

52. Giuseppe Oddo und Antonino Algerino: Über Acyl-triazene; ein besonders schöner Fall von mesohydrischer Isomerie (V. Mitteil. über Mesohydrie).

[Aus d. Institut für allgemein. Chemie d. Universität Palermo.]
(Eingegangen am 15. November 1935.)

Die Acetyl-derivate der Alkyl- (I) und der Aryl-phenyl-triazene (II), z. B.:



die man leicht durch Einwirkung von Acetanhydrid auf gemischt aromatisch-aliphatische oder rein aromatische Diazoaminoverbindungen erhält, sind bekannt.

Von einer direkten Acetylierung des Phenyl-triazens erwähnt — vielleicht, wegen seiner großen Zersetzung — weder Dimroth, der dieses Produkt zuerst beschrieb¹⁾, etwas, noch tun dies andere Autoren nach ihm. Von den Acyl-triazenen, die die allgemeine Formel R.N : N.NH.CO.R' haben müssten, in der R ein Aryl und R' ein Alkyl oder Aryl bedeutet, ist bis jetzt nur ein einziges in der Literatur beschrieben, nämlich der Benzolazo-phenyl-harnstoff, C₆H₅.N : N.NH.CO.NH.C₆H₅, eine in Nadeln, deren Farbe nicht angegeben ist, krystallisierende Substanz vom Schmp. 141° unter Gas-Entwicklung, die von Dimroth (l. c., S. 2387) durch Einwirkung von Phenyl-isocyanat auf eine Lösung von Phenyl-triazen in wasser-freiem Äther erhalten wurde. Die Verbindung löst sich in verd. Natronlauge, besonders beim Erwärmen, mit gelber Farbe, wie der Autor sagt, infolge einer Umlagerung in eine desmotrope Form; über deren Natur er aber nichts aussagt.

Wir haben diese Klasse von Verbindungen darzustellen versucht, indem wir die wäßrige Lösung der Diazoniumsalze direkt auf die wäßrig-alkalische der Amide einwirken ließen. In der Literatur finden sich keine derartigen Versuche, ausgenommen den von Dutt, Whitehead und Wormall veröffentlichten der Einwirkung von Benzoldiazonium-Lösungen auf Benzolsulfamid²⁾, die dabei Triazobenzol durch einen Vorgang erhielten, den sie nicht definieren konnten. Als wir unter den bei Kupplungs-Reaktionen üblichen Bedingungen arbeiteten, haben wir unser Ziel erreicht, aber mit wechselnden Resultaten, je nach der Natur des Aryls, in Bezug auf die verschiedene Beständigkeit des entstandenen Acyl-triazens.

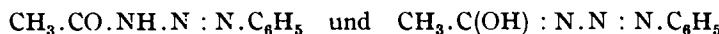
Die besten Ergebnisse haben wir bis jetzt mit Acetamid erhalten, bei welcher Gelegenheit wir einen interessanten Fall von Isomerie, bei gut krystallisierenden Substanzen entdeckt haben. Beim Zusammengießen der Diazoniumsalz-Lösung mit der anderen, wie im Versuchs-Teil beschrieben wird, fiel beim Ansäuern der alkalischen Kuppelungs-Lösung eine farblose Substanz aus, die schnell unter Ausschluß von Licht getrocknet, aus Petroläther in schönen, farblosen, seidig glänzenden Nadeln vom Schmp. 101—102° krystallisierte; sie gab bei der Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung die auf Acetyl-triazen stimmenden Werte. Als diese farblosen Nadeln dem diffusen Licht ausgesetzt wurden, färbten sie sich rötlichgelb, und im Laufe von etwa 14 Tagen schön dunkelrot. Am direkten Sonnenlicht war die Umwandlung in 2 Stdn. beendet. Das neue Produkt behielt seine Krystall-Form, schmolz aber bei 96°. Wenn es nun aus Petroläther umgelöst wurde, fielen feste Schuppen

¹⁾ B. 40, 2376 [1907].

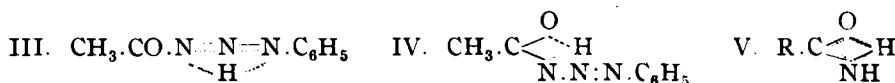
²⁾ Journ. chem. Soc. London 119, 2088 [1921].

aus, die bei 96° schmolzen. Auch die Analysen-Daten und das Mol.-Gew. entsprachen den für ein Acetyl-triazen erforderlichen. Dieses rote Produkt löst sich auch in verd. NaOH, und beim Ansäuern fällt es wieder farblos aus mit dem Schmp. 102°.

Es handelt sich also um einen Fall von Isomerie, und der Wechsel der Farbe zeigt die verschiedene Konstitution an. Bei dem farblosen Produkt, das sich zuerst bildet, fehlt offenbar die chromophore Gruppe .N : N., es ist demnach keine Azoverbindung. Da bei der Struktur des Acetamids mit unverändert gebliebenen Valenzen für das Acetyl-triazen nur die beiden Formeln:



möglich sind, die beide die Azogruppe enthalten, so muß man für die beiden Verbindungen eine andere Verschiedenartigkeit der Struktur annehmen, die nur durch die Mesohydrie der beiden Formeln III und IV ausgedrückt werden kann:



III ist das farblose Isomere vom Schmp. 102°, IV das rote Isomere vom Schmp. 96°. Die Formel IV leitet sich von der von dem einen von uns (G. Oddo) für die Amide vorgeschlagenen mesohydrischen Formel V ab³⁾.

Mit Formamid scheinen sich ebenfalls zwei Isomere zu bilden, doch sind beide äußerst zersetzblich, auch wenn man bei Temperaturen von -18° bis -20° arbeitet. Dies ist vielleicht dem störenden Einfluß zuzuschreiben, den das noch vorhandene Wasserstoffatom der Formylgruppe auf das mesohydrische Wasserstoffatom ausübt. Es sind analoge Untersuchungen mit anderen Amiden und anderen Diazoniumsalzen im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der beiden isomeren Acetyl-triazene.

9.3 g Anilin (1 Äquiv.) in 21.4 ccm konz. Salzsäure ($d = 1.18$) (2.5 Äquiv.) und 75 ccm Wasser werden mit 7.2 g Natriumnitrit bis zur beständigen Färbung von Jodstärke-Papier diazotiert. Ferner werden 10 g Acetamid (1.5 Äquiv., im Überschuß) in 100 ccm Wasser gelöst und 8 g NaOH (2 Äquiv.) in 50 ccm Wasser hinzugefügt. Zu dieser auf 0° abgekühlten und mit einigen Eisstückchen versehenen Lösung gießt man allmählich unter gutem Rühren die Lösung des Diazoniumsalzes. Kaum kommen die beiden Lösungen miteinander in Berührung, so beobachtet man eine rotbraune Färbung, die, wenn von Anfang an gerührt wird, wieder verschwindet, so daß das Gemisch fast farblos bleibt, dann aber bestehen bleibt, während die Masse zu schäumen beginnt und an der Oberfläche sich etwas dunkelrotes Harz absetzt. Nach Verlauf einer Stunde unter zeitweiligem Rühren wird filtriert. Das noch kalte, hellgelbe Filtrat, das mit kalter verd. Salzsäure angesäuert wird, liefert sofort einen schönen, farblosen, flockigen Niederschlag, der gesammelt und ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen an der Luft im Dunkeln bleibt er etwas schmutzig weiß, und nach dem Kochen mit Petroläther in Gegenwart von etwas Tierenkohle, aber

³⁾ Gazz. chim. Ital. **61**, 699 [1931].

immer unter Licht-Ausschluß, fallen schöne, nadelförmige, seidig glänzende Krystalle vom Schmp. 101—102° aus.

0.2070 g Sbst.: 0.4465 g CO₂, 0.1036 g H₂O. — 0.0958 g Sbst.: 20.5 ccm N (18.5°, 766.7 mm). — Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol (K = 50) bestimmt. 0.1734 g Sbst. in 16.3212 g Benzol: Δ = 0.280°.

C₈H₈ON₃. Ber. C 58.86, H 5.56, N 25.73, Mol.-Gew. 163.09.
Gef. „ 58.81, „ 5.73, „ 25.38, „ 194.5.

Das Produkt ist löslich in Alkohol, Äther, Benzin, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser. Es löst sich bei gutem Rühren in kalten, verd. Alkali-laugen und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus. Beim Erhitzen in Alkali zersetzt es sich. Die bei gewöhnlicher Temperatur mit verd. Salzsäure erhaltene Lösung kuppelt mit Phenolen.

Silber-Verbindung: In ein Fläschchen von gefärbtem Glas mit eingeschliffenem Stopfen werden die Lösung von 1.5 g dieses Acetyl-triazens in 50 ccm Äther und etwa 50 ccm ammoniakalische Lösung von 2 g Silbernitrat gegossen. Bei starkem Schütteln bildet sich unter Ausschluß des Lichtes eine voluminöse, dunkelgelbe Masse, welche die ganze Flüssigkeit ausfüllt, schnell im Dunkeln filtriert und mit Wasser ausgewaschen werden muß, um ihre Zersetzung zu verhindern. Zwischen Filterpapier ausgepreßt, bildet sie im Exsiccator ein amorphes Pulver von hellgelber bis brauner Farbe, löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, in Chloroform und in Tetrachlorkohlenstoff. Die braune Farbe röhrt von Verunreinigungen her, denn die Lösung in Benzol gibt bei der Behandlung mit dem doppelten Volumen Petroläther einen rein gelben Niederschlag. Die Verbindung schmilzt nicht beim Erhitzen im Röhrchen und zersetzt sich heftig auf dem Platinblech, unter Hinterlassung eines schwammigen Silber-Rückstandes und Verspritzen von öligen Tröpfchen. Am Licht verändert sie sich viel schneller.

0.1320 g Sbst.: 0.0700 g AgCl.
C₈H₈ON₃Ag. Ber. Ag 39.96. Gef. Ag 39.91.

Wird diese Silberverbindung 8 Stdn. mit Brom-benzol erhitzt, so bleibt sie unverändert. In absol. Methanol suspendiert, liefert sie mit Methyljodid ein Produkt, dessen Schmp. 101°, dem des ursprünglichen Acetyl-triazens entspricht, das sich durch Methanolysen zurückgebildet hat. Wir haben noch nicht versucht, die methylierte Verbindung in absol. Äther darzustellen.

Umwandlung in das rote Isomere: Wenn die farblose Substanz dem diffusen Licht ausgesetzt wird, färbt sie sich langsam, und die Schmelztemperatur sinkt. Nach etwa 14 Tagen ist sie vollständig rot gefärbt und der Schmp. 96°. Im direkten Sonnenlicht erfolgt die Umwandlung schnell in etwa 2 Stdn. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther behält sie die dunkelrote Farbe und fällt in Blättchen vom Schmp. 96° wie vorher aus.

0.1572 g Sbst.: 34.7 ccm N (14.9°, 768.4 mm).
C₈H₈ON₃. Ber. N 25.76. Gef. N 26.03.

Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol (K = 50) bestimmt. 0.0464 g Sbst. in 14.8822 g Benzol: Δ = 0.100°.

C₈H₈ON₃. Ber. Mol.-Gew. 163.09. Gef. Mol.-Gew. 160.26.

Die Löslichkeit des Produktes ist der des weißen Isomeren offenbar gleich. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in verd. Alkalien mit roter Farbe; dennoch fällt es beim Ansäuern mit Salzsäure in farblosen Flocken wieder aus; wie oben gereinigt, krystallisiert es in Nadeln vom Schmp. 102°. Die unter

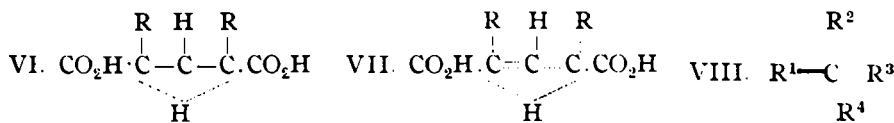
identischen Versuchs-Bedingungen dargestellte Silberverbindung liefert die gleichen Resultate.

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Formamid.

Die wie im vorhergehenden Fall und in derselben Menge bereitete Lösung des Diazoniumsalzes wird ebenfalls allmählich und unter Rühren in die kalte, mit Eisstückchen versetzte Lösung von Formamid in der oben angegebenen äquivalenten Menge in 8 g NaOH-Lösung hinzugefügt. Anfangs bemerkt man die Bildung eines braunen, beständigen Niederschlages, der nach und nach gelb wird und sich zersetzt unter Bildung eines teerigen Öles. Die Lösung wird durch Filtrieren von diesem harzigen Produkt befreit, mit verd. Salzsäure angesäuert und liefert dann einen zunächst milchig-weißen Niederschlag, der unter plötzlicher Zersetzung gelblich wird.

Anhang. Aus dem in dieser Arbeit Dargelegten, sowie aus den vorhergehenden Arbeiten des einen von uns, und aus den neueren von B. Oddo⁴⁾ geht klar hervor, daß die Hypothese von der Spaltung der Valenz und der Mesohydrie, die von dem einen von uns vor etwa 30 Jahren aufgestellt wurde, sich immer mehr bestätigt. Die Bestätigungen können jetzt noch viel zahlreicher sein, wenn man die Fälle mitzählt, die zu Unrecht und irrtümlicherweise der Thieleschen Hypothese von der Partialvalenz zugeschrieben werden.

Eine Bestätigung der Mesohydrie von grundlegender Bedeutung ist die von Combes, Parker und Thorpe⁵⁾ entdeckte Abscheidung von zwei optischen Antipoden bei Alkylderivaten der Glutaconsäure. Da die Autoren in diesem Molekül die Abwesenheit einer Doppelbindung bewiesen haben, so sind sie gezwungen, für dieses die mesohydrische Formel VI, die nach Formel VII vervollständigt werden muß, anzunehmen. In der



selben bemerkt man, daß das Kohlenstoffatom der Konstitution VIII asymmetrisch ist. Diesen wichtigen neuen Fall von optischer Isomerie gedachten wir weiteren Untersuchungen zu Grunde zu legen, indem wir unsere Studien auf Substanzen mit ähnlicher Konstitution wie die oben genannten isomeren Säuren, z. B. auf den Acetessigester und verwandte Produkte von mesohydrischem Typus ausdehnen wollten. Wir bedauern, daß wir beide aus wirtschaftlichen Gründen gezwungen sind, diese Untersuchungen aufzugeben.

Palermo, 28. Oktober 1935.

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. **64**, 587 (1934).

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 547.