

0.1428 g Sbst.: 0.3680 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O. — 0.1840 g Sbst.: 0.4670 g CO<sub>2</sub>, 0.1029 g H<sub>2</sub>O. — 4.400 mg Sbst.: 0.295 ccm N (23°, 758.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (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 eingengt. 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).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl (215). Ber. N 6.52. Gef. N 6.70.

#### 184. Theodor Curtius und Friedrich Schmidt: Die Einwirkung von Sulfurylazid<sup>\*)</sup>, N<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>.N<sub>2</sub>, auf *p*-Xylol.

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

(Eingegangen am 28. März 1922.)

Unter starren Aziden sollen solche die Gruppe (N<sub>3</sub>)<sup>1</sup> enthaltende organische Körper verstanden werden, welche ein Molekül Stickstoff elementar verlieren können, ohne in sich eine Veränderung durch Umlagerung zu erleiden (Anm. <sup>9</sup>).

<sup>\*)</sup> Literatur über Sulfonazide:

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

Anm. <sup>2</sup>) 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. <sup>3</sup>) Th. Curtius, »Über halbstarre und starre Säureazide«, Z. Ang. 27, III, 213 [1914].

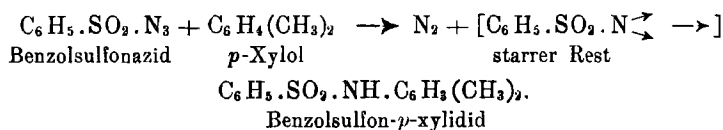
Anm. <sup>4</sup>) Th. Curtius, »Sulfurylazid und aromatische Kohlenwasserstoffe«, Z. Ang. 28, III, 5 [1915].

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

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

Bei den Carbonsäure-aziden,  $R.CO.N_3$ , tritt dieser starre Zustand nur ausnahmsweise ein; bei den Aziden der Sulfonsäuren,  $R.SO_2.N_3$ , bildet dieses Verhalten aber die Regel: es entstehen zweifach ungesättigte starre Reste von der Konstitution  $R.SO_2.N \rightleftharpoons$ . Man kann diese Reste natürlich auch als Verbindungen des einwertigen Stickstoffs ansprechen, aber man kennt sie nicht als chemische Individuen, welche, wie das Radikal Triphenylmethyl oder ditertiäres Hydrazin, existenzfähig wären. Jedenfalls sind sie nur als kurzlebige Zwischenprodukte anzusehen. Typisch ist, daß alle Lösungen der Medien, in welchen sie sich zunächst bilden, stets eine tiefgelbe Farbe annehmen.

Die Einwirkung von Sulfonaziden auf aromatische Kohlenwasserstoffe geht bekanntlich (Anm. <sup>2</sup>) <sup>3</sup>) <sup>6</sup>) <sup>10</sup>) in dem Sinne vor sich, daß unter Abspaltung eines Moleküls Stickstoff eine Anlagerung an den Kohlenwasserstoff unter Wanderung eines H-Atoms aus dem Kern an das übrig gebliebene Stickstoffatom erfolgt. Es entstehen substituierte Sulfamide, z. B.:



Während die Azide der organischen Sulfonsäuren, namentlich der aromatischen, für gewöhnlich ungefährlich zu handhabende Verbindungen darstellen, zeigt das Diazid der Schwefelsäure,  $N_3.SO_2.N_3$ , das wir nach dem bekannten allgemein gültigen Verfahren von Forster und Fierz aus Sulfurylchlorid und Stickstoffnatrium gewinnen konnten, äußerst explosive, unberechenbare Eigenschaften. Mehrere sehr heftige Explosionen traten ohne jede erkennbare Ursache ein, in anderen Fällen konnte Metallkontakt als auslösendes Moment festgestellt werden.

Die früher kurz veröffentlichten Beobachtungen über die Reaktion zwischen Sulfurylazid und *p*-Xylol (s. Anm. <sup>4</sup>) und <sup>7</sup>) werden durch

Anm. <sup>7</sup>) Th. Curtius, »Über den Aufschluß des Benzolkerns durch die Diazo-essigester und durch Sulfurylazid«, Z. Ang. 30, III, 532 [1917].

Anm. <sup>8</sup>) Ernst Schrader, »Über Hydrazide und Azide von Sulfo-carbonsäuren«, J. pr. [2] 95, 312 [1917]; ebenda 392; ebenda 96, 180 [1918].

Anm. <sup>9</sup>) Am 11. Mai 1918 hielt Th. Curtius einen zusammenfassenden Vortrag über »Starre Säure-azide« vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin; derselbe ist nicht im Druck erschienen.

Anm. <sup>10</sup>) Th. Curtius und F. W. Haas, »Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure«, J. pr. [2] 102, 86 [1921].

die nachfolgenden Untersuchungen nicht nur erweitert und vervollständigt, sondern in ein ganz neues Licht gesetzt.

Als Lösungsmittel wurde wiederum *p*-Xylol gewählt, nachdem sich die Siedetemperatur des Benzols für die Zersetzung des Sulfurylazids als nicht hinreichend erwiesen hatte, um die Bildung von Isomeren zu vermeiden und möglichst einfache Verhältnisse zu schaffen. Daß der Reaktionsverlauf hier ein anderer als bei den meisten Sulfonaziden sein würde, ließ sich schon während des Versuches daran erkennen, daß nicht nur  $N_2$ , sondern auch erhebliche Mengen  $SO_2$  entwickelt wurden. Eine Bestimmung ergab, daß mehr als  $\frac{2}{3}$  des Gesamtgehalts an Schwefel in dieser Form entweicht. Von Beginn der  $N_2$ -Entwicklung an färbte sich die Lösung gelbbraun, und gleichzeitig schieden sich an der Glaswand braune Produkte ab, deren Menge sich während des mehrtägigen Kochens langsam vermehrte.

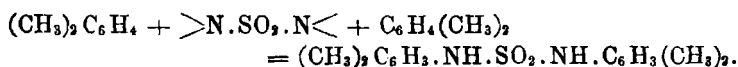
Beim Befeuchten mit Natronlauge zeigten diese Krusten heftigen Pyridin-Geruch. Sie enthielten neben undefinierbaren humusartigen Substanzen die Sulfate von 3 Basen A, B und C, deren Eigenschaften und Zusammensetzung aus der folgenden Tabelle hervorgehen. Aus den Mutterlaugen der als Pikrate isolierten Basen ließ sich noch eine vierte, indifferente Substanz D von der gleichen Zusammensetzung wie B und C herausarbeiten.

	A »Pseudo- xylidin«	B Base	C Base	D indifferenter Körper
Base	flüssig, Pyridin-Geruch	flüssig, Pyridin-Geruch	fest, kristallisiert, Schmp. $112^\circ$ nicht flüchtig, geruchlos	fest, kristallisiert, Schmp. $85^\circ$
Chlorhydrat	hygroskopisch	nicht hygroskopisch Schmp. $112^\circ$	nicht hygroskopisch Schmp. $218^\circ$	unlöslich in Salzsäure
Pikrat	Schmp. $152^\circ$ ziemlich löslich in Alkohol u. Wasser	Schmp. $239^\circ$ schwer löslich in Alkohol und Wasser	Schmp. $218^\circ$ leicht löslich in Alkohol und Wasser	—
Platinsalz	a) hellgelb, Schmp. $148^\circ$ b) dunkelgelb, Schmp. $181^\circ$	rautenförmige Tafeln, Schmp. $260^\circ$	a) hellgelb, Schmp. $242^\circ$ b) dunkelgelb, Schmp. $181^\circ$	—
Zusammensetzung	$C_8H_{11}N$	$C_8H_9N$	$C_8H_9N$	$C_8H_9N$

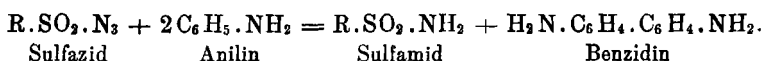
Die Gefährlichkeit des Ausgangsmaterials, die sehr geringe Ausbeute an definierbaren Produkten und nicht zuletzt das Entstehen

mehrerer ähnlich gearteter Körper von gleicher Zusammensetzung, haben diese Untersuchungen außerordentlich erschwert, analytisch war überhaupt nur mit Hilfe der Preglschen Mikroanalyse weiterzukommen, deren wir uns in der von E. Müller modifizierten Form<sup>1)</sup> bedienten. Die Gesamtmenge an Chlorhydraten, die uns zur Verfügung stand, betrug etwa 4 g.

Als Diazid sollte nun das Sulfurylazid bei einem beobachteten Verlust von 2 Mol. Stickstoff zunächst den Rest  $>\text{N}.\text{SO}_2.\text{N}<$  geben, der sich an 2 Mol. Kohlenwasserstoff in folgender Weise anlagern konnte:



Da aber gleichzeitig auch  $\text{SO}_2$  entweicht, so lag nach den Erfahrungen, die bei den einfachen Sulfonaziden gemacht waren, die Vermutung nahe, daß der nunmehr einwertige Rest  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH} \rightarrow$  sich ein Wasserstoffatom aus den Lösungsmittel-Molekülen holt und damit *p*-Xylidin bildet. Ähnliche Vorgänge treten bei der Zersetzung der gewöhnlichen Sulfonazide in den verschiedensten Lösungsmitteln immer dann ein (Anm.<sup>10)</sup>), wenn der Vorgang stürmisch verläuft; sie führen zur Bildung der Sulfamide  $\text{R}.\text{SO}_2.\text{NH}_2$  selbst, während daneben die Lösungsmittel-Moleküle durch Wasserstoff-Verlust in mannigfacher Weise verknüpft werden, z. B.:



*p*-Xylidin war indessen unter den Produkten der Einwirkung von Sulfurylazid auf *p*-Xylol niemals aufzufinden. Das an seiner Stelle entstandene Isomere zeigte ganz andere Eigenschaften.

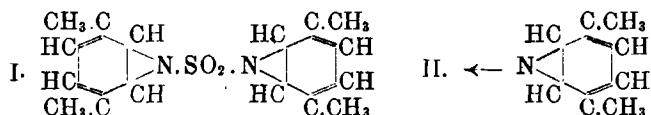
Ein solcher als »Pseudo-xylidin« zu bezeichnender Körper konnte jedoch hier entstanden sein, wenn der Rest  $>\text{N}.\text{SO}_2.\text{N}<$  2 Xylol-Moleküle mit je 2 seiner freien Valenzen angegriffen hatte, und zwar in derselben Weise, wie dies E. Buchner<sup>2)</sup> für die Bildung der Norcaradien-carbonsäure aus Diazo-essigester und Benzol bewiesen hat. In der Tat erklärte diese Auffassung manche charakteristischen Eigenschaften unserer Reaktionsprodukte, vor allem auch den penetranten Pyridin-Geruch, den die beiden flüssigen Vertreter aufweisen. Auch gab sie zugleich eine einleuchtende Erklärung für den Mechanismus der Reaktion und für die Entstehung der übrigen

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 99, 34 [1919].

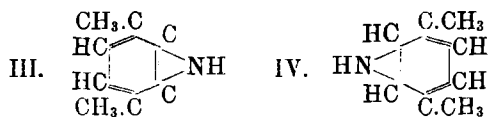
<sup>2)</sup> B. 29, 106 [1896]; 30, 632 [1897]; 31, 402, 2241, 2247 [1898]; 33, 685, 3454 [1900]; 34, 982 [1901].

wasserstoff-ärmeren Verbindungen von der Formel  $C_8H_3N$ , die durch die Wielschen Untersuchungen<sup>1)</sup> über die organischen Radikale gestützt wird.

Wir haben uns nach dieser Anschauungsweise vorzustellen, daß sich der Rest  $>N.SO_2.N<$  zunächst an 2 Kohlenwasserstoff-Moleküle unter Auflösung je einer Doppelbindung zu einer Verbindung I. anlagert; dann erfolgt Abspaltung von  $SO_2$ ; die dadurch entstehen-



den einwertigen Reste II. vereinigen sich aber nicht, weil dabei Stickstoff an Stickstoff treten und eine den ditertiären Hydrazinen analoge Verbindung entstehen müßte; diese dissoziieren ja umgekehrt an der Stickstoffbindung. Es erfolgt vielmehr Austausch von Wasserstoff zwischen den Resten, entsprechend der Wielschen Regel, wodurch 2 Verbindungen III. und IV. zustande kommen, die sich in ihrer Zusammensetzung um 2 Wasserstoff-Atome unterscheiden.



Warum das Anlagerungsprodukt (Formel I) unbeständig ist und  $SO_2$  abspaltet, läßt sich nicht ohne weiteres einsehen; es wäre jedoch denkbar, daß einem mit 2 Valenzen an einen Kern gebundenen N-Atom ebenso wie dem in den ditertiären Hydrazinen an 2 Benzolkernen gebundenen Stickstoff nur mehr eine abgeschwächte 3. Valenz übrig bleibt, so daß leicht Dissoziation eintritt, die in unserem Falle in Abspaltung von  $SO_2$  sich äußert.

Für die Struktur der wasserstoff-ärmeren Base (III.) soll freilich das obige Formelbild noch nicht absolut bindend sein; denn es wäre wohl möglich, daß hier einmal die Seitenkette bei der Bildung des neuen Ringes beteiligt wäre, was für die wasserstoff-reichere Base, das Pseudo-xylidin, dadurch ausgeschlossen bleibt, daß in Benzol als Lösungsmittel ein ihm völlig analoges Pseudo-anilin entsteht (siehe die folgende Abhandlung von F. Schmidt).

Über die Natur der beiden andern, in der Tabelle mit C und D bezeichneten Reaktionsprodukte kann außer den dort und eingehender im experimentellen Teil beschriebenen Eigenschaften nichts Näheres gesagt werden. Sie zeigen beide gleichfalls die Zusammen-

<sup>1)</sup> A. 381, 200; H. Wieland, Die Hydrazine, S. 62, Chemie in Einzeldarst., Bd. V, 62, Stuttgart, Verlag von F. Enke, 1913.

setzung  $C_8H_9N$ , die Molekulargröße und Konstitution konnte aber wegen zu geringer Mengen nicht entscheidend untersucht werden.

Die Anlagerung einer Imidgruppe an den Benzolkern unter Bildung eines 3- bzw. 7-gliedrigen Ringes hat nach Analogie des zur Norcaradien-carbonsäure führenden Vorganges nichts Befremdendes; auch kennen wir ja in dem Hexamethylen-imin<sup>1)</sup> den Vertreter eines 7-gliedrigen stickstoff-haltigen Ringes, der recht beständig ist. Es ließe sich aber denken, daß entsprechend dem Übergang von Norcaradien-carbonsäure in Iso-phenyl-essigsäure sich die beiden Ringe zu einem brückenlosen 7-gliedrigen Ring vereinigt hätten. Ein stickstoff-haltiger Drei-Ring sollte indessen leichter zwischen N und C aufgespalten werden, wie z. B. Äthylimin durch HBr in  $\beta$ -Brom-äthylamin übergeführt wird. Ein der letzteren Reaktion analoges Verhalten zeigt in der Tat das Pseudo-xylidin, welches schon durch mehrmaliges Eindampfen mit HCl unter Ammoniak-Abspaltung allmählich Zersetzung erleidet.

Als eine auffallende Erscheinung ist endlich noch die Bildung zweier verschiedener Platinsalze aus dem einheitlichen, nach mehrmaligem Umkrystallisieren des Pikrats aus letzterem freigemachten Pseudo-xylidin zu erwähnen. Wahrscheinlich liegen hier *cis-trans*-Isomere vor, entsprechend den bei der Norcaradien-carbonsäure diskutierten Möglichkeiten.

### Beschreibung der Versuche.

Sulfurylazid,  $N_3 \cdot SO_2 \cdot N_3$  (Anm. ')).

50 g reines, fein pulverisiertes Stickstoffnatrium werden auf 10 Kölbchen verteilt, mit ebensoviel frisch destilliertem Sulfurylchlorid übergossen und das Gemisch bei Zimmertemperatur und öfterem Umschütteln 24 Stdn. sich selbst überlassen. Eine ganz geringe Menge Wasser, wie sie umkrystallisiertes, doch scharf getrocknetes  $N_3Na$  bei eintägigem Liegen an der Luft (mittlere Luftfeuchtigkeit) anzieht, ist zum Eintreten der Reaktion erforderlich, größere Mengen von Feuchtigkeit sind schädlich. Das Gemisch erwärmt sich entweder sogleich oder auch erst nach längerem Stehen, nur schwach. Nach Beendigung der Reaktion wird durch Zugeben von wenig Eis das gebildete NaCl herausgelöst. Das Azid sammelt sich dann als wasserhelles Öl am Boden an, wird aus mehreren Portionen vereinigt, im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und mit Glaubersalz getrocknet. Beim Erhitzen im Reagensglas erfolgt sehr starke Detonation, die manchmal auch ohne erkennbare Ursache spontan

<sup>1)</sup> B. 38, 3091 [1905]; 43, 2853 [1910]; 46, 1788 [1913]

eintreten kann, so daß allergrößte Vorsicht mit dem Präparat am Platze ist. Es hat den erstickenden Geruch des Sulfurylchlorids und gleichzeitig die lästigen physiologischen Wirkungen der Stickstoffwasserstoffsäure.

Wasser und Alkohol verseifen in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen. Alkoholisches  $\text{AgNO}_3$  scheidet fast augenblicklich Stickstoffsilber aus, die Lösung erwärmt sich dabei.

Ein so hergestelltes Präparat enthält noch etwa 5% Chlor, das auch durch erneutes Behandeln mit  $\text{N}_3\text{Na}$  nicht entfernt werden kann. Für die folgenden Untersuchungen erwies sich jedoch ein so geringer Chlorgehalt als belanglos.

Um das immerhin recht gefährliche Isolieren des Sulfurylazids zu vermeiden, wurde das Reaktionsgemisch später nicht mehr mit Eis zersetzt, sondern sofort mit trockenem *p*-Xylol aufgenommen und das Kochsalz rasch unter Vermeidung von Feuchtigkeit abfiltriert.

#### Zersetzung des Sulfurylazids in *p*-Xylol.

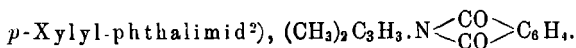
Eine so gewonnene Lösung von 50 g Sulfurylazid wurde mit völlig reinem, über Natrium getrocknetem *p*-Xylol auf 3% verdünnt und in einem Kolben mit Rückflußkühler langsam erwärmt. Bei etwa 70° begann sich Gas zu entwickeln, welches im Verdrängungsapparat aufgefangen wurde. Die Flüssigkeit färbte sich gelbbraun, und zugleich begannen sich an der Glaswand braune feste Auscheidungen abzusetzen, die sich mit dem Fortschreiten der Reaktion vermehrten. Entsprechend dem Nachlassen der Gasentwicklung wurde nun die Temperatur im Verlauf von einer Woche sehr vorsichtig von Grad zu Grad gesteigert — die Reaktion wird sonst sehr leicht stürmisch und kann sogar in Explosion übergehen —, bis die Gasentwicklung bei lebhaftem Sieden des Xylols zu Ende gekommen war.

Die gemessene Gasmenge entsprach nach Absorption des  $\text{SO}_2$  durch das Sperrwasser  $\frac{2}{3}$  der berechneten, was darauf zurückzuführen ist, daß nicht unerhebliche Mengen  $\text{N}_3\text{H}$  abgespalten werden. Im Sperrwasser, das mit  $\text{BaCl}_2$  wesentlich erst nach Zusatz von Bromwasser einen Niederschlag gab, fielen 51.2 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 14 g  $\text{SO}_2$  aus. Theoretisch wären 21.6 g  $\text{SO}_2$  zu erwarten, es ist jedoch zu berücksichtigen, daß das Gas nicht vollständig absorbiert wurde und daß ferner ein Teil des Schwefels sich in den festen Reaktionsprodukten als Schwefelsäure an Basen gebunden vorfand.

Die festen, dunkelbraunen Produkte wurden abfiltriert, das Xylol mit Wasser und Säure gewaschen und fraktioniert. Es ließ sich daraus ein bei 202—203° siedendes chlorhaltiges Öl gewinnen, welches mit Hilfe der Kondensation mit Phthalimid<sup>1)</sup> als *p*-Xylylchlorid

<sup>1)</sup> B. 20, 222 [1887]: J. pr. [2] 62, 111.

erkannt wurde und das seine Entstehung der Anwesenheit von etwas Sulfurylchlorid verdankt.



Lange, weiße Nadeln, Schmp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren 120°; (früher 117°).

0.1514 g Sbst.: 0.4241 g CO<sub>2</sub>, 0.072 g H<sub>2</sub>O. — 0.1840 g Sbst.: 0.5149 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 76.5, H 5.2.  
Gef. » 76.41, 76.3, » 5.32, 5.63.

Nachdem das feste Reaktionsprodukt zunächst zur Entfernung anhaftenden Xylols mit Wasserdampf behandelt worden war, wurde Alkali zugegeben und die vorhandenen basischen Stoffe mit Wasserdampf übergetrieben. Das heftig nach Pyridin riechende Destillat enthielt Öltröpfchen, die sich beim Zugeben mit Salzsäure vollständig lösten. Nach Verdunsten der Lösung im Vakuum hinterblieb ein sehr hygroskopisches Chlorhydrat, das nur in dünner Schicht im Exsiccator zu einer radialstrahligen, anisotropen Krystallmasse erstarrte, um sofort nach dem Herausnehmen wieder zu zerfließen. Beim Nachbehandeln mit überhitztem Wasserdampf war auch die Ausscheidung fester Substanz im Kühler zu erkennen, welche sich gleichfalls in Salzsäure löste. Auch dieses Destillat wurde mit HCl angesäuert, im Vakuum zur Trockne gebracht und getrennt verarbeitet. Die Gesamtausbeute an Chlorhydraten betrug höchstens 4 g.

Die Untersuchung des Kolbenrückstandes auf Säuren ergab wenig Stickstoffwasserstoff und reichlich Schwefelsäure (4 g), deren Bildung wohl mit einer weitgehenden Zersetzung von Substanz zu erklären ist. In den Endprodukten sind demnach die gefundenen Basen als Sulfate vorhanden.

Da eine Trennung dieser Basen über die Platinsalze, wie dies bei den ersten Versuchen von dem einen von uns (Th. Curtius) durchgeführt wurde (Anm.<sup>4</sup>) wegen der großen Mengen bei gemischten Platinsalmiaks nicht mehr zweckmäßig erschien, zumal es sich bei dieser mühevollen und zeitraubenden Arbeit gezeigt hatte, daß Platinsalmiak infolge von Zersetzung der Base sehr leicht wieder neu gebildet wird, wurden nunmehr die Basen mit Alkali in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und destilliert.

Von 155° an begann eine wasserhelle Flüssigkeit überzugehen, aus der sich Krystalle einer festen Base abschieden, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und analysiert wurden. Aus dem Filtrat (ca. 2 g) wurde mit ätherischer Pikrinsäure ein Gemisch von Pikraten gefällt, die zu 2 flüssigen Basen gehören und die durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnten. Das Destillat mit überhitztem Wasserdampf ergab nur das

<sup>1</sup>) B. 26, 2942 [1893].



Chlorhydrat der festen Base, durch Fällen mit pikrinsaurem Natrium wurde es in das zugehörige, in Alkohol und Wasser recht leicht lösliche Pikrat übergeführt. Die gereinigten Pikrate dienten dann als Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Verbindungen (freie Basen, Chlorhydrate, Platinsalze). Aus den Mutterlaugen der Pikrate wurde schließlich ein indifferenten fester Körper herausgearbeitet, der die gleiche Zusammensetzung wie zwei von den gefundenen Basen aufwies.

#### Base A (Pseudo-xyloidin), $C_8H_{11}N$ .

Flüssig, leicht flüchtig, lebhafter Pyridin-Geruch.

Chlorhydrat: Radialstrahlige Sternchen- und Federforman, nicht sehr stark doppelbrechend, sehr hygroskopisch und nur in dünner Schicht im Vakuum erstarrend. Bei mehrmaligem Eindampfen mit HCl zersetzlich unter  $NH_4Cl$ -Abspaltung.

Platinsalz,  $(C_8H_{11}N)_2, H_2PtCl_6$ , Schmp.  $148^\circ$ , leicht löslich in Wasser, hellgelbe, anisotrope Plättchen mit schräger Auslöschung zur Begrenzung. Ohne Gasentwicklung schmelzend.

7.714 mg Sbst.: 2.312 mg Pt. — 4.958 mg Sbst.: 5.359 mg  $CO_2$ , 1.636 mg  $H_2O$ , 1.487 mg Pt. — 6.6300 mg Sbst.: 0.2508 ccm N ( $17^\circ$ , 745 mm, kor.). — 6.566 mg Sbst.: 0.245 ccm N ( $17^\circ$ , 745 mm, kor.).

$(C_8H_{11}N)_2, H_2PtCl_6$ . Ber. C 29.46, H 3.71, N 4.30, Pt 29.97.

Gef.  $\triangleright$  29.42,  $\triangleright$  3.69,  $\triangleright$  4.36, 4.31,  $\triangleright$  29.97, 29.99.

Aus der Mutterlauge dieses Platinsalzes ließ sich in ganz geringer Menge ein zweites in großen, dunkelgelben Krystallen vom Schmp.  $181^\circ$  unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung gewinnen.

Pikrat,  $C_8H_{11}N, C_6H_5(OH)(NO_2)_2$ : Schmp.  $152^\circ$ , ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser. Doppelbrechende Plättchen mit rhombischem Querschnitt, Auslöschung senkrecht und parallel zu einer Kante.

2.814 mg Sbst.: 4.948 mg  $CO_2$ , 1.009 mg  $H_2O$ . — 3.506 mg Sbst.: 6.183 mg  $CO_2$ , 1.219 mg  $H_2O$ . — 2.271 mg Sbst.: 0.3124 ccm N ( $18^\circ$ , 759 mm, kor.).

$C_8H_{11}N, C_6H_5O_7N_2$ . Ber. C 48.00, H 4.03, N 16.00.

Gef.  $\triangleright$  47.97, 48.1,  $\triangleright$  4.02, 3.89,  $\triangleright$  16.12.

#### Base B, $C_8H_9N$ .

Flüssig, Pyridin-Geruch, jedoch etwas weniger intensiv als bei I. Ziemlich schwer flüchtig.

Chlorhydrat: Lebhaft anisotrope Spieße und Platten, auch salmiakähnliche Formen, aber immer stark doppelbrechend, nicht hygroskopisch. Schmp.  $212-213^\circ$ . Bei mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure zersetzlich unter Salmiakbildung.

2.765 mg Sbst.: 6.274 mg  $CO_2$ , 1.596 mg  $H_2O$ . — 2.542 mg Sbst.: 0.198 ccm N ( $20^\circ$ , 756 mm, kor.).

$C_8H_9N, HCl$ . Ber. C 61.73, H 6.43, N 9.01.

Gef.  $\bullet$  61.00,  $\bullet$  6.45,  $\bullet$  9.02.

Platinsalz: Tafeln von rhombischem Querschnitt, mit schräger Auslöschung zur Begrenzung. Schmp. 260°.

5.438 mg Sbst.: 5.906 mg CO<sub>2</sub>, 1.500 mg H<sub>2</sub>O, 1.650 mg Pt. — 5.528 mg Sbst.: 0.210 ccm N (19°, 739 mm, kor.).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. C 29.65, H 3.11, N 4.33, Pt 30.1.

Gef. » 29.64, » 3.08, » 4.33, » 30.34.

Pikrat: Schmp. 239°, schwer löslich in Alkohol und Wasser. Glänzende Prismen, meist rechtwinklig abgestumpft, stark doppelbrechend mit schräger Auslöschung zur Längsachse.

2.699 mg Sbst.: 4.757 mg CO<sub>2</sub>, 0.831 mg H<sub>2</sub>O. — 3.337 mg Sbst.: 5.896 mg CO<sub>2</sub>, 1.044 mg H<sub>2</sub>O. — 3.125 mg Sbst.: 0.441 ccm N (16°, 740 mm, kor.).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.25, H 3.45, N 16.1.

Gef. » 48.08, 48.21, » 3.44, 3.51, » 16.2.

Base C, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N.

Schmp. 112°, geruchlos, nicht flüchtig, stark doppelbrechende Sternchen oder Plättchen von rhombischem Querschnitt, Auslöschung schräg zur Begrenzung. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Äther. Reagiert auf feuchtem Lackmuspapier stark alkalisch.

3.341 mg Sbst.: 9.872 mg CO<sub>2</sub>, 2.302 mg H<sub>2</sub>O. — 1.923 mg Sbst.: 0.1957 ccm N (22°, 755 mm, kor.).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 80.60, H 7.62, N 11.77.

Gef. » 80.61, » 7.71, » 11.69.

Chlorhydrat: Lange, glänzende, prismatische Plättchen vom Schmp. 218°, stark anisotrop, Auslöschung stets schräg zur Begrenzung (nie 45°). Nicht hygroskopisch.

5.531 mg Sbst.: 12.559 mg CO<sub>2</sub>, 3.188 mg H<sub>2</sub>O. — 7.627 mg Sbst.: 0.594 ccm N (19°, 754 mm, kor.).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N, HCl. Ber. C 61.73, H 6.43, N 9.01.

Gef. » 61.92, » 6.45, » 9.03.

Pikrat: Schmp. 218°, leicht löslich in Alkohol und Wasser, glänzende, gelbe, anisotrope Nadelchen.

2.223 mg Sbst.: 0.315 ccm N (24°, 753 mm, kor.).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 16.1. Gef. N 16.1.

Platinsalz: a) Hellgelbe, stark doppelbrechende Plättchen, Schmp. 242° unter vorhergehender Entfärbung. Ein zweites, aus den Mutterlaugen gewonnenes Platinsalz b) schmilzt scharf bei 181° unter starker Gasentwicklung. Dunkelgelbe Krystalle.

Indifferente Substanz D, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N.

Schmp. 85°, unlöslich in HCl, spielend löslich in Äther. Farblose, anisotrope Nadelchen und Tafeln mit rechtwinkliger Auslöschung zur Begrenzung.

2.640 mg Sbst.: 7.808 mg CO<sub>2</sub>, 1.805 mg H<sub>2</sub>O. — 1.343 mg Sbst.: 3.963 mg CO<sub>2</sub>, 0.936 mg H<sub>2</sub>O. — 0.955 mg Sbst.: 0.0921 ccm N (20°, 748 ccm, korr.). — 2.985 mg Sbst.: 0.3039 ccm N (24°, 743 mm, korr.).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N. Ber. C 80.6, H 7.6, N 11.8.

Gef. » 80.69, 80.5, » 7.65, 7.77, » 11.3, 11.5.

Wegen der völlig gleichen Zusammensetzung der drei letzten Körper war es bei den geringen, zur Verfügung stehenden Substanzmengen oft recht schwierig, zu entscheiden, zu welcher von den Basen die einzelnen Pikrate, Chlorhydrate und Platinsalze gehörten, zumal hier die Analyse nicht weiter helfen konnte. Die Erfahrungen über die Zusammengehörigkeit und die Eigenschaften der einzelnen Basen und ihrer Salze, wie sie in obiger Zusammenstellung zum Ausdruck kommt, sind jedoch nicht auf jeweils eine Beobachtung gegründet, sondern sie sind bei zahlreichen Versuchen und durch wiederholtes Überführen der einen Verbindung in die andere gewonnen, so daß ein Irrtum als ausgeschlossen gelten kann.

#### 185. Friedrich Schmidt: Die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol.

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

(Eingegangen am 28. März 1922.)

Im Anschluß an die in der vorhergehenden Abhandlung von Th. Curtius und F. Schmidt beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung von Sulfurylazid auf *p*-Xylol wurden auch Versuche unternommen, das Sulfurylazid in Benzol zu zersetzen, um eine Mitbeteiligung der Methylgruppen an der Reaktion mit Sicherheit ausschließen zu können. In siedendem Benzol geht aber die Stickstoff-Entwicklung nur außerordentlich langsam vor sich, so daß ein wochenlanges, ununterbrochenes Kochen nötig war, um eine irgend erhebliche Menge des Azids zu zersetzen; vollständige Umsetzung war auf diesem Wege nicht zu erzielen.

Da sich das Arbeiten im Einschlußrohr wegen der großen freiwerdenden Gasmengen nicht durchführen ließ, konstruierte ich ein Druckgefäß aus Glas ohne jeden Metallkontakt mit Abblasventil<sup>1)</sup>, welches gestattete, durch mäßigen Überdruck (ca. 4 Atm.) den Siedepunkt des Benzols und damit die Zersetzungsgeschwindigkeit des Azids ausreichend zu erhöhen.

<sup>1)</sup> Ch. Z. 1921, Nr. 16.