

436. K. F. Schmidt: Die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol.

[Aus d. Chem. Institut d. Schwed. Universität Åbo-Akademie in Finnland.]

(Eingegangen am 18. September 1925.)

Die früher im Anschluß an eine Arbeit von Th. Curtius und K. F. Schmidt über die Einwirkung von Sulfurylazid auf *p*-Xylol¹⁾ kurz beschriebenen Untersuchungen der Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol²⁾ wurden von mir im Jahre 1922 in Finnland fortgesetzt. Gegen Ende des gleichen Jahres waren sie abgeschlossen³⁾, die Publikation wurde aber nach Fühlungnahme mit Th. Curtius, dessen Arbeitsgebiet das Thema entstammt, zunächst aufgeschoben, um die Ergebnisse einer analogen Untersuchung mit Carbonylazid im Heidelberger Institut abzuwarten.

Die sehr erheblichen Schwierigkeiten, welche dem Studium der beim thermischen Zerfall von Sulfurylazid, $N_3 \cdot SO_2 \cdot N_3$, in Benzol entstehenden Base entgegenstanden, lagen in der Beschaffung ausreichenden Materials. Um die Reaktion mit etwas größeren Mengen durchführen zu können, mußte an Stelle des früher benutzten gläsernen Druckgefäßes ein geräumiger Kupfer-Autoklav Anwendung finden; auch dann war noch recht häufige Wiederholung der gleichen Operation nötig. Frühere unangenehme Erfahrungen bei Verarbeitung von Azid-Lösungen in Metall-Gefäßen hatten mich lange Zeit von der Verwendung von Autoklaven abgehalten. Bei reichlicher Verdünnung des Sulfurylazids mit Benzol trat aber in keinem Falle Explosion oder stürmische Zersetzung ein.

Insgesamt wurden etwa 250 g Sulfurylazid mit der 50-fachen Menge reinem, trockenem Benzol verdünnt und in 12 Portionen je 1 Stde. auf 140° erhitzt. Der dabei auftretende Druck betrug durchschnittlich 14 Atmosphären.

Die Hälfte der Ansätze wurde in der weiter unten beschriebenen Weise auf die freie Base, die andere Hälfte auf das Pikrat verarbeitet. Erhalten wurden 3 g fraktionierte Base (Sdp. 114–115°) und 6 g Pikrat (Rohprodukt vom Schmp. 160°) entsprechend einer Gesamtausbeute von 2.4%, bezogen auf die angewendete Azid-Menge. Der Schmelzpunkt des Pikrats stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 166° (früher zu 163° gefunden). Die Base wurde weiterhin durch Analysen, Molekulargewichts-Bestimmungen und Herstellung von Abkömmlingen (Jodmethylat und dessen Pt-Salz) charakterisiert und erwies sich nun einwandfrei als Pyridin.

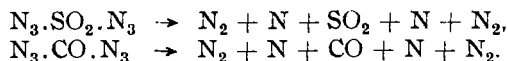
Ein Vergleich des Pikrats mit der aus den Vorversuchen aufbewahrten Spur Substanz ergab nur Unterschiede in der Reinheit, sonst aber Übereinstimmung, so daß es als sicher gelten muß, daß nicht etwa unter den abgeänderten Bedingungen (höherer Druck) der Verlauf ein anderer geworden ist als in den Vorversuchen, sondern daß die früher unter dem Namen Pseudo-anilin vorläufig beschriebene Substanz im wesentlichen auch Pyridin war.

Da das verwendete Benzol von etwa darin vorhandenen Basen peinlichst gereinigt war, ist die Bildung von Pyridin aus Benzol unter der Einwirkung des zerfallenden Sulfurylazids nicht zu bezweifeln. Dieses seltsame Ergebnis hat nun eine Bestätigung durch die Untersuchungen von Curtius und

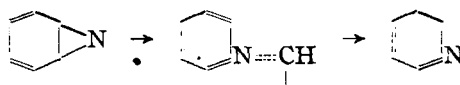
¹⁾ B. 55, 1571 [1922]. ²⁾ B. 55, 1581 [1922].

³⁾ K. F. Schmidt, Chem. Ges. Åbo, Sitzung vom 22. November 1922, und Chem. Ges. Heidelberg, Sitzung vom 20. Juli 1923.

Bertho⁴⁾ erfahren, die bei der Einwirkung von Carbonylazid, $N_3 \cdot CO \cdot N_3$, auf Benzol und *p*-Xylol gleichfalls Pyridin bzw. α , β' -Lutidin in kleinen Mengen erhielten. Zur Erklärung des Vorgangs kann soviel wohl mit Sicherheit gesagt werden, daß die beiden analog gebauten Azide in der Hitze nach folgendem Schema zerfallen werden:



Die Einwirkung auf das Lösungsmittel dürfte demnach eine Reaktion des Stickstoffatoms oder aber eines Restes $N \cdot SO_2 \cdot N$ bzw. $N \cdot CO \cdot N$ sein. Bertho⁵⁾ nimmt dabei in Anlehnung an die früher von Curtius und mir gegebene Darstellung die Zwischenbildung eines valenztheoretisch ungesättigten 7-gliedrigen Anlagerungsprodukts von Stickstoff an das Benzol an, das sich dann unter Abspaltung einer CH-Gruppe in folgender Weise in Pyridin umlagert:



Nachdem Curtius und Bertho die allgemeinere Gültigkeit dieser von mir erstmalig für den Übergang von Benzol in Pyridin verwirklichten Reaktion an mehreren Beispielen dargetan haben, wird man sich ihrer Formulierung anschließen dürfen und die Bedenken überwinden, welche an sich gegen die Diskussion des Reaktionsmechanismus eines mit so geringer Ausbeute verlaufenden Vorgangs bestehen. Bei weitem der größte Teil des Ausgangsmaterials geht ja bei diesen anscheinend recht gewaltsamen Umsetzungen in undefinierbare humus-artige und harzige Substanzen über, von denen allein die ersteren mehr als die 20-fache Gewichtsmenge des gebildeten Pyridins betragen.

Die Umsetzung von Carbonylazid in Benzol hat somit zu einem mit meinen Ergebnissen übereinstimmenden Resultat geführt; eine kleine Abweichung bestand nur darin, daß Curtius und Bertho daneben auch etwas Anilin beobachten konnten. Das kann mit der Anwesenheit geringer Mengen Wasser in den Carbonylazid-Lösungen entsprechend der Darstellung erklärt werden. Dem *p*-Xylol gegenüber aber verhielten sich Sulfurylazid und Carbonylazid verschieden. Bertho konnte in Analogie mit der Bildung von Pyridin bei Verwendung von *p*-Xylol als Lösungsmittel α , β' -Lutidin (C_7H_9N) als alleiniges definierbares Reaktionsprodukt isolieren, während Sulfurylazid und *p*-Xylol ein Gemisch von vier verschiedenen Körpern, drei Basen und eine indifferente Substanz geliefert hat⁶⁾. Eine dieser Basen zeigte die Zusammensetzung $C_8H_{11}N$, die übrigen Körper waren Isomeren der empirischen Formel C_8H_9N . Nach Xylidin wurde vergeblich gesucht, ebenso wenig war Lutidin unter den Reaktionsprodukten aufzufinden.

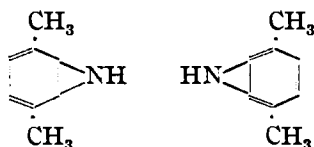
Bei Betrachtung der Summenformeln ergibt sich somit klar, daß im letzteren Falle (Sulfurylazid in *p*-Xylol) die Abstoßung einer CH-Gruppe, die vor der Bildung von Pyridin oder Lutidin erfolgen muß, nicht oder noch

⁴⁾ Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie d. Wissenschaften, Mathemat.-naturwissenschaftl. Klasse, Abtlg. A, 1. Abhandl. 1924 und 8. Abhandl. 1925.

⁵⁾ A. Bertho, Die Zersetzung von Carbonylazid in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Habilitationsschrift, Heidelberg 1925 (Buchdruckerei Hörning).

⁶⁾ B. 55, 1571 [1922].

nicht eingetreten ist. Die Deutung der beiden pyridin-artigen Basen der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ und C_8H_9N als 7-gliedrige Ringsysteme der Formeln



könnte somit in Übereinstimmung mit Berthos Erklärung der Pyridin-Bildung aufrechterhalten werden.

Als Argumente für diese von uns gewählte Formulierung haben wir die mit Ammoniak-Abspaltung einhergehende Zersetzlichkeit der Basen sowie ihren Pyridin-Charakter aufgeführt. Die letztere Tatsache scheidet natürlich als Argument aus, nachdem die Bildung von Pyridin aus Sulfurylazid bzw. von Pyridin-Abkömmlingen aus Carbonylazid nachgewiesen ist, ja es drängt sich die Vermutung auf, daß auch diese Basen schon Pyridin-Abkömmlinge sein könnten, wobei für $C_8H_{11}N$ an β -Methyl- α' -äthyl-pyridin und für C_8H_9N an β -Methyl- α' -vinyl-pyridin zu denken wäre. Beide Substanzen sind leider in der Literatur noch nicht beschrieben, andere bekannte substituierte Pyridine der genannten Formeln kommen teils wegen ihrer Konstanten nicht in Betracht, teils haben sie sich beim Vergleich als verschieden erwiesen.

Von den Gründen, die für die Beibehaltung eines 7-Ringes sprechen, bleibt aber die wiederholt von Curtius und mir beobachtete Tatsache bestehen, daß die von uns beschriebenen Basen beim Eindampfen mit Salzsäure immer wieder etwas Chlorammonium liefern. Bei Berücksichtigung der großen Schwierigkeit der Reindarstellung solch kleiner Substanzmengen, wie wir sie in Händen hatten, muß freilich zugegeben werden, daß diese Beobachtung allein noch keine sichere Entscheidung erlaubt.

Beschreibung der Versuche.

Lösungen von je 22 g Sulfurylazid in 1 l Benzol⁷⁾ wurden in einem Kupfer-Autoklaven von ca. 1.5 l Inhalt 1 Stde. auf 140° erwärmt. Einschließlich der Anwärmungs- und Abkühlungsperiode betrug die Erhitzungsdauer jeweils 4 Stdn. Die bei dieser Temperatur unter N_2 -Abspaltung vor sich gehende Zersetzung war regelmäßig an einem ziemlich raschen Anstieg des Drucks auf 12–16 Atm. zu erkennen. Nach dem Erkalten wurde das Gas — im Durchschnitt 2300 ccin — abgelassen, es enthielt außer Stickstoff etwa 0.1 g SO_2 .

Am Boden und an der Wand des Autoklaven hatte sich die Hauptmenge der gebildeten schwarzbraunen, humus-artigen Substanz abgesetzt; die Aus-

⁷⁾ 40 g fein pulverisiertes Natriumazid (gewöhnliches Salz des Handels, 0.6% Wasser enthaltend) werden mit 20 g frisch destilliertem Sulfurylchlorid übergossen. Dabei tritt nur ganz geringe Erwärmung ein. Nach 12–24-stdg. Stehen (lose verstopft) tritt oftmals spontan, manchmal auch erst beim Umschütteln plötzliche Erwärmung auf etwa 40° ein. Die Umsetzung ist dann nach wenigen Minuten nahezu beendet, die Flüssigkeit gibt nach Zusatz von 100 g reinstem Benzol nur eine geringe Chlor-Reaktion, die durch kurzes Kochen der Lösung samt Bodensatz auf dem Wasserbad völlig verschwindet. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Salzurückstandes mit reinem Benzol — verwendet wurde Benzol (Kahlbaum „zur Molekulargewichts-Bestimmung“), das mehrmals mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, getrocknet und destilliert war — wird mit weiterem reinem Benzol auf einen Liter aufgefüllt.

beute war etwas schwankend, betrug aber im Durchschnitt etwa 12 g. Das Benzol war braun gefärbt und enthielt reichlich SO₂. Eine Bestimmung ergab etwa 5 g SO₂ in der gesamten Flüssigkeit⁵⁾.

Der Humus wurde getrocknet, aus je 6 Versuchen gesammelt und zuerst mit Wasser, dann mit verd. Salzsäure extrahiert und die Auszüge im Vakuum eingengt. Die blaugrüne Farbe der Extrakte rührte von Kupfersalzen aus dem Autoklaven-Material her. Das Benzol wurde mehrmals mit Wasser und verd. Salzsäure auf der Schüttelmaschine ausgeschüttelt, die Auszüge im Vakuum eingengt und mit den Humusextrakten vereinigt. Nach Zugabe eines kräftigen Überschusses Kalilauge wurden die Basen mit Wasserdampf übergetrieben, wobei Ammoniak- und Pyridin-Geruch auftrat. Aus dem Destillat schied sich die flüssige Base nach Zugabe von festem KOH in Öltröpfchen ab, wurde mit Äther aufgenommen und der nach Abdestillieren des Äthers aus den ersten 6 Versuchen stammende Rückstand mit reiner ätherischer Pikrinsäure-Lösung gefällt. Erhalten wurden 6.5 g eines hellgelben, in Äther schwerlöslichen Pikrats vom Schmp. 160°; nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt scharf bei 165° und zeigte beim Mischen mit Pyridin-Pikrat keine Depression des Schmelzpunkts.

Bei der zweiten Reihe von 6 Versuchen wurde der Rückstand der ätherischen Lösung zweimal fraktioniert destilliert, wobei die Hauptmenge (3 g) zwischen 114° und 115° bei 760 mm übergang.

Pikrat. 0.1758 g Stbst.: 0.277 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

C₁₁H₈O₇N₄. Ber. C 42.85, H 2.6. Gef. C 42.97, H 2.82.

Freie Base. 5.054 mg Stbst.: 0.765 ccm N (21°, 767 mm).

C₈H₅N. Ber. N 17.7. Gef. N 17.5.

Molekulargewichts-Bestimmungen (V. Meyer):

	I	II	
S (Substanz)	0.06425 g	0.05983 g	
V (verdrängtes Volumen)	18.4 ccm	17.2 ccm	$D = \frac{S \cdot (1 + 0.00367 \cdot t) \cdot 587780}{V \cdot (b - w)}$
t (Zimmertemperatur)	20°	17°	
b (Barometerstand reduziert) .	765 mm	768 mm	
w (Tension des Wasserdampfes)			D = 2.945 (I) D = 2.892 (II)

Ber. Mol.-Gew. 79. Gef. Mol.-Gew. 85.0, 83.5.

2 Bestimmungen nach der Hofmannschen Methode lieferten die Werte 75 und 77.

Zu weiterer Identifizierung wurde die Base in ätherischer Lösung mit Jodmethyl gekocht. Das Reaktionsprodukt schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 117° und zeigte keine Depression mit einem Vergleichspräparat von reinem Methyl-pyridiniumjodid. Es wurde weiterhin durch Schütteln mit Chlorsilber in wässriger Lösung in das Chlorhydrat und dieses mit Platinchlorid in das bei 205° schmelzende Platinsalz [C₅H₅N(CH₃)Cl]₂, PtCl₄ übergeführt, das sich ebenfalls mit einem Vergleichspräparat durch Misch-Schmelzpunkt identisch erwies.

⁵⁾ 25 ccm der Lösung, mit einem Überschuß n-Natronlauge ausgeschüttelt und zurücktitriert, verbrauchen 4.3 ccm n-NaOH, entspr. 0.147 g SO₂. Berechnet für Gesamtmenge (1000 ccm) 5.4 g SO₂. Gravimetr. Kontrolle liefert in einer anderen, gleich großen Menge nach Oxydation mit Bromwasser 0.4 g BaSO₄, entsprechend 0.11 g SO₂. Berechnet für Gesamtmenge 4.4 g SO₂. Bei vollständigem Zerfall von 22 g SO₂N₈ in Stickstoff und SO₂ könnten 10 g SO₂ entstehen.