzoesäureester und das *p*-Benzoylphenyltriazen. Die ersterwähnte dieser Substanzen zeigt auch die beim Phenyltriazen beobachtete Isomerie; aber es gelingt nicht, Derivate der isomeren Formen darzustellen. Die Zersetzlichkeit ist zu groß, um chemischen Eingriffen standzuhalten. So erhält man beispielsweise aus *p*-Bromphenyltriazen und Benzaldehyd nicht etwa eine Benzalverbindung $BrC_6H_4.N_2.N:CH.C_6H_5$, sondern statt dessen Benzal-*p*-bromanilin und Stickstoff. Nur mit Phenylcyanat reagieren die Triazene ohne Stickstoffentwicklung unter Bildung von Phenylazo-harnstoffen.

¹⁾ Vergl. Karl Pfister, Inauguraldissertation. München 1909.

²⁾ O. Dimroth, diese Berichte 40. 2376 [1907].

³⁾ Hantzsch, diese Berichte 33, 2517 [1900]; Euler, Ann. d. Chem. 325, 292 [1902].

Nach der früher aufgestellten Regel¹⁾ mußte man erwarten, daß aliphatisch monosubstituierte Triazene noch mehr zum Zerfall neigen würden, als das Phenyltriazen. Wir führten einen Versuch mit Benzyl-azid aus, in der Absicht, durch Anwendung sehr tiefer Temperaturen eventuell dennoch zum Benzyl-triazen $C_6H_5.CH_2.N_2$. NH_2 zu gelangen. Aber es zeigte sich, daß das Benzylazid der Reduktion viel mehr Widerstand entgegengesetzt, als das Phenylazid²⁾. Bei -15° , wo Phenylazid durch ätherische Zinnchlorürlösung sehr rasch angegriffen wird, bleibt das Benzylazid noch intakt. Erst bei -10° wird es langsam reduziert; es ist aber selbstverständlich, daß bei dieser viel zu hohen Temperatur das Benzyltriazen sofort in Benzylamin und Stickstoff zerfällt.

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure. Die schon vor 3 Jahren ausgesprochene Prognose³⁾, daß das erste Reduktionsprodukt der Stickstoffwasserstoffsäure das Triazen sein müßte, das im höchsten Maße die Tendenz zeigen sollte, in Stickstoff und Ammoniak zu zerfallen:



erwies sich als richtig. Man konnte nur dann einige Hoffnung auf die Isolierung des Triazens setzen, wenn es gelang, die Stickstoffwasserstoffsäure unter den allersubtilsten Bedingungen und bei äußerst niedriger Temperatur zu reduzieren. Die Stickstoffwasserstoffsäure aber läßt sich noch schwerer reduzieren, als das Benzylazid. Ätherische Zinnchlorürlösung wirkt selbst bei -10° kaum ein; bei etwas höherer Temperatur erfolgt die Reduktion, aber dabei zerfällt das Triazen sofort in Stickstoff und Ammoniak.

Hydrazin wird unter diesen Bedingungen nicht in nachweisbarer Menge gebildet. In wäßriger Lösung reduziert Zinnchlorür noch weit träger, selbst bei Zimmertemperatur kaum merklich. Beim Erwärmen erfolgt dann wieder die Zerlegung in Stickstoff und Ammoniak. Es

¹⁾ Dimroth, diese Berichte **38**, 687 [1905]; **39**, 3905 [1906].

²⁾ Benzylazid und ebenso Methylazid reagieren auch viel träger mit Natriummalonsäureester. Ann. d. Chem. **364**, 222 [1909] und **373**, 366 [1910].

³⁾ Diese Berichte **40**, 2389 [1907]. Inzwischen sind von Raschig Versuche zur Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure angestellt worden (Ztschr. f. angew. Chem. **23**, 972 [1910]). Die Deutung derselben, daß intermediär Diimid auftrate, dürfte wohl nicht richtig sein. Schon früher hatten sich Curtius und Darapsky (Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 421 [1900]), Cooke, Proc. Chem. Soc. **19**, 213 [1903] und Dennis und Isham, Amer. Chem. Soc. **29**, 18 [1907] mit der Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure befaßt. Die letzteren Forscher stellten fest, daß ein Drittel des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt wird.

wurden noch eine sehr große Anzahl von Versuchen angestellt, andere wirksamere Reduktionsmittel zu finden; aber weder Titanchlorür, noch Chromoacetat und Chromchlorür, Zinkstaub, amalgamiertes Aluminium und Magnesium bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak erfüllten die Hoffnung. Immerhin glauben wir, einen im experimentellen Teil beschriebenen Versuch dahin deuten zu müssen, daß das Triazen in wäßriger Lösung bei -10° für kurze Zeit existenzfähig ist.

Experimenteller Teil.

Die in der früheren Mitteilung beschriebene Methode der Reduktion der Arylazide mit ätherischer Zinnchlorür-chlorwasserstoffsäure hat sich durchaus bewährt; nur sind noch einige Bemerkungen, die sich auf die Darstellung dieser Lösung beziehen, zuzufügen.

Da Wasser und Säuren auf die Triazene zersetzend wirken, schien es am günstigsten zu sein, eine völlig wasserfreie und möglichst wenig Salzsäure enthaltende ätherische Zinnchlorürlösung zu bereiten. Wir beobachteten jedoch, daß Zinnchlorür, wenn es im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ist, sich in wasserfreiem Äther bei Einleiten beliebiger Mengen Chlorwasserstoff nicht löst, sondern sich in ein schweres mit Äther nicht mischbares Öl verwandelt. Erst bei Zusatz kleiner Mengen Wasser tritt dann Lösung ein, und zwar braucht man um so weniger Salzsäure zur Lösung, je mehr Wasser man zufügt. Die ätherische Zinnchlorürlösung enthält also offenbar eine Komplexverbindung aus Zinnchlorür-chlorwasserstoffsäure mit Wasser und Äther. Um das Reduktionsmittel stets von genau definierter Zusammensetzung zu haben, trockneten wir deshalb das Zinnchlorür im Exsiccator unter öfterem Pulvern vollständig, übergossen je 85 g mit 500 ccm Äther (spez. Gewicht 0.722), setzten 3 ccm Wasser zu und brachten es dann durch Einleiten 60 g trockner Salzsäure in Lösung. Die auf diese Weise bereitete Reduktionslösung gab die günstigsten Resultate. Ferner erwies es sich vorteilhafter, nicht das Azid zum Zinnchlorür zuzugeben, sondern umgekehrt zu verfahren.

Je 1 g Azid wurde in trockenem Äther gelöst und dazu bei einer Temperatur von -15° bis -18° unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit sehr langsam (etwa im Verlauf einer Stunde) 10 ccm der ätherischen Zinnchlorürlösung zugetropft. Das Zinndoppelsalz des Triazens — es wurde festgestellt, daß es Doppelsalze des Stannichlorids sind — kristallisiert aus und wird nach einer halben Stunde abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und sofort wieder in einem Koll-

chen mit wasserfreiem Äther überschichtet. Die meisten Zinndoppelsalze lassen sich auf diese Weise in der Kältemischung einige Stunden ohne Zersetzung aufbewahren.

Die weitere Verarbeitung auf das freie Triazen erfolgt dann nach der früher mitgeteilten, von Fall zu Fall etwas zu modifizierenden Vorschrift.

Einige der für die Versuche nötigen Arylazide sind in der Literatur noch nicht beschrieben; sie wurden sämtlich auf bekannte Weise aus den Diazoniumperbromiden mit Ammoniak hergestellt.

p-Tolyl-azid, Öl von charakteristischem, anisartigem Geruch, das bei 10 mm Druck bei 80° destilliert.

0.2166 g Sbst.: 61.6 ccm N (17°, 711 mm).

$C_7H_7N_3$. Ber. N 31.61. Gef. N 31.32.

Bei der Reduktion erfolgt die Abscheidung des Zinndoppelsalzes so langsam, daß es nicht gelingt, das Triazen vor dem Zerfall zu bewahren.

o-Bromphenyl-azid geht bei der Destillation mit Wasserdampf rasch und in sehr reinem Zustand über, so daß eine Vakuumdestillation überflüssig ist.

0.3165 g Sbst.: 60.8 ccm N (15°, 705 mm).

$C_6H_4BrN_3$. Ber. N 21.26. Gef. N 21.12.

o-Bromphenyl-triazen scheidet sich bei der Reduktion als Zinndoppelsalz in grob krystallinischer Form rasch ab. Dies verpufft beim Aufbewahren auf dem Uhrglas nach einigen Minuten. Das mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Triazen bleibt beim Abdunsten der Ätherlösung krystallinisch zurück. Es ist äußerst labil und verpufft beim Aufstreichen auf Ton sofort.

m-Bromphenyl-azid destilliert bei 100 mm bei 99°.

0.1723 g Sbst.: 32.8 ccm N (13°, 705 mm).

$C_6H_4BrN_3$. Ber. N 21.26. Gef. N 21.08.

m-Bromphenyl-triazen ist ebenso zersetzlich wie die *o*-Verbindung. Das Zinndoppelsalz läßt sich zwar leicht isolieren, bei der Umsetzung mit Natronlauge aber zersetzt sich der größte Teil unter Gasentwicklung. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleiben nur wenige Krystalle, die man auf Ton vom flüssigen *m*-Bromanilin trennen kann. Sie verpuffen bei sehr gelinder Erwärmung und entwickeln mit Alkohol oder Säure lebhaft Stickstoff.

p-Bromphenyl-azid ist von P. Grieb¹⁾ schon kurz erwähnt worden, es destilliert bei 10 mm Druck bei 105°.

¹⁾ Jahresber. 1866, 453.

p-Bromphenyl-triazen läßt sich ohne Schwierigkeit als Zinndoppelsalz isolieren. Dasselbe entwickelt beim Übergießen mit Alkohol oder Wasser lebhaft Stickstoff, an der Luft nimmt es bald eine rötliche Färbung an und zersetzt sich ohne Verpuffung.

Aus dem Zinndoppelsalz setzt man durch Eintragen in mit Äther überschichtete Natronlauge bei -15° das Triazen in Freiheit — auf 1 g Bromphenylazid 40 ccm Natronlauge und 25 ccm Äther —, schüttelt die Ätherschicht mit einer auf 60 ccm verdünnten Lösung von 1 g Kupferchlorür in 10 ccm 20-proz. Ammoniak durch, wäscht sie einige Male mit Wasser und filtriert. Man saugt alsdann den Äther im Vakuumexsiccator zum großen Teil, aber nicht vollständig, ab, wobei sich die Cuproverbindung des Bromphenyltriazens in schönen, gelben Kristallen abscheidet.

Diese wäscht man nach einander mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Äther. Die Ausbeute beträgt etwa 50 % der Theorie.

0.8468 g Sbst.: 0.3410 g CO_2 , 0.0636 g H_2O . — 0.1408 g Sbst.: 20.4 ccm N (17° , 715 mm). — 0.3526 g Sbst.: 0.1081 g CuO.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{BrN}_3\text{Cu}$. Ber. C 27.43, H 1.91, N 16.05, Cu 24.23.
Gef. » 27.44, » 2.10, » 16.04, » 24.05.

Trotz der gut stimmenden Analyse ist das so bereitete Kupfersalz nicht völlig rein. Beim Versuch, es aus organischen Lösungsmitteln umzukristallisieren, zersetzt es sich fast regelmäßig unter Stickstoffentwicklung. Ein einziges Mal gelang es, eine schöne Kristallisation aus warmem Epichlorhydrin zu erhalten. Das umkristallisierte Präparat ließ sich monatelang ohne Zersetzung aufbewahren, während die direkt aus der Ätherlösung gewonnene Substanz zweifellos infolge einer minimalen Verunreinigung viel weniger haltbar ist. Diese wird im Exsiccator nach einigen Tagen mißfarbig und fällt allmählich völliger Zersetzung anheim. *p*-Bromphenyltriazenkupfer verpufft über der Flamme, ebenso beim Betupfen mit rauchender Salpetersäure lebhaft, mit verdünnter Salzsäure entwickelt es langsamer Stickstoff als Phenyltriazenkupfer.

2 g Cuproverbindung werden bei -15° in eine mit 20 ccm Äther überschichtete Lösung von 15 g Cyankalium in 25 ccm Wasser langsam eingetragen, wobei alles in Lösung geht. Die Ätherlösung wäscht man dann rasch mit Eiswasser und trocknet sie in der Kältemischung mit Natriumsulfat. Auf Zusatz von 30—40 ccm Gasolin kristallisiert das freie Bromphenyl-triazen in Form farbloser, länglicher Blättchen aus. Diese schmelzen kurz nach der Darstellung bei 36.5° unter Zerfall in Stickstoff und Bromanilin. Bald jedoch, meist schon nach einigen Minuten zeigen sie dieselbe Umwandlungserscheinung, die zu-

erst beim Phenyltriazen beobachtet wurde. Eine eigentümliche, gut mit freiem Auge sichtbare Bewegung kommt in die Kryställchen, die zum Teil lebhaft umherhüpfen. Nach einigen Minuten ist wieder Ruhe eingetreten und die Substanz schmilzt jetzt unter Stickstoffentwicklung bei 39°. Durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Petroläther erhält man wieder den ursprünglichen Körper vom Schmp. 36.5°.

Das *p*-Bromphenyltriazen ist etwas beständiger als das Phenyltriazen; bei Kellertemperatur im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium aufbewahrt, ist es nach einigen Tagen noch nicht vollständig zerfallen, sondern gibt mit Säuren noch Gasentwicklung. Diese längere Haltbarkeit hängt wohl zum Teil damit zusammen, daß das durch den Zerfall kleiner Teilchen gebildete feste *p*-Bromanilin nicht wie das flüssige Anilin die Zersetzung der ganzen Substanzmenge auslöst.

Wasser und verdünnte Essigsäure spalten das Triazen bei Zimmer-temperatur verhältnismäßig langsam, Mineralsäuren verursachen lebhaftere Gasentwicklung.

Im Gegensatz zum Phenyltriazen läßt sich das *p*-Bromphenyltriazen zur Analyse bequem abwägen. Diese wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Substanz durch vorsichtiges und gelindes Erwärmen zersetzt und das Volumen des entwickelten Stickstoffs bestimmte. Das zurückbleibende *p*-Bromanilin wurde durch Schmelzpunktsbestimmung auf seine Reinheit geprüft.

0.0624 g Subst. entwickelten 8.2 ccm N (19°, 701 mm) und hinterließen 0.0536 g *p*-Bromanilin.

$C_8H_6BrN_3$.	Ber. N (2 Atome)	14.04,	<i>p</i> -Bromanilin	85.96.
	Gef. »	14.17,	»	85.90.

Bringt man *p*-Bromphenyltriazen in Ätherlösung bei -15° mit säurefreiem Benzaldehyd zusammen, so entweicht Stickstoff, und beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt quantitativ *p*-Brombenzal-anilin vom Schmp. 66°.

2.4-Dibromphenyl-azid ist schon von P. Grieb dargestellt worden. Es ist mit Wasserdampf flüchtig und krystallisiert aus Äther in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 62°.

Bei der Reduktion gibt es ein Zinndoppelsalz, das mit Wasser äußerst lebhaft Stickstoff entwickelt. Bei der Zerlegung mit Lauge aber zerfällt das Dibromphenyltriazen fast vollständig in Dibromanilin und Stickstoff.

2.4.6-Tribromphenyl-triazen konnte ebenfalls nicht erhalten werden. Das Tribromphenylazid¹⁾ wird langsam reduziert, und das Zinndoppelsalz fällt nicht rasch genug aus, um der Zersetzung zu

¹⁾ Silberstein, Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 116 [1883].

entgehen. Es entwickelt sich schon während der Reaktion Gas, und man kann schließlich nur Tribromanilin isolieren.

p-Methoxyphenyl-azid¹⁾ läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen. Man erhält es als Öl, das bald zu bei 36° schmelzenden Krystallen erstarrt.

Bei der Reduktion konnte kein Triazen erhalten werden. Das ausfallende Salz entwickelt mit Wasser keinen Stickstoff. Nach dem Zerlegen mit Natronlauge erhält man ein Öl, welches ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduziert; die wäßrige Lösung enthält reichlich Ammoniak. Offenbar wird in diesem Falle das Triazen zu Anisylhydrazin und Ammoniak weiter reduziert.

p-Azido-benzoesäure²⁾ gibt bei der Reduktion ein Zinndoppelsalz, das mit Wasser und beim Erwärmen lebhaft Stickstoff entwickelt. Die Triazeno-benzoesäure läßt sich aber nicht daraus isolieren, da sie mit Lauge unter stürmischem Aufbrausen in *p*-Amidobenzoesäure und Stickstoff zerfällt.

p-Azido-benzoesäure-äthylester ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Er siedet bei 10 mm bei 150° und erstarrt zu einer strahligen krystallinischen Masse vom Schmp. 18°.

0.1928 g Sbst.: 37.8 ccm N (18°, 728 mm).

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. N 22.05. Gef. N 21.81.

p-Triazeno-benzoesäure-äthylester, $C_8H_7(CO_2C_2H_5)_2.N_3H_2$.

Das Zinndoppelsalz ist relativ beständig; es verpufft nicht spontan, sondern erst beim Erwärmen; bei mehrstündigem Stehen an der Luft ist es noch nicht völlig zersetzt.

Das Cuprosalz wurde in der beim *p*-Bromphenyltriazen beschriebenen Weise hergestellt, nur verwendet man wegen der Schwerlöslichkeit desselben 100 ccm Äther. Es krystallisiert rasch aus der Ätherlösung aus, die man deshalb möglichst schnell von der ammoniakalischen Kupferlösung trennen muß. Die Ausbeute beträgt ca. 55% der Theorie. Es läßt sich meist gut aus Chloroform umkrystallisieren, zuweilen beginnt allerdings dabei eine Zersetzung, die dann unter Gasentwicklung und Braunfärbung rasch weiterschreitet. Ein sehr haltbares Präparat erhält man auch, wenn man das aus dem Äther abgeschiedene feinpulverige Salz einige Zeit bei gelinder Wärme mit Chloroform digeriert. Ohne sich völlig zu lösen, geht es auf diese Weise in einen grobkristallinen Zustand über. Man kann es dann monatelang im Präparatengläschen aufbewahren. Glänzende, gold-

¹⁾ Rupe und v. Majewski, diese Berichte 33, 3405 [1900].

²⁾ Grieb, loc. cit.

farbige Blättchen, die sich bei ca. 130° zersetzen. Es verpufft über der Flamme; von verdünnter Salzsäure wird es nur langsam zerlegt.

0.2805 g Sbst.: 0.4335 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — 0.1494 g Sbst.: 22.4 ccm N (15°, 706 mm). — 0.3612 g Sbst.: 0.1124 g Cu₂S.

C₉H₁₀O₂N₃Cu. Ber. C 42.21, H 3.94, N 16.46, Cu 24.86.
Gef. » 42.15, » 4.07, » 16.51, » 24.85.

Der freie *p*-Triazeno-benzoesäure-ester krystallisiert aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Gasolin in glänzenden Körnchen oder fedrigen Nadelchen, die bei 68° unter Zersetzung schmelzen. Eine Umwandlungserscheinung, wie sie beim Phenyltriazin und *p*-Bromphenyltriazin auftritt, konnte nicht beobachtet werden. Die Substanz ist ziemlich haltbar; im Exsiccator bei Kellertemperatur aufbewahrt, verliert sie langsam Stickstoff und verwandelt sich in *p*-Aminobenzoesäure-ester, aber selbst nach einigen Wochen ist dieser Zerfall noch nicht ganz vollständig. Bei höherer Temperatur verläuft derselbe explosionsartig; bei zwei Versuchen, die Analyse wie beim *p*-Bromphenyltriazin auszuführen, ging die Substanz und die Apparatur durch eine heftige Explosion verloren, als wir das Kölbchen vorsichtig mit heißem Wasser anheizten. Alkohol und verdünnte Säuren zersetzen die Substanz bei Zimmertemperatur mit mäßiger Geschwindigkeit. Zur Analyse wurde sie verbrannt; man muß dabei nur darauf achten, sie mit einer genügend großen Menge Kupferoxyd zu mischen.

0.2136 g Sbst.: 0.4402 g CO₂, 0.1144 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 30.6 ccm N (14°, 724 mm).

C₉H₁₁O₂N₃. Ber. C 55.90, H 5.74, N 21.80.
Gef. » 56.19, » 5.99, » 21.61.

Mit Phenylcyanat vereinigt sich das Triazin in ätherischer Lösung in der Kältemischung im Laufe einer Stunde zu einem Azoharnstoff, C₆H₄(CO₂C₆H₅).N:N.NH.CO.NH.C₆H₅. Man verdunstet die Ätherlösung im Vakuum unter Vermeidung des Zutritts von Feuchtigkeit, wäscht den Rückstand zur Entfernung eines kleinen Restes von Phenylcyanat mit wenig niedrig siedendem Gasolin und krystallisiert ihn zweimal aus Alkohol um. Farblose, glänzende, dünne, sechseckige Blättchen, die bei 135° unter Gasentwicklung schmelzen; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1836 g Sbst.: 30.0 ccm N (16°, 705 mm).

C₁₆H₁₇O₄N₄. Ber. N 17.93. Gef. N 17.90.

Schüttelt man die ätherische Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung, so fällt ein citronengelbes Silbersalz aus.

In verdünnter Natronlauge löst sich der Azoharnstoff langsam, aber vollständig mit intensiv gelber Farbe. Dabei wird die Carboäthoxylgruppe verseift. Aus der alkalischen Lösung fällt auf Zusatz von Essigsäure die freie Carbonsäure, $C_6H_4(CO_2H).N:N.NH.CO.NH.C_6H_5$, aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 172° schmilzt. Feine, farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton.

0.0972 g Sbst.: 17.2 ccm N (17° , 721 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N_4$. Ber. N 19.68. Gef. N 19.76.

Mit ätherischer Salzsäure werden die beiden Azoharnstoffe gespalten und zwar unter Stickstoffentwicklung in Phenylcyanat und *p*-Amidobenzoessäure bzw. *p*-Amidobenzoessäureester.

Mit Benzaldehyd in ätherischer Lösung bei niederer Temperatur zusammengebracht, entwickelt der Triazenobenzoessäureester nicht sofort Gas, das Reaktionsprodukt ist jedoch zu labil, als daß man es isolieren könnte. Etwas beständiger ist das Kondensationsprodukt mit Formaldehyd. Dies wurde erhalten, indem man die ätherische Lösung des Triazens mit der äquivalenten Menge einer 35-prozentigen wäßrigen Formaldehydlösung unter Kühlung schüttelte. Die Ätherschicht wurde dann rasch mit Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuumexsiccator abgesaugt, wobei eine krystallinische Substanz hinterblieb, die rasch auf Ton ausgebreitet wurde. Diese Substanz verliert äußerst leicht Stickstoff, sowohl mit allen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur, wie auch beim Aufbewahren im Exsiccator. Sie zersetzt sich, frisch bereitet, bei 48° unter Gasentwicklung und hinterläßt einen Rückstand, der bei 180° , nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188° schmolz und sich als Methylene-di-*p*-aminobenzoessäure-ester, $[C_6H_4(CO_2C_2H_5).NH]_2CH_2$, erwies. Denn dieselbe Substanz wurde aus *p*-Amidobenzoessäureester und Formaldehyd erhalten.

0.2437 g Sbst.: 0.5920 g CO_2 , 0.1429 g H_2O . — 0.2970 g Sbst.: 22.8 ccm N (15° , 727 mm).

$C_{19}H_{23}O_4N_3$. Ber. C 66.63, H 6.48, N 8.21.

Gef. » 66.25, » 6.56, » 8.70.

Daraus wird man schließen, daß das Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Triazenobenzoessäureester, das zu labil ist, als daß es zur Analyse gebracht werden könnte, die Konstitution $C_6H_4.(CO_2C_2H_5).N_2.NH.CH_2.NH.N_2.(CO_2C_2H_5)C_6H_4$ besitzt.

p-Benzoylphenyl-azid, $C_6H_5.CO.C_6H_4.N_3$, wurde aus *p*-Aminobenzophenon über das Diazoniumperbromid hergesehlt, und zuerst aus Ligroin, dann noch einmal aus Äther umkrystallisiert. Blaßgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 74.5° .

0.0970 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{12}H_9ON_3$. Ber. N 18.87. Gef. N 18.79.

Durch Reduktion mit ätherischer Zinnchlorürlösung erhält man das Zinndoppelsalz des Triazens, das mit Wasser lebhaft reagiert und an der Luft ohne Verpuffung sich in etwa einer Stunde zersetzt. Das daraus erhaltene Triazen gehört zu den beständigeren Vertretern dieser Körperklasse, es löst sich in Äther bei Zimmertemperatur ohne Gasentwicklung und hält sich im Exsiccator fast einen Tag. Wir haben es jedoch nicht näher untersucht, da die Reinigung über das Cuprosalz Schwierigkeiten machte.

α -Naphthyl-azid ließ sich nicht zum Triazen reduzieren, sondern gab α -Naphthylhydrazin und Ammoniak.

β -Naphthyl-azid gibt bei der Reduktion zwar ein lebhaft verpuffendes, mit Wasser Gas entwickelndes Zinndoppelsalz, aus dem aber kein Triazen erhalten werden konnte. Dasselbe zersetzte sich bei dem Versuche zur Isolierung fast vollständig in Stickstoff und β -Naphthylamin.

Benzyl-azid wird, wie schon erwähnt, bei -15° von ätherischer Zinnchlorürlösung noch nicht angegriffen. Läßt man die Temperatur etwas höher steigen, so fällt unter Gasentwicklung das Zinndoppelsalz des Benzylamins aus. Hydrazin und Ammoniak ließen sich nicht nachweisen.

Über die Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure ist das Wesentliche schon im theoretischen Teil erwähnt worden. Indem wir auf die detaillierte Beschreibung der vielen vergeblichen Experimente, die die Darstellung des Triazens zum Ziel hatten, verzichten, soll hier nur ein Versuch mitgeteilt werden, welcher zur quantitativen Bestimmung der Spaltstücke des Triazens — Stickstoff und Ammoniak — angestellt wurde.

Ein Kölbchen, das mit einem Tropftrichter und einem mit dem oberen Ende des Azotometers verbundenen Gasableitungsrohr versehen war, enthielt eine gewogene Menge Kaliumazid in wäßriger Lösung. Man ließ einen großen Überschuß wäßriger Zinnchlorürlösung zutropfen und erwärmte, da bei Zimmertemperatur kaum Reaktion eintritt, zuerst gelinde, schließlich zur Vollendung der Reaktion auf Siedetemperatur. Um die Verflüchtigung der Stickstoffwasserstoffsäure möglichst zu verhindern, kühlte man das Gasableitungsrohr mit Eis. Trotzdem hat sich wohl, wie die Analyse zeigt, eine kleine Menge Stickstoffwasserstoffsäure der Reduktion entzogen. Nach der Abkühlung des Apparates wurde das Azotometer abgelesen, die Zinnchlorürlösung mit Natronlauge destilliert und das Ammoniak titriert.

0.1872 g Kaliumazid gaben 41.7 ccm N (18°, 693 mm) und 0.0289 g NH₃.
 N₃K. Ber. N, 34.55, NH₃ 20.99.
 Gef. » 32.50, » 21.07.

Schließlich mag ein Versuch erwähnt werden, welcher den Schluß erlaubt, daß das Triazen in wäßriger Lösung immerhin eine gewisse, wenn auch kurze Zeit existiert. Wenn man eine ziemlich konzentrierte wäßrige Lösung von Kaliumazid unter Zusatz von Chlorammonium und etwas Ammoniak bei -10° mit verkupfertem Zinkstaub versetzt, so tritt sofort Reduktion ein, und der größte Teil des gebildeten Triazens zerfällt spontan unter Stickstoffentwicklung. Filtriert man nach kurzem Schütteln vom Zinkstaub rasch ab, so entwickelt die Lösung nicht sehr kräftig, aber doch deutlich noch einige Zeit Gasblasen. Diese Gasentwicklung wird kräftiger auf Zusatz von Salzsäure; es kann sich also nicht um Übersättigung handeln. Blinde Versuche, ohne Zusatz von Kaliumazid, zeigten diese Erscheinung niemals. Als wir schließlich, um das Triazen länger zu konservieren, bei niedererer Temperatur arbeiteten und dabei den Gefrierpunkt der Lösung durch Sättigung mit leicht löslichen Salzen, Magnesiumchlorid oder Natriumjodid, erniedrigten, zeigte sich leider, daß dann das Kaliumazid kaum mehr angegriffen wird.

441. Otto Dimroth:

Selbstzersetzung des Phenyl-nitro-methans.

[Aus dem Chem. Lab. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Praktikanten des hiesigen Laboratoriums machten die Beobachtung, daß Präparate von Phenyl-nitro-methan bei längerem Stehen prächtige große Krystalle in reichlicher Menge abschieden. Der Vorgang erfolgt unter Gasentwicklung; eine mehrere Jahre alte Flasche, deren Stopfen sich fest verkittet hatte, explodierte beim Öffnen heftig. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei 161°, sie erwies sich nach all ihren Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse als Dibenzhydroxamsäure.

0.2306 g Sbst.: 0.5880 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.2942 g Sbst.: 15.6 ccm N (16°, 717 mm).

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. C 69.68, H 4.60, N 5.82.

Gef. » 69.62, » 4.58, » 5.90.

Umwandlung von Nitroverbindungen in die isomeren Hydroxamsäuren sind wiederholt festgestellt worden. So fanden Bamberger