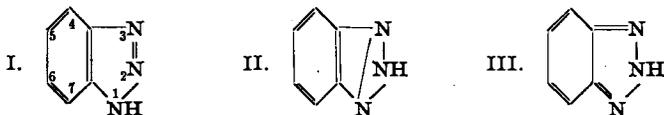


96. K. v. Auwers: Spektrochemie und Struktur der Benzotriazole.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 15. Februar 1938.)

In den Lehrbüchern werden für das Benzotriazol folgende 3 Formeln aufgestellt:



Für die Stammsubstanz bleibt die Frage, welches dieser 3 Symbole für sie zu bevorzugen sei, zunächst offen. Die 1-Derivate, deren Struktur aus ihren Bildungsweisen eindeutig hervorgeht, können nur dem Schema I entsprechen. Für die 2-Derivate besteht die Wahl zwischen den beiden anderen Formeln. Man hat im allgemeinen dem tricyclischen System II den Vorzug gegeben, weil man — bewußt oder unbewußt — mit dem „chinoiden“ Modell III die Vorstellung verband, daß solche Körper auch den chemischen Charakter von Chinonderivaten besitzen müßten, was bei den 2-Benzotriazolen nicht der Fall ist. Es ist jedoch in neuerer Zeit an einer ganzen Reihe von Beispielen gezeigt worden, daß semicyclische Doppelbindungen an einem Sechsring im bi- und polycyclischen System nicht die gleichen Erscheinungen hervorrufen wie bei monocyclischen echten Chinonderivaten. Die Bezeichnung „chinoid“ sagt daher bei solchen Verbindungen nur über ihre Struktur etwas aus, nicht aber auch über ihren chemischen Charakter.

Nachdem auf spektrochemischem Wege festgestellt worden war, daß die für die 2-Derivate des Indazols und die Anthranile meist gebrauchten Formen mit einem Dreiring unzutreffend sind und durch „chinoide“ Schemata ersetzt werden müssen¹⁾, war dasselbe auch für die 2-Derivate des Benzotriazols zu vermuten. Dem Wunsch, dies gleichfalls spektrochemisch zu prüfen, stand lange Zeit die Tatsache hindernd im Wege, daß früher nur 2-Aryl-benzotriazole bekannt waren, und diese sämtlich so hoch schmelzen, daß sie mit den üblichen Refraktometern nicht im Schmelzfluß untersucht werden können. Eine ausschließlich an Lösungen dieser Substanzen ausgeführte Untersuchung würde aber der nötigen Sicherheit entbehren, da der mögliche Einfluß des Lösungsmittels auf die optischen Konstanten eine unbekannt große war.

Dieses Hindernis fiel weg, als es Krollpfeiffer²⁾ gelang, auch 2-Alkylbenzotriazole zu gewinnen, Verbindungen, die sich in homogenem Zustand untersuchen lassen. Für die daraufhin unternommene Untersuchung stellte Hr. F. Krollpfeiffer freundlichst Präparate zur Verfügung, wofür ihm herzlich gedankt sei.

In Tafel 1 sind die Konstanten der untersuchten Benzotriazole sowie einiger monocyclischer Vergleichssubstanzen zusammengestellt. Die meisten Verbindungen wurden in unverdünntem Zustand untersucht, nur bei einzelnen

¹⁾ K. v. Auwers, A. **487**, 70, 78 [1929].

²⁾ Krollpfeiffer, Rosenberg u. Mühlhausen, A. **515**, 163 [1935].

höher schmelzenden Benzotriazolen wurden Lösungen in Chinolin verwendet. Daß dieses Mittel in dieser Körpergruppe ohne Bedenken benutzt werden darf, geht daraus hervor, daß die Bestimmungen am 1- und 2-Äthyl-benzotriazol, die einmal ohne und einmal mit Zusatz von Chinolin ausgeführt wurden, befriedigend übereinstimmende Werte lieferten.

Tafel I.

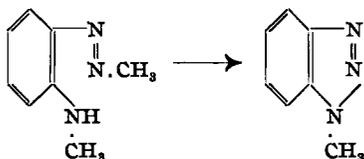
Nr.	Substanz	Sdp. ₁₅	d_4^{20}	$n_{D,4}^{20}$	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
1	Anilin ³⁾	77°	1.022	1.5863	+0.87	+0.92	+35%	+41%
2	Methyl-anilin ⁴⁾	86°	0.986	1.5702	+1.01	+1.08	+43%	+46%
3	Dimethyl-anilin ⁵⁾	80°	0.958	1.5587	+1.02	+1.11	+48%	+58%
4	<i>N,N'</i> -Tetramethyl- <i>o</i> -phenylen- diamin	102°	0.952	1.5412	+0.86	+0.93	+40%	+51%
5	<i>N,N'</i> -Tetramethyl- <i>m</i> -phenylen- diamin	140°	0.989	1.5803	+1.52	+1.66	+65%	—
6	<i>o</i> -Methyl-azo-methylanilin (2.5'')	96°	1.063	1.6280	+2.54	+2.96	+	—
							101°/o?	—
7	Benzotriazol in Chinolin	—	—	—	—0.61	—0.62	+22%	—
	Benzotriazol in Chinolin				—0.66	—0.66	+27%	—
				Mittel	—0.64	—0.64	+25%	—
8	1-Methyl-benzotriazol in Chinolin	153°	—	—	—0.34	—0.34	+17%	—
9	1-Äthyl-benzotriazol	153°	1.119	1.5683	—0.21	—0.18	+24%	—
	1-Äthyl-benzotriazol in Chinolin	—	—	—	—0.22	—0.21	+26%	—
10	1-Propyl-benzotriazol in Chinolin	161°	—	—	—0.06	—0.03	+27%	—
11	1-Butyl-benzotriazol	168°	1.063	1.5496	—0.06	—0.03	+24%	—
	1-Butyl-benzotriazol	—	1.062	1.5497	—0.03	—0.01	+24%	—
12	1-Benzyl-benzotriazol in Chinolin	—	—	—	—0.22	—0.27	+16%	—
				Mittel	—0.16	—0.15	+28%	—
13	2-Methyl-benzotriazol	104°	1.136	1.5792	+1.14	+1.20	+34%	+33%
14	2-Äthyl-benzotriazol	113°	1.094	1.5665	+1.25	+1.32	+35%	—
	2-Äthyl-benzotriazol in Chinolin	—	—	—	+1.16	+1.23	+38%	—
15	2-Propyl-benzotriazol	124°	1.065	1.5550	+1.22	+1.24	+36%	+37%
16	2-Butyl-benzotriazol	136°	1.044	1.5476	+1.15	+1.21	+35%	+34%
17	2-Benzyl-benzotriazol in Chinolin	—	—	—	+0.76	+0.77	+27%	—
	2-Benzyl-benzotriazol in Chinolin	—	—	—	+0.73	+0.74	+29%	—
				Mittel	+1.06	+1.10	+33%	+35%

Das zum Vergleich untersuchte Anilin und seine *N*-Methyl-Derivate zeigen, daß, wie schon bekannt, die Kryptokonjugation zwischen der vierten und fünften Valenz des Stickstoffatoms mit einer Doppelbindung des Kerns erhebliche Exaltationen sowohl des Brechungs- wie des Zerstreuungsvermögens hervorruft. Warum von den *N,N'*-Tetramethyl-Derivaten der Phenylen-diamine die *ortho*-Verbindung in ihren Exaltationen mit den Anilinen

³⁾ Die Werte wurden aus Brühlschen Beobachtungen (A. 200, 187 [1880]) berechnet. ⁴⁾ Desgl. (Ph. Ch. 16, 216 [1895]).

⁵⁾ Desgl. (A. 235, 14 [1886]).

übereinstimmt, während das *meta*-Derivat weit höhere Exaltationen aufweist, braucht hier nicht erörtert zu werden. Wesentlich für die Zwecke dieser Arbeit ist nur, die Höhe dieser Exaltationen an sich zu kennen. Von besonderem Interesse sind die Konstanten des *o*-Methyl-azo-methylanilins. Für das Phenyl-azo-äthan, $C_6H_5.N:N.C_2H_5$, wurden seinerzeit gefunden⁶⁾: $E\Sigma = +1.14$, $\Sigma\Sigma_D = +1.24$, $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +74\%$. Die mit der Methylamino-Gruppe hinzugetretene neue Konjugation bewirkt also eine sehr kräftige Steigerung der Überschüsse. Um so bemerkenswerter ist es, daß durch den Ringschluß



diese Exaltationen nicht etwa nur herabgedrückt, sondern im Brechungsvermögen sogar in schwache Depressionen verwandelt werden. Es ist dies ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die Regel, daß die Refraktionsäquivalente von Doppelbindungen in Ringen geringer sind als in offenen Ketten⁷⁾.

Auch im Vergleich zu den analog gebauten 1-Alkyl-indazolen, für die im Durchschnitt $E\Sigma_\alpha = +0.84$ und $E\Sigma_D = +0.90$ gefunden wurde, ist das Brechungsvermögen der 1-Alkyl-benzotriazole auffallend niedrig. Da an ihrer Konstitution ein Zweifel nicht möglich ist, beweist diese Verschiedenheit, daß die Refraktionsäquivalente einer N:N-Bindung im Ring mehr geschwächt werden als die einer C:N-Bindung.

Diese Verhältnisse erschweren die Beurteilung der bei den 2-Alkyl-benzotriazolen gewonnenen Ergebnisse. Ob und wie weit die Exaltationen des Tetramethyl-*o*-phenylendiamins beim Übergang in eine Substanz vom Schema II sinken würden, läßt sich nicht sagen, da die Kryptokonjugationen der am Benzolkern haftenden Stickstoffatome erhalten bleiben, und der mögliche Einfluß des Stickstoff-Dreiring unbekannt ist. Körper vom Schema III lassen mit einiger Wahrscheinlichkeit eine Steigerung der Exaltationen wegen der fortlaufenden Konjugation von 4 Doppelbindungen erwarten. Diese ist tatsächlich vorhanden, aber verhältnismäßig gering und nur im Brechungsvermögen. Ein sicherer Schluß läßt sich somit aus dem Verhältnis der $E\Sigma$ -Werte nicht ziehen.

Bei den 2-Alkyl-indazolen und den Anthranilen war man in der glücklichen Lage, durch die Untersuchung isomerer Derivate mit und ohne Konjugation der Seitenkette mit einer Doppelbindung des cyclischen Systems einen scharfen Strukturbeweis führen zu können⁸⁾. Das ist im Fall der Benzotriazole leider nicht möglich, da sich entsprechende Verbindungen nicht herstellen lassen, mag man das Symbol II oder III zugrunde legen.

Immerhin läßt sich manches zugunsten des Schemas III anführen. Erstens haben die 2-Alkyl-benzotriazole ähnliche Exaltationen wie die sicher

⁶⁾ Auwers u. Heimke, B. **61**, 1031 [1928].

⁷⁾ Gibt man der als *o*-Methyl-azo-methylanilin aufgefaßten Verbindung eine der möglichen tautomeren Formeln, so ändert sich nichts wesentliches an der Betrachtung.

⁸⁾ vergl. A. **487**, 75, 79 [1924].

„chinoid“ gebauten 2-Alkyl-indazole, denn für diese gelten die Mittelwerte

$$E\Sigma_{\alpha} = +1.23, E\Sigma_D = +1.31, E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +46\%, E(\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}) = +49\%.$$

Es handelt sich eben in diesem Fall nicht um endocyclische N:N-Bindungen, sondern um beiden Körpergruppen gemeinsame C:N-Bindungen.

Ferner spricht für das Symbol III die Tatsache, daß, wie bei den Indazolen, die Molekular-Refraktion und -Dispersion der 2-Derivate größer ist als die der 1-Isomeren (vergl. Tafel 2), denn Körper vom Schema III werden weniger gesättigt sein als die „benzoiden“ Verbindungen der Formel I und darum mehr zu Exaltationen neigen. Zwischen den Symbolen I und II wird dagegen kaum ein größerer Unterschied im Sättigungsgrad bestehen.

Endlich lehrt die Betrachtung am Modell, daß bicyclische Gebilde nach Schema III sich ohne Zwang konstruieren lassen und in sich geschlossen sind, während dies bei den tricyclischen der Form II nicht in gleichem Maß der Fall ist.

Wenn auch die spektrochemischen Daten und die übrigen Tatsachen keinen sicheren Beweis für die Richtigkeit des Schemas III bilden, so machen sie es doch bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich. Wenn nicht etwa andere physikalische Methoden weiterhelfen, wird man sich bis auf weiteres mit diesem Ergebnis begnügen müssen.

Es bleibt noch die Frage, ob sich auf Grund der spektrochemischen Daten etwas über die Struktur der Stammsubstanz, des einfachen Benzotriazols, aussagen läßt, d. h. ob es nach Typus I oder III gebaut ist, oder ob in flüssigem Zustand ein Gemisch beider tautomerer Formen vorliegt. Nach seinen spezif. Exaltationen wird man es ohne weiteres der Gruppe seiner 1-Derivate zuschreiben, wie nicht näher ausgeführt zu werden braucht. Den gleichen Schluß hat Krollpfeiffer (s. voranstehende Arbeit) aus dem Verhalten des Körpers gegen Salzsäure gezogen.

Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man die Werte der Mol-Refraktion und -Dispersion berechnet, die den Alkyl-Derivaten beider Reihen zukommen müßten, je nachdem sie sich von der einen oder der anderen Form des Benzotriazols ableiten, und diese Werte mit den gefundenen vergleicht. Als Beispiel sei die Rechnung für das 1-Methyl-Derivat durchgeführt.

Beim Übergang eines Benzotriazols der Form I in ein Alkyl-Derivat ändert sich das Refraktionsäquivalent des einen Stickstoffatoms; man muß also zu den Äquivalenten für CH_2 noch den Betrag dieser Änderung hinzufügen. Man hat also

	r_{α}	r_D	$r(\beta-\alpha)$
NII	2.475	2.499	0.086
— NI	2.309	2.322	0.059
	0.166	0.177	0.027
+ CH_2	4.598	4.618	0.071
	4.764	4.795	0.098
	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$
Benzotriazol	gef. 32.87	33.15	1.12
	4.76	4.80	0.10
Methyl-Derivat	ber. 37.63	37.95	1.22
1-Methyl-Derivat	gef. 37.91	38.23	1.19
2-Methyl-Derivat	gef. 38.54	38.93	1.41

Tafel II.

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t^s	d_4^t	n_D^t	$n_{D_0}^t$	n_D^t	
4	<i>N,N'</i> -Tetramethyl- <i>o</i> -phenylen-diamin ..	$C_{10}H_{16}N_2 \overline{\overline{3}}$	164.15	100	20.5	0.9518	1.53492	1.54099	1.55660	
5	<i>N,N'</i> -Tetramethyl- <i>m</i> -phenylen-diamin ..	$C_{10}H_{16}N_2 \overline{\overline{3}}$	164.15	100	26.4	0.9830	1.56990	1.57746	1.59717	
6	<i>o</i> -Methylazo-methyl-anilin	$C_8H_{11}N \overline{\overline{3}}$	149.11	100	21.4	1.0614	1.61342	1.62738	1.64926	
7	Benzotriazol in Chin. Chinolin	$C_8H_5N \overline{\overline{3}}$	119.06	21.617	20.7	1.1277	1.61873	1.62702	1.64890	
					20.7	1.0929	1.61806	1.62684	1.64908	
				15.068	19.0	1.1181	1.61903	1.62745	1.64945	
					19.0	1.0944	1.61883	1.62761	1.64985	
8	1-Methyl-benzotriazol in Chinolin .. Chinolin	$C_9H_7N \overline{\overline{3}}$	133.08	22.169	20.0	1.1100	1.60936	1.61742	1.63851	
					20.0	1.0941	1.61683	1.62532	1.64785	
9	1-Äthyl-benzotriazol. 1-Äthyl-benzotriazol in Chinolin	$C_9H_9N \overline{\overline{3}}$	147.09	100	19.6	1.1189	1.56234	1.56850	1.58412	
					24.589	20.4	1.0994	1.60444	1.61244	1.63319
					20.4	1.0932	1.61820	1.62698	1.64922	
10	1-Propyl-benzotriazol in Chinolin	$C_9H_{11}N \overline{\overline{3}}$	161.11	26.536	22.6	1.0894	1.59951	1.60749	1.62777	
					22.6	1.0913	1.61739	1.62617	1.64841	
11	1-Butyl-benzotriazol. 1-Butyl-benzotriazol.	$C_{10}H_{13}N \overline{\overline{3}}$	175.12	100	20.2	1.0623	1.54410	1.54955	1.56340	
					100	20.7	1.0614	1.54398	1.54934	1.56328
12	1-Benzyl-benzotriazol in Chinolin	$C_{13}H_{11}N \overline{\overline{3}}$	209.11	10.615	19.7	1.1019	1.61778	1.62622	1.64810	
					19.7	1.0938	1.61852	1.62730	1.64954	
13	2-Methyl-benzotriazol	$C_8H_7N \overline{\overline{2}}$	133.08	100	18.0	1.1377	1.57289	1.58010	1.59868	
14	2-Äthyl-benzotriazol. 2-Äthyl-benzotriazol in Chinolin	$C_9H_9N \overline{\overline{2}}$	147.09	100	19.7	1.0942	1.55981	1.56665	1.58369	
					25.633	19.5	1.0946	1.60322	1.61140	1.63247
					19.5	1.0939	1.61861	1.62739	1.64963	
15	2-Propyl-benzotriazol	$C_9H_{11}N \overline{\overline{2}}$	161.11	100	22.0	1.0635	1.54874	1.55419	1.57114	
16	2-Butyl-benzotriazol.	$C_{10}H_{13}N \overline{\overline{2}}$	175.13	100	22.5	1.0411	1.54058	1.54647	1.56157	
17	2-Benzyl-benzotriazol in Chinolin	$C_{13}H_{11}N \overline{\overline{5}}$	209.11	25.484	22.8	1.1071	1.61486	1.62312	1.64471	
					22.8	1.0911	1.61712	1.62590	1.64814	
					17.480	21.0	1.1033	1.61610	1.62453	1.64643
	Chinolin			21.0	1.0927	1.61793	1.62671	1.64895		

Tafel II.

n_{γ}	M_a		M_D		$M_{\beta}-M_a$		$M_{\gamma}-M_a$		ϵM_a	ϵM_D	$\epsilon(M_{\beta}-M_a)$	$\epsilon(M_{\gamma}-M_a)$	Zi
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1.57142	52.28	53.69	52.66	54.19	1.29	1.80	2.00	3.01	+1.41	+1.53	+0.51	+1.01	4
—	52.28	54.78	52.66	55.38	1.29	2.13	2.00	—	+2.50	+2.72	+0.84	—	5
—	45.14	48.93	45.40	49.82	1.13	2.27	—	—	+3.79	+4.42	+1.14	—	6
—	33.60	32.87	33.89	33.15	0.92	1.12	—	—	-0.73	-0.74	+0.20	—	7
—	—	32.81	—	33.11	—	1.17	—	—	-0.79	-0.78	+0.25	—	—
—	38.36	37.91	38.68	38.23	1.02	1.19	—	—	-0.45	-0.45	+0.17	—	8
1.59883	42.96	42.65	43.30	43.04	1.09	1.35	—	2.25	-0.31	-0.26	+0.26	—	9
—	—	42.64	—	42.99	—	1.37	—	—	-0.32	-0.31	+0.28	—	—
—	47.56	47.46	47.92	47.87	1.16	1.47	—	—	-0.10	-0.05	+0.31	—	10
1.57628	52.15	52.05	52.53	52.48	1.23	1.53	—	2.53	-0.10	-0.05	+0.30	—	11
1.57613	—	52.09	—	52.51	—	1.52	—	2.54	-0.06	-0.02	+0.29	—	—
—	62.27	61.81	62.79	62.23	1.67	1.93	—	—	-0.46	-0.56	+0.26	—	12
1.61631	37.02	38.54	37.33	38.93	1.05	1.41	1.76	2.35	+1.52	+1.60	+0.36	+0.59	13
—	41.62	43.46	41.95	43.89	1.12	1.51	—	—	+1.84	+1.94	+0.39	—	14
—	—	43.33	—	43.76	—	1.55	—	—	+1.71	+1.81	+0.43	—	—
1.58662	46.21	48.17	46.57	48.56	1.19	1.62	1.99	2.72	+1.96	+1.99	+0.43	+0.73	15
1.57586	50.81	52.82	51.19	53.30	1.26	1.70	2.11	2.83	+2.01	+2.11	+0.44	+0.72	16
—	60.92	62.50	61.44	63.05	1.70	2.16	2.82	—	+1.58	+1.61	+0.46	—	17
—	—	62.44	—	62.99	—	2.20	—	—	+1.52	+1.55	+0.50	—	—

Man sieht, daß nach diesen Zahlen das 1-Methyl-Derivat in seinem Bau mit der Stammsubstanz übereinstimmt, während das 2-Isomere eine andere Struktur besitzt.

Die benzoide Form des Benzotriazols ist somit die bevorzugte; entsprechendes wurde für die Indazole festgestellt⁹⁾.

Es ist kaum nötig zu bemerken, daß, wie in ähnlichen Fällen, die Existenz der chinoiden Form durch den spektrochemischen Befund nicht ausgeschlossen ist, sondern sehr wohl neben der benzoiden bestehen kann; nur ist das Gleichgewicht ganz nach der Seite der benzoiden Form verschoben. Möglicherweise läßt sich dies durch die Untersuchung des Raman-Spektrums der Benzotriazole bestätigen¹⁰⁾, auch könnte diese unter Umständen zur Prüfung der aus den spektrochemischen Daten gezogenen Schlüsse dienen.

Beschreibung der Versuche.

Betreffs der Präparate¹¹⁾ ist nur über die *N,N'*-Tetramethyl-phenylen-diamine ein Wort zu sagen. Das *ortho*-Derivat wurde zuerst von O. Fischer¹²⁾ durch 10-stdg. Erhitzen von *o*-Phenylendiamin, Jodmethyl und Methylalkohol auf 180° gewonnen. Er beschreibt es als ein sehr unbeständiges gelbes Öl, das bei 215—218° siedet und sich an Licht und Luft unter teilweiser Zersetzung völlig schwarz färbt. Dagegen fand Pinnow¹³⁾, daß ein von ihm auf andere Weise dargestelltes, schwach gelb gefärbtes Präparat sich jahrelang, bis auf eine Vertiefung der Farbe, unverändert hielt, obwohl es mehrfach der Sonne ausgesetzt wurde. Ein von Hrn. Dr. Pötz nach dem Fischerschen Verfahren bereitetes Präparat ging bei 103—105°/15 mm als wasserhelles Öl über und blieb so; nur der Vorlauf färbte sich allmählich etwas grünlich. Bei nochmaliger Destillation siedete es scharf bei 101.5—102.5°/15 mm.

42.68 mg Sbst. : 6.32 ccm N (19°, 741 mm). — C₁₀H₁₆N₂. Ber. N 17.1. Gef. N 16.9

Das von Pinnow und Wegner¹⁴⁾ aus bromwasserstoffsäurem *m*-Phenylendiamin und Methylalkohol durch 6—10-stdg. Erhitzen auf 140—145° hergestellte *meta*-Derivat ist nach Angabe der Autoren ein wasserhelles Öl, das sich erst bei längerem Stehenlassen färbt. Ein Präparat von Hrn. Dr. Pötz, das bei 144—145°/18 mm siedete, war anfangs schwach grünlich, färbte sich aber so rasch bräunlich und weiter braun, daß sich nur bei raschem Arbeiten an einer eben destillierten Probe die Linien des Spektrums scharf erkennen ließen.

Das spektrochemische Beobachtungsmaterial ist in Tafel II zusammengestellt.

⁹⁾ Auwers, A. 527, 291 [1937].

¹⁰⁾ vergl. K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, B. 67, 982 [1934].

¹¹⁾ Für die Darstellung einiger Benzotriazole und anderer Präparate danke ich Hrn. Dr. Pötz bestens.

¹²⁾ B. 25, 2839 [1892].

¹³⁾ B. 32, 1403 [1899].

¹⁴⁾ B. 30, 3111 [1897].