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 Cyan-
kalium²⁾, 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.

Die nach Gleichung I aus Diazoketonen und Anilin erhältlichen Verbindungen sind, wie in der Abhandlung S. 44 gezeigt wurde. Säureanilide, entstanden infolge molekularer Umlagerung.

Nach Gleichung II bildet sich aus Diazobenzolimid und Anilin eine einsäurige, sekundärtertiäre Base, die ich vorläufig als Dibenzamil bezeichne.

Sie verbindet sich mit Phenylisocyanat nach der Gleichung

zu dem Harnstoff, ferner mit Essigsäureanhydrid zu einem Acetylderivat, die bemerkenswerterweise beide außerordentlich leicht in die Komponenten zerlegt werden können.

Die ölige Acetylverbindung geht beim Erhitzen für sich oder in Berührung mit Essigsäureanhydrid in einen krystallinischen Körper über, der zwar die Zusammensetzung des Acetyldibenzamils besitzt, sich aber im Gegensatz zu dem öligen Produkt nicht in die ursprüngliche Base zurückverwandeln läßt. Sein Verhalten gegen Salzsäure, die wasserabspaltend wirkt, führte zu der Annahme, daß das bisher unbekannte Acetyl-o-amidodiphenylamin vorliege, und diese Vermutung bestätigte sich, da die Darstellung desselben Körpers aus o-Amidodiphenylamin und Essigsäureanhydrid gelang. Daraus folgt für das Dibenzamil die *Orthostellung der Stickstoffatome* im Kern.

Dementsprechende Resultate wurden auch bei der Benzoylierung des Dibenzamils erhalten; es entsteht Benzoyl-o-amidodiphenylamin, aber daneben noch ein dickes Öl, das mit Salzsäure viel Benzanilid abspaltet.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Dibenzamil keine Isonitrilreaktion zeigt, also wohl keine primäre Base ist, kommen vier Formeln¹⁾ in Betracht, welche den Übergang der Base in o-Amidodiphenylamin erklärlich erscheinen lassen (Wanderung zweier Wasserstoffatome):

¹⁾ Die Lage der Doppelbindung im Benzolkern ist willkürlich angenommen.

Formel I schließt sich den bis jetzt bekannten Tatsachen am besten an, enthält aber einen Vierring.

Gegen II spricht die große Beständigkeit der Base gegen kalte konz. Salzsäure oder 50 prozentige Schwefelsäure.

Formel III trägt wohl der Tatsache Rechnung, daß die Base unter verschiedenen Bedingungen Ammoniak oder Anilin abspaltet, steht aber kaum in Einklang mit der Indifferenz der Base gegen Phenylhydrazin bei 120°.

Bezüglich der letzten Formel IV, welche ein Tetrahydrophenazin darstellt, ist zu bemerken, daß die Versuche zur Überführung der Base in Phenazin ergebnislos verliefen.

Wie Anilin wirken auch seine Homologen auf Diazobenzolimid ein; isoliert wurde noch die aus *p*-Toluidin erhaltliche Base, welche durch Benzoylierung und darauf folgende Behandlung des öligen Produktes mit Salzsäure in Benz-*p*-toluidid übergeht. Die Benzoylgruppe tritt also an das dem Toluidin zugehörige Stickstoffatom.

Meine Vorstellungen von dem Reaktionsverlauf gipfeln in der Annahme, daß das Diazobenzolimid sich in erster Phase an eine Doppelbindung des Anilins anlagert, und daß dann in gewaltsamer Reaktion zwei Stickstoffatome abgespalten werden unter Bildung einer Substanz mit freien Valenzen:

oder

Die Umlagerung dieses Zwischenproduktes in Dibenzamil, entsprechend obigen Konstitutionsformeln, ist ohne weiteres verständlich.

Diese Auffassung bezüglich des Additionsvorganges hat mich zu einem Studium des Verhaltens von Diazobenzolimid gegen ungesättigte Verbindungen geführt und wird durch die dabei erhaltenen Resultate wesentlich gestützt. In der nachfolgenden Abhandlung werde ich den Nachweis bringen, daß in der Tat das Diazobenzolimid mit Olefinabkömmlingen und auch mit Chinonen Additionsprodukte gibt, welche leicht zwei Stickstoffatome abspalten.

**Darstellung von Dibenzamil aus
Diazobenzolimid und Anilin.**

20 g Diazobenzolimid läßt man im Laufe einer Viertelstunde in 20 g auf etwa 150° erhitztes Anilin eintropfen und hält die Lösung noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dieser Temperatur; Entwicklung von Stickstoff und etwas Ammoniak macht sich bemerkbar.

Das dunkel gefärbte Öl wird auf Uhrgläsern im Vakuum von unveränderten Materialien befreit und sodann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei harzige Massen zurückbleiben. Die aus der Salzsäure mit Natronlange gefällte Base wird aus der fünffachen Menge heißem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Ausbeute nur 2—3 g.

0,2015 g gaben 0,5773 CO_2 und 0,123 H_2O .

0,1712 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 14° u. 727 mm Druck.

0,0976 g in 37,4 Benzol: Depression $0,071^\circ$.

0,2131 g „ „ „ „ „ $0,168^\circ$.

	Ber. für $C_{11}H_{11}N_2$	Gef.
C	78,26	78,13
H	6,50	6,78
N	15,22	15,24
M	184	184; 180

0,2012 g brauchten 11,0 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl (Ind. Methylorange); für die einsäurige Base berechnen sich 10,93 ccm.

Die Base bildet farblose Nadeln (Schmelzp. 151°), die sich am Licht gelb färben und in Äther und Benzol ziemlich leicht löslich sind. Keine Eisenchloridreaktion.

Sie reagiert sehr schwach basisch, reduziert weder Fehlingsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung, wird aber von Permanganat leicht angegriffen. Bei der Destillation geht ein Teil unverändert über und es entsteht neben kohligen Massen ein stark riechendes Öl.

Kalte konz. Salzsäure, 50 prozentige Schwefelsäure, oder kochender Eisessig sind ohne Einwirkung, bei anhaltendem Kochen von 20 prozentiger Salzsäure tritt langsam Verharzung ein.

Benzaldehyd oder Phenylhydrazin wirken bei 120° kaum ein. Natrium und Alkohol führen die Base unter Abspaltung von Ammoniak in eine stark riechende ölige Verbindung über.

Brom oder Jod veranlassen unter lebhafter Einwirkung die Bildung von harzigen Produkten, desgleichen schmelzender Schwefel, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff auftreten.

Salpetersäure wirkt in schwefelsaurer Lösung nur sehr langsam ein.

Die Base gibt keine ausgesprochene Isonitrilreaktion; der Geruch nach Carbylamin tritt nur äußerst schwach auf, desgleichen, wenn die Base mit alkoholischem Kali allein erwärmt wird; dabei bildet sich etwas Anilin.

Goldsalz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HAuCl_4$. Das krystallinische Hydrochlorat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und liefert mit Goldchlorid ein Salz, das aus heißer 20 prozentiger Salzsäure in gelben Prismen krystallisiert. Schmelzp. 148° unter Gasentwicklung.

0,1365 g gaben 0,0515 Au.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HAuCl_4$	Gef.
Au	37,62	37,72

Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Gold.

Harnstoffderivat, $C_{19}H_{17}ON_3$.

Molekulare Mengen der Base und Phenylisocyanat wirken bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufeinander ein. Das krystallinische Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgewaschen und durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin in Form glasglänzender Prismen vom Schmelzp. 127—128° erhalten.

0,1510 g gaben 0,4164 CO_2 und 0,0801 H_2O .

0,1271 g „ 15,7 ccm Stickgas bei 20° u. 751 ccm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{17}ON_3$	Gef.
C	75,19	75,21
H	5,65	5,93
N	13,8	13,93

Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwer in Äther, Ligroin und Salzsäure.

Die Verbindung wird auffallend leicht in die Komponenten gespalten; so genügt nach Versuchen von Hrn. Kolasius kalter Alkohol, um die Zersetzung in die ursprüngliche Base und Phenylurethan zu veranlassen. Kochender Alkohol oder Salzsäure wirken sehr rasch in gleichem Sinne.

Derselbe Harnstoff entsteht auch bei Verwendung von überschüssigem Cyanat bei 100°.

*Verhalten des Dibenzamils gegen
Essigsäureanhydrid.*

Wenn man die Base mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid einige Stunden stehen läßt und die Lösung dann im Vakuum über Kalk rasch von Essigsäureanhydrid befreit, so resultiert ein dickes, nicht völlig einheitliches Öl; dieses enthält zufolge seiner Reaktionen sicher ein Acetylprodukt der Base:

Die in ätherischer Lösung mit eiskalter Natronlauge geschüttelte, von Anhydrid völlig befreite Verbindung liefert beim Kochen mit Alkohol neben Essigester die ursprüngliche Base zurück, verhält sich also bezüglich der leicht erfolgenden Spaltung analog dem Harnstoffderivat. Verdünnte Salzsäure wirkt in gleicher Weise. Beim Erhitzen für sich geht die Acetylverbindung in Acet-*o*-amidodiphenylamin über, das besser durch mehrtägige Einwirkung des Anhydrids, rascher in der Wärme, zu erhalten ist.

Zur Darstellung des *Acet-o-amidodiphenylamins* wurden gleiche Teile Base und Essigsäureanhydrid 5 Minuten im kochenden Wasser erhitzt und dann in ätherischer Lösung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers bleibt die Verbindung zurück, während in die Salzsäure etwas unveränderte Base und das unten beschriebene Phenylmethylbenzimidazol geht.

Das Acetylamidodiphenylamin krystallisiert aus heißem verdünnten Alkohol in weißen Nadeln, die bei 121° schmelzen, sich in heißem Alkohol und Benzol leicht, weniger in Äther und schwer in Wasser lösen.

0,1076 g gaben 0,2950 CO₂ und 0,0573 H₂O.

0,1564 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 23° u. 750 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ ON ₂	Gef.
C	74,34	74,58
H	6,19	5,96
N	12,39	12,52

Dieselbe Verbindung wird gewonnen, wenn man 2 Tle. *o*-Amidodiphenylamin rasch in 3 Tle. Essigsäureanhydrid einträgt.

Es verliert beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge oder unter dem Einfluß kalter Salzsäure 1 Mol. Wasser und geht über in

das aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Soda leicht ölig ausfällt und aus warmem Ligroin in großen,

farblosen Prismen herauskommt. Schmelzp. 72—73°. In Wasser schwer, in den übrigen Solvenzien leicht löslich.

0,1527 g gaben 0,4527 CO₂ und 0,0793 H₂O.

0,1460 g „ 17,0 ccm Stickgas bei 12° und 751 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₂ N ₂	Gef.
C	80,77	80,85
H	5,77	5,80
N	13,46	13,76

Das *Hydrochlorid* enthält nach Versuchen des Hrn. R. Grün 2 Mol. Wasser und krystallisiert aus Salzsäure in dicken, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen.

0,1272 g verloren bei 105° 0,0168 g und gaben 0,064 AgCl.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ .HCl + 2H ₂ O.	Gef.
H ₂ O	12,83	13,20
Cl	12,65	12,42

Bei der Benzoylierung der Base bei Gegenwart von Natronlauge entstehen nach den Gleichungen:

zwei Verbindungen, welche bei 122° bzw. 165° schmelzen. Ich werde in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen.

Benzoylierung des Dibenzamils.

4 g Base, welche in 44 ccm 10 prozentiger Natronlauge suspendiert waren, wurden mit 7 g Benzoylchlorid unter Abkühlung tüchtig geschüttelt. Es entstand eine zähe Masse (7 g), die bei der Behandlung mit Äther 1,4 g Krystalle vom Schmelzp. 136° (siehe unten) abschied. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein dickes, braunes Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und in alkoholischer Lösung auf Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure 1,5 g Benzanilid (Schmelzpunkt 161°; gef. N = 7,3 Proz.) ausfallen ließ. Die alkoholische Mutterlauge hiervon enthält Benzoesäureester, Salmiak und eine sehr kleine Menge eines bei 182° schmelzenden Körpers.

Die oben erwähnte bei 136° schmelzende Substanz erwies sich als

Benzoyl-o-amidodiphenylamin,

das in einfacher Weise durch Schütteln von o-Amido-diphenylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten werden kann.

0,1429 g gaben 0,4145 CO₂ und 0,0729 H₂O.

0,1500 g „ 12,7 ccm Stickgas bei 14° und 744 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ ON ₂	Gef.
C	79,2	79,1
H	5,55	5,70
N	9,70	9,85

Die Verbindung krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 136°, löst sich leicht in Chloroform und heißem Alkohol, weniger in Äther, nicht in verdünnter Salzsäure.

Beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure liefert sie

in Form des in Salzsäure ziemlich schwer löslichen Hydrochlorids, das in Nadeln krystallisiert, bei 260° unter Gasentwicklung schmilzt und durch heißes Wasser hydrolysiert wird.

Die freie Anhydrobase¹⁾ kommt aus heißem verdünnten Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 111°, löst sich leicht in Alkohol, weniger in Äther, schwer in Wasser.

0,1241 g gaben 0,3854 CO₂ und 0,0597 H₂O.

0,1344 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ N ₂	Gef.
C	84,44	84,68
H	5,18	5,34
N	10,37	10,75

Methyldibenzamil aus p-Toluidin und Diazobenzolimid.

(Bearbeitet von F. Kolasius.)

In auf 140° erhitztes p-Toluidin läßt man die gleiche Menge Diazobenzolimid eintropfen und hält das Gemisch

¹⁾ Das Diphenylbenzimidazol wurde von Biehringer und A. Busch irrtümlicherweise für Benzoyl-o-amidodiphenylamin gehalten. Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1970 (1902).

eine Stunde auf 150°. Aus dem dunkel gefärbten Reaktionsprodukt treibt man mit Wasserdämpfen p-Toluidin und Diazobenzolimid ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, filtriert und fällt die Base durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge aus der Salzsäure aus; die ersten Fällungen enthalten viel harzige Bestandteile. Aus heißem verdünnten Alkohol krystallisiert die Base in farblosen Nadeln, welche bei 116° schmelzen, sich in Alkohol und Säuren leicht, schwer in Wasser lösen. 10 g Toluidin gaben 1 g Base.

0,1502 g gaben 0,4340 CO₂ und 0,0950 H₂O.

0,1062 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 15° und 740 mm Druck.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ N ₂	Gef.
C	78,71	78,80
H	7,12	7,07
N	14,17	13,91

Beim Schütteln der Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge bildet sich eine zähe, braune Masse, die in alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Benz-p-toluidid vom Schmelzp. 157° zersetzt wird. Benzanilid wurde nicht aufgefunden.

III. Anlagerung von Diazobenzolimid an Chinone;

von *Ludwig Wolff*.

[Erste Abhandlung.]

1,2,3-Triazolabkömmlinge aus Diazobenzolimid und p-Benzochinon.

In der voranstehenden Abhandlung wurde zur Erklärung der Umsetzung zwischen Diazobenzolimid und Anilin: