

255. Gustav Heller und Marie Meyer: Neue Körperklasse aus Diazoverbindungen und Cyanalkalien.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 7. November 1919.)

Im Anschluß an die Bearbeitung der Sandmeyerschen Reaktion, deren quantitative Ausgestaltung gelang¹⁾, sind von G. Heller Versuche bezüglich der Übertragung der Umsetzung auf die Darstellung der Cyanide gemacht worden; hierbei wurde gelegentlich Folgendes beobachtet:

Läßt man nach Gabriel²⁾ eine wäßrige Benzoldiazoniumlösung auf Cyankalium, aber bei Gegenwart von überschüssigem Alkali einwirken, so beobachtet man zuerst das Auftreten eines gelben Öls, welches sofort farblos in Lösung geht; nach einiger Zeit scheidet sich ein schwer lösliches rotes Salz aus, welches unbeständig ist und schon in der kalten Flüssigkeit schwache Stickstoff-Entwicklung und Isonitril-Geruch zeigt. Beständiger ist die freie Verbindung; sie läßt sich umkrystallisieren und besitzt die Formel $C_{13}H_{11}ON_5$. Beim Schmelzen erfolgt wohl lebhaftes Aufschäumen, aber auch beim Salz keine Explosion, nur stürmische Zersetzung.

Aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Verbindung kann man den Schluß ziehen, daß keine ringförmige Verkettung der Stickstoffatome vorliegen kann, sondern daß wenigstens ein Teil des Stickstoffs noch als Diazo-Stickstoff vorhanden sein muß, daß die Substanz also aus einem Molekül Diazobenzolcyanid und einem Molekül Diazobenzolkalium bezw. -Hydrat aufgebaut ist. Von den in Betracht kommenden, die Labilität der Verbindung ausdrückenden Formeln scheidet I., welche dem von Hantzsch und Glogauer³⁾



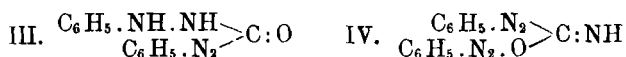
aufgefundenen Anlagerungsprodukt von Diazobenzolcyaniden und Benzolsulfinsäure entsprechen würde, aus, da diese Substanzen farblos sind und bei der Berührung mit Alkali wieder gespalten werden.

Auch die symmetrische Oximformel ist zu verwerfen, denn die neue Verbindung spaltet mit Säuren kein Hydroxylamin ab und bildet ein durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen entstehendes Re-

¹⁾ Z. Ang. 23, 389 [1910]; B. 44, 250 [1911]; ferner Waentig und Thomas, B. 46, 3923 [1913].

²⁾ B. 12, 1637 [1879]. ³⁾ B. 30, 2548 [1897].

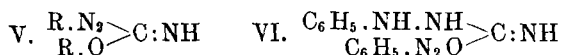
duktionsprodukt, welches farblos ist, während das von G. Heller¹⁾



dargestellte Keton III. farbig ist, ebenso wie die entsprechende Thioverbindung von E. Fischer und Besthorn; das zugehörige Oxim sollte also auch farbig sein.

Man kann aber annehmen, daß der Substanz die Formel IV. zukommt. In Einklang damit steht die Tatsache, daß sich der Körper nur bildet, wenn einerseits *syn*-Diazobenzolhydrat, andererseits cyanwasserstoffsaurer Salz vorhanden ist. Die Verbindung entsteht nicht aus *anti*-Diazotat, ferner nicht aus Substanzen, welche die Cyangruppe am Kohlenstoff enthalten, auch nicht aus solchen, welche sie am Stickstoff tragen und damit nach Hantzsch²⁾ ganz besonders anlagerungsfähig sind. Sogar aus dem reaktionsfähigen *p*-Chlor-*syn*-diazobenzolcyanid und *p*-Chlor-benzoldiazoniumlösung entsteht in alkalischer Lösung das entsprechende Salz nur in so geringer Menge, daß seine Entstehung lediglich auf die Dissoziation des Diazoniumcyanids zurückzuführen ist, welches sich nach Hantzsch³⁾ mit *syn*-Cyanid im Gleichgewicht befindet.

In der Formel ähneln die neuen Verbindungen den von Hantzsch⁴⁾ dargestellten Imidoäthern vom Typus V. der substituierten Benzol-



diazocarbonsäuren, welche aus den *syn*- und *anti*-Cyaniden und Alkohol mit wenig Alkali sich bilden. Bemerkenswerterweise sind die freien Substanzen nicht basisch, wie man im Hinblick auf die Imino-Ketone vermuten könnte, sondern nur sauer und zwar so stark, daß ihre Alkalisalze in wäßriger Lösung neutral reagieren. Sie werden zwar durch Kohlensäure zerlegt, doch lösen sich die freien Säuren auch in Natriumcarbonat.

Träger der sauren Eigenschaften kann nur das am Stickstoff sitzende Wasserstoffatom sein. Die Verbindungen schließen sich demnach an die Pyrrole und Indole, Pyrazole, Imidazole, das Diazoguanidincyanid von Thiele und Osborne, die *N*-Isatinsalze von G. Heller und andere Substanzen an. Auch gibt das Mercurisalz mit Alkali kein Quecksilberoxyd.

Da Benzol-*syn*-diazotat und selne Äther farblos sind, muß das Auftreten der Farbe bei den neuen Verbindungen auf dem Vorhandensein der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}:$ beruhen; auch sind die Diazocyanide

¹⁾ A. 263, 274. ²⁾ B. 28, 2073 [1895].

³⁾ B. 31, 2164 [1898]; 33, 2167 [1900]. ⁴⁾ B. 28, 2078 [1895].

und die oben besprochenen Hantzschschen Imidoäther farbig. Es läßt sich ferner der Schluß ziehen, daß das durch die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen entstandene farblose Reduktionsprodukt an der mit dem Carbimid verketteten Diazogruppe reduziert wird (Formel VI).

Die einfachste hierher gehörige Verbindung von der Formel IV. ist nach dem Gesagten als Benzoldiazox-diazobenzol-carbimid zu bezeichnen.

Sehr auffallend ist das Verhalten der Salze beim Zerfall. Wie schon erwähnt, zersetzen sie sich schon in wäßriger Lösung auch bei niedriger Temperatur unter Stickstoff-Entwicklung und Auftreten von Isonitril-Geruch. Auch das in solchen Fällen entstehende Azobenzol findet sich unter den Zerfallsprodukten, ferner Benzonitril, Ammoniak und Nitrit. Unter den charakterisierbaren Produkten wiegt aber Anilin vor, Phenol scheint gar nicht gebildet zu werden.

Versuche.

Benzoldiazox-diazobenzol-carbimid (IV.) und Salze.

18.6 g Anilin in 270 ccm Wasser und 80 g 23-proz. Salzsäure wurden mit 15 g Natriumnitrit in 50 g Wasser diazotiert und die Lösung in 6.7 g Cyankalium, 100 g Wasser und 100 g 33-proz. Kalilauge unter stetem Umrühren eingetragen. Beide Flüssigkeiten wurden vor dem Zusammengeben auf etwa -5° abgekühlt und darauf geachtet, daß beim Zusammengeben die Temperatur nicht über 0° steigt. Es bildet sich ein gelbes Öl, welches beim Umrühren wieder farblos in Lösung geht; allmählich wird die Flüssigkeit rot und scheidet Krystalle ab. Nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde wird abgesogen; die Ausscheidung ist dann noch nicht vollständig (Ausbeute 40—45% der Theorie), doch wird das Präparat bei längerem Stehen unreiner. Man wäscht mit gekühlter, verdünnter Kalilauge, dann mit Eiswasser nach und trocknet auf Ton und im Vakuum. In Alkohol, Benzol und Aceton löst sich das Kaliumsalz und kann durch rasches Krystallisieren mit kleinen Mengen aus schwach erwärmtem Aceton in dunkelroten Blättchen erhalten werden, welche bei 239° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.0891 g Sbst.: 18.25 ccm N (14.5° , 754 mm).

$C_{13}H_{10}ON_5K$. Ber. N 24.05. Gef. N 23.76.

In derselben Weise läßt sich aus 5 g Natriumcyanid und 33-proz. Natronlauge das Natriumsalz erhalten. Aus Aceton umkrystallisiert, bildet es bronzeglänzende, in der Durchsicht gelbe Blättchen, welche bei 209° unter Aufblähen schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind.

0.1777 g Sbst.: 0.0433 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_5\text{Na}$. Ber. Na 8.36. Gef. Na 7.89.

Die Lösung des Salzes gibt mit Ferro- und Ferrisalz keinen Niederschlag, mit Blei-, Mercurio- und Mangansalzen braune, mit Silber- rotbraune mit Kupfer- und Kobalt- schmutzig dunkelbraune, mit Wismut- und Stannosalzen gelblich weiße, mit Cadmium-, Zink- und Mercurilösungen hellrote Niederschläge. Das Mercurisalz ist aus Alkohol krystallisierbar, läßt sich mit Säure zersetzen, aber nicht mit Alkali, sondern färbt sich damit braun, dann schwarz unter Auftreten eines angenehmen, anisähnlichen Geruches; beim Verdünnen mit Wasser erfolgt Lösung.

Trägt man das in Eiswasser gelöste Kaliumsalz in verdünnte Säure ein, so scheidet sich die freie Verbindung als gelbes Harz ab, welches durch mehrstündiges Stehen oder Verreiben mit 80-proz. Alkohol krystallinisch wird. Da das Salz in Wasser schwer löslich ist, läßt sich auch die Paste desselben mit Eiswasser durch Säure zersetzen. Zur Krystallisation löst man in schwach erwärmtem Alkohol oder Aceton und versetzt mit Wasser bis zur Trübung. Die auskrystallisierte Substanz läßt sich dann vorsichtig auch aus Alkohol allein umkrystallisieren und wird so in roten Nadeln erhalten, welche bei 92° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich und krystallisiert auch aus warmem Ligroin. In konzentrierter Salzsäure löst sie sich nur schwer, dagegen in Ammoniak und verdünnter Soda. Zur Analyse mußte die Substanz mit ziemlich viel Kupferoxyd gemischt werden.

0.1321 g Sbst.: 0.2987 g CO_2 , 0.0554 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 26.25 ccn N (16° , 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_5$. Ber. C 61.63, H 4.38, N 27.67.

Gef. » 61.66, » 4.66, » 27.44.

Mit Benzoylchlorid konnte unter verschiedenen Bedingungen eine krystallisierte Verbindung nicht erhalten werden, auch die Methylierungsversuche mit Diazomethan, Dimethylsulfat in alkalischer Lösung, sowie mit dem Silbersalz und Jodmethyl verliefen nicht befriedigend.

Die Darstellung der gleichartigen Substanzen aus *p*- und *o*-Toluidin geht unter denselben Erscheinungen vor sich:

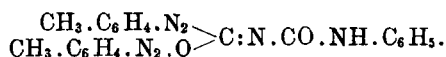
p-Tolyldiazox-diazo-*p*-tolyl-carbimid krystallisiert aus 50° warmem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Wasser und schmilzt bei 111° unter heftiger Gasentwicklung.

0.1252 g Sbst.: 0.2957 g CO_2 , 0.0644 g H_2O . — 0.068 g Sbst.: 14.93 ccn N (15° , 750 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_5$. Ber. C 64.02, H 5.38, N 24.99.

Gef. » 64.41, » 5.71, » 25.17.

p-Tolyldiazox-diazo-*p*-tolyl-carbimido-phenylharnstoff,



2 g *p*-Tolylverbindung wurden mit 0.9 g Phenylisocyanat und und etwas Äther im verschlossenen Gefäß stehen gelassen, worauf allmählich Krystallisation erfolgte. Die aus Benzol umkrystallisierte, schwach orangegelbe Substanz schmilzt bei 148° unter Zersetzung. Sie löst sich leicht in Chloroform und Aceton, Eisessig, schwerer in Alkohol. Sie ist schwach basisch und löst sich beim Erwärmen in Natronlauge. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zugabe von Wasser dunkelrot.

0.0636 g Sbst.: 11.65 ccm N (15.5°, 761 mm).

Ber. N 21.04. Gef. N 21.33.

o-Tolyldiazox-diazo-*o*-tolyl-carbimid bildet, aus Alkohol krystallisiert, blaustichig rote Säulen, welche bei 100° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.1359 g Sbst.: 0.3197 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.0844 g Sbst.: 18.48 ccm N (16.2°, 750 mm).

C₁₅H₁₅ON₅. Ber. C 64.02, H 5.38, N 24.99.

Gef. » 64.16, » 5.89, » 25.04.

0.1085 g Sbst. in 22.5 g Benzol gaben eine Depression von 0.097°; 0.2185 g Sbst. in 22.5 g Benzol von 0.180°.

Mol.-Gew. Ber. 281. Gef. 254, 275.

Die besprochenen Alkalisalze bilden sich unter denselben Erscheinungen auch aus zuerst bereiteter *syn*-Diazotat-Lösung, aber nicht aus der nach Schraube und Schmidt¹⁾ erhaltenen *anti*-Verbindung (Phenylnitrosamin-kalium), ferner nicht aus dem nach Gabriel dargestellten reinen Cyanid durch Eintragen in die entsprechende Menge alkalischer Diazoniumlösung. Auch aus einem *syn*-Cyanid, dem nach Hantzsch²⁾ dargestellten *p*-Chlor-*syn*-cyanid und *p*-Chlorbenzoldiazonium-Lösung, welche in 33-proz. Natronlauge eingetragen wurden, hatte sich nach 2 Stunden nur eine geringe Menge eines Salzes gebildet, welches sich nach Überführung in die Säure identisch erwies mit der aus diazotiertem *p*-Chlor-anilin in normaler Weise und guter Ausbeute erhältlichen Verbindung vom Schmp. 114°, die im übrigen nicht weiter untersucht wurde. Die Bildung aus dem *syn*-Cyanid ist also wohl, wie oben erörtert worden ist, ein sekundärer infolge Gleichgewichtsverschiebung erfolgender Vorgang.

Die Bildung der Alkalisalze erfolgt allmählich wie die Abscheidung, doch ließ sich ein Zwischenprodukt durch Ansäuern des frisch

¹⁾ B. 27, 515 [1894]. ²⁾ B. 28, 666 [1895].

dargestellten Reaktionsgemisches mit Mineralsäure oder Essigsäure nicht isolieren ¹⁾).

Beim Versuch, eine gemischte Verbindung aus 1 Mol. Anilin und 1 Mol. *p*-Toluidin herzustellen, ergab die Krystallisation der freien Substanz im wesentlichen den aus *p*-Toluidin allein erhaltenen Körper. Versuche, ähnliche Derivate mit Rhodankalium, Acetonitril, Benzonnitril oder *p*-Tolyl-cyanamid zu erhalten, verliefen negativ.

Freiwillige Zersetzung des Benzoldiazox-diazobenzol-carbimid-natriums in alkalischer Lösung.

Das aus 18.6 g Anilin erhaltene Natriumsalz wurde in 400 ccm Wasser und 60 ccm 7-proz. Natronlauge eingetragen und bei Zimmertemperatur 4 Wochen stehen gelassen. Es trat Isonitril-Geruch auf und entwickelte sich Stickstoff; nach Beendigung der Gasentwicklung war die Flüssigkeit ziemlich entfärbt und hatte nur wenige Flocken abgeschieden. Sie wurde dreimal ausgeäthert (Äther A) und der wäßrige Rückstand angesäuert. Nach einigen Tagen wurde von einem gelblichen Niederschlag abfiltriert, der nicht krystallisierte, auch ließ sich mit Äther nur noch wenig Harz ausziehen. Der Äther A hatte eine geringe Menge in Toluol löslicher Verbindung abgeschieden und wurde nach dem Filtrieren mit 30 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure geschüttelt, noch einmal mit 10 ccm verdünnter Säure und dann mit einigen ccm Wasser von der Säure befreit (Äther B). Die alkalisierte und mit Äther extrahierte Flüssigkeit lieferte einen Rückstand von 2.6 g, welcher den Siedepunkt und die Reaktionen des Anilins zeigten; es waren aber noch Verunreinigungen beigemischt, da die Substanz nach dem Schütteln mit Wasser und Essigsäureanhydrid das gebildete Acetanilid nur schwierig krystallisieren ließ. Der Äther B wurde verdampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging Benzonnitril über, welches mit alkoholischem Kali in Benzoesäure übergeführt werden konnte, dann Azobenzol, welches aus Eisessig und Wasser umkrystallisiert und identifiziert

¹⁾ Schüttelt man nach dem Vermischen der beiden Lösungen alsbald mit Benzol aus und dunstet dieses ein, so läßt sich eine geringe Menge von Krystallen isolieren, welche aus heißem Benzol, sowie aus Chloroform und Ligroin umkrystallisiert werden konnten und im allgemeinen leicht löslich waren. Wasser löst schwer mit gelber Farbe, konz. Salzsäure mit etwas dunklerem Ton. Die Substanz bildet dunkelgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 115–116° und ist wohl als Nebenprodukt, aber nicht als Zwischenprodukt aufzufassen; sie scheint aber dem Hauptprodukt isomer zu sein.

0.0663 g Sbst.: 16.3 ccm N (16.3°, 751 mm).

C₁₃H₁₁ON₅. Ber. N 27.67. Gef. N 28.11.

wurde. Zurück blieb ein beträchtlicher Rückstand, der sich nicht krystallisieren ließ.

Bei einem zweiten Versuche, bei dem die Zersetzung durch Erhitzen auf dem Wasserbade beschleunigt wurde, ließ sich in der wäßrigen Schicht C nach dem Ausäthern Ammoniak, aber keine reduzierende Substanz nachweisen, auch kein Cyan-Ion. Der Äther enthielt Flocken suspendiert, welche, aus Aceton krystallisiert, ein farbloses Pulver bildeten, das nach Braunfärbung unter Zersetzung bei 174–175° schmolz und sich in Säure nicht löste. (Gef. N 21.57 %.) C gab nach dem Eindampfen beim Ansäuern mit Jodkalium-Stärke-Papier positive Reaktion. Im übrigen wurden bei der Aufarbeitung dieselben Substanzen erhalten wie vorhin. Ferner schied sich nach der Wasserdampf-Destillation und Filtration des heißen Rückstandes in geringer Menge eine Substanz ab, die sich aus Alkohol krystallisieren ließ, farblos war, sich bei 200° färbte und bei 202–206° zu einem dunkelroten Öl zusammenfloß.

In freiem Zustande zersetzt sich das Carbimid mit Wasser erst in der Hitze unter gänzlicher Verschmierung, ebenso beim Erhitzen mit Eisessig und etwas verdünnter Schwefelsäure. In diesem Falle konnten mit Wasserdampf Spuren Phenol neben geringen Mengen Benzonitril übergetrieben werden.

Benzoldiazox-phenylhydrazino-carbimid (VI).

Ein Teil Benzoldiazox-diazobenzol-carbimidnatrium wurde mit der hundertfachen Menge Eiswasser verrührt und mit 1 Tl. Natriumhydro-sulfit in 6 Tln. 7-proz. Natronlauge versetzt. Nach Entfärbung wurde vom Ungelösten filtriert und das Filtrat in verdünnter Salzsäure einfließen gelassen, wobei sich ein flockiger, weißer Niederschlag abschied, welcher schwefelfrei war. Die gleiche Substanz wurde bei der Reduktion in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig oder Salzsäure, ferner mit alkalischem Zinnchlorür, sowie in Alkohol mit Phenylhydrazin erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht auch in den meisten übrigen Lösungsmitteln und krystallisiert in kleinen Mengen unzersetzt aus Alkohol oder Benzol, bildet Nadeln oder Krystallkörner und schmilzt gegen 154° unter Braunfärbung und starker Gasentwicklung.

0.1809 g Sbst.: 0.4049 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 0.3251 g CO₂, 0.0705 g H₂O. — 0.0820 g Sbst.: 19.0 ccm N (15.5°, 759 mm). — 0.1018 g Sbst.: 23.75 ccm N (15°, 753 mm).

C₁₃H₁₃ON₅. Ber. C 61.15, H 5.15, N 27.58.
Gef. » 61.05, 61.23, » 5.47, 5.45, » 27.01, 27.06.

Außer von verdünnter Natronlauge wird die Substanz auch von Ammoniak mit gelber Farbe aufgenommen; auf Zugabe von Fehling'scher Lösung entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher sich in der Wärme unter Stickstoff-Entwicklung löst und nach längerem Erhitzen Kupferoxydul abscheidet. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rot durch Oxydation. Konz. Salzsäure löst langsam.

Läßt man Zink und Säure in der Kälte längere Zeit auf die Ausgangssubstanz einwirken, so wird Anilin abgespalten, welches nach dem Alkalisieren nachweisbar war. Als die Lösung in Eisessig mit Zinnchlorür und Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde, ließ sich Phenylhydrazin dadurch nachweisen, daß die alkalische Lösung Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte reduzierte und daß die essigsäure Lösung mit Isatin das Hydrazon vom Schmp. 210° abschied.

Beim Schütteln der alkalischen Lösung des Benzoldiazox-phenylhydrazino-carbimids mit Dimethylsulfat trübt sich die Flüssigkeit allmählich unter Auftreten eines widerlichen Geruches, und es scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol krystallisieren und bei 137—138° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist schwach basisch. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure erfolgt Rotfärbung und Phenolgeruch. Die Analyse weist auf den Eintritt einer Methylgruppe hin.

0.0548 g Sbst.: 12.45 ccm N (16.5°, 753 mm).

$C_{14}H_{15}ON_5$. Ber. N 26.02. Gef. N 26.17.

Benzoldiazox-phenylhydrazino-carbimid liefert in alkalischer Lösung im wesentlichen dieselben Zersetzungsprodukte wie die nicht reduzierte Substanz. Beim Stehen der reduzierten Verbindung mit der 10-fachen Menge einer Mischung aus gleichen Teilen Eisessig und 50-proz. Schwefelsäure löst sie sich unter Gasentwicklung und Rotärbung allmählich auf. Nach mehreren Wochen ließ sich mit Wasserdampf eine Substanz überreiben, die nach Geruch und Verhalten gegen Brom Phenol enthielt.

o-Tolyldiazox-*o*-tolylhydrazino-carbimid.

0.6 g *o*-Tolyldiazox-diazo-*o*-tolyl-carbimid wurden in 6 g Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 0.5 g Phenylhydrazin in wenig Alkohol versetzt. Stickstoff entwickelt sich, und es scheiden sich Krystalle ab, die mit Essigsäure völlig ausgefällt wurden. Die Verbindung wurde aus Alkohol umkrystallisiert; sie löst sich leicht in Aceton, schwerer in Äther und Benzol und krystallisiert auch aus letzterem. Der Schmelzpunkt liegt bei 150° unter Braunfärbung mit nachfolgender heftiger Gasentwicklung. Die Substanz ist schwach basisch und löst sich schwer mit gelber Farbe in Natronlauge.

0.0560 g Sbst.: 12.2 ccm N (748 mm, 15.5°).

$C_{15}H_{17}ON_5$. Ber. N 24.73. Gef. N 25.05.