

(VII) mit Schmp. 193–195° als Spitzenfraktion. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt die NH-Bande bei 3344/cm.

$C_{14}H_{11}N$ (193.2) Ber. C 87.02 H 5.74 N 7.25

Gef. C 87.45 H 5.87 N 7.58 Mol.-Gew. (RAST) in Campher 185

b) 1.95 g *V* wurden in 40 ccm reinstem *Maleinsäure-dimethylester* mit 2.0 g *Palladium-mohr* 5 Stdn. unter Stickstoff am Lufterkühler gekocht. Ungeachtet der abgeschiedenen Kristalle wurde mit 200 ccm warmem Äthanol verdünnt und vom Palladium abgesaugt. Nach Abziehen des Äthanol und Maleinsäureesters wurde das rohe Dibenzo-azepin bei 145–150° (Badtemp.)/0.001 Torr übergetrieben und aus Methanol umgelöst. In 4 Ansätzen erhielten wir 48–60% d. Th. an bei 192–194° schmelzendem VII.

Hydrierung: In der Mikroapparatur¹³⁾ wurden 10 mg Raney-Nickel in Feinsprit mit Wasserstoff abgesättigt. Nach Zusatz von 10.24 mg VII wurden in wenigen Min. 1.470 ccm H_2 bei 20.3°/696 Torr aufgenommen, was 0.989 Moläquivv. entspricht. Das Hydrierprodukt erwies sich in Schmp. und IR-Spektrum mit *V* identisch.

1-Methyl-2,3;6,7-dibenzo-azepin (VIII): 4.00 g VI wurden wie oben bei 230–235° mit Schwefel dehydriert. 3.3 g gelbes Destillat mit Schmp. 87–95° enthielten laut IR-Analyse 36% d. Th. an VIII. Mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther (40–80°) lieferte nur 230 mg analysenreines VIII: Gelbe, verwachsene Nadeln mit Schmp. 143–144.5°. Die fehlende Schmp.-Depression von VIII mit VI weist auf Isomorphie.

$C_{15}H_{13}N$ (207.3) Ber. C 86.92 H 6.32 N 6.76

Gef. C 87.06 H 6.30 N 6.79 Mol.-Gew. (RAST) in Campher 208

Auch hier gab die Dehydrierung mit Palladium in siedendem Maleinsäureester eine höhere Ausbeute an reinem VIII.

Hydrierung: 10.13 mg VIII nahmen in Gegenwart von Raney-Nickel 0.936 Moläquivv. *Wasserstoff* auf und lieferten farbl. Kristalle, in Schmp. und Misch-Schmp. mit VI identisch.

¹³⁾ N. CLAUSON-KAAS und F. LIMBORG, Acta chem. scand. 1, 884 [1947].

JOACHIM GOERDELER und HEINZ HAUBRICH

(Unter Mitarbeit von JOACHIM GALINKE)

Über die Kupplungsaktivität einiger heterocyclischer Diazoverbindungen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

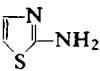
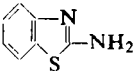
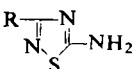
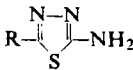
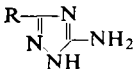
(Eingegangen am 8. Oktober 1959)

Eine Anzahl diazotierter heterocyclischer Amine wurde mit Phenoläthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen auf ihr Kupplungsvermögen geprüft. Die Versuche zeigten, daß insbesondere Verbindungen aus der 1.2.4- und 1.3.4-Thio-diazol-Reihe eine sehr hohe Reaktivität besitzen, die diejenige des diazotierten 2.4-Dinitro-anilins deutlich übertrifft.

Es ist seit langem bekannt, daß das Kupplungsvermögen von Diazoniumsalzen durch Einführung elektronenanziehender („negativer“) Reste in den Benzolkern erhöht werden kann. Besonders augenfällig geht das aus den Versuchen von

K. H. MEYER¹⁾ hervor: Es gelang ihm, mit 2,4-Dinitro-benzoldiazoniumchlorid verschiedene Phenoläther, und mit diazotiertem Pikramid sogar Mesitylen zu Azofarbstoffen umzusetzen. Diese Aktivitätssteigerung beruht nach herrschenden Theorien²⁾ auf einer Elektronenarmut am terminalen Stickstoff der Diazogruppe.

Umsetzung diazotierter heterocyclischer Amine mit Phenetol und aromatischen Kohlenwasserstoffen

Heterocyclisches Amin Ringsystem	Substituent R	Azokomponente ³⁾		
		Phenetol	Mesitylen	<i>m</i> -Xylol
	—	55	0 (gefärbte Schmierer)	
	—	+	45	
	H		85	10
	C ₆ H ₅	50 ⁴⁾	70	2
	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄ ⁵⁾		30	+
	(<i>p</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄ ⁵⁾		70	+
	C ₆ H ₅ ·CH ₂		78	
	H	+	95	18
	CH ₃	68	85	20
	C ₆ H ₅		90	
	(<i>p</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄		97	40
	H		25	
	CH ₃	25	20	0
	—	40	52	0 (nach 5 Ta- gen schwach- gelbe Lösung)

Die Analogie zwischen Nitrobenzolen und aromatischen N-Heterocyclen (mit —N=—Gruppe im Kern) läßt bei letzteren Verbindungen, soweit sie diazotierbar sind, ebenfalls Effekte in dieser Richtung erwarten. Im folgenden möchten wir einige Beobachtungen hierzu mitteilen. Unsere Versuche nahmen ihren Ausgang vom 1.2.4-Thiodiazol und wurden dann auf einige andere heterocyclische fünfgliedrige Ringe, bei denen hohe Kupplungsaktivität zu erwarten war, ausgedehnt. Die Tab. zeigt die hergestellten Amine, die einheitlich in 85-proz. Phosphorsäure diazotiert und anschließend gekuppelt wurden.

2-Amino-1.3.4-oxdiazol konnte, in Übereinstimmung⁷⁾ mit den Angaben von R. STOLLÉ⁶⁾, nicht gekuppelt werden, auch nicht mit β -Naphthol. 5-Amino-1.2.3.4-

¹⁾ K. H. MEYER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 398, 66 [1913]; Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1741 [1914]; 54, 2283 [1921].

²⁾ z. B. E. MÜLLER, Neuere Anschauungen der organ. Chemie, S. 466, Springer-Verlag, Heidelberg 1957.

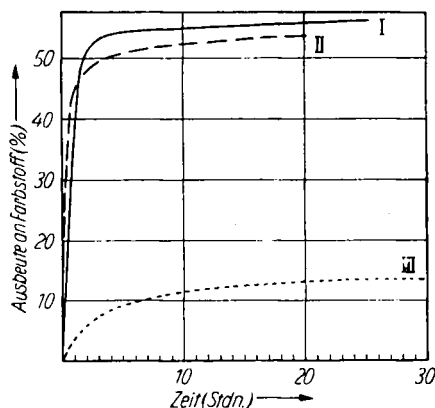
³⁾ Die Zahlen bedeuten Ausbeuten an isoliertem Farbstoff in % d. Th.; + bedeutet: qualitative Probe war positiv.

⁴⁾ Mit β -Naphtholmethyläther trat weitgehend Abspaltung der Methylgruppe ein.

⁵⁾ Die Darstellung dieses bisher nicht bekannten Aminothiodiazols geschah über das entsprechend substituierte *N*-Brom-benzamidin mit Kaliumrhodanid (s. Versuchsteil).

⁶⁾ J. prakt. Chem. [2] 122, 289 [1929].

thiotriazol zersetzte sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure. — 3-Amino-5-phenyl-1.2.4-thiodiazol kuppelt, wie schon früher mitgeteilt worden war⁷⁾, mit β -Naphthol, nicht aber mit Mesitylen. Negativ verliefen ferner Versuche, 1.2.4-Thiodiazole mit 1.2.4.5-Tetramethyl-benzol (Duro), 2.4.6-Trimethyl-chlorbenzol, *o*-Nitrophenol und Acetanilid umzusetzen⁸⁾. — Die erforderlichen Reaktionszeiten für eine maximale Ausbeute waren bei gleichem Partner sehr unterschiedlich: Die Thiodiazole benötigten im allgemeinen Minuten, Triazol und Tetrazol Stunden bis Tage. Genauer geht das aus dem folgenden Diagramm hervor, das den Verlauf der Azokupplung im homogenen System wiedergibt:



Kupplung einiger diazotierter Aminoheterocyclen mit Mesitylen in Eisessig/Phosphorsäure
 — 5-Amino-1.2.4-thiodiazol
 - - 5-Amino-1.3.4-thiodiazol
 - · - 5-Amino-1.2.4-triazol

Weiterhin interessierte ein Aktivitätsvergleich zwischen den Diazoniumsalzen des 1.2.4-Thiodiazols und des „analogen“ 2.4-Dinitro-benzols. Hierzu wurden die isolierten Diazoniumsalze in äquimolekularem Verhältnis in Acetonitril gelöst und mit β -Naphthol im Unterschuß versetzt. Die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zeigte praktisch ausschließlich den Azofarbstoff des Thiodiazols; das Dinitrobenzol-Derivat war bei diesem kompetitiven Verfahren also nicht zum Zuge gekommen⁹⁾.

Eine Auswertung der mitgeteilten Versuche zeigt, daß — wie zu erwarten war — eine Anhäufung von Stickstoff im Kern der aromatischen fünfgliedrigen Ringe die Kupplungsaktivität erhöht (Thiazol < Thiodiazol). Überraschend ist, daß die Stellung der Stickstoffatome sich nicht stärker auswirkt. Man hätte erwarten können, daß das 1.2.4-Thiodiazol, dessen beide N-Atome mit der Diazogruppe in Mesomeriebeziehung treten können, dem 1.3.4-Thiodiazol deutlich überlegen wäre, was nicht zutrifft. Gut verständlich dagegen ist, daß das 3-Amino-5-phenyl-1.2.4-thiodiazol viel weniger kupplungsaktiv ist als sein Isomeres mit vertauschten Amino- und Phenylgruppen; es unterliegt nur dem mesomeren Effekt eines Kernstickstoffes¹⁰⁾.

⁷⁾ J. GOERDELER und A. FINCKE, Chem. Ber. 89, 1033 [1956].

⁸⁾ Dagegen kuppeln Partner mit hinreichend aktivierter Methylengruppe z. T. lebhaft; isoliert wurde ein Umsetzungsprodukt mit Acetylaceton.

⁹⁾ Ein entsprechender Vergleich des 1.2.4-Thiodiazols mit 1.3.4-Thiodiazol scheiterte an der Unbeständigkeit des 2-Phenyl-1.3.4-thiodiazolyl-diazoniumsalzes in Acetonitril; man erhielt schon in den Blindproben stark gefärbte Produkte.

¹⁰⁾ Vorausgesetzt, daß das S-Atom keine merkliche „Durchkonjugation“ ermöglicht.

Die Erhöhung der Kupplungsaktivität beim Übergang vom Triazol zum Thiodiazol läßt sich auf den größeren Elektronendonator-Effekt der NH-Gruppe zurückführen; Parallelen finden sich im Verhalten des Anilins, verglichen mit dem des Thiophenols bei elektrophilen Substitutionen.

Interessant ist der Anstieg vom 2,4-Dinitro-anilin zum 5-Amino-1,2,4-thiodiazol. Wir vermuten als Ursache hier sterische Effekte, d. h. Behinderung durch die o-ständige Nitrogruppe. Von diesem Gesichtspunkt wäre es auch verständlich, daß das diazotierte Pikramid — wie nach den qualitativen Angaben abgeschätzt werden kann¹¹⁾ — keine höhere Kupplungsaktivität als die Thiodiazole besitzt; der sehr starke Elektronenzug kommt in diesem Molekül nach dieser Auffassung nicht voll zur Auswirkung.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß Verbindungen der 1,2,4- und 1,3,4-Thiodiazol-Reihe zu den aktivsten Diazoniumsalzen überhaupt gehören. Im Zusammenhang mit ihrer relativ leichten Darstellbarkeit und Beständigkeit sollten sie sich auch bei anderen Kupplungsreaktionen als den aufgezeigten, insbesondere mit schwach nucleophilen Partnern, gelegentlich vorteilhaft einsetzen lassen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹²⁾

1. Darstellung von 5-Amino-1,2,4-thiodiazolen

N-Brom-m-nitro-benzamidin: Einer Lösung von 2,02 g *m*-Nitro-benzamidin-hydrochlorid (0,01 Mol) in 100 ccm Wasser ließ man bei 0–5° 10,2 ccm einer 1 *m* Natriumhypobromit-Lösung zutropfen. Die ausgefallene Verbindung wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Weitere Reinigung erfolgte durch Aufnehmen in Chloroform und Fällen mit Petroläther. Ausb. 80% d. Th. Farblose Kristalle, Schmp. 117°.

$C_7H_6BrN_3O_2$ (244,1) Ber. N 17,22 akt. Br 32,75 Gef. N 17,30 akt. Br 32,43 (jodometrisch)

5-Amino-3-[m-nitro-phenyl]-1,2,4-thiodiazol: 2,44 g *N-Brom-m-nitro-benzamidin* (0,01 Mol) wurden in wenig absol. Äthanol gelöst, auf 0° gekühlt und mit 1,0 g wasserfreiem Kaliumrhodanid, in wenig Methanol gelöst, vereinigt. Nach ca. 10 Min. begann die Ausscheidung von Kaliumbromid, die Oxydationswirkung war nach 14 Stdn. verschwunden. Man erhitzte zum Sieden, filtrierte, engte auf die Hälfte ein und versetzte bis zur beginnenden Trübung mit Wasser. Die ausfallenden Nadeln wurden nochmals aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 78% d. Th. schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 230–232°. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, mäßig in Benzol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser.

$C_8H_6N_4O_2S$ (222,2) Ber. C 43,24 H 2,72 N 25,21 S 14,43
Gef. C 43,46 H 2,69 N 25,15 S 14,55

5-Amino-3-[p-chlor-phenyl]-1,2,4-thiodiazol: Aus *N-Brom-p-chlor-benzamidin*¹³⁾ analog der voranstehenden Verbindung. Ausb. 84% d. Th., farblose Säulen, Schmp. 186°. Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol. Methanol, das bei höherer Temperatur entweicht.

$C_8H_6ClN_3S$ (211,7) Ber. C 45,39 H 2,86 N 19,85 Gef. C 45,16 H 2,86 N 19,71

¹¹⁾ Hierbei wird angenommen, daß Protonisierung des Kernes noch keine wesentliche Rolle spielt.

¹²⁾ Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt, bei zersetzlichen Substanzen auf der Kofler-Heizbank. Die Werte sind demnach korrigiert.

¹³⁾ J. GOERDELER und D. LOEVENICH, Chem. Ber. 86, 890 [1953].

Nitrosamin: Schmp. 170 – 175° (Zers., aus Aceton/Methanol).

$C_8H_5ClN_4OS$ (240.7) Ber. C 39.92 H 2.09 Gef. C 39.71 H 2.17

2. Azoverbindungen des 1.2.4-Thiodiazols

Allgemeine Methode: 5 mMol des entsprechenden *Amins* wurden in 30 ccm Phosphorsäure (*d* 1.71) gelöst (evtl. unter Erwärmen) und auf 0 – 5° gekühlt. Man setzte dann 0.70 g *Natriumnitrit* (10 mMol) und nach einigen Minuten die ber. Menge des *Kupplungspartners* hinzu. Während der jeweils angegebenen Reaktionszeit wurde für gute Durchmischung durch Umschütteln oder mechanisches Rühren gesorgt. Man fällte die Verbindung mit 50–100 ccm Eiswasser, saugte ab, wusch gründlich und trocknete. Die weitere Reinigung erfolgte wie angegeben.

[1.2.4-Thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Reaktionszeit 30 Min., Ausb. 85% d. Th. Rubinrote Nadeln, Schmp. 118° (aus Methanol/Wasser 5:1). Die Verbindung ist leicht löslich in Äthanol, Aceton und Benzol, mäßig in Äther, schwer in Petroläther.

$C_{11}H_{12}N_4S$ (232.3) Ber. N 24.12 Gef. N 23.92

[1.2.4-Thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4-dimethyl-benzol]: Reaktionszeit 24 Stdn.¹⁴⁾, der Nitritzusatz wurde dreimal erneuert. Das Rohprodukt löste man in kaltem Methanol, filtrierte und fällte in der Hitze mit Wasser. Ausb. 10% d. Th. Rote Nadeln, Schmp. 136 – 137° (aus Methanol mit wenig Wasser).

$C_{10}H_{10}N_4S$ (218.3) Ber. C 55.02 H 4.62 N 25.67 Gef. C 54.82 H 4.57 N 25.86

[3-Benzyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Reaktionszeit 30 Min., Ausb. 78% d. Th., rote Nadeln, Schmp. 132 – 133° (aus Äthanol/Benzol 20:1).

$C_{18}H_{18}N_4S$ (322.4) Ber. N 17.38 Gef. N 17.56

[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 4>-phenetol: Phenetol in wenig Methanol gelöst, Reaktionszeit 30 Min., Ausb. 50% d. Th. Orangefarbene Prismen, Schmp. 126° (aus Toluol). Die Verbindung ist leicht löslich in Chlorbenzol, Anisol; mäßig in Benzol, schwer in Äthanol, Äther und Aceton.

$C_{16}H_{14}N_4OS$ (310.2) Ber. N 18.05 Gef. N 17.99

[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[naphthol-(2)-methyläther]: Die Verbindung bildete sich in geringer Menge bei der Kupplung mit β -Naphtholmethyläther (in Methanol gelöst). Sie wurde aus dem zum Umkristallisieren des Hauptproduktes (Phenylthiodiazol-azonaphthol)¹⁵⁾ benutzten Chlorbenzol durch Einengen gewonnen. Dunkelbraune Nadeln, Schmp. 170° (Zers., aus Benzol/Methanol).

$C_{19}H_{14}N_4OS$ (346.2) Ber. N 16.18 Gef. N 16.30

[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo>-acetylaceton (oder isomeres Hydrazon): Acetylaceton, in wenig Methanol gelöst, Reaktionszeit einige Minuten, Ausb. 40% d. Th. Gelbbraune Nadeln, Schmp. 169 – 170° (nach chromatographischer Reinigung in Äthanol an Aluminiumoxyd).

$C_{13}H_{12}N_4O_2S$ (288.2) Ber. C 54.16 H 4.19 Gef. C 54.18 H 3.98

[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.3.4.6-tetramethyl-benzol]: Reaktionszeit 30 Min., Ausb. 80% d. Th. Tiefröte Nadeln, Schmp. 165° (aus Äthanol/Benzol 10:1).

$C_{18}H_{18}N_4S$ (322.4) Ber. C 67.05 H 5.63 Gef. C 67.06 H 5.56

¹⁴⁾ Unter Zusatz eines Emulgators (Dodecylsulfat).

¹⁵⁾ J. GOERDELER und K. DESELAERS, Chem. Ber. **91**, 1035 [1958].

[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Reaktionszeit 60 Min., Ausb. 70% d. Th. Rotbraune Prismen, Schmp. 176–177° (aus Benzol/Äthanol 2:1).

$C_{17}H_{16}N_4S$ (308.3) Ber. C 66.20 H 5.23 Gef. C 65.87 H 5.19

[3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4-dimethyl-benzol]: Reaktionszeit 48 Stdn. Dann wurde mit der 4 bis 5fachen Menge Methanol verdünnt, wobei sich das in der Hauptsache gebildete Triazen in gelben Flocken abschied. Dieses wurde mit der Mutterlauge abgegossen, der verbleibende dunkelrote Sirup noch einige Male entsprechend mit Methanol behandelt und schließlich, in Aceton gelöst, an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Eluat versetzte man mit $\frac{1}{10}$ des Vol. an Methanol und überließ es der Verdunstung. Die abgeschiedenen Kristalle wurden mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 2% d. Th. Orangerote Prismen, Schmp. 162°.

$C_{16}H_{14}N_4S$ (294.4) Ber. C 65.28 H 4.79 N 19.04 Gef. C 65.53 H 4.76 N 19.03

Die Reduktion der Verbindung mit Zinn(II)-chlorid (vgl. S. 403) ergab 2.4-Dimethylanilin, das als Pikrat identifiziert wurde.

[3-(m-Nitro-phenyl)-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-naphthol-(2): Naphthol, in wenig Methanol gelöst, Reaktionszeit wenige Minuten. Ausb. 85% d. Th., ockerbraune Nadeln, Schmp. ca. 280° (aus Anisol).

$C_{18}H_{11}N_5O_3S$ (377.4) Ber. N 18.56 Gef. N 18.70

[3-(m-Nitro-phenyl)-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Reaktionszeit einige Minuten. Ausb. 70% d. Th. Braunrote Nadeln, Schmp. 189° (aus Benzol/Äthanol).

$C_{17}H_{15}N_5O_2S$ (353.4) Ber. N 19.82 Gef. N 19.76

[3-(p-Chlor-phenyl)-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Die allgemeine Methodik wurde wegen der Schwerlöslichkeit des Amins wie folgt geändert: 5 mMol wurden mit 60 ccm Phosphorsäure (d 1.71) kurz auf 100° erhitzt, unter gutem Umschütteln tropfenweise mit konz. Schwefelsäure versetzt, bis eine klare Lösung entstanden war, und auf 0–5° gekühlt. Der Suspension des feinkristallinen Aminsalzes wurden Natriumnitrit und Mesitylen wie üblich zugesetzt. Nach 5 Stdn. fällte man mit Methanol, filtrierte die gewünschte Verbindung ab, zog sie einmal mit heißem Methanol aus und kristallisierte aus Äthanol/Benzol (10:1) um. Ausb. 30% d. Th. dunkelrote Nadeln, Schmp. 177–178°.

$C_{17}H_{15}ClN_4S$ (342.8) Ber. N 16.34 Gef. N 16.06

3. Azoverbindungen des 1.3.4-Thiodiazols

Methodik wie bei 2.

[1.3.4-Thiodiazol]-<2 azo 1>-[3-methyl-4-hydroxy-benzol]: o-Kresol in wenig Methanol gelöst, Reaktionszeit einige Minuten, Ausb. 70% d. Th. Gelbbraune Nadeln, Schmp. 244° (aus Methanol/Wasser 5:1).

$C_9H_8N_4OS$ (220.2) Ber. N 25.44 Gef. N 25.23

[1.3.4-Thiodiazol]-<2 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Reaktionszeit einige Minuten, Ausb. 95% d. Th. Orangerote Nadeln, Schmp. 140–141° (aus Methanol). Die Verbindung ist leicht löslich in Äthanol, Aceton und Benzol.

$C_{11}H_{12}N_4S$ (232.3) Ber. N 24.12 Gef. N 24.27

[1.3.4-Thiodiazol]-<2 azo 1>-[2.4-dimethyl-benzol]: Reaktionszeit ca. 10 Stdn., Ausb. 18% d. Th. Orange gelbe Nadeln, Schmp. 99° (aus Methanol/Wasser 5:1).

$C_{10}H_{10}N_4S$ (218.3) Ber. C 55.02 H 4.62 N 25.67 Gef. C 54.99 H 4.69 N 25.86

[2-Methyl-1.3.4-thiodiazol]-<5 azo 4>-phenetol: Reaktionszeit einige Minuten, Ausb. 68% d. Th. Braune Nadeln, Schmp. 144° (aus Methanol).

$C_{11}H_{12}N_4OS$ (248.3) Ber. N 22.56 Gef. N 22.44

[2-Methyl-1.3.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Reaktionszeit einige Min., Ausb. 85% d. Th. Orangerote Nadeln, Schmp. 138° (aus Methanol).

$C_{12}H_{14}N_4S$ (246.3) Ber. C 58.51 H 5.73 N 22.75 Gef. C 58.27 H 5.56 N 22.86

[2-Methyl-1.3.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4-dimethyl-benzol]: Reaktionszeit 24 Stdn., Ausb. 20% d. Th. Gelbe Plättchen, Schmp. 141–142° (aus Methanol). Eine metastabile Form kristallisiert in Nadeln, die sich bei ca. 129° in die Plättchen umwandeln.

$C_{11}H_{12}N_4S$ (232.3) Ber. C 56.87 H 5.21 N 24.12 Gef. C 57.02 H 5.49 N 24.27

Zum Konstitutionsbeweis wurden 0.8 g der Verbindung in 20 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze mit einer salzsaurigen Zinn(II)-chlorid-Lösung bis zur Entfärbung versetzt. Nach Zugabe von Natronlauge bis zum Auflösen der Zinnsalze wurde ausgeäthert und ein Teil des Extraktes mit Pikrinsäure versetzt. Es schied sich das Pikrat des 2.4-Dimethyl-anilins, Schmp. 208°, ab. Ein anderer Teil wurde nach Eindunsten mit Benzoylchlorid versetzt. Das entstandene N-Benzoyl-2.4-dimethyl-anilin schmolz bei 188°, der Misch-Schmp. mit authent. Substanz war ohne Depression.

[2-Phenyl-1.3.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Reaktionszeit 3 Stdn., Ausb. 90% d. Th. Dunkelrote Nadeln, Schmp. 179° (Zers., aus Äthanol).

$C_{17}H_{16}N_4S$ (308.4) Ber. N 18.17 S 10.39 Gef. N 18.23 S 10.36

[2-(p-Nitro-phenyl)-1.3.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Reaktionszeit 3 Stdn., Ausb. 97% d. Th. Dunkelrote Nadeln, Schmp. 250–251° (Zers., aus Benzol). Die Verbindung ist leicht löslich in Brombenzol und Anisol; mäßig in Äthanol, Aceton, Benzol; fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

$C_{17}H_{15}N_5O_2S$ (353.4) Ber. C 57.77 H 4.28 Gef. C 57.61 H 4.29

[2-(p-Nitro-phenyl)-1.3.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-[2.4-dimethyl-benzol]: Reaktionszeit 3 Stdn., Ausb. 40% d. Th. Hellrote Nadeln, Schmp. 244° (Zers., aus Benzol).

$C_{16}H_{13}N_5O_2S$ (339.4) Ber. N 20.64 S 9.45 Gef. N 20.88 S 9.23

4. Thiazol-<2 azo 4>-phenetol

Methodik wie bei 2., Reaktionszeit einige Minuten, Ausb. 55% d. Th. Das schmierige Rohprodukt wurde aus Methanol mit Aktivkohle umkristallisiert. Gelbbraune Nadeln, Schmp. 108°. Die Verbindung ist leicht löslich in Äthanol, Aceton, Benzol; mäßig in Äther; schwer in Tetrachlormethan.

$C_{11}H_{11}N_3OS$ (233.3) Ber. C 56.63 H 4.75 N 18.01 Gef. C 56.48 H 4.64 N 17.95

5. Benzthiazol-<2 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]

Arbeitsweise wie unter 2., Reaktionszeit einige Minuten. Ausb. 45% d. Th. Reinigung wie bei der voranstehenden Verbindung. Braune Kristalle, Schmp. 166.5–168° (aus Methanol).

$C_{16}H_{15}N_3S$ (281.3) Ber. C 68.30 H 5.37 Gef. C 68.04 H 5.42

6. Azo-Verbindungen des 1.2.4-Triazols

Methodik wie bei 2.

[1.2.4-Triazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Ausb. 25% d. Th. Orangegelbe Nadeln, Schmp. 184.5–185° (aus Methanol/Wasser). Die Verbindung ist leicht löslich in Äthanol, Aceton und Benzol, mäßig in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther und Wasser.

$C_{11}H_{13}N_5$ (215.2) Ber. C 61.37 H 6.09 N 32.54 Gef. C 61.41 H 5.74 N 32.50

[3-Methyl-1.2.4-triazol]-<5 azo 4>-phenetol: Zur Reinigung mußte das Rohprodukt zweimal an Aluminiumoxyd adsorbiert werden, anschließend kristallisierte man aus Aceton/Methanol (1:10) um. Ausb. ca. 25% d. Th. Dunkle, glänzende Säulen, Schmp. 229°.

$C_{11}H_{13}N_5O$ (231.3) Ber. N 30.29 Gef. N 30.11

[3-Methyl-1.2.4-triazol]-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Reinigung erfolgte durch Adsorption an Aluminiumoxyd. Ausb. 20% d. Th. Blaßrote Kristalle, Schmp. 199–200°.

$C_{12}H_{15}N_5$ (229.3) Ber. C 62.86 H 6.60 N 30.55 Gef. C 62.98 H 6.36 N 30.83

7. Azo-Verbindungen des Tetrazols

Methodik wie bei 2.

Tetrazol-<5 azo 4>-phenetol: Kupplungszeit 50 Stdn. Das dunkle Rohprodukt wurde in Wasser von 50–60° suspendiert, dann so lange mit Aceton versetzt, bis eine klare Lösung entstand. Nach Filtrieren und Kühlen in Eiswasser kristallisierte die Verbindung in Nadeln, Ausb. ca. 40% d. Th. Schmp. 124° (u. heftiger Zers.).

$C_9H_{10}N_6O$ (218.2) Ber. N 38.53 Gef. N 38.28

Die Verbindung zersetzt sich an der Luft; sie ist nur unter Stickstoffatmosphäre begrenzt haltbar. Sie ist leicht löslich in Methanol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in Wasser, Tetrachlormethan und Petroläther.

Tetrazol-<5 azo 1>-[2.4.6-trimethyl-benzol]: Kupplungszeit 3 Tage (mit Emulgator). Zur Reinigung wurde in Äther mit geringem Acetonzusatz gelöst, filtriert und mit Petroläther versetzt. Beim Abkühlen in Eis/Kochsalz und Anreiben kristallisierte die Verbindung. Ausb. 52% d. Th., hellrote Kristalle, Schmp. 125° (Zers.).

$C_{10}H_{12}N_6$ (216.2) Ber. C 55.54 H 5.59 N 38.87 Gef. C 55.46 H 5.46 N 38.44

8. Messung der Kupplungsgeschwindigkeit

Je 0.25 mMol 5-Amino-1.2.4-thiodiazol, 2-Amino-1.3.4-thiodiazol und 5-Amino-1.2.4-triazol wurden in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 5 ccm 85-proz. Phosphorsäure gelöst, auf 0° gekühlt und mit 70 mg (1 mMol) Natriumnitrit versetzt. Gleich danach gab man 60 mg Mesitylen (0.5 mMol) hinzu, schüttelte kräftig und ließ bei 0° stehen. Die Reaktion wurde nach den angegebenen Zeiten durch Zugabe von 30 ccm Methanol unterbrochen, das Gemisch in einen 100-ccm-Meßkolben übergeführt, mit 20 ccm Wasser versetzt (zum Lösen der Anorganica) und mit Methanol zur Marke aufgefüllt. Man photometrierte die Lösungen in einem lichtelektrischen Spektralphotometer und bestimmte den Farbstoffgehalt durch Vergleich mit Eichlösungen, die mit den reinen Azoverbindungen hergestellt worden waren.

9. Vergleich der Kupplungsaktivität

von diazotiertem 2.4-Dinitro-anilin und 5-Amino-3-phenyl-1.2.4-thiodiazol

Im Blindversuch wurden künstliche Gemische der Azofarbstoffe von β -Naphthol mit den beiden Diazoniumsalzen aus Benzol an Aluminiumoxyd („Merck“; Länge der Säule 50 cm, \varnothing 1 cm) adsorbiert und mit Benzol unter Zusatz von 1% Methylenchlorid entwickelt. Der Farbstoff des 2.4-Dinitro-anilins wandert unter diesen Bedingungen schneller.

0.282 g 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumfluoroborat und 0.276 g 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol-diazoniumfluoroborat-(5)¹⁶⁾ (1 mMol) wurden gemeinsam in 75 ccm gut getrocknetes Acetonitril unter mechanischem Rühren eingetragen. Nach wenigen Minuten war eine klare gelbe Lösung entstanden, zu der man eine Lösung von 14.5 mg β -Naphthol (0.1 mMol) in 5 ccm trockenem

¹⁶⁾ Dissertat. A. E. GINSBERG, Univ. Bonn 1957.

Acetonitril gab. Die orangerote Flüssigkeit wurde noch 15 Min. gerührt, dann zur Zerstörung der Diazoniumsalze mit 0.16 g Lithiumchlorid versetzt. Nach weiteren 30 Min. destillierte man das Lösungsmittel unter vermind. Druck ab und nahm den Rückstand in 250 ccm Benzol auf. Das Chromatogramm der filtrierten Lösung zeigte außer beträchtlichen Mengen stark haftender brauner Verbindungen nur das [3-Phenyl-1.2.4-thiodiazol]-<5 azo 1>-naphthol-(2).

ROLF APPEL und ALFRED HAUSS

Zur Kenntnis des Imins, III¹⁾

Phosphin-iminium-chloride^{*)2)} und Triphenylphosphin-imin

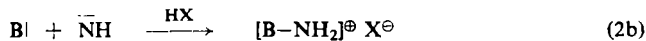
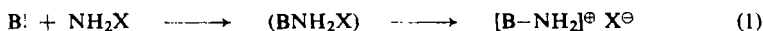
Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg, Anorganische Abteilung

(Eingegangen am 12. Oktober 1959)

Herrn Professor Dr. O. Th. Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch Einwirkung von Chloramin auf tertiäre Phosphine werden Phosphin-iminium-chloride, $[R_3PNH_2]Cl$, erhalten. Die Deprotonierung des Triphenylphosphin-iminium-chlorids mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak liefert Triphenylphosphin-imin; es ist mit dem isosteren Triphenylphosphin-methylen zu vergleichen. Seine Reaktion mit polarisierbaren Sauerstoffverbindungen führt zu einem Austausch des Sauerstoffs gegen den NH-Rest; hierbei entstehen Triphenylphosphin-oxyd und die entsprechenden Iminverbindungen.

Die Frage nach dem Mechanismus der NH-Übertragung auf nucleophile Reagenzien wie Amine, Phosphine und Sulfide mit Hilfe von Chloramin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure ist noch nicht restlos geklärt. Die Reaktion soll entweder nach einem S_N2 -Mechanismus³⁾ gem. Gl. (1) oder über das kurzlebige Zwischenprodukt Imin, NH, verlaufen (Gl. (2)⁴⁾.



^{*)} Die früher von uns als Aminophosphonium-salze bezeichneten Verbindungen sind nach den Richtsätzen für die Nomenklatur der anorg. Chemie, Abschnitt 3, 153, jetzt als Phosphin-iminium-salze zu benennen.

¹⁾ II. Mitteil.: R. APPEL und A. HAUSS, Angew. Chem. 71, 626 [1959].

²⁾ R. APPEL, vorgetragen auf der Süddeutschen Chemie-Dozententagung in Tübingen, April 1959, vgl. Angew. Chem. 71, 374 [1959].

³⁾ H. H. SISLER, vorgetragen auf dem XVII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in München, September 1959.

⁴⁾ Ausführliche Literatur siehe unter ⁵⁾.