

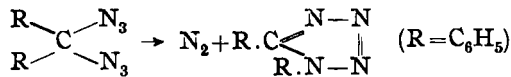
239. S. Götzky: Über das Benzophenon-diazid.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. März 1931.)

Bei Untersuchungen über die chemische Wirksamkeit der Röntgen-Strahlen stellte es sich als vorteilhaft heraus, einen Stoff zu verwenden, der in einfacher, reproduzierbarer Reaktion unter dem Einfluß der Strahlen ein Gas abspaltet. Hier erschien ein Versuch mit Benzophenon-diazid aussichtsreich. Dieser Körper spaltet tatsächlich bei der Bestrahlung Stickstoff ab, worüber gemeinsam mit G. Cronheim und Paul Günther an anderer Stelle berichtet werden soll. Hier sei einiges über die Darstellung dieses Körpers und seine chemischen Eigenschaften mitgeteilt.

Bei den Untersuchungen von G. Schroeter¹⁾ über die Umwandlungen der Keton-diazide wurden diese Körper nicht isoliert. In der gleichen Lösung, in der z. B. die Umsetzung von Benzophenonchlorid mit Azidsalzen (AgN_3 , NaN_3) erfolgte, wurde auch durch Erwärmen die Stickstoff-Abspaltung und Umlagerung in *N*, α -Diphenyl-tetrazol, im folgenden kurz Diphenyltetrazol genannt, durchgeführt²⁾. Es ist jetzt aber gelungen, durch Umsetzung einer ätherischen Lösung von Benzophenonchlorid mit Silberazid das Benzophenon-diazid in sehr guter Ausbeute als wohl krystallisierenden Körper (Schmp. 42°) rein darzustellen. Zum Konstitutions-Beweis wurde die reine Substanz in amyliätherischer Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd erwärmt, wobei bei ca. 120° die Stickstoff-Entwicklung begann und in 2 Stdn. beendet war. Die Menge des aufgefangenen Stickstoffs und des isolierten Tetrazols entsprach einer fast quantitativen Reaktion im Sinne der Gleichung:



Das Benzophenon-diazid ist wider Erwarten recht stabil. Seine Schlagempfindlichkeit ist nur wenig größer als die der Pikrinsäure, wie durch Meßversuche am Kastschen Fallhammer in der Chemisch-technischen Reichsanstalt festgestellt wurde. Es schmilzt unzersetzt. Die Beständigkeit gegen Erwärmung geht allerdings nicht so weit, daß es beim Vakuum einer Wasserstrahlpumpe unzersetzt destilliert werden könnte. Das Destillat besteht in diesem Falle aus Diphenyl-tetrazol. Während das Benzophenon-diazid beim Kochen mit Wasser und verd. Natronlauge wie andere Azide³⁾ unverändert bleibt, tritt bei längerem Kochen mit Methylalkohol⁴⁾ glatte Umsetzung zum Dimethylacetal des Benzophenons ein, das durch Schmp. (107°) und Misch-Schmp. (107°) identifiziert worden ist. Die gleiche Umsetzung findet auch schon bei Zimmer-Temperatur bei mehrtägigem Stehen einer methylalkohol. Lösung von Benzophenon-diazid statt.

Gegen Säuren ist das Benzophenon-diazid sehr empfindlich⁵⁾. Konz. Schwefelsäure z. B. wirkt bereits in der Kälte mit explosions-artiger Heftigkeit ein. Aber schon bei Verwendung von 70-proz. Schwefelsäure kann man

¹⁾ B. **42**, 2336, 3356 [1909], **44**, 1201 [1911]; vergl. auch die Mitteilung von G. Schroeter, B. **63**, 1308 [1930].

²⁾ B. **42**, 2342 [1909].

³⁾ vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 428.

⁴⁾ vergl. dagegen die Beständigkeit von Benzylazid gegen Alkohol; l. c., S. 434.

⁵⁾ vergl. l. c., S. 436.

Inkrement von -1.6 Einheiten für Elektrovalenzen nicht in Rechnung gestellt wurde. Das spezif. Gewicht wurde im Pyknometer bestimmt. Die Dampfdichte konnte vernachlässigt werden. Zur Messung der Oberflächenspannung wurde ein von Dr. Cassel konstruiertes Capillarimeter benutzt, das die Firma Ströhlein & Co. in freundlicher Weise zur Verfügung stellte. Die für Oberflächenspannung und Dichte gefundenen Werte zeigt die folgende Tabelle:

| Tabelle: | t° | d_4^t | γ | P gef. |
|----------|--------------|---------|----------|--------|
| | 50° | 1.1568 | 37.34 | 535.9 |

Der gefundene P-Wert = 535.9 spricht für die ringförmige Struktur der Azidgruppe (I, Tab. I), wie sie auch Lindemann und Thiele¹⁸⁾ an zahlreichen Beispielen organischer Körper gefunden haben. Demgegenüber erscheint bemerkenswert, daß das Azid-Ion in krystallisierten Alkaliaziden stäbchenförmig ist, wie aus röntgenographischen Bestimmungen von Hendricks und Pauling¹⁹⁾, sowie von Günther, Porger und Rosbaud²⁰⁾ hervorgeht.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Benzophenon-diazid.

1.56 g techn. Natriumazid ($\frac{2}{100}$ Mol. + 20% Überschuß) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 3.74 Silbernitrat ($\frac{2}{100}$ Mol. + 10% Überschuß) versetzt. Das ausgefallene Silberazid wurde nach je 4-maligem Dekantieren mit Wasser, absol. Alkohol, über Natrium destilliertem Äther abgesaugt und äther-feucht zu einer Lösung von 2.37 g Benzophenonchlorid ($\frac{1}{100}$ Mol.) in 20 ccm Äther geschüttelt. Die Reaktion begann sofort unter Selbsterwärmung und wurde durch mehrstündiges mechanisches Schütteln beendet (durch Prüfung auf unumgesetztes Silberazid festgestellt). Das entstandene Chlorsilber wurde abgesaugt, vom Filtrat der Äther im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein krystalliner Rückstand (2.45 g, theoret. 2.5), der bis auf 0.05 g, die sich durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt von 146° als Diphenyl-tetrazol erwiesen, in 5 ccm Petroläther (Sdp. $30-70^{\circ}$) gelöst wurde. Der nach dem Abdunsten des Petroläthers verbleibende Rückstand wurde aus 10 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Es wurden 1.7 g vom Schmp. 42° erhalten. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen im Vakuum weitere 0.5 g (Schmp. $40-42^{\circ}$), so daß die Ausbeute an Benzophenon-diazid 88% d. Th. beträgt.

0.3242 g Sbst. in 15 ccm Benzol: $\Delta = 0.495^{\circ}$.

$C_{13}H_{10}N_6$. Mol.-Gew. ber. 250.23, gef. 253.2.

Funktionelle Analyse: Eine Lösung von 0.2501 g Benzophenon-diazid in 3 ccm Amyläther wurde in einem Kölbchen mit seitlichem Ansatz und Rückflußkühler, der mit einer durch Eis-Kochsalz gekühlten Ausfrierfalle für übergehende Amyläther-Dämpfe und weiter mit einem Eudiometer verbunden war, unter Durchleiten von trockenem CO_2 bis auf 130° erhitzt.

Nach 2 Stdn. war die Stickstoff-Entwicklung beendet. Gef.: 24.62 ccm N (18° , 760 mm, über 50-proz. Kalilauge), reduziert auf 0° , 760 mm = 23.1 ccm N; ber. für $C_{13}H_{10}N_6 = N_2 + C_{13}H_{10}N_4 = 22.39$ ccm N.

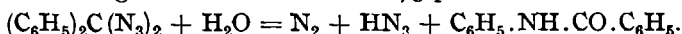
¹⁸⁾ B. 61, 1529 [1928].

¹⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2904 [1925].

²⁰⁾ Ztschr. physik. Chem. (Abt. B) 6, 459 [1930].

Die blaugefärbte amyliätherische Lösung gab beim Erkalten 0.18 g Krystalle, die nach Umlösen aus Alkohol durch Schmp. 146° und Misch-Schmp. 146° als Diphenyl-tetrazol identifiziert wurden. Die amyliätherische Mutterlauge lieferte beim Einengen noch 0.02 g Diphenyl-tetrazol, so daß die Ausbeute 90% d. Th. beträgt. Als Nebenprodukt wurde bei diesen Umsetzungen immer ein blaurot gefärbtes Öl erhalten, das nicht identifiziert werden konnte.

Zersetzung des Diazides mit 75-proz. Schwefelsäure:



Zu 5 ccm 75-proz. Schwefelsäure, die in einem Kölbchen mit 3 Ansätzen sich befand, von denen der eine zum Einleiten von Kohlendioxyd diente, der zweite mit 2 Waschflaschen mit je 25 ccm $n/_{10}$ -Silbernitrat und einem Eudiometer verbunden war, wurden 0.250 g ($1/_{100}$ Mol.) Benzophenon-diazid aus einem kleineren Reagensglas, das mit Gummischlauch an den dritten Ansatz gesetzt war, in kleinen Portionen gegeben. Unter Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure löste sich zuerst die zugegebene Substanz. Später fielen aus der schwefelsauren Lösung Krystalle aus. Zum Schluß wurde, um möglichst alle Stickstoffwasserstoffsäure überzutreiben, unter weiterem Durchleiten von CO_2 auf 45° erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen, der ausgefallene Krystallbrei abgesaugt, mit Wasser und Sodalösung gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute 0.193 g statt 0.197 g (= 98% d. Th.), die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 162° schmolzen (Schmp. des Rohproduktes 150–158°). Durch Analyse und Misch-Schmp. (162°) wurde die Substanz als Benzanilid identifiziert.

2.810 mg Sbst.: 8.145 mg CO_2 , 1.34 mg H_2O . — 3.032 mg Sbst.: 0.189 ccm N (23°, 754 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$ (197.17). Ber. C 79.16, H 5.62, N 7.11.

Gef. „ 79.08, „ 5.34, „ 7.13.

In der Schwefelsäure konnten weder Ammoniak noch Hydroxylamin oder Hydrazin nachgewiesen werden. Das ausgefallene Silberazid wurde auf einem gewogenen Filter abfiltriert und bei 50° getrocknet: 0.07 g statt 0.149 g d. Th. N aufgefangen: 35.3 ccm (0°, 760 mm), statt 22.4 ccm d. Th. Bei sehr schnellem Durchleiten von CO_2 wurden unter sonst gleichen Bedingungen folgende Werte erhalten: 0.195 g Benzanilid, 0.11 g Silberazid, 26.9 ccm N (0°, 760 mm).

Zersetzung einer benzolischen Lösung von Benzophenon-diazid mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

Eine Lösung von 0.25 g Diazid in 2 ccm Benzol entwickelte auf Zusatz von 1 Tropfen Schwefelsäure Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure. Nach ca. 1 Stde. war keine Gasentbindung mehr bemerkbar und trat auch nach weiterem Zugeben von Schwefelsäure nicht wieder ein. Die Benzol-Schicht wurde von der Schwefelsäure-Schicht im Scheidetrichter abgetrennt und die Schwefelsäure, die allein das Reaktionsprodukt enthält, wie oben aufgearbeitet. Ausbeute 0.194 g Benzanilid, statt 0.197 g d. Th. Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure wurden nicht bestimmt. Weitere Reaktionsprodukte wurden nicht gefunden. Durch konz. Salpetersäure wird eine benzolische Lösung von Benzophenon-diazid gleichfalls unter Bil-

dung von Benzanilid zersetzt, nur daß das Reaktionsprodukt stark gelb gefärbt ist, aber nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther sofort den richtigen Schmp. 162^o zeigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich dafür, daß sie mir durch ein Stipendium die Ausführung der Arbeit ermöglicht hat. Dem Direktor des Physikalisch-chemischen Institutes, Hrn. Prof. Dr. Max Bodenstein, danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes in seinem Institut. Hrn. Prof. Dr. G. Schroeter danke ich dafür, daß ich einen Teil der Versuche in seinem Institut ausführen durfte.

Der Chemisch-technischen Reichsanstalt danke ich für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung des Kastschen Fallhammers.

240. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, VIII. Mitteil.: Das Ausglühen des Verbrennungsrohres und die Quellen der auftretenden Feuchtigkeit.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborator. d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 16. April 1931.)

A. Vorbemerkungen.

Auf Grund der vorangegangenen Untersuchungen über Fehlerquellen¹⁾ angestellte Versuche zur Einrichtung eines möglichst einwandfreien Analysen-Apparates haben durch die Ausschaltung bereits erkannter störender Einflüsse noch einige Erscheinungen klarer hervortreten lassen, die für die Genauigkeit der Verbrennungs-Analysen von Bedeutung sind und nach ihrer näheren Feststellung insbesondere für die erfahrungsmäßige Praxis des Ausglühens eine weitgehende Aufklärung ergeben. Die in Mitteil. VII enthaltenen Angaben über das Auftreten von Feuchtigkeit haben damit eine genauere Präzisierung und zum Teil eine Ergänzung erfahren, insofern in der glühenden Verbrennungsröhre eine praktisch unbegrenzte Abgabe von geringen Wasserspuren nachgewiesen werden konnte, deren Ursprung nicht in der Unvollkommenheit von Verbindungsstellen, sondern im Rohr selbst und in Füllungsmaterialien zu suchen ist.

Das Ausglühen frisch beschickter Verbrennungsröhren ist eine dem Analytiker geläufige Forderung auf Grund praktischer Erfahrung und erweist sich auch bei Abwesenheit von Bleisuperoxyd als notwendig. Nach Verdrängung der von den luft-trockenen Materialien festgehaltenen Feuchtigkeit und der durch Verbrennung organischen Staubes gebildeten Wasserspuren, für die gemäß dem Verlauf einer Verbrennungs-Analyse ein rascher Abfall anzunehmen wäre, setzt ohne scharfen Übergang eine von der Art der Füllung abhängige, allmählich abnehmende Abfuhr von Wasser ein, die bei vorzeitiger Vornahme von Analysen positive Abweichungen in den Wasserstoff-Werten bewirkt. Eine genaue Verfolgung dieses aus der Praxis bekannten Vorganges zeigt, daß das Auftreten von Wasser einen außerordentlich langsamen Abfall aufweist, der sich über einen ganzen Tag und wesentlich darüber erstreckt und somit von der Fortbeförderung des Wassers in der Analyse

¹⁾ Mitteil. I und II: B. 59, 2561, 2806 [1926]; Mitteil. III: B. 60, 124 [1927]; Mitteil.: IV — VII: B. 63, 949, 1123, 1396, 1672 [1930].