

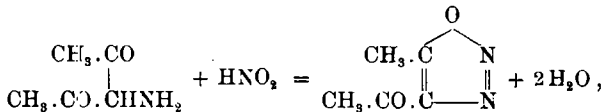
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Jena.

I. Über Diazoanhydride (1,2,3-Oxydiazole oder Diazoxyde) und Diazoketone;

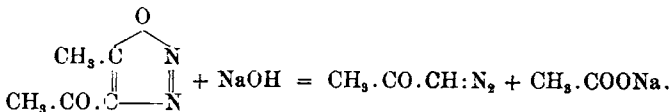
von *Ludwig Wolff*.

(Eingelaufen am 17. August 1912.)

Im Anschluß an frühere Versuche¹⁾ über Diazoanhydride und Diazoketone wurde das flüchtig erwähnte Acetylaceton-diazoanhydrid aus Aminoacetylaceton und salpetriger Säure in reinem Zustand dargestellt,

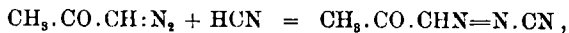


und mittelst Natronlauge in Diazoacetone übergeführt:

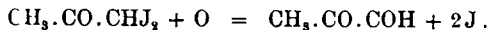


Beide Verbindungen schließen sich in ihrem Verhalten den früher beschriebenen eng an.

Das Diazoacetone wird durch Cyankalium in das Azocyanid,



durch Jod in unsymmetrisches Dijodacetone übergeführt, das bei Fällung nach einer merkwürdigen Reaktion sich in Jod und Methylglyoxal zersetzt:



Leider hat es bisher an dem nötigen Ausgangsmaterial gefehlt²⁾, um die bei dem Diazoacetonephenon so

¹⁾ Diese Annalen **312**, 119 (1900); **325**, 129 (1902); **333**, 1 (1904); Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3612 (1903).

²⁾ Bei einem Destillationsversuch ging ein großer Teil des Diazoacetone in Folge Explosion zugrunde.

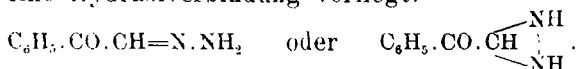
leicht erfolgende Reduktion¹⁾ auch beim Diazoacetone vornehmen zu können.

Die Umsetzung des *Diazoacetophenons* mit Schwefelwasserstoff, welche im Anschluß an diesbezügliche Versuche mit Diazoanhydriden²⁾ vor längerer Zeit studiert wurde, führt zu einer farblosen Dihydroverbindung³⁾,

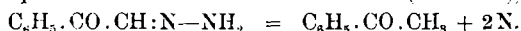


die mit verdünnten Säuren Hydrazin abspaltet, Fehling'sche und Silberlösung reduziert und durch Permanganat in der Kälte *quantitativ* zu *Diazoacetophenon oxydiert* wird.

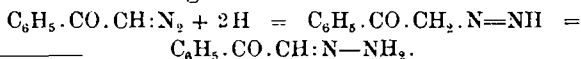
Man kann im Zweifel sein, ob hier Glyoxalhydraxon oder eine Hydraziverbindung vorliegt:



Zugunsten der Hydrazonformel spricht, daß die Verbindung schon beim Schütteln mit Aldehyden in der Kälte in Azine übergeht und mit warmer Natronlauge in Acetophenon und Stickstoff zerfällt (s. S. 89),



Daß sie kaum basische Eigenschaften besitzt, ihr Acetyl-derivat sogar eine Säure⁴⁾ ist, kann, wie auch die so überraschend leicht erfolgende Oxydation⁵⁾, durch die Anwesenheit der Benzoylgruppe in dem Hydrazon bedingt sein. Die Anlagerung des Wasserstoffs würde dann, gleichgültig wie man die Diazogruppe formuliert, folgendermaßen vor sich gehen:



¹⁾ Lindenhayn, Beiträge zur Kenntnis der Diazoverbindungen; Dissertation, Jena 1903.

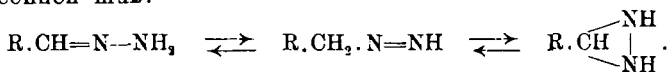
²⁾ Diese Annalen **325**, 169 (1902); **333**, 1 (1904).

³⁾ Über Reduktionen von Diazoverbindungen s. Curtius und Jay, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 775 (1894). Darapsky, ebenda **45**, 1654 (1912). Dimroth, diese Annalen **373**, 361 (1910). Piloty und Neresheimer, ebenda **373**, 361 (1910).

⁴⁾ Das Acetylcampherhydraxon löst sich in 20 prozentiger Salzsäure und auch in alkoholischer Natronlauge leicht auf und wird auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt.

⁵⁾ Vgl. Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2199 (1911).

Ich halte die Verbindung für ein Hydrazon, aber ein exakter Beweis für die eine oder andere Auffassung läßt sich nicht geben, zumal man bei allen erwähnten Reaktionen mit der Möglichkeit von Verschiebungen rechnen muß:

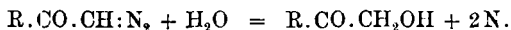


Umlagerungen bei Diazoketonen und Diazoanhydriden.

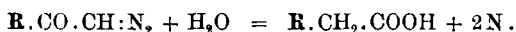
Phenylglyoxalhydrazon wird, wie ich soeben erwähnte, durch Kaliumpermanganat leicht zu Diazoacetophenon oxydiert; es reduziert sofort **ammoniakalische** Silberlösung, liefert dabei aber nicht, wie erwartet wurde, Diazoacetophenon, sondern das Amid der Phenylessigsäure. Meine Vermutung, daß das zuerst durch Oxydation entstehende Diazoacetophenon mit ammoniakalischer Silberlösung in Phenylessigsäureamid übergehe, konnte durch einen Versuch mit Diazoacetophenon bestätigt werden, und die eingehendere Untersuchung ergab, daß das **Silberoxyd katalytisch** die anormale Umsetzung (Umlagerung) veranlaßt.

Das Ergebnis dieser mit Diazoacetophenon und Diazoaceton ausgeführten Versuche ist folgendes:

a) Die Diazoketone werden durch kochendes *Wasser* normalerweise in die Alkohole übergeführt:

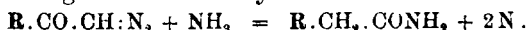


Bei Gegenwart von *Silberoxyd*, gelöst in wäßriger Natriumthiosulfatlösung, erfolgt die Abspaltung des Stickstoffs langsam schon bei Zimmertemperatur, sehr rasch bei 50° unter Bildung der entsprechenden Fettsäure:



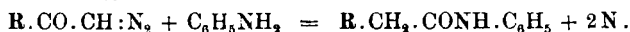
b) Gegen *Ammoniak* sind die Diazoketone recht beständig. Ein Zusatz von selbst *wenig* Silberoxyd oder Silbernitrat zur kalten ammoniakalischen Lösung ver-

anlaßt sofort die Entwicklung von Stickstoff, und nach Verlauf einiger Stunden krystallisiert das Amid aus:

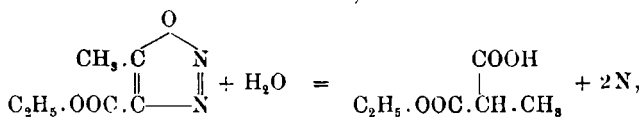


Die Menge des Silberoxyds kann sehr klein sein, und es findet, falls reine Substanz zur Verwendung kommt, eine Reduktion zu metallischem Silber nicht statt.

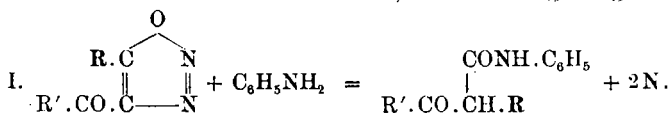
c) In derselben Weise wie Wasser oder Ammoniak bei Gegenwart von Silberoxyd wirkt auch *Anilin für sich allein bei höherer Temperatur* ein; es entstehen die Säureanilide.



Völlig analoge Umlagerungen habe ich früher bei den *Diazoanhydriden* beobachtet, wenn sie mit Wasser gekocht oder für sich erhitzt wurden. So liefert das Acetessigesterdiazoanhydrid beim Kochen mit Wasser sauren Isobernsteinsäureester¹⁾:

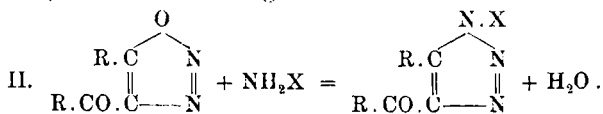


und es erübrigte nur, um den Parallelismus dieser Umlagerungsreaktionen bei Diazoketonen und Diazoanhydriden zu zeigen, die Diazoanhydride mittelst Anilin in die Säureanilide überzuführen, was auch gelang:



Wie Anilin werden sich wahrscheinlich auch andere primäre und sekundäre Basen verhalten.

Diese Beobachtung hat mich zur Frage geführt, warum Anilin ganz anders auf Diazoanhydride wirkt als Phenylhydrazin, Ammoniak, Hydroxylamin und Semicarbazid, die sich in folgender Weise damit umsetzen:

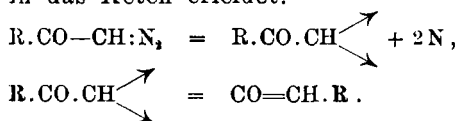


¹⁾ Diese *Annalen* 325, 144 (1902).

Dabei ergab sich, daß man es ganz in der Hand hat, die Einwirkung im Sinne der Gleichung I oder II verlaufen zu lassen:

Freies Anilin führt nach Gleichung I zu *Säureaniliden* (Umlagerung), während Anilin und andere primäre Amine bei *Gegenwart von Essigsäure* im Sinne der Gleichung II hauptsächlich *1,2,3-Triazole* geben.

Es bestand für mich von Anfang an kein Zweifel, daß die Ursache der geschilderten, immer unter Abspaltung des Stickstoffpaares verlaufenden Umlagerung die gleiche sei; alle Reaktionen ließen sich gut erklären, wenn intermediär ein Stoff entsteht, der die Umlagerung plausibel erscheinen läßt und dann durch die Anlagerung von Wasser, Ammoniak oder Aminen in die einander sehr nahe stehenden Endprodukte übergeht. Nach Entdeckung der Ketene durch Staudinger habe ich der Meinung Ausdruck gegeben¹⁾, daß die Lostrennung des Stickstoffs zu einem Körper mit freien Kohlenstoffvalenzen führt, der zur Herstellung des „Gleichgewichts“ die Umlagerung in das Keten erleidet:



Der Übergang der Ketene durch Wasser oder Amine in die Säure oder deren Amide ist nach Staudingers Versuchen ohne weiteres verständlich.

Denselben Gedanken hat später, aber unabhängig von mir, auch G. Schroeter²⁾ ausgesprochen und, was wichtiger ist, hierfür in einer trefflichen Arbeit die experimentelle Grundlage geschaffen; ferner bezog er, wie zuvor Stieglitz³⁾, eine Reihe allbekannter Umlagerungsreaktionen auf diesen Typus.

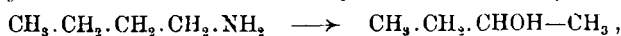
¹⁾ Greulich, Beiträge zur Kenntnis der Diazoanhydride und Diazoverbindungen, S. 12. Dissertation, Jena 1905. Krüche, Beiträge zur Kenntnis der 1,2,3-Triazole, S. 12. Dissertation, Jena 1908.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2336 (1909).

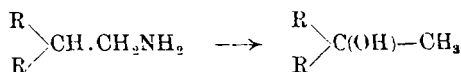
³⁾ Am. chem. Journ. 18, 751 (1896).

Die älteste, meines Erachtens diesem Kapitel der Umlagerungen zugehörige Reaktion ist von Linne-
mann und Siersch¹⁾ beobachtet worden; diese Versuche
wurden von V. Meyer²⁾ berichtigt und ergänzt, ferner
hat Freund³⁾ wertvolle Beiträge geliefert.

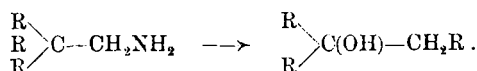
Es handelt sich hier um die altbekannte Tatsache,
daß bei der Umsetzung primärer Amine mit salpetriger
Säure nicht immer das Hydroxyl an Stelle der Amin-
gruppe tritt. So entsteht aus n-Butylamin neben primärem
Butylalkohol der sekundäre Butylalkohol und Butylen; also



desgleichen

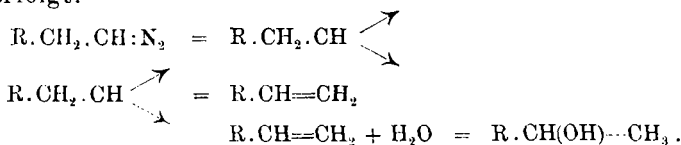


und



Wichtig ist, daß in allen Fällen *ungesättigte Kohlen-
wasserstoffe* auftreten, die, wie schon V. Meyer ganz
richtig annimmt, als Zwischenglieder Wasser addieren
unter Bildung der sekundären oder tertiären Alkohole
(salpetrige Säure⁴⁾ wirkt als Katalysator).

Es wird nun kaum einem Zweifel unterliegen, daß aus
den primären Basen mit salpetriger Säure zunächst un-
beständige⁵⁾ Diazoverbindungen entstehen: diese spalten
Stickstoff ab, worauf die Umlagerung in die Olefine
erfolgt:



¹⁾ Diese Annalen 144, 129 (1867); 162, 3 (1872); Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1111 (1877).

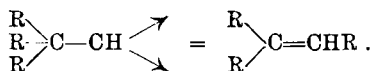
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 535 (1876); 10, 130 (1877).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2150 (1891); 26, 2490 (1893).

⁴⁾ Butleroff, diese Annalen 180, 245 (1875).

⁵⁾ Curtius, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1264 (1903).

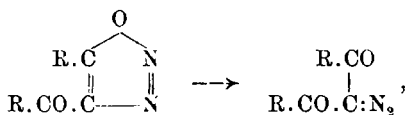
Während es sich hier um Verschiebung eines Wasserstoffatoms handelt, tritt wirkliche Umlagerung ein, wenn der Wasserstoff nicht zur Verfügung steht:



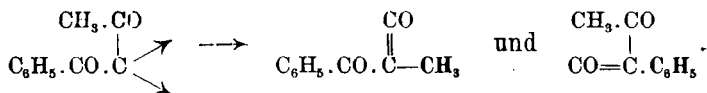
Übrigens kann auch Umlagerung, d. h. Zerreißen der Kohlenstoffkette erfolgen, wenn ein Wasserstoffatom vorhanden ist, das sich verschieben könnte; so bei cyclischen Verbindungen, deren Ringsystem dann erweitert oder auch verengert wird. Ich werde hierauf zurückkommen.

Meine eben gegebene Auffassung über die Umlagerungen bezog sich zunächst auf die Diazoketone.

Bezüglich der *Diazoanhydride* habe ich anfänglich, um den Parallelismus bei den Umsetzungen zum Ausdruck zu bringen, ihre primär erfolgende Umwandlung in Diazoketone angenommen¹⁾:

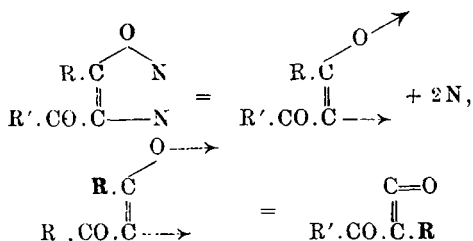


weil so am einfachsten der Tatsache Rechnung getragen wird, daß das Benzoylacetondiazoanhydrid mit Anilin zwei isomere Anilide entstehen läßt, je nachdem das Methyl oder das Phenyl den Platz wechselt:



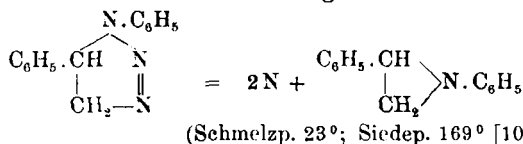
Diese Auffassung mag zutreffend sein; es kann aber die Abspaltung des Stickstoffs auch direkt erfolgen, wobei freie Valenzen an zwei verschiedenen Atomen auftreten würden:

¹⁾ Greulich, a. a. O. S. 11.

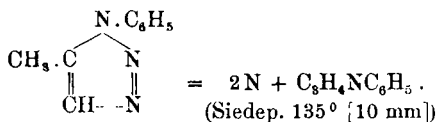


und hierfür liegen einige Anhaltspunkte vor, die sich aus einer von Hrn. O. Rasch von diesem Gesichtspunkte unternommene Arbeit ergeben.

Den Diazoanhydriden ähnlich verhalten sich nämlich — bezüglich der Abspaltung des Stickstoffs — die *1-Phenylldihydrotriazole*, wie bisher in zwei Fällen festgestellt werden konnte; das Diphenyldihydrotriazol zerfällt bei 130° nach der Gleichung:



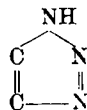
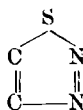
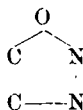
und die *1,2,3-Triazole* machen keine Ausnahme; das Methylphenyltriazol zersetzt sich bei hoher Temperatur in folgender Weise:



Bei den *Pyrazolinen* galt es bisher als auffallende Tatsache, daß die nach Buchners Verfahren erhältlichen Carbonsäureester beim Erhitzen den gesamten Stickstoff abspalten, während bei den Pyrazolinbasen diese Reaktion nicht beobachtet worden ist. Nach Versuchen, welche im hiesigen Institut im Gange sind, nehmen aber die am Stickstoff *nicht* substituierten Pyrazolinbasen, die also zur Bildung der Gruppe —N=N— befähigt sind, keine Sonderstellung ein. So gibt das 3,5,5-Trimethylpyrazolin bei hoher Temperatur ziemlich glatt 2 At. Stickstoff ab.

Demnach ist der Zerfall cyclischer Verbindungen mit der Gruppe $-N=N-$ im Ring eine oft zu beobachtende Erscheinung, zu deren Erklärung man nicht den Übergang in Diazoverbindungen heranzuziehen braucht.

Konstitution der Diazoanhydride. Schroeter¹⁾ und auch Dimroth²⁾ sprechen aus theoretischen Erwägungen die Diazoanhydride als Diazoverbindungen an. Die nahen Beziehungen, welche beide Klassen in ihren Reaktionen zeigen, sowie die Tatsache, daß die meisten Reaktionen sich durch beide Formulierungen erklären lassen, habe ich schon früher betont. Es handelt sich nur darum, ob, wie ich es auch heute noch annehme, bei den einzelnen Reaktionen infolge Aufspaltung des Ringes Diazoverbindungen entstehen, oder ob diese in Wirklichkeit vorliegen. Ähnlich verhält es sich mit tautomeren, nur in *einer* Form bekannten Substanzen und mit den Diazoverbindungen selber. Es ist kein Grund vorhanden, die Existenzfähigkeit solcher Oxydiazolringe zu bezweifeln; nahe Verwandte der Diazoanhydride sind die farblosen Thiodiazole und Triazole



die sich vom ersteren, wie zu erwarten war, durch größere Beständigkeit unterscheiden, aber gleich den Diazoanhydriden beim Erhitzen den Stickstoff abstoßen. Daß die Diazoanhydride gegen starke Säuren oder Jod viel widerstandsfähiger sind als die Diazokörper, würde ja durch die Ringformel erklärt, kann aber auch durch die Anwesenheit der Acylgruppen (in Diazoverbindungen) bedingt sein.

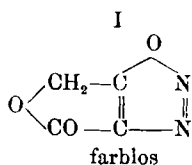
Zugunsten der Diazoxydformel läßt sich auf Grund meiner, allerdings nur mit einer kleinen Zahl von Vertretern ausgeführten Versuche folgendes aussagen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2347 (1909).

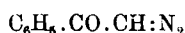
²⁾ Diese Annalen **373**, 336 (1910).

1. *Farblose* Diazokörper der Fettreihe sind, soweit ich weiß, nicht bekannt.

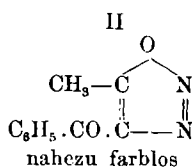
Nun ist das Diazoanhydrid der Tetronsäure (I) schneeweiß, und das des Benzoylacetons (II) wird beim Umkrystallisieren aus konz. Salzsäure oder Salpetersäure in nahezu *farblosen* Tafeln erhalten, die nur einen äußerst schwachen Stich ins Gelbgrüne zeigen. Das Diazoacetophenon (III) ist dagegen rein gelb.



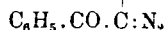
III



gelb



IV



Nun ist doch kaum zu erwarten, daß der Eintritt der Acetylgruppe¹⁾ in das gelbe Diazoacetophenon eine Farbaufhellung zur Folge hat, und es sollte also das Diazoanhydrid, wenn ihm Formel IV statt II zukäme, ausgesprochen gelb sein.

2. Diazoacetophenon und das Anhydrid des Diazobenzoylacetons verhalten sich unter anscheinend gleichen Bedingungen verschieden gegen Schwefelwasserstoff. Das *Diazoacetophenon* nimmt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff, gleichgültig, ob Schwefelammon zugegen ist oder nicht, 2 At. Wasserstoff auf; ein *Thiodiazol* entsteht bei den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen *nicht*.

Das *Anhydrid des Diazobenzoylacetons* dagegen wird von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Schwefelammon oder Ammoniak, die den Ring aufspalten, in das *Thiodiazol* übergeführt; das Dihydroprodukt wurde nicht aufgefunden und könnte nur in sehr kleiner Menge entstehen.

¹⁾ Pyrazin und die Methylpyrazine sind farblos; das Dimethyldiacetylpyrazin ist gelb. [Diese Annalen 325, 195 (1902).]

3. *Diazoacetophenon* geht beim Kochen mit Wasser in *Benzoylcarbinol* über, während unter denselben Bedingungen aus dem Diazoanhydrid des Benzoylacetons infolge Umlagerung¹⁾ Methylbenzylketon entsteht.

Ob die unter 2. und 3. angegebenen Reaktionen, welche auf *verschiedenartige Konstitution der Diazoanhydride und Diazoketone* schließen lassen, allgemeine Geltung haben und in allen Fällen zur Unterscheidung beider Gruppen dienen können, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Insbesondere sind die *flüssigen, gelb gefärbten* Diazoanhydride in bezug auf die Frage, ob Gemische von Diazoanhydriden und Diazoverbindungen vorliegen, nicht eingehend genug untersucht.

Hinsichtlich der Beständigkeit der Diazoanhydride machen sich Unterschiede geltend, die nur durch die Natur der Seitenketten bedingt sein können, und es ist deshalb auch nicht zu erwarten, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α -Aminodiketone oder α -Aminosäureester stets Diazoanhydride entstehen.

Experimenteller Teil.

Phenylglyoxalhydrazon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N - NH_2$.

Diese Verbindung entsteht bei einstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die konz. alkoholische, mit einigen Tropfen Schwefelammon²⁾ versetzte Lösung des Diazoacetophenons.³⁾ Sie fällt dabei zum größten Teil aus und wird zur Abtrennung des Schwefels aus 30 Tln. kochendem Wasser und dann aus heißem Benzol umkrystallisiert.

0,1960 g gaben 0,4670 CO_2 und 0,0952 H_2O .

0,1458 g „ 24,0 ccm Stickgas bei 15° und 750 mm Druck.

¹⁾ Diese *Annalen* **325**, 146 (1902).

²⁾ Die Umsetzung erfolgt auch bei Abwesenheit des Schwefelammons.

³⁾ Aus Diazobenzolimid entsteht unter denselben Bedingungen Anilin und Stickstoff.

	Ber. für $C_8H_6ON_2$	Gef.
C	64,86	64,98
H	5,40	5,39
N	18,92	19,02

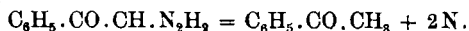
Farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpt. 120—121°, ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Äther und kaltem Wasser; nicht löslich in Natronlauge.

Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Mineralsäuren und Oxydationsmittel.

Im Gegensatz zu den Hydrazonen besitzt sie kaum basische Eigenschaften und wird durch verdünnte Säuren in Hydrazin und einen gelben amorphen Körper übergeführt, der wohl ein Kondensationsprodukt des Phenylglyoxals ist.

Sie reduziert in wäßriger Lösung sofort Fehlingsche Lösung, Eisenchlorid, Sublimat und wird von der berechneten Menge Kaliumpermanganat quantitativ in Diazoacetophenon zurückverwandelt. Auch Silberoxyd, in wenig Ammoniak gelöst, wirkt in derselben Weise ein; dabei fällt zunächst ein rotes, in Ammoniak lösliches Silber-salz aus, das bald Silber abscheidet, während in der Lösung Phenylessigsäureamid enthalten ist, das unter diesen Bedingungen sekundär aus Diazoacetophenon entsteht.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, *leichter beim Erwärmen mit Natronlauge* zersetzt sich die Verbindung in Acetophenon und Stickstoff:



Beim Schütteln mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub zeigt sie die gleiche Farbreaktion wie das Diazoacetophenon.¹⁾ Die Lösung färbt sich rosa und gibt mit Natronlauge eine rote Fällung.

Acetylphenylglyoxalhydrazon.²⁾

Man erhitzt das Hydrazon mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid einige Minuten in kochendem Wasser und bringt

¹⁾ Diese Annalen 325, 142 (1902).

²⁾ Bearbeitet von H. Lindenhayn.

die Lösung, die beim Erkalten Krystalle abscheidet, über Kalk zur Trockne. Aus heißem Alkohol kommt das Acetylderivat in farblosen Prismen heraus, die in Chloroform leicht, in Äther und Wasser schwer löslich sind.

0,1363 g gaben 0,3166 CO₂ und 0,0640 H₂O.

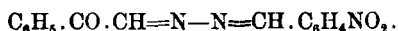
0,1662 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₄ N ₂	Gef.
C	63,16	63,35
H	5,26	5,22
N	14,74	14,84

Charakteristisch ist das Verhalten des Acetylderivates beim Erhitzen. Es schmilzt bei 145—146° zu einem farblosen Öl, das bei rascher Abkühlung der Capillare zu einer anscheinend amorphen Masse erstarrt, die sich nun bei 114—116° verflüssigt, beim raschen Abkühlen erstarrt, um dann wieder bei 114—116° zu schmelzen. Hält man aber das bei 116° klar durchgeschmolzene Produkt kurze Zeit auf 116—120°, so scheiden sich in der Flüssigkeit Kryställchen ab, die den ursprünglichen Schmelzp. 145° haben und die geschilderten Erscheinungen wieder zu zeigen vermögen.

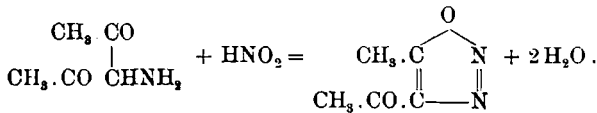
Im Gegensatz zu dem Phenylglyoxalhydrizon ist sein Acetylprodukt eine schwache Säure. Es löst sich in kalter verdünnter Natronlauge oder in warmer Kaliumcarbonatlösung mit gelber Farbe leicht auf und kommt bei sofortigem Ansäuern der Lösung unverändert wieder heraus. Warme Lauge verseift und zersetzt es in Stickstoff und ein Öl, das dem Geruch nach Acetophenon sein dürfte.

*Phenylglyoxal-p-nitrobenzalazin.*¹⁾



Phenylglyoxalhydrizon wirkt in kalter, wäßriger Lösung auf Bittermandelöl und Acetaldehyd ein unter Bildung schwer löslicher Produkte. Etwas eingehender wurde das Kondensationsprodukt mit p-Nitrobenzaldehyd

¹⁾ Bearbeitet von H. Lindenhayn.



Die mit Eis gut gekühlte Lösung von 10 g Isonitrosoacetylaceton in 50 g Wasser wird im Laufe von etwa 2 Stunden mit Schwefelsäure (56 g konz. Säure und 100 g Wasser) und 25 g Zinkfeile, beide in kleinen Portionen, versetzt, sodann vom ungelösten Zink abfiltriert und 4—5 mal mit Äther ausgezogen, um das unveränderte Oxim zu entfernen. Die ausgeätherte Flüssigkeit, welche das Amidoacetylaceton enthält, wird alsbald unter Eiskühlung mit einer Lösung von 6 Natriumnitrit in 20 g Wasser tropfenweise versetzt, nach halbstündigem Stehen bei 0° mittelst eines Luftstromes von salpetriger Säure befreit und dann mit Äther öfters extrahiert. Die ätherischen Auszüge werden mit eiskalter, verdünnter Sodaauslösung geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und bei möglichst niedriger Temperatur vom Äther befreit. Das Gewicht des restierenden Diazoanhydrids beträgt meist 3,5—4 g, doch haben wir auch schon 6 g der reinen Verbindung erhalten. Schwierigkeiten ergeben sich nur bei der Reduktion des Oxims, das einerseits durch viel starke Säure leicht zersetzt wird, andererseits in verdünnt saurer Lösung die Bildung von Dimethyldiacetylpyrazin veranlaßt.

Zur Analyse, welche einige Vorsicht erfordert, wurde Substanz verwendet, die mehrere Stunden im Vakuum gestanden hatte.

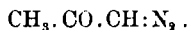
0,1576 g	gaben	0,2736 CO ₂	und	0,0705 H ₂ O.
0,3632 g	„	67,8 cem	Stickgas bei 12°	und 759 mm Druck.
	Ber. für	C ₈ H ₈ O ₂ N ₂		Gef.
C	47,6			47,35
H	4,8			4,94
N	22,22			22,33

Das Diazoanhydrid des Acetylacetons ist ein schwach gelbgefärbtes, eigenartig riechendes, leicht flüchtiges Öl, das bei -17° nicht erstarrt, sich leicht in Äther, Alkohol

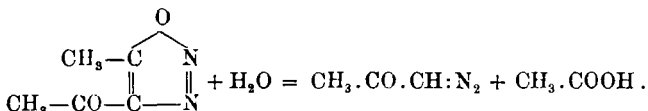
und in $1\frac{1}{2}$ —2 Teilen Wasser löst. Aus der neutral reagierenden, wäßrigen Lösung wird es durch Kaliumcarbonat abgeschieden. Konz. Natronlauge zersetzt es unter Bräunung, während sehr verdünnte Natronlauge oder Ammoniak eine ziemlich glatt verlaufende Spaltung in Acetyldiazomethan und Essigsäure¹⁾ veranlassen. Jodlösung oder verdünnte, auf etwa 5° abgekühlte Mineralsäure wirken nicht ein. Ein unter Luftdruck ausgeführter Destillationsversuch hatte eine ziemlich heftige Explosion zur Folge. Auch unter 13 mm Druck zersetzt sich das Diazoanhydrid lebhaft unter Gasentwicklung, sobald seine Temperatur etwa 90° erreicht; es destilliert kaum etwas über, und im Kölbchen bleibt ein dunkler Sirup.

Zur Erkennung selbst kleiner Mengen der Verbindung eignet sich das bereits beschriebene, mittelst Semicarbazid erhaltliche Triazolderivat²⁾ vom Schmelzp. 268° .

Diazoaceton (Acetyldiazomethan),



Das Diazoaceton³⁾ entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak, Sodalösung oder sehr verdünnter kalter Natronlauge auf das Diazoanhydrid des Acetylacetons:



Zu seiner Darstellung wird die auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g reinem Diazoanhydrid in 50 g Wasser im Laufe von 6 Stunden mit 40 ccm zweifach normaler Natronlauge in kleinen Portionen versetzt und 36 Stunden bei 0° sich selbst überlassen. Man sättigt die Flüssigkeit mit Natriumsulfat, äthert aus und treibt etwa $\frac{3}{4}$ des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur

¹⁾ Mittelst Ammoniak entstehen auch kleine Mengen von Acetamid und 4-Acetyl-5-methyl-1,2,3-triazol.

²⁾ Diese *Annalen* **325**, 162 (1902).

³⁾ Wahrscheinlich hatte A. Angeli die Verbindung in unreinem Zustande schon in Händen (*Gazz. chim. ital.* **24**, 370 [1894]).

ab, wobei das Diazoacetone zum Teil mit den Ätherdämpfen übergeht. Der Rest des Äthers wird durch einen trocknen Luftstrom fortgenommen und das hinterbleibende gelbe Öl unter vermindertem Druck destilliert. Wegen der Zersetzlichkeit und Flüchtigkeit der Verbindung ist auf die Analyse große Sorgfalt zu verwenden.

0,1619 g	gaben	0,2569 CO ₂	und	0,0716 H ₂ O.
0,1000 g	„	29,0 ccm Stickgas	bei 22°	und 755 mm Druck.
		Ber. für C ₃ H ₄ ON ₂		Gef.
C		42,86		43,27
H		4,78		4,94
N		33,33		33,36

Das Diazoacetone ist eine hellgelb gefärbte, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei -18° nicht fest wird und unter 15 mm Druck unzersetzt bei $46-47^{\circ}$ siedet. Bei einem Destillationsversuch unter Luftdruck ging etwa $\frac{1}{3}$ der Substanz bei $112-115^{\circ}$ über, dann setzte eine ziemlich heftige Explosion den weiteren Beobachtungen ein Ende.

Das spez. Gewicht bei 0° ist 1,0864. Mit Äther, Alkohol und Wasser ist es in jedem Verhältnis mischbar und wird aus der wässrigen, neutral reagierenden Lösung durch Kaliumcarbonat ausgeschieden. Konz. Natronlauge zersetzt es unter Bräunung. Verdünnte, kalte Mineralsäuren verursachen eine stürmische Stickstoffentwicklung; bei Verwendung von Salzsäure tritt der stechende Geruch nach Chloracetone auf.

Die essigsäure Lösung nimmt bei Zusatz von Zinkstaub eine hellrote Farbe an, die beim Eintropfen der Flüssigkeit in Natronlauge besonders intensiv auftritt.

Verhalten des Diazoacetons gegen Wasser. Acetylcarbinol.

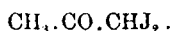
Die wässrige Lösung des Diazoacetons wird bei 70 bis 80° in normaler Weise in Stickstoff und Acetylcarbinol zersetzt. Zur Erkennung des letzteren wurde die bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbad erwärmte Flüssigkeit, welche stark redu-

zierende Eigenschaften besaß, mit Semicarbazidlösung versetzt; alsbald krystallisierte das von Nef¹⁾ beschriebene Semicarbazon des Acetylcarbinols aus. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 196 bis 197° und ergab folgenden Wert:

0,1016 g, vakuumtrocken, gaben 29 ccm Stickgas bei 26° und 757 mm Druck.

	Ber. für C ₄ H ₉ O ₂ N ₃	Gef.
N	32,0	32,18

Dijodaceton aus Diazoaceton,



Jod wirkt in Chloroformlösung bei 0° nicht auf Diazoaceton ein. Erst bei 15° macht sich Entfärbung und Auftreten von Stickstoff bemerkbar, und bei 30° geht die Umsetzung flott vonstatten; doch wird die für 2 At. Jod berechnete Menge nicht völlig aufgebraucht. Entfernt man den kleinen Überschuß von Jod durch Zugabe von etwas Diazoaceton, so bleibt nach Verdunsten des Chloroforms ein hellgelbes, in Wasser schwerlösliches, stechend riechendes Öl zurück, das nach der Bildungsweise das unsymmetrische Dijodaceton sein muß. Es verhält sich bei der Belichtung ähnlich dem Dijodacetophenon.²⁾

Die konzentrierte Lösung des Dijodacetons in Chloroform färbt sich in zerstreutem Tageslicht nach kurzer Zeit violett und gibt im Laufe mehrerer Stunden eine reichliche Krystallisation von freiem Jod. Obwohl nach 30 stündiger Belichtung eine weitere Abscheidung von Jod nicht mehr zu beobachten war, so ließ sich doch noch unverändertes Dijodaceton nachweisen; die mit sehr verdünnter Schwefligsäurelösung gerade entfärbte Flüssigkeit wird am Licht alsbald wieder violett. Es wurde dann die Reaktion durch weiteren Zusatz von schwefliger Säure zu Ende geführt. Das Chloroform hinterließ keinen

¹⁾ Diese Annalen **335**, 253 (1904).

²⁾ Wolff, diese Annalen **325**, 143 (1902).

Rückstand: die wäßrige Flüssigkeit, welche Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung reduzierte, enthielt Methylglyoxal und ließ bei Zugeben von Semicarbazidchlorhydrat und Soda das sehr schwer lösliche, von Harries und Türk¹⁾ dargestellte Disemicarbazon des Methylglyoxals ausfallen. Aus viel kochendem Wasser kommt es in Form eines feinen Pulvers heraus. Schmelzpunkt 254°.

0,1335 g gaben 0,1587 CO₂ und 0,0627 H₂O.

0,1100 g „ 43,3 ccm Stickgas bei 22° und 750 mm Druck.

	Ber. für C ₅ H ₁₀ O ₄ N ₆	Gef.
C	32,25	32,42
H	5,37	5,25
N	45,15	44,92

Bemerkt kann noch werden, daß das Semicarbazon sich in kalter 20 prozentiger Natronlauge mit gelber Farbe auflöst und auf Zusatz von Säure wieder unverändert ausfällt.

Verhalten des Diazoacetons gegen Cyankalium.

Acetonazocyanid,



Diese Verbindung entsteht in Form ihres sehr leicht löslichen Kaliumsalzes, wenn man gleiche Teile ganz reines Diazoaceton und Cyankalium in konzentrierter wäßriger Lösung mehrere Stunden stehen läßt. Sie kann auch aus Acetylaceton diazoanhydrid mit Cyankalium bei Gegenwart von Kalilauge gewonnen werden. Äther entzieht der auf 0° abgekühlten und mit Schwefelsäure vorsichtig angesäuerten Flüssigkeit ein hellgelbes, ziemlich leicht zersetzliches Öl, das sich in kohlen-saurem Natrium, Alkohol und Äther, etwas weniger in Wasser löst und durch Analyse seines Semicarbazons als Acetonazocyanid erkannt wurde.

Die wäßrige Lösung scheidet mit Semicarbazidchlorhydrat sofort das *Semicarbazon* als gelbes Krystallpulver

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1633 (1905).

ab, das zur Analyse mit Wasser, Alkohol und Ather gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

0,1950 g gaben 0,2583 CO₂ und 0,0846 H₂O.

0,0934 g „ 40,0 ccm Stickgas bei 14° und 742 mm Druck.

	Ber. für C ₆ H ₅ ON ₆	Gef.
C	35,7	36,1
H	4,8	4,8
N	50,0	49,73

Es ist in den gebräuchlichen Solvenzien sehr schwer löslich und schmilzt bei raschem Erhitzen bei etwa 210° unter Bräunung und Gasentwicklung. Löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe.

Aus seiner Lösung in kohlensaurem Natrium fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine schwach gelblich gefärbte schwefelhaltige, krystallinische Substanz aus, die sehr schwer löslich ist und bei 245° unter Bräunung hochgeht. Vermutlich liegt in der Verbindung das dem Cyanid entsprechende Sulfoharnstoffderivat vor.

Umlagerungen bei Diazoketonen.

1. Versuche mit Diazoacetophenon.

a) Das Diazoacetophenon wird bei 2—3 stündigem Kochen mit Wasser in Benzoylcarbinol und Stickstoff zersetzt; eine Umlagerung findet hierbei nicht statt.

Bei einem mit 3 g Substanz ausgeführten Versuch gab die von wenig Harz abfiltrierte und mit wenigen Körnchen Soda alkalisch gemachte Lösung an Äther 2 g Benzoylcarbinol ab, das, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, bei 73°, wasserfrei bei 86° schmolz.

0,1833 g, wasserfrei, gaben 0,4755 CO₂ und 0,1013 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₉ O ₂	Gef.
C	70,58	70,74
H	5,88	6,11

Das Benzoylcarbinol reduziert schon in der Kälte Silberoxyd, das in Natriumthiosulfat oder in Ammoniak gelöst ist.

Viel leichter und quantitativ erfolgt die Zersetzung des Diazoacetophenons in wäßriger Lösung bei Gegen-

wart von *Silberoxyd*. Dabei entsteht *kein* Benzoylcarbinol, sondern infolge der Umlagerung *Phenyllessigsäure* neben Stickstoff.

Wenn man 3 g Diazoacetophenon mit einer kalten Lösung von 2 g Silberoxyd und 3 g Natriumthiosulfat in 100 g Wasser schüttelt, so macht sich die Reaktion an der langsamen Stickstoffentwicklung bemerkbar; sie verläuft rasch bei 50—60°. Die von wenig Schwefelsilber¹⁾ abfiltrierte Lösung gab nach Zusatz von etwas Salpetersäure an Äther 1,7 g Krystalle ab, die aus heißem Wasser in farblosen Blättchen herauskamen und durch Schmelzp. 77—78°, Verhalten und Analyse sich als Phenyllessigsäure erwiesen.

0,1836 g gaben 0,4752 CO₂ und 0,1002 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₈ O ₂	Gef.
C	70,58	70,58
H	5,98	6,06

b) *Ammoniak* wirkt auf eine alkoholische Lösung von Diazoacetophenon kaum ein. Fügt man aber der ammoniakalischen Lösung wenig *Silberoxyd* oder Silbernitrat hinzu, so setzt sofort eine lebhaftere Stickstoffentwicklung ein, die bei gewöhnlicher Temperatur nach 10—12 Stunden, bei 40—50° aber in kurzer Frist ihr Ende erreicht. Die Umlagerung erfolgt analog der oben geschilderten und führt zu dem Amid der Phenyllessigsäure, welches aus der nahezu klaren Lösung auf Zusatz von Wasser in berechneter Menge ausfällt. (Schmelzpunkt 156—157°.)

0,2540 g gaben 24,4 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₈ ON	Gef.
N	10,38	10,7

Es konnte durch Kali in Phenyllessigsäure (Schmelzpunkt 78°) übergeführt werden.

c) Die analoge Umlagerung in das Anilid der Phenyllessigsäure läßt sich mittelst *Anilin* — ohne Silberoxyd —

¹⁾ Nennenswerte Mengen von metallischem Silber werden nicht abgeschieden, ein Beweis dafür, daß das gegen Silberoxyd sehr empfindliche Benzoylcarbinol intermediär nicht entsteht.

bei *höherer* Temperatur erreichen. Trägt man Diazoacetophenon in kleinen Portionen in das doppelte Gewicht siedendes Anilin ein, so schäumt die Masse auf und hinterläßt, nach Entfernung des überschüssigen Anilins mittelst Säure, das Phenylelessigsäureanilid. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 116° und ließ sich mit alkoholischem Kali nur schwer zur Phenylelessigsäure (Schmelzp. 78°) verseifen.

2. Versuche mit Diazoaceton.

a) *Ammoniak* wirkt auf Diazoaceton nicht ein, auch nicht bei Gegenwart von fein verteiltem metallischem Silber. Man braucht aber nur zur ammoniakalischen Lösung wenig Silberoxyd oder Silbernitrat zu geben, um eine Stickstoffentwicklung zu veranlassen.

Aus der Flüssigkeit läßt sich Propionamid (Schmelzpunkt 78°) isolieren. (Gef. N 19,3 Proz.; ber. 19,2.)

Das Propionamid gibt beim Köchen der wäßrigen Lösung mit Quecksilberoxyd eine aus heißem Wasser krystallisierende Quecksilberverbindung vom Schmelzpunkt 202° .

b) Heißes *Anilin* zersetzt das Diazoaceton sehr lebhaft; es entsteht neben Harz und einem nach Carbylamin riechenden Öl das Propionanilid (Schmelzp. 105°). (Gef. N 9,4; ber. 9,4.)

Umlagerungen bei Diazoanhydriden mittelst Anilin.¹⁾

1. Diazoanhydrid des Acetessigesters²⁾ und Anilin.

Wenn man das Diazoanhydrid langsam in die gleiche Menge siedendes Anilin eintropft und dann bis zur Be-

¹⁾ Über Umlagerungen mittelst Wasser oder hoher Temperatur siehe diese *Annalen* **325**, 144 (1902).

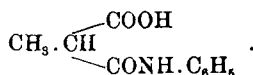
²⁾ Meine Angabe [diese *Annalen* **325**, 136 (1902)], der Siedepunkt dieser Verbindung liege bei $102-104^{\circ}$ unter 12 mm Druck, beruht auf einem Schreibfehler, auf den Herr G. Schroeter mich freundlichst aufmerksam machte. Es sollte heißen 24 mm Druck statt 12 mm.

Das Acetessigesterdiazoanhydrid siedet bei $83-84^{\circ}$ unter 11 mm Druck, bei 100° unter 21 mm Druck.

endigung der Stickstoffentwicklung erhitzt, so hinterbleibt ein nach Carbylamin riechendes Öl, aus dem sich bei starker Abkühlung eine kleine Menge eines bei 246° schmelzenden Körpers abscheidet, der nicht untersucht werden konnte.

Das Öl enthält im wesentlichen den Äthylester des Isobernsteinsäureanilids und läßt sich mit warmer Natronlauge leicht verseifen¹⁾ zu dem

Monoanilid der Isobernsteinsäure,



Dieses Anilid löst sich schwer in Äther, Benzol und Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser und krystallisiert aus letzterem in glänzenden Blättchen, die bei 166° schmelzen²⁾ und dabei in Kohlensäure und Propionanilid (Schmelzp. 105°) zerfallen.

0,1698 g gaben 0,3896 CO₂ und 0,0886 H₂O.

0,2287 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N	Gef.
C	62,2	62,5
H	5,7	5,8
N	7,2	7,3

Durch anhaltendes Kochen mit starker Natronlauge konnte die Verbindung in Anilin und Isobernsteinsäure (Schmelzp. 132°) gespalten werden.

2. *Diazoanhydrid des Acetylacetons und Anilin.*

Das Diazoanhydrid wirkt auf Anilin bei 100° leicht ein unter Bildung von Stickstoff und eines nach Isonitril riechender Sirups, der langsam erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 138—139° und erwiesen sich auch durch ihre Überführbarkeit in Dimethylcarbostyryl (Schmelz-

¹⁾ Dabei tritt der Geruch nach Indol unverkennbar auf.

²⁾ Comonducci und Lobello geben den Schmelzp. 175 bis 180° an. Gaz. chim. 35, 312 (1905).

punkt 264⁰) als identisch mit dem von Knorr¹⁾ entdeckten *Methylacetessiganilid*.

0,1191 g gaben 7,7 ccm Stickgas bei 14° und 747 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N	Gef.
N	7,3	7,5

3. *Diazoanhydrid des Benzoylacetons.*²⁾

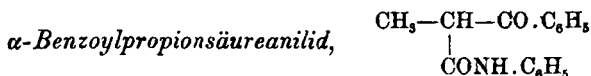
Die Wirkung des Anilins auf dieses Diazoanhydrid hat insofern ein Interesse, weil hier die zwei Umsetzungen nebeneinander verlaufen; an der Wanderung beteiligen sich einerseits die Methylgruppe, andererseits die Phenylgruppe, und es entstehen dementsprechend die isomeren Anilide der α -Benzoylpropionsäure und der α -Acetylphenylessigsäure.³⁾

Die Mischung von 5 g Diazoanhydrid und 2,5 g Anilin wird auf etwa 85° und dann im Laufe einer halben Stunde langsam auf 100° erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Bei raschem Erhitzen auf 100° verläuft die Umsetzung äußerst stürmisch. Das Reaktionsprodukt bildet ein gelbes, nach Isonitril riechendes Öl, das auf Zusatz von etwas Alkohol das Gemisch der Anilide krystallinisch abscheidet; aus der alkoholischen Mutterlauge läßt sich noch eine weitere Krystallisation gewinnen, die der Hauptsache nach aus dem niedrig schmelzenden Anilid besteht.

¹⁾ Diese *Annalen* **245**, 358 (1888).

²⁾ Bei dem früher angegebenen Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung [*diese Annalen* **325**, 137 (1902)] entzieht sich leicht ein Teil des Isonitrosobenzoylacetons der Reduktion. Man umgeht dies dadurch, daß man das Oxim in der dreifachen Menge Alkohol löst, im übrigen aber nach der früheren Vorschrift verfährt.

³⁾ Wieland u. Bloch [*Ber. d. d. chem. Ges.* **37**, 2524 (1904); **39**, 1488 (1906)] erhielten aus Dibenzoylmethandiazoanhydrid und Anilin ein Produkt, das sie als Anilidodibenzoylmethan erkannt zu haben glauben; höchstwahrscheinlich verläuft auch hier die Reaktion unter Umlagerung und führt zum Anilid der Benzoylphenylessigsäure. Ein Spaltungsversuch mit alkoholischer Natronlauge dürfte hierüber Aufschluß geben (Bildung von Phenylelessigsäureanilid).



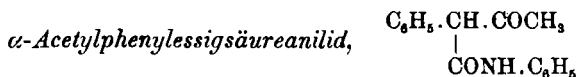
Diese Verbindung läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren des Gemenges aus heißem Alkohol leicht rein erhalten; sie krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 137—138° schmelzen, sich in Wasser und Äther sehr schwer lösen, aber von kochendem Alkohol oder Benzol leicht aufgenommen werden.

0,1525 g gaben 0,4252 CO₂ und 0,0839 H₂O.

0,1881 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N	Gef.
C	75,9	76,0
H	5,93	6,1
N	5,53	5,78

Von kochender alkoholischer Natronlösung wird es ziemlich glatt in Benzoesäure und Propionanilid (Schmelzpunkt 105°) gespalten. Letzteres enthielt nach der Analyse 9,6 Proz. N (ber. 9,4 Proz.) und ließ sich durch Salzsäure zu Anilin und Propionsäure verseifen.



Die Gewinnung dieses Anilids aus den alkoholischen Mutterlaugen vorstehend beschriebener Verbindung ist recht mühsam und mit großen Verlusten an Material verbunden. Über die Mengenverhältnisse, in denen die Anilide entstehen, läßt sich deshalb nichts Sicheres aussagen. Nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol blieb der Schmelzpunkt bei 97° konstant, doch ist es, da die Analyse bezüglich der Einheitlichkeit des Materials keinen Anhalt gewährt, immerhin möglich, daß der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz etwas höher liegt.

0,1791 g gaben 0,4998 CO₂ und 0,0938 H₂O.

0,1663 g „ 8,0 ccm Stickgas bei 13° und 752 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N	Gef.
C	75,9	76,1
H	5,9	5,86
N	5,53	5,68

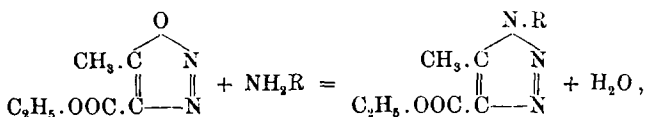
Es bildet farblose Nadeln, die sich in Wasser und Äther schwer, in Alkohol leicht lösen und beim Kochen mit alkoholischem Kali in Essigsäure und Phenylessigsäureanilid gespalten werden; letzteres krystallisierte aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättern (Schmelzpunkt 116°). Es ließ sich weiter zu Anilin und Phenylessigsäure (Schmelzpt. 76°) verseifen.

**Verhalten primärer Amine
gegen Diazoanhydride in essigsaurer Lösung;
1,2,3-Triazole.**

von *L. Wolff* und *R. Krüche*.

Während die Diazoanhydride durch heißes Anilin eine molekulare Umlagerung in Säureanilide erleiden, werden sie durch Anilin in *essigsaurer Lösung* in *1,2,3-Triazole* übergeführt; wie Anilin wirken auch andere primäre Aminbasen ein, z. B. Methyl-, Äthyl- oder Benzylamin und, wie früher schon angegeben wurde, auch Ammoniak.

Diese nach der Gleichung



verlaufende Reaktion entspricht der Umsetzung der Diazoanhydride mit Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Hydroxylamin in Abkömmlinge des Triazols¹⁾, oder ihrer Umsetzung mit Schwefelwasserstoff in Thiodiazole.²⁾

Zur Darstellung der Triazole haben wir das *Anhydrid* des *Diazoacetessigesters* mit der 2—3fachen Menge der Theorie von Basen und Eisessig mehrere Stunden auf 80—100° erhitzt, wobei sich nur wenig Stickstoff entwickelte; das braune Reaktionsprodukt, welches den Ester enthält, wurde mit Wasser oder Sodalösung von

¹⁾ Diese *Annalen* **325**, 152 (1902).

²⁾ Diese *Annalen* **333**, 1 (1904); **325**, 169 (1902).

Essigsäure befreit und zur Verseifung des Esters mit 10 prozentiger Natronlauge einmal aufgekocht. Die Säuren zerfallen bei höherer Temperatur sehr leicht und quantitativ in die Triazolbasen, lösen sich in konz. Salzsäure und werden daraus, falls sie in Wasser wenig löslich sind, auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Die Triazolbasen sind in Wasser meist leicht lösliche, unzersetzt siedende und neutral reagierende Stoffe, welche sich mit verdünnter Salzsäure verbinden, sich aber *nicht* titrieren lassen (Ind. Methyloorange). Die Ausbeute an den Säuren schwankt zwischen 40—50 Proz. der Theorie.

1. 1-Äthyltriazol und Abkömmlinge.



Das Gemisch von 15 g Diazoacetessigesteranhydrid, 13 g Äthylamin und 30 g Eisessig wurde 12 Stunden mittelst kochenden Wassers erhitzt, dann in überschüssige, kalte Sodalösung eingegossen und mit Äther aufgenommen. Der beim Verdunsten des Äthers hinterbliebene dunkelgefärbte Ester konnte nicht in fester Form erhalten werden und wurde deshalb direkt mit heißer Natronlauge verseift. Die Säure bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 6 Tln. heißem Wasser farblose Prismen, welche sich in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser und Chloroform ziemlich schwer, in Äther und Benzol sehr schwer lösen. Schmelzpt. 184°.

0,1287 g gaben 0,2181 CO₂ und 0,0654 H₂O.

0,1184 g „ 27,6 ccm Stickgas bei 14° und 750 mm Druck.

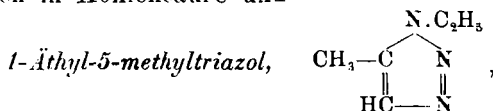
	Ber. für C ₆ H ₉ O ₂ N ₃	Gef.
C	46,45	46,22
H	5,8	5,65
N	27,1	27,36

0,1664 g brauchten zur Neutralisation 10,7 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge (Ind. Phenolphthalein); ber. 10,7 ccm.

Die neutralisierte Lösung gibt mit Silbernitrat einen

weißen, flockigen, mit Kupfersulfat einen blauen, krystallinischen Niederschlag.

Die 1-Äthyl-5-methyltriazolcarbonsäure zerfällt beim Schmelzen in Kohlensäure und



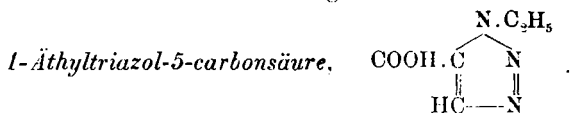
welches ohne Zersetzung bei 251° (741 mm) siedet.

0,1471 g gaben 0,2904 CO₂ und 0,1059 H₂O.

0,1178 g „ 38,0 ccm Stickgas bei 13° und 741 mm Druck.

	Ber. für C ₆ H ₉ N ₃	Gef.
C	54,05	53,84
H	8,11	8,0
N	37,84	37,54

Die Base bildet eine farblose, schwach riechende, mit Wasserdämpfen etwas flüchtige Flüssigkeit; sie ist in Wasser leicht löslich und wird aus dieser neutral reagierenden Lösung durch Pottasche abgeschieden. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid einen gelben, Quecksilberchlorid einen weißen, krystallinischen Niederschlag aus; Goldchlorid gibt eine anfangs ölige, bald krystallinisch werdende Fällung.



Diese Säure wird durch Oxydation des soeben erwähnten 1-Äthyl-5-methyltriazols mit heißer, konz. Kaliumpermanganatlösung dargestellt. Die Umsetzung erfordert mehrere Stunden. Beim Ansäuern des stark eingeeengten Filtrats fällt die Säure aus und krystallisiert aus 5 Tln. heißem Wasser in farblosen Nadeln aus. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in kaltem Wasser, Äther und Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol.

0,1327 g gaben 0,2077 CO₂ und 0,0588 H₂O.

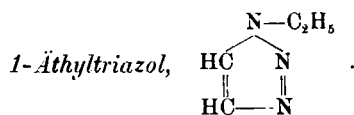
0,1146 g „ 29,6 ccm Stickgas bei 13° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_7O_2N_3$	Gef.
C	42,55	42,8
H	4,97	4,92
N	29,8	30,1

0,1744 g sättigten sich mit 12,3 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge ab; ber. 12,3 ccm.

Die neutralisierte Lösung wird mit Silbernitrat und Kupfersulfat gefällt.

Die Säure schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 178—182° unter Abspaltung von Kohlensäure und geht über in

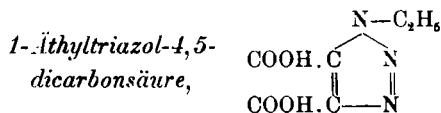


Diese Base bildet eine farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit vom Siedep. 238—239° (759 mm Druck).

0,1038 g gaben 0,1873 CO_2 und 0,0671 H_2O .

0,1013 g „ 36,5 ccm Stickgas bei 11° und 757 mm Druck.

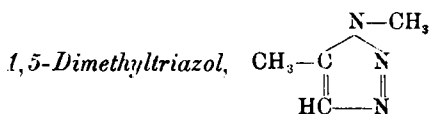
	Ber. für $C_4H_7N_3$	Gef.
C	49,48	49,2
H	7,22	7,19
N	43,3	43,15



Die 1-Äthyl-5-methyltriazolcarbonsäure (Schmelzpunkt 184°) wird von heißer konz. Kaliumpermanganatlösung nur langsam zur Dicarbonsäure oxydiert. Letztere wurde aus dem stark eingedampften und dann angesäuerten Filtrat des Mangandioxyds mit viel Äther ausgeschüttelt und aus 10 Tln. siedendem Äther oder Alkohol umkrystallisiert. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform und schmilzt bei etwa 108—110° unter langsamer Gasentwicklung.

0,1645 g, lufttrocken, gaben 30,1 ccm Stickgas bei 21° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_7O_4N_3 + H_2O$	Gef.
N	20,7	21,08



wurde durch Erhitzen der 1,5-Dimethyltriazolcarbonsäure auf $150\text{--}205^\circ$ erhalten und dann überdestilliert. Es bildet eine farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 255° (751 mm Druck) unzersetzt siedet und bei niedriger Temperatur erstarrt; der Schmelzpunkt wurde durch eingesenktes Thermometer bei -4° gefunden.

0,1760 g gaben 0,3190 CO_2 und 0,1101 H_2O .

0,1212 g „ 45,5 ccm Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$	Gef.
C	49,48	49,43
H	7,22	6,95
N	43,3	43,54

Die Base verbindet sich bei 100° mit Jodmethyl zu dem in farblosen, breiten Nadeln krystallisierenden *Jodmethylat*, das gleich dem Chlorhydrat an der Luft sofort zerfließt. Das *Goldsalz* krystallisiert aus heißem Wasser in gelben Nadeln. Schmelzp. $149\text{--}150^\circ$.

0,2141 g gaben 0,0933 Au.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_3\text{AuCl}_4$	Gef.
Au	43,68	43,57

Das Chlorhydrat wird durch Silberoxyd in eine stark alkalisch reagierende sirupförmige Substanz, vermutlich die Ammoniumbase, übergeführt.



Die Säure entsteht bei der Oxydation des 1,5-Dimethyltriazols mit der dreifachen Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei 90° . Aus dem eingengten und dann angesäuerten Filtrat des Mangan-

dioxydniederschlag wurde sie mit Äther ausgeschüttelt und aus warmem Äther umkrystallisiert.

0,1517 g, lufttrocken, gaben 0,2120 CO₂ und 0,0492 H₂O.

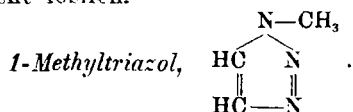
0,1192 g gaben 34,3 ccm Stickgas bei 22° und 747 mm Druck.

	Ber. für C ₄ H ₅ O ₂ N ₃	Gef.
C	37,8	38,1
H	3,93	3,6
N	33,07	32,75

Die Säure krystallisiert in farblosen, länglichen Täfelchen vom Zersetzungspunkt 188°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, noch schwerer in Benzol und Chloroform.

0,1504 g, lufttrocken, verbrauchten 12 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge; ber. 11,84 ccm.

Die neutralisierte Lösung gibt mit Silber-, Quecksilber- und Kupfersalzen krystallinische Fällungen. Die Barium- und Calciumsalze dieser Säure, wie auch der übrigen von uns dargestellten Triazolcarbonsäuren sind in Wasser leicht löslich.



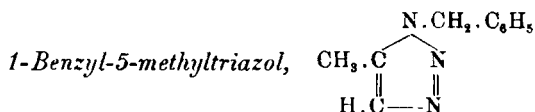
Die 1-Methyltriazol-5-carbonsäure spaltet oberhalb ihres Schmelzpunktes die Carboxylgruppe ab unter Bildung von 1-Methyltriazol. Dieses ging bei der Siedepunktsbestimmung, zu der nur 1,4 g Substanz zur Verfügung standen, unzersetzt bei 228° (752 mm) über, erstarrte in der Vorlage und zeigte den Schmelzpt. 15—16° (eingesenktes Thermometer). In Wasser und Alkohol ist das Methyltriazol leicht löslich.

0,1596 g gaben 0,2567 CO₂ und 0,0835 H₂O.

0,1193 g „ 52,5 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

	Ber. für C ₃ H ₅ N ₃	Gef.
C	43,4	43,8
H	6,0	5,8
N	50,6	50,52

dation mit Kaliumpermanganat entsteht sehr viel Benzoesäure. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 168—169° unter Abspaltung von Kohlensäure und gibt dabei das

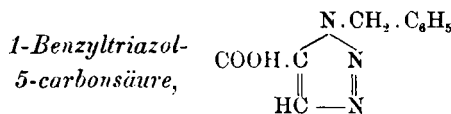


Die Base krystallisiert aus 50—60 Tln. heißem Wasser in farblosen, breiten Nadeln, die sich in Alkohol, Äther und verdünnter Salzsäure sehr leicht lösen und bei 84° schmelzen; sie siedet unter geringer Zersetzung bei 325 bis 330° (750 mm).

0,1245 g gaben 0,3179 CO₂ und 0,0686 H₂O.

0,1476 g „ 31,0 ccm Stickgas bei 13° und 747 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ N ₃	Bef.
C	69,36	69,64
H	6,36	6,12
N	24,3	24,6



Das Benzylmethyltriazol (Schmelzp. 84°) wird in 2prozentiger wäßriger Lösung von Kaliumpermanganat bei 65—70° nur sehr langsam oxydiert; es entsteht neben der Benzyltriazolcarbonsäure ziemlich viel Benzoesäure. Das Filtrat des Mangandioxydniederschlages wurde mittelst Äther von wenig unangegriffener Base befreit und dann mit Salzsäure angesäuert, wobei die Säure ausfiel. Aus dem Säuregemenge konnte die Benzoesäure leicht mit Äther oder heißem Benzol entfernt werden.

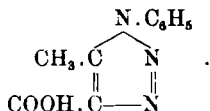
Die Benzyltriazolcarbonsäure löst sich schwer in Benzol, Chloroform und heißem Wasser, leichter in Alkohol und krystallisiert aus 30 Tln. 50prozentigem Alkohol in feinen, weißen Nadeln, welche bei raschem Erhitzen bei 196—197° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen.

0,1239 g, lufttrocken, gaben 0,2701 CO₂ und 0,0471 H₂O.

0,1633 g „ „ 29,7 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9O_2N_3$	Gef.
C	59,1	59,4
H	4,43	4,22
N	20,70	20,94

4. 1-Phenyl-5-methyltriazolcarbonsäure,



Äthylester. 8 g Diazoacetessigesterdiazohanhydrid, 7 g Anilin und 12 g Eisessig wurden 24 Stunden auf 85 bis 90° erhitzt, dann in Äther aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Natronlauge durchgeschüttelt, um Anilin und Essigsäure zu entfernen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten ein Öl, das bald erstarrte und aus dem Ester und etwas Acetanilid bestand. Zur Trennung beider wurden die Krystalle mit konz. Salzsäure ausgezogen, daraus der Ester mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 60—61°.

0,1287 g gaben 20,2 ccm Stickgas bei 17° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_2N_3$	Gef.
N	18,2	18,4

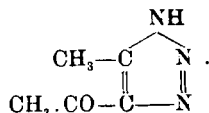
Der Ester und die durch Verseifung erhaltene Säure (Schmelzp. 148°, Gas) sind bereits von Dimroth¹⁾ dargestellt worden. Die Säure krystallisiert, wie E. v. Meyer²⁾ schon angegeben hat, aus heißem Wasser mit $\frac{1}{2}$ Mol Wasser, das im Vakuum, rascher bei 105° entweicht.

0,2639 g lufttrocken, verloren bei 105° 0,0118 g.

0,1145 g „ „ gaben 19,9 ccm Stickgas bei 13° und 725 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9O_2N_3 + \frac{1}{2}H_2O$	Gef.
H ₂ C	4,24	4,47
N	19,90	19,75

5. 4-Acetyl-5-methyltriazol,

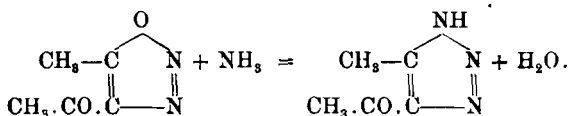


Es wurde bereits erwähnt (S. 38), daß das Diazoanhydrid des Acetylacetons durch Ammoniak in Diazo-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1032 (1902).

²⁾ Journ. prakt. Chem. 78, 532 (1909).

aceton gespalten wird; daneben entsteht auch Acetyl-methyltriazol:



Zu seiner Gewinnung läßt man das Diazoanhydrid des Acetylacetons mehrere Stunden mit dem doppelten Gewicht konz. Ammoniak stehen, entfernt das Diazoaceton mit Äther und zieht die etwas eingedampfte und angesäuerte Lösung mit Äther aus. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleiben Krystalle, welche auf Ton von anhaftendem Öl befreit werden.

Das Acetylmethyltriazol löst sich ziemlich leicht in Äther, Alkohol und Wasser und krystallisiert aus wenig heißem Wasser in spitzen Nadeln vom Schmelzp. 172°.

0,1900 g gaben 0,3320 CO₂ und 0,0924 H₂O.

0,1010 g „ 29,6 ccm Stickgas bei 15° u. 748 mm Druck.

	Ber. für C ₆ H ₇ ON ₃	Gef.
C	48,0	47,63
H	5,6	5,40
N	33,6	33,70

Es löst sich sehr leicht in kohlen-saurem Natrium und fällt beim Ansäuern wieder aus; in seiner wäßrigen Lösung, welche sauer reagiert, erzeugt Silbernitrat einen flockigen Niederschlag des Silbersalzes.

Die sauren Eigenschaften sind bedingt durch die Acetylgruppe; dies steht in Einklang mit der schon früher von mir bei Triazol- und Pyrazolderivaten beobachteten und hervorgehobenen Tatsache: *Der Eintritt von Acyl- oder Estergruppen in derartige Ringe verleiht dem Wasserstoffatom der Imidgruppe sauren Charakter.*

Auf folgender Tabelle finden sich die Siedepunkte und Schmelzpunkte der beschriebenen 1,2,3-Triazole zusammengestellt.

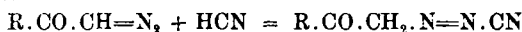
Substanz	Siedepunkt	Schmelzpunkt
1-Methyl-1,2,3-triazol	228°	15—16°
1-Äthyl-1,2,3-triazol	238—239°	—
1,5-Dimethyl-1,2,3-triazol . .	255°	—4°
1-Äthyl-5-methyl-1,2,3-triazol .	251°	—
1-Benzyl-5-methyl-1,2,3-triazol	325—330°	84°

II. Verhalten von Diazobenzolimid gegen Anilin und p-Toluidin;

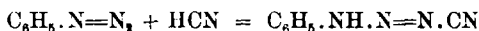
von L. Wolff.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich die Absicht geäußert, die Diazoketone und das ihnen nahestehende Diazobenzolimid einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.

Im Anschluß an diesbezügliche Versuche mit Cyankalium²⁾, welche, wie die Gleichungen



und



dartun, völlige Übereinstimmung bei den Umsetzungen erkennen lassen, habe ich das Anilin in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Anilin wirkt auf Diazoketone und auf Diazobenzolimid nach analogen empirischen Gleichungen ein:



und



doch stehen die Reaktionsprodukte in keiner Beziehung zueinander.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2374 (1903).

²⁾ Diese Annalen 325, 148 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2374 (1903); diese Abhandlung S. 41.