

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XVII. Zur Kenntniss isomerer Diazoamidverbindungen:

von

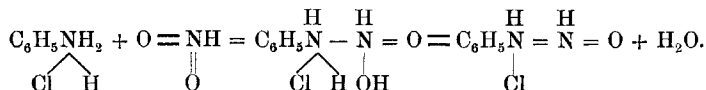
R. Walther.

In der interessanten Abhandlung von Hantzsch über dieses Thema wird mir die Aufstellung der Formel $RN-NR$ für

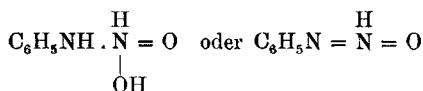


die Diazoamidverbindungen zugeschrieben.¹⁾ Wenn Hantzsch angiebt, dass diese Formel in Widerspruch stehe mit ziemlich allen Eigenschaften genannter Körper, so theile ich diese Meinung vollkommen; eine solche Structur kann mit den so ausgeprägt typischen Eigenschaften der Diazokörper nicht in Einklang gebracht werden. Irre ich nicht, so wurde obige Formel übrigens von Hantzsch selbst zum ersten Male gelegentlich der früheren vermeintlichen Entdeckung isomerer Diazoamidverbindungen aufgestellt und verworfen.

Die von mir empfohlene Formel stellt sich ganz anders dar.²⁾ Bei Annahme eines pentavalenten Stickstoffatoms in der salpetrigen Säure gestaltet sich die Bildung des Diazo-benzolchlorids folgendermassen:



Für das freie Diazobenzol würde sich dann die Constitution

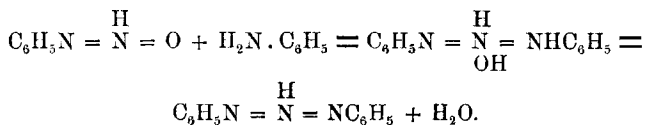


ergeben.

¹⁾ Ber. **30**, 1394, resp. 1462. Aus Versehen ist dort C. Walther gedruckt. In V. Meyer's Lehrbuch ist der auf mich bezügliche Passus etwas unklar ausgedrückt, keineswegs wird mir aber dort die Aufstellung obiger Formel zugesprochen.

²⁾ Dies. Journ. [2] **51**, 531.

Die Verkuppelung von Diazobenzol mit Anilin verläuft endlich nach folgendem Schema:

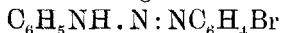


Diese Formel ist die von mir aufgestellte, sie ist eine rein symmetrische, aber gerade darin und im Vorhandensein der doppelten Bindungen sehe ich im Gegensatz zu Hantzsch und V. Meyer ihren Werth. Nur eine Reaction spricht scheinbar ernstlich gegen den symmetrischen Bau der einschläglichen Verbindungen: die Phenylisocyanatreaction von Goldschmidt, mit Hülfe dieser soll ja die jeweilig vorliegende Constitution der verschiedenen untersuchten Diazoamidverbindungen festgelegt sein. Aber ich habe der Vermuthung immer Raum gegeben, dass diese Reaction ebenso wenig beweiskräftig ist, wie es etwa die Methylierung des iso-Nitrodiazobenzolkaliums war. Die Wirkung des Phenylisocyanats ist eine rein additionelle, und bei solchen Processen ist der Gang der chemischen Reaction noch weniger durchsichtig und klar als bei Substitutionsvorgängen. Daher kommt es auch, dass die Beckmann'sche Formel für die Isoaldoxime für viele Chemiker nicht definitiv gefallen ist. Wir haben den Gesetzen der Natur eben doch noch zu wenig abgelauscht, als dass verallgemeinernde apodiktische Behauptungen in der synthetischen Chemie a priori unfehlbare Geltung haben.

Wenn sog. normales Bromdiazamidobenzol vom Schmelzpunkt 104° von der Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{Br}$ mit Phenylisocyanat einen Harnstoffabkömmling ergibt, welcher bei der Spaltung mit Säuren fast nur Monobromdiphenylharnstoff liefert¹⁾, so kann man daraus schliessen, dass primär das Wasserstoffatom, welches bei der Addition gewandert ist, am Bromphenylaminkern sass, aber zu dieser Annahme ist man nicht eben gezwungen, denn es kann dieses Wasserstoffatom

¹⁾ Die Schmelzpunktverhältnisse dieses Körpers sind auffallende: nach oberflächlicher Reinigung mit Ligroin schmilzt der Harnstoff bei 115° unter Verpuffung. Nach der Krystallisation aus Aceton liegt der Schmelzpunkt bei 132° , aber die Verpuffungseigenschaft scheint dem Körper verloren gegangen zu sein. Ber. 30, 1405.

auch an anderer Stelle gesessen haben, aber aus inneren Gründen, deren Kenntniss uns vorläufig noch entzogen ist, kann dennoch der Harnstoffrest auch so, in der angegebenen Weise reagiren. Giebt doch auch Isodiazoamidobrombenzol vom Schmelzpt. 79° und von der angenommenen Constitution



das mit obigem identische Additionsprodukt. Also auch hier addirt sich der Harnstoffrest an das Stickstoffatom, welches im bromirten Phenylrest sitzt, welches aber Wasserstoff nicht enthielt.

Schreibt man der Phenylisocyanatreaction Beweiskraft zu, so wäre man consequenter Weise veranlasst, für die genannten Normal- und Isodiazoamidokörper dieselbe Constitution anzunehmen. Diese Annahme wäre folgerichtig aber auch folgeschwer.

Zur Erklärung der beobachteten Isomerien schliesst Hantzsch Stereoisomerie vollkommen aus; eine Ueberführung des einen Isomeren in den anderen, konnte nicht erzielt werden; vor allem konnte aber der Isomeriefall an dem reinen Diazoamidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$, nicht beobachtet werden.

Ich selbst bemühte mich schon seit längerer Zeit, ein isomeres Diazoamidobenzol aufzufinden. Bei einer dieser Gelegenheiten lernte ich auch die gute Reinigungsmethode kennen, wie sie Hantzsch angiebt.¹⁾ Das so erzielte Präparat schmolz nach einer früheren Aufzeichnung bei 100° , zeigt aber gegenwärtig den Schmelzpt. 98° .

Weiterhin suchte ich in dem gewöhnlichen Rohdiazoamidobenzol nach einem Isomeren. Die Veranlassung hierzu gab der Umstand, dass die Literaturangaben über den Schmelzpunkt dieses so oft dargestellten Diazoamidokörpers auffallend verschieden sind, ferner aber die Erwägung, dass nach der oben gegebenen Entstehungsgleichung in demselben Ansatz wohl zwei Diazoamidobenzole

1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NH} = \text{NC}_6\text{H}_5$,
2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

sich bilden können.

Es gelang auch thatsächlich, durch kalte Petrolätherauszüge einen Körper zu isoliren, von dem ich, nach den Untersuchungsergebnissen, wohl berechtigt zu sein glaube, ihn als isomeres Diazoamidobenzol ansprechen zu können. Die Bedingungen

¹⁾ A. a. O. S. 1399.

zur Bildung des Körpers entziehen sich noch dem Einblicke, die Menge, die bis jetzt isolirt werden konnte, ist sehr gering.

Dieses isomere Diazoamidobenzol stellt sich entweder als gelb gefärbte, glänzende Prismen oder als kleine, derbe, gebräunte Prismen dar. Die ersteren schmelzen glatt bei 80° — 81° , die letzteren fangen schon etwas tiefer an zusammenzusintern, verflüssigen sich dann aber auch zwischen 79° — 80° . Der Schmelzpunkt ganz einwandfreien Materials liegt also möglicher Weise unter 80° . Bisdiazoamidobenzol ist trotz des fast gleichen Schmelzpunktes ausgeschlossen, da der Körper nicht mehr zersetzlich, als Diazoamidobenzol selbst, ist. Die Analyse zeigt die Isomerie mit Diazoamidobenzol.

0,5293 Grm. Substanz gaben 0,1985 Grm. CO_2 und 0,0970 Grm. H_2O .
0,1561 Grm. gaben bei 22° und e69 Mm. Druck 29,4 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,09	72,72 %
H	5,55	5,76 „
N	21,31	21,52 „

Verunreinigung des Diazoamidobenzols mit Amidoazobenzol wird kaum die Ursache sein, dass der Schmelzpunkt des ersteren in der angegebenen Weise herabgedrückt wird. Die Annahme, dass ein isomeres Diazoamidobenzol vorliegt, kann vorläufig durch folgende interessante Daten gestützt werden:

Lässt man den Körper nach dem Schmelzen wieder erstarren, so schmilzt er danach bei 90° — 91° .

Lässt man den Körper nach dem Schmelzen bei 81° noch einige Minuten bei gleicher Temperatur, so beginnt derselbe alsbald wieder zu erstarren, selbst wenn die Temperatur einige Grade über Schmelztemperatur emporgeht. Der erneute Schmelzpunkt liegt dann bei 90° — 91° .

Eine kalt hergestellte Ligoölnlösung (Siedep. des Ligoöls ca. 80°) wurde ganz kurze Zeit erhitzt und dann bei Zimmertemperatur der totalen Verdunstung überlassen, der Körper schmolz bei 83° — 88° .

Eine Benzollösung 2—3 Minuten lang gekocht, hinterlässt beim totalen Verdunsten einen Körper vom Schmelzpt. 88° — 95° .

Eine kalt hergestellte alkoholische Lösung wird sofort total mit Wasser übersättigt, die ausfallenden Nadeln zeigen den Schmelzpt. 88° — 93° . Diese Ausfällung nochmals zur Lösung gebracht und nach wenigen Minuten total ausgefällt, zeigt den Schmelzpt. 97° — 98° .

Eine Probe, in absolutem Alkohol gekocht, besass den Schmelzp. 84° — 90° , aber die Schmelze ist sehr dunkel gefärbt.

Die Löslichkeit des isomeren Diazoamidokörpers in Petroläther ist ohne Zweifel viel grösser als die des reinen Diazoamidobenzols vom Schmelzp. 98° .

Zur quantitativen Bestimmung dieser Verhältnisse fehlte vorläufig genügendes Material. Die tief schmelzende Form des Diazoamidobenzols ist also eine stark labile, der Uebergang in das hoch schmelzende Produkt ist bei den eben angeführten Versuchen ganz klar.

Die Gründe für das Vorliegen eines zweiten Diazoamidobenzols können also in der Structurverschiedenheit beider Körper gefunden werden; die Versuchung, an sterische Verhältnisse zu denken, ist allerdings sehr gross, doch halte ich es für überflüssig und nicht eben förderlich, jeden neuen Befund mit weitläufigen Speculationen in die Welt zu schicken: umfassende Untersuchungen, von den verschiedensten Gesichtspunkten aus angestellt und durchgeführt, sind nothwendig.

Lässt man die übliche Structurformel für Diazoamidobenzol allein gelten, so wüsste man keine Erklärung für die vorhandene Isomerie — als Stereochemie. Acceptirt man die von mir vorgeschlagene Formulierungsweise, so ist man durchaus noch nicht gezwungen, die letzten Gründe in räumlicher Lagerung zu suchen. Kann man sich nicht dazu entschliessen, so ist die Tragweite der Synthese von isomeren Diazoamidokörpern von der Structur $R.N_3.H.R$ ohne Zweifel sehr gross, wie schon Bamberger ausführte.¹⁾

Dresden, im Juli 1897.

Zur Kenntniss isomerer Amidine;

von

R. Walther.

(Entgegnung.)

Von Wheeler²⁾ wurde behauptet, dass isomere Methenylphenyl-tolylamidine nicht existirten. Ich habe vorläufig keinen Grund, meine Angaben widerrufen zu müssen. Meine damalige kurze Publication trug den ausgesprochenen Charakter einer sog. vorläufigen Mittheilung. Inzwischen ist das Thema mit Erfolg weiter bearbeitet worden; die Veröffentlichung wird gelegentlich erfolgen.

¹⁾ Bamberger, Ber. **27**, 2596.

²⁾ Wheeler, Amer. Chem. Journ. **19**, 367. (1897.)