

**183. Theodor Curtius und Gustav Ehrhart:
Der Zerfall des Benzylazids in indifferenten Medien und in
Malonester¹⁾.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 28. März 1922.)

Nach den Untersuchungen von Th. Curtius und A. Darapsky²⁾ erleidet Benzylazid, $C_6H_5.CH_2.N_3$, das durch Alkalien gar nicht angegriffen wird, beim Erwärmen mit starken Mineralsäuren Umlagerungen oder Umsetzungen, welche durch nachstehende Bilder ausgedrückt werden:

1. $C_6H_5.CH_2.N_3 \rightarrow C_6H_5.CH_2.N \rightarrow + N_2$
 Benzylazid starrer Rest
 $\quad \quad \quad \rightarrow C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} + H_2O \rightarrow C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{smallmatrix} + NH_3,$
 hyp. Imin Benzaldehyd
 2. $C_6H_5.CH_2.N \rightarrow C_6H_5.N:CH_2 \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5.NH_2 + CH_2O.$
 Starrer Rest Methylen-anilin Anilin Formaldehyd
- Diese erläutern die Hauptreaktionen; daneben verlaufen in geringem Maße zwei Prozesse, bei denen der starre Rest $C_6H_5.CH_2.N \rightarrow$ keine Umlagerung scheidet:
3. $C_6H_5.CH_2.N_3 \rightarrow C_6H_5.CH_2.N \rightarrow + N_2 \xrightarrow{+H_2} C_6H_5.CH_2.NH_2.$
 Benzylazid starrer Rest Benzylamin.
 4. $C_6H_5.CH_2.N_3 \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5.CH_2.OH + N_3H.$
 Benzylazid Benzylalkohol.

Ein ganz analoges Verhalten zeigten die Azido-fettsäuren gegenüber starken Mineralsäuren, wie von Th. Curtius mit einer Reihe seiner Mitarbeiter³⁾ gezeigt wurde. Es würde zu weit führen, diese Reaktionen hier noch einmal zusammenzustellen.

Es war ferner gefunden worden, daß das von Th. Curtius und F. Lorenzen⁴⁾ entdeckte Benzolsulfonazid, $C_6H_5.SO_2.N_3$, auf aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte stets in der Art einwirkte, daß sich ein zweifach ungesättigter starrer Rest $R.SO_2.N \rightarrow$ bildete, welcher zunächst stets derart in den Kern der Körper eingreift, daß ein Wasserstoffatom sich an den Stickstoff um-

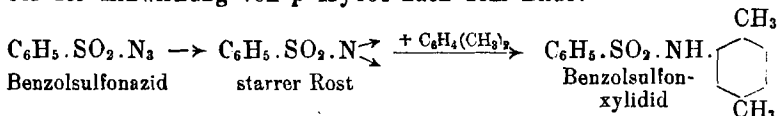
¹⁾ vergl. Gustav Ehrhart, »Die Zersetzung des Benzylazids in indifferenten Medien« Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1921. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitäts-Bibliothek Heidelberg.

²⁾ Th. Curtius und A. Darapsky, J. pr. [2] 63, 428 [1901].

³⁾ Th. Curtius, B. 45, 1057 [1912].

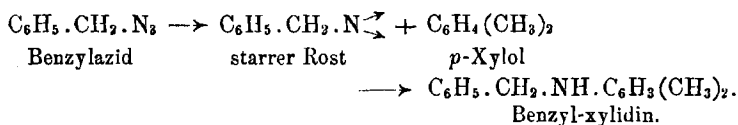
⁴⁾ Th. Curtius und F. Lorenzen, J. pr. [2] 58, 160 [1898].

lagert und sich nunmehr Anilide der Sulfonsäuren bilden¹⁾, z. B. bei der Einwirkung von *p*-Xylol nach dem Bilde:



glatt Benzolsulfonxylylid. Deshalb erschien es von Interesse, auch zu untersuchen, ob Benzylazid in der gleichen Weise mit Kohlenwasserstoffen reagieren könne, denn nach dem oben angeführten Zerfall dieses Körpers durch Säuren zeigt zwar der starre Rest, wie oben zu sehen, bei den Hauptreaktionen die Curtiussche Umlagerung, wobei schließlich Anilin und Benzaldehyd entstehen; ein Teil des starren Restes lagert sich aber nicht um, sondern bildet Benzylamin oder Benzylalkohol.

Es war also die Möglichkeit gegeben, daß Benzylazid auch analog den Sulfonaziden ohne Umlagerung im Molekül reagieren würde, und zwar mit *p*-Xylol unter Bildung von Benzyl-xylylidin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$:



Der Verlauf der Untersuchungen zeigte jedoch, daß eine Vereinigung des starren Restes $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array}$ mit dem Kohlenwasserstoff nicht eintrat, sondern daß Benzylazid für sich in sehr interessanter Weise sich zu neuen Körpern umbildete. Der aromatische Kohlenwasserstoff nahm keinen Anteil daran! Benzylazid wurde mit *p*-Xylol längere Zeit gekocht. Es zeigte sich jedoch kaum Stickstoff-Entwicklung. Da bei der Siedetemperatur des *p*-Xylols der Zerfallspunkt des Benzylazids noch nicht erreicht schien, wurde zunächst ein höher siedender Kohlenwasserstoff, *m*-Cymol, angewandt. Die Stickstoff-Entwicklung trat nun ein, aber leider auch ziemlich starke Verharzung des Reaktionsproduktes. Wir gingen deshalb wieder zur Anwendung des *p*-Xylols derart über, daß die Zerfallstemperatur durch Einschluß des Gemenges

¹⁾ Die Reaktion wurde von Th. Curtius und J. Rissom bei der Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Toluol aufgefunden, wobei sich *o*- und *p*-Benzolsulfontolulid bildete. Siehe Th. Curtius: »Über Sulfoazide«, Z. Ang. 26, 134 [1913]. Die einzige, bisher über starre Sulfazide erschienene ausführliche Abhandlung von Th. Curtius und F. W. Haas: »Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure«, J. pr. [2] 102, 85 [1921], gibt näheren Aufschluß.

von Benzylazid und *p*-Xylol in einen Glas-Autoklaven¹⁾ unter Druck erreicht wurde. Die Reaktion verlief, trotzdem alle Metallschlüsse vermieden waren, doch einige Male explosiv, wobei der Boden des Gefäßes herausgeschlagen wurde. Aus dem Reaktionsprodukt wurden folgende Körper isoliert: Während des Siedens des Flüssigkeitsgemisches scheiden sich am Kühler reichliche Mengen Stickstoffammonium ab, das nach vielfacher Erfahrung stets aus Stickstoffwasserstoff bei hoher Temperatur entsteht.

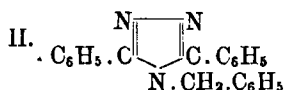
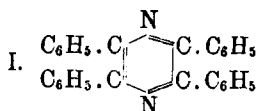


Es mußte also Stickstoffwasserstoff aus Benzylazid abgespalten worden sein.

In der xylolischen Lösung hatte sich neben harzigen Abscheidungen ein fester Körper ausgeschieden, welcher abfiltriert wurde. Derselbe löst sich in heißem Wasser, während die harzigen Abscheidungen zurückbleiben. Aus dem klaren Filtrat fällt, am besten auf Zusatz von etwas Alkali, in dicken Flocken ein rein weißer Körper vom Schmp. 106° aus, das unbekannte Benzdibenzylamidin: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Diese Base liefert mit 1 Mol. Säure sehr gut krystallisierende Salze, z. B. Sulfat, Pikrat, Acetat, in schönen, derben Nadeln. Der Konstitutionsbeweis wurde durch vollständige Hydrolyse mit Ätzbaryt erbracht, wobei unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser 1 Mol. Benzoesäure und 2 Mol. Benzylamin erhalten wurden.

Vom Filtrat dieser Base wurde nun zunächst im Vakuum das überschüssige *p*-Xylol abdestilliert und dann der Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Dabei geht zunächst noch der Rest vom *p*-Xylol mit den Wasserdämpfen über, dann aber Tribenzylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{N}$, das ausgeäthert wird und sich beim Abdestillieren des Äthers krystallin ausscheidet.

Der nicht mit Wasserdämpfen flüchtige Anteil löste sich vollständig in Äther auf. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbliches Öl zurück, aus welchem sich nach einigem Stehen ein Krystallbrei abschied. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Ligroin konnte zunächst daraus das Tetraphenyl-pyrazin²⁾, das bekannte Amaron (I.), isoliert werden. Dasselbe wurde durch die



¹⁾ Glas-Autoklav ohne Metall, um Explosionen durch N_3H auszuschließen, nach Dr. Schmidt; im hiesigen Institut in Gebrauch.

²⁾ B. 21, 1270 [1888].

blutrote Lösung in konz. Schwefelsäure, durch Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (Schmp. 246°) und durch Überführung in die Tetranitro-Verbindung charakterisiert.

Ein zweiter Körper, der durch fraktionierte Krystallisation erhalten wurde, und der sich in filzigen Nadelchen abschied, schmolz bei 220° und löste sich in konz. Schwefelsäure intensiv gelb. Spuren von Amaron verdecken schon die gelbe Farbe dieser Lösung. Dieser zweite Körper wurde als das bisher unbekannte Benzyl-diphenylpyrrodiazol (II.) erkannt. Bei einem anderen Versuch, bei welchem das überschüssige Xylol sofort abdestilliert und der Gesamtückstand mit Wasserdampf behandelt und dann in Äther gelöst war, konnte durch Vakuum Destillation Benzal-benzylamin, $C_6H_5.CH:N.CH_2.C_6H_5$, als Öl isoliert werden. Dasselbe zeigte das von Mason¹⁾ angegebene Verhalten.

Einmal wurde auch aus der Mutterlauge vom Tetraphenyl-pyrazin und Benzyl-diphenylpyrrodiazol in sehr geringen Mengen ein Körper isoliert, der in kleinen Nadelchen vom Schmp. 186° krystallisierte und schon in gelinder Wärme mit Säuren Benzaldehyd abspaltete. Die Mikroanalyse ergab ebenfalls die Werte für Benzal-benzylamin. Leider reichten die Mengen zu einer Molekulargewichts-Bestimmung nicht aus; denn es darf angenommen werden, daß es sich hier um ein Polymeres des Benzal-benzylamins handelt: $[C_6H_5.CH:N.CH_2.C_6H_5]_n$.

Zerfall des Benzylazids in *p*-Cymol.

Der Zerfall des Benzylazids in *p*-Cymol, der sich wegen des höheren Siedepunktes sehr gut regeln läßt, lieferte dieselben Körper wie der in *p*-Xylol. Man erhält hier aber mehr Tetraphenyl-pyrazin. Im übrigen war die Aufarbeitung der Produkte dieselbe, wie bei der Reaktion in *p*-Xylol.

Zerfall des Benzylazids in *N*-Dimethyl-anilin.

Auch hier läßt sich der Zerfall des Benzylazids in Dimethyl-anilin durch die Temperatur sehr gut (170—180°) regeln. Der Verlauf der Reaktion war aber insofern verschieden, als kein Tetraphenyl-pyrazin entstanden war; dagegen war die Ausbeute an Benzyl-diphenylpyrrodiazol größer. Benzdibenzylamidin wurde nicht beobachtet.

Die Erklärung des Verlaufes der Gesamtreaktion gelingt für die Entstehung des Benzal-benzylamins und diejenige des Benzdibenzylamidins wie folgt in völlig zwangloser Weise: Zunächst entsteht aus Benzylazid unter Abspaltung von Stickstoff der starre Rest, $C_6H_5.CH_2.N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, der seine bekannte energische Wirkung äußert. Dann aber wird aus 1 Mol. Benzylazid auch Stickstoffwasserstoff

¹⁾ Soc. 65, 191.

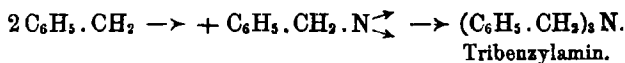
abgespalten, und wir erhalten den starren Rest $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$, der ebenfalls als zweiwertiges Radikal wirkt. Treten nun diese beiden starren Reste selbst zusammen, so entsteht das Benzal-benzylamin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$. Wirkt aber auf das bereits entstandene Benzal-benzylamin nochmals der starre Rest $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$ ein, so lagert der letztere sich unter Wanderung des Wasserstoffatoms am Methin-Kohlenstoff beim Benzal-benzylamin an, im Prinzip ganz wie bei den Sulfonaziden, und wir gelangen zum Benzdibenzylamidin,



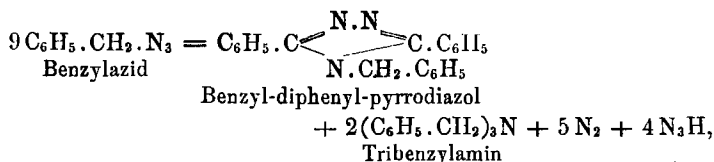
Die Entstehung des Benzyl-diphenyl-pyrrodiazols (II), ebenso wie die des Tribenzylamins, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2)_3\text{N}$, lassen sich dagegen nicht so einfach deuten. Denn als Benzylazid im indifferent bleibenden Dimethyl-anilin sich zersetzte, entstand kein Benzdibenzylamidin und auch kein Amaron, wohl aber Benzyl-diphenyl-pyrrodiazol und Tribenzylamin. Die Entstehung dieser letzteren beiden Körper scheint demnach in einem Zusammenhang zu stehen, den man in folgender Weise auffassen könnte: Nimmt man nämlich an, daß sich der starre Rest $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$ in die Iminoform $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{N}.\text{H}$ umlagert, so kann man sich vorstellen, daß zwei Wasserstoffatome hiervon, wie gleich gezeigt werden soll, abgespalten und zur Reduktion des starren Restes $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$ verbraucht werden. Dadurch würde ein neuer starrer Rest entstehen von der Form $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{N} \rightarrow$. Treten aber zwei solcher Reste zusammen, so erhalten wir folgendes ungesättigtes Formelbild $\leftarrow \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \rightarrow$. An die nunmehr vorhandene freie Valenz an je einem Kohlenstoffatom könnte sich aber der ebenfalls entstandene starre Rest des Benzylazids $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$ anlagern, wodurch dann das Benzyl-diphenyl-pyrrodiazol entsteht.



Für die Bildung des Tribenzylamins würde sich dann ergeben, daß zunächst die beiden Wasserstoffatome des oben erwähnten Imins $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{NH}$ verbraucht werden, um den starren Rest $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$ zu hydrieren, wodurch ein neuer starrer Rest $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2 >$ in Tätigkeit treten kann. Zwei solcher Reste und als dritter der starre Rest $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$ würden nunmehr zum Tribenzylamin zusammentreten:

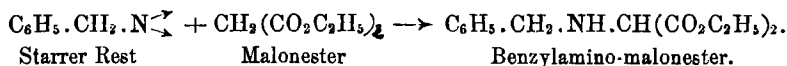


Die Bildung des Benzyl-diphenyl-pyrrodiazols und des Tribenzylamins aus Benzylazid würde schematisch nach folgender Gleichung verlaufen:



Es hat sich also erwiesen, daß der starre Rest des Benzylazids $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ einer direkten Anlagerung an aromatische Kohlenwasserstoffe nicht fähig ist. Daß er sich aber unter bestimmten Bedingungen doch anlagern kann, ist durch die Bildung des Benzdibenzylamidins erwiesen.

Der eine von uns¹⁾ kam auf den Gedanken, dem starren Benzylazid-Rest bei seiner Entstehung ein Medium zu bieten, aus welchem er sich leichter ein Wasserstoffatom unter Anlagerung holen konnte, als aus den Methingruppen der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Methylengruppe des Malonesters erwies sich gleich beim ersten Versuch dazu besonders befähigt. Auch die physikalischen Eigenschaften des Esters zeigten sich als zweckmäßig. Bei 170° beginnt die Stickstoff-Entwicklung und läßt sich durch die Temperatur sehr gut regeln. Im Gegensatz zu den beschriebenen Versuchen in Kohlenwasserstoffen treten hier Stickstoffwasserstoff bzw. Stickstoffammonium überhaupt nicht auf, wodurch von vornherein Komplikationen durch das entstehende Radikal $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ ausgeschaltet waren. Es mußte die Reaktion wesentlich einfacher verlaufen und zur Bildung des Benzylamino-malonesters führen:



Dieser direkte, unmittelbare Anlagerungskörper, der Benzylamino-malonester, konnte nicht ganz rein gewonnen werden. Die Verseifung des Esters mit Alkali führte zur Benzylamino-malonsäure. Aus deren Rohprodukt wurde mit konz. Salzsäure im Rohr, unter Abspaltung von CO_2 , das Chlorhydrat der Benzylamino-essigsäure²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, HCl , vom Schmp. 214° erhalten. Außer Benzylamino-malonester entstehen nur noch geringe Mengen von Benzylamin. Die Bildung des letzteren ließe sich durch die gleichzeitige Entstehung eines sogenannten Antikörpers³⁾ deuten. So wie

¹⁾ Ehrhart. ²⁾ Soc. 65, 190 [1894].

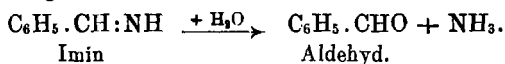
³⁾ J. pr. [2] 102, 88 [1921].

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{N} \rightleftharpoons$ und $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{SO}_2.\text{N} \rightleftharpoons$ nicht nur je ein Wasserstoffatom aus dem aromatischen Kern losreißen und sich dann anlagern, können die Reste auch ein zweites Wasserstoffatom für sich gebrauchen und ohne Anlagerung, oft in großer Menge, die Sulfamide $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{SO}_2.\text{NH}_2$ bilden.

Ganz analog verlief die Reaktion bei der Einwirkung von Benzylazid auf methyl-malonsaures Äthyl; es entstand der Methyl-benzyl-amino-malonester, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, aus welchem durch Verseifung mit konz. Salzsäure im Rohr unter Kohlensäure-Abspaltung das Chlorhydrat der bisher noch unbekannten α -Benzylamino-propionsäure, $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NH}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{COOH}$, erhalten wurde.

Aus diesem Versuch ergibt sich, daß der Benzylazid-Rest sich doch ein Methinwasserstoff-Atom unter Anlagerung fortholen kann, zwar nicht aus einem aromatischen Kern, aber aus Methyl-malonsäure-ester.

Die bei diesen Untersuchungen auftretenden starren, zweiwertigen Reste, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N} \rightleftharpoons$ und $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} \rightleftharpoons$ können nicht als solche isoliert werden. Sie existieren nur vorübergehend. Das Medium, in welchem sich die Reaktionen abspielen, erscheint — auch bei der Entstehung anderer starrer Reste, wie $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{N} \rightleftharpoons$ und namentlich $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{N} \rightleftharpoons$ ¹⁾ — immer gelb bis orange gefärbt, während die daraus abgeschiedenen Körper stets farblos sind. Das außerdem auftretende gesättigte, durch Umlagerung von $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N} \rightleftharpoons$ entstandene Molekül $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{NH}$ tritt ebenfalls als solches nicht auf. Es wird bei den beschriebenen Reaktionen, an denen es beteiligt ist, sobald es entstanden, offenbar sofort weiter verarbeitet. Wäre es in den erhaltenen Produkten, so müßte sich bei der beschriebenen Destillation des Rohproduktes mit Wasserdampf Benzaldehyd nachweisen lassen, was niemals möglich war:



Beschreibung der Versuche.

Benzylazid²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N}_3$.

Neues bequemes Verfahren zur Darstellung: 15 g Natriumazid (rein) werden mit 20 g Benzylchlorid und 45 ccm

¹⁾ Der Rest des Carbaminsäure-azids, $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{N}_3$, welcher besonders interessante Anlagerungsreaktionen liefert. Th. Curtius.

²⁾ J. pr. [2] 62, 83 [1900].

absol. Alkohol 6 Stdn. unter Rühren und Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Flüssigkeit und Chlornatrium werden mit Wasser behandelt, wobei sich das Benzylazid als Öl abscheidet. Ausäthern ist nicht zweckmäßig, weil das Benzylazid mit Ätherdämpfen sehr stark flüchtig ist. Man trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert im Vakuum, das Benzylazid ging unter 16.5 mm bei 82.5° über.

Ausbeute 90% vom Benzylchlorid.

p-Xylol und Benzylazid.

50 g *p*-Xylol wurden mit 10 g Benzylazid mehrere Stunden im Einschliffkölbchen zum Sieden erhitzt. Im Verdrängungs-eudiometer zeigte sich nur sehr geringe Volumzunahme. Der Versuch wurde abgebrochen und die Hälfte des Gemenges im Glas-Autoklaven¹⁾ auf 170–180° erhitzt, was bequem durch entsprechendes Einstellen des Ventils erreicht werden kann. Nach etwa 10 Stdn. ist die Reaktion beendet; am Kühlrohr befindet sich ein dicker Beschlag von Stickstoffammonium, das die bekannten Reaktionen zeigt.

Die xylolische Lösung wird von der ausgeschiedenen Substanz und wenig verharzter Masse abfiltriert. Man löst in kochendem Wasser, filtriert und fällt am besten unter Zusatz von etwas Natron das bisher unbekannte Benzdibenzylamidin, $C_6H_5.C(N.CH_2.C_6H_5).NH.CH_2.C_6H_5$, in dicken, weißen Flocken aus. Die Base wird mehrmals in Säure gelöst, mit Natron wieder gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie ist in der Kälte in Alkohol schwer, in der Wärme leicht löslich. Wasser löst in der Siedehitze und läßt die Base beim Erkalten amorph ausfallen. In Benzol und Toluol ist Benzdibenzylamidin nur sehr wenig löslich. Die Lösungen reagieren stark alkalisch. Benzdibenzylamidin ist mikrokristallin, schwach anisotrop und schmilzt scharf bei 106°.

0.1171 g Sbst.: 0.3599 g CO₂, 0.682 g H₂O. — 4.473 mg Sbst.: 0.371 ccm N (23°, 747 mm). — 3.488 mg Sbst.: 0.290 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{21}H_{20}N_2$ (300). Ber. C 84.0, H 6.66, N 9.34.

Gef. » 83.75, » 6.49, » 9.25, 9.39.

Benzdibenzylamidin-Sulfat: 0.5 g Benzdibenzylamidin wurden in Wasser mit verd. Schwefelsäure bis zur Lösung versetzt und das Sulfat mit Alkohol ausgefällt. Aus Wasser krystallisiert es in schönen weißen, derben, anisotropen, schwerspatähnlichen Tafeln, die bei 233° schmelzen. Ausbeute 90%.

0.2120 g Sbst.: 0.1214 g BaSO₄.

$C_{21}H_{20}N_2, H_2SO_4$. Ber. H₂SO₄ 0.0510. Gef. H₂SO₄ 0.0519.

¹⁾ s. S. 1561.

Benzdibenzylamidin-Pikrat: 0.5 g Base werden in heißem Sprit gelöst und mit der berechneten Menge Pikrinsäure (1 Mol) versetzt. Man gibt, um die erste Ausfällung zu lösen, noch etwas heißen Sprit hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in prachtvollen Prismen mit schief abgebrochenen Enden, stark anisotrop, schiefe Auslöschung zur Längsachse, aus, welche unter Zersetzung und Rotfärbung bei 254° schmelzen.

Benzdibenzylamidin-Acetat: Das auf dieselbe Weise hergestellte Acetat, weiße, in Alkohol schwer lösliche, derbe, anisotrope Täfelchen, schiefe Auslöschung, schmilzt unter Zersetzung bei 299°.

Hydrolyse des Benzdibenzylamidins.

0.5 g Base wurden mit einer Aufschlammung von 2 g Ätzbaryt in 20 ccm Wasser im Rohr mehrere Stunden auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt und kochend heiß filtriert. Benzylamin bleibt in Öltropfen zurück. Das Filtrat läßt beim Ansäuern mit Salzsäure Benzoesäure ausfallen. Das Benzylamin wurde als Chlorhydrat vom Schmp. 245° charakterisiert.

Tribenzylamin, $(C_6H_5.CH_2)_3N$.

Das überschüssige *p*-Xylol wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Außer geringen Mengen von *p*-Xylol geht milchig das Tribenzylamin über. Man schüttelt 3-mal mit Äther aus, trocknet über Glaubersalz und erhält die Base durch Verdunsten des Äthers im Vakuum mit den bekannten Eigenschaften; Schmp. 91°. Zur weiteren Kontrolle wurde ein Teil in das salzsaure Salz übergeführt.

Tetraphenyl-pyrazin (Amaron) (I.).

Der nicht mit Wasserdampf flüchtige Anteil wird ebenfalls mit Äther aufgenommen, über Glaubersalz getrocknet und der Äther nicht ganz abdestilliert. Beim Erkalten beginnt eine Krystallisation, die erst nach längerem Stehen vollständig wird. Es ist aber sehr wesentlich, von der ersten beginnenden Krystallisation sofort zu trennen, was durch Zusatz von etwas absol. Alkohol erleichtert wird: Die erste Krystallisation enthält dann im wesentlichen Benzyl-diphenyl-pyrroldiazol (II.). Die Mutterlauge erstarrt beim Einengen zu einer krystallinen Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig und Waschen mit absol. Alkohol erscheint dann das Tetraphenyl-pyrazin in schönen weißen, derben Nadeln vom Schmp. 246°, löst sich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe.

4.270 mg Sbst.: 0.277 ccm N (21°, 767 mm). — 4.460 mg Sbst.: 0.290 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{28}H_{20}N_2$ (384). Ber. N 7.30. Gef. N 7.42, 7.50.

Der Misch-Schmelzpunkt mit einem auf anderem Wege erhaltenen Präparate zeigte keine Depression. Eine kleine Menge des erhaltenen Tetraphenyl-pyrazins wurde in rauchende Salpetersäure eingetragen und gelinde erwärmt. Beim Verdünnen scheidet sich das Tetranitro-tetraphenyl-pyrazin¹⁾ ab. Aus Eisessig umkrystallisiert, lieferte es die bekannten gelben Nadeln vom Schmp. 140°.

Benzyl-diphenyl-pyrrodiazol (II.).

Der aus der ersten Krystallisation gewonnene Körper, der in besseren Ausbeuten und ganz rein, beim Zerfall des Benzylazids in *N*-Dimethyl-anilin entsteht, krystallisiert aus Eisessig in langen Prismen, mit rechtwinkligem Bruch, lebhaft anisotrop; schiefe Auslöschung zur Längsachse; Spaltbarkeit nach der Längsachse. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie die des Tetraphenyl-pyrazins. Erst durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Ligroin (Sdp. 60—90°) wurde ein reiner Körper erhalten, der bei 229° scharf schmolz und sich mit konz. Schwefelsäure charakteristisch schön gelb ohne einen Stich ins Rote färbte.

0.1550 g Sbst.: 0.4625 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 4.280 mg Sbst.: 0.528 ccm N (23°, 749 mm). — 3.810 mg Sbst.: 0.468 ccm N (23°, 749 mm).

C₂₁H₁₇N₃ (311). Ber. C 81.0, H 5.47, N 13.52.

Gef. » 81.3, » 5.47, » 13.67, 13.59.

Benzal-benzyl-amin, C₆H₅.CH:N.CH₂.C₆H₅.

Die Mutterlauge vom Tetraphenyl-pyrazin und Benzyl-diphenyl-pyrrodiazol wird bei Zimmertemperatur im Vakuum vom überschüssigen Alkohol befreit. Nach längerem Stehen krystallisiert das polymere Benzal-benzyl-amin aus. Von diesem wird abgesaugt und das Filtrat der Vakuum-Destillation unterworfen, wobei bei 230° und 20 mm das bekannte einfache Benzal-benzyl-amin als klares, nach einigem Stehen sich gelblich färbendes Öl übergeht²⁾; spaltet sich mit verd. Säuren schon in gelinder Wärme in Benzaldehyd und mineralsaures Benzylamin.

Polymeres Benzal-benzyl-amin, [C₆H₅.CH:N.CH₂.C₆H₅]_n.

Der aus der oben erwähnten Mutterlauge nach längerem Stehen in kleiner Menge auskrystallisierte Körper krystallisierte aus absol. Alkohol in rechtwinkligen Prismen und Täfelchen, welche parallel zur Längsachse auslöschen, vom Schmp. 186°. Schon bei gelindem Erwärmen spaltete auch dieser Körper mit Mineralsäuren Benzaldehyd ab.

¹⁾ B. 21, 1271 [1888].

²⁾ Mason, Soc. 65, 192 [1894].

Mikroanalyse: 3.350 mg Sbst.: 10.600 mg CO₂, 2.102 mg H₂O. — 3.468 mg Sbst.: 0.225 ccm N (22°, 748 mm).

C₁₄H₁₃N (195). Ber. C 86.2, H 6.66, N 7.19.

Gef. » 86.40, » 7.00, » 7.17.

Quantitative Hydrolyse mit konz. Salzsäure: 0.0668 g Sbst.: 0.0480 g salzsaures Benzylamin. Ber. 0.0491 g.

Benzaldehyd wurde nur qualitativ als Benzalazin bestimmt. Zur Ausführung einer Molekulargewichts-Bestimmung reichten die Substanzmengen nicht mehr aus.

p-Cymol und Benzylazid.

5 g Benzylazid und 25 g *p*-Cymol wurden im Einschliffkölbchen am Verdrängungsapparat gekocht. Nach 6-stündigem Kochen wurden erhalten 0.85 l N₂, ber. 0.9 l N₂. Das Produkt wurde behandelt wie bei der Reaktion mit *p*-Xylol beschrieben und ergab dieselben Körper. Die starke Verharzung drängte hier die Ausbeuten wesentlich zurück. Das polymere Benzal-benzylamin konnte nicht gefunden werden.

N-Dimethyl-anilin und Benzylazid.

5 g Benzylazid und 25 g Dimethyl-anilin wurden 6 Stdn. im Ölbad auf 160–170° erhitzt. Erhalten wurden 0.86 l N₂, ber. 0.9 l N₂. Die folgenden Operationen sind dieselben wie bei der Reaktion in *p*-Xylol beschrieben. Erhalten wurden nur Benzyl-diphenyl-pyrroldiazol (Hauptprodukt 0.9 g) und Tribenzylamin.

Malonsaures Äthyl und Benzylazid.

10 g Benzylazid und 50 g malonsaures Äthyl wurden 10 Stdn. im Ölbad auf 160–170° erhitzt. Erhalten die berechnete Menge 1.8 l N₂. Im Kühlrohr findet sich kein Stickstoffammonium. Die gelbe klare Lösung wird im Vakuum destilliert. Nachdem der überschüssige Malonester entfernt, hinterbleibt ein dickflüssiges gelbes Öl. Von diesem werden die letzten Reste Malonester durch einen kurzen Wasserdampf-Strom weggenommen. Das Öl wird vom Kondenswasser mit Äther getrennt. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterbleibt wieder ein dickes gelbes Öl.

5 g dieses Öles wurden mit 12 g Kali (1.25 g Kali auf 1 g Wasser) versetzt, wobei Erwärmung eintritt. Wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so verschwindet die Ölschicht ganz. Es wird abgekühlt und 3-mal mit Äther ausgezogen. Dabei geht in den Äther in kleinen Mengen Benzylamin, das als salzsaures Salz abgeschieden wird. Die alkalische Lösung wird mit der 2-fachen Menge Wasser verdünnt, und in der Kälte mit kalter konz. Salzsäure tropfenweise eben angesäuert. Dabei fällt Benzylamino-malon-

säure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(COOH)_2$, in dicken, leicht gelb gefärbten Flocken aus. Man saugt rasch ab und wäscht mit Eiswasser nach. Das Produkt schmolz bei 115° unter Zersetzung und war durch Umkrystallisieren nicht ganz rein zu erhalten.

0.1844 g Sbst.: 0.8920 g CO_2 , 0.0871 g H_2O . — 5 694 mg Sbst.: 0.335 ccm N (22° , 757 mm). — 4.215 mg Sbst.: 0.240 ccm N (22° , 757 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209). Ber. C 57.50, H 5.27, N 6.70.

Gef. » 58.0, » 5.27, » 6.65, 6.43.

Hydrolyse des Benzylamino-malonesters.

1 g des Rohöles wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr 5 Stdn. auf 110° erhitzt. Beim Öffnen zeigt sich starker Druck (CO_2). Der Bombeninhalt wird mit Wasser aufgenommen und filtriert, wobei geringe Mengen harziger Bestandteile zurückbleiben. Das Filtrat wird schließlich im Vakuum bis zu einem Krystallbrei eingeeengt. Durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser wird das Chlorhydrat der Benzylamino-essigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot HCl$, von dem aus dem Rohprodukt stammenden Benzylamin-Chlorhydrat getrennt. Letzteres bleibt in Lösung. In Wasser leicht lösliche Blättchen vom Schmp. $215^{(1)}$.

2.160 mg Sbst.: 0.132 ccm N (22° , 752 mm).

$C_9H_{12}O_2NCl$ (201). Ber. N 6.96. Gef. N 6.87.

Das Filtrat wurde alkalisch gemacht, das Benzylamin mit Äther ausgezogen und als Chlorhydrat charakterisiert.

Methyl-malonsaures Äthyl und Benzylazid.

10 g Benzylazid und 50 g methyl-malonsaures Äthyl wurden wie vorher beschrieben im Ölbad behandelt. Nach dem Abdestillieren des methyl-malonsauren Äthyls im Vakuum und kurzem Durchleiten eines Wasserdampf-Stromes hinterbleibt ebenfalls ein dickes, gelbes Öl, das mit Äther aus dem Kondenswasser aufgenommen wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Rohöl wie angegeben mit Alkali behandelt, durch Füllen mit Salzsäure unter Eiskühlung erhält man in gelben Flocken unreine Methyl-benzylamino-malonsäure, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)(COOH)_2$, die schon bei Zimmertemperatur CO_2 abgeben. Erhitzt man im Vakuum auf 100° , um alles CO_2 abzuspalten, so erhält man aus Alkohol einen gelben, amorphen Körper vom unscharfen Schmp. $65-68^\circ$. Derselbe sollte α -Benzylamino-propionsäure, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, sein, die vollständige Reinigung durch Umkrystallisieren gelang aber nicht.

¹⁾ Soc. 65, 190.

0.1428 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1840 g Sbst.: 0.4670 g CO₂, 0.1029 g H₂O. — 4.400 mg Sbst.: 0.295 ccm N (23°, 758.5 mm).

C₁₀H₁₃O₂N (179). Ber. C 67.10, H 7.26, N 7.80.
Gef. » 70.29, 69.91, » 6.30, 6.25, » 7.58.

Hydrolyse des Methyl-benzylamino-malonesters.

1 g des Rohöles wurde mit 10 ccm konz. HCl ins Rohr eingeschlossen und 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Der Inhalt der Bombe, die beim Öffnen starken Druck zeigt, wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert und eingeeengt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde das Chlorhydrat der α-Benzylamino-propionsäure gewonnen. Gelbliche, derbe, rechtwinklig anisotrope Täfelchen, die in Äther, Alkohol, Benzol schwer, in Wasser spielend löslich sind.

2.929 mg Sbst.: 0.173 ccm N (21°, 763 mm).

C₁₀H₁₄O₂NCl (215). Ber. N 6.52. Gef. N 6.70.

184. Theodor Curtius und Friedrich Schmidt: Die Einwirkung von Sulfurylazid^{*)}, N₂.SO₂.N₂, auf *p*-Xylol.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 28. März 1922.)

Unter starren Aziden sollen solche die Gruppe (N₂)¹ enthaltende organische Körper verstanden werden, welche ein Molekül Stickstoff elementar verlieren können, ohne in sich eine Veränderung durch Umlagerung zu erleiden (Anm. ⁹).

^{*)} Literatur über Sulfonazide:

Anm. ¹) Th. Curtius und F. Lorenzen, »Hydrazide und Azide aromatischer Sulfonsäuren«, J. pr. [2] 58, 160 [1898].

Anm. ²) Th. Curtius, »Über Sulfonazide«, Z. Ang. 26, 134 [1913] (Entdeckung der Reaktion bei der Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Toluol durch Th. Curtius und J. Rissom).

Anm. ³) Th. Curtius, »Über halbstarre und starre Säureazide«, Z. Ang. 27, III, 213 [1914].

Anm. ⁴) Th. Curtius, »Sulfurylazid und aromatische Kohlenwasserstoffe«, Z. Ang. 28, III, 5 [1915].

Anm. ⁵) Friedrich Wilhelm Haas, »Das Hydrazid und Azid der Benzyl-sulfonsäure«, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1915, Druck von W. Klohe und C. Silber.

Anm. ⁶) Georg Krämer, »Über *p*-Toluolsulfonazid und sein Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe und Aminbasen«, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1916, Druck von W. Klohe und C. Silber.