

beitete Bestimmungsverfahren läßt sich auf α -Pyridinaldehyd übertragen und gestattet die quantitative Erfassung des α -Pyridinaldehyds, auch i. Ggw. von Picclin und Natriumhydrogensulfid. Sie basiert auf der Reduktion von Silberoxyd zu Silber durch Aldehyd, wobei durch gleichzeitig mit dem Silberoxyd ausgefallenes Magnesiumhydroxyd die Oberfläche des ersteren erheblich vergrößert wird. Nicht reduziertes überschüss. Silberoxyd wird als Sulfat gelöst und zurücktitriert. Für unsere Versuche genügten dabei 0.1 n Lösungen.

C_6H_5NO (107.0) 0.107 g Sbst.: Ber. 20.0 ccm 0.1 n $AgNO_3$ Gef. 20.0 ccm 0.1 n $AgNO_3$

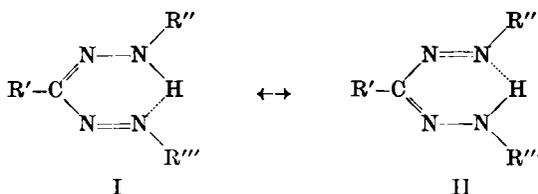
101. Isolde Hausser, Dietrich Jerchel und Richard Kuhn: Über die Kupplung von Naphthylhydrazonen mit Diazoniumsalzen*); spektroskopische Unterscheidung zwischen *N*-Naphthyl-formazanen und isomeren Azoverbindungen

[Aus dem Max Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Abteilung für Physikalische Therapie und Institut für Chemie]

(Eingegangen am 19. März 1951**)

Frühere Autoren haben angenommen, daß Aldehyd-naphthylhydrazone so wie die entsprechenden Aldehyd-phenylhydrazone mit Diazoniumsalzen Formazane liefern, d. h. mit der Methingruppe kupplern, die den Hydrazon-Rest trägt. Teilweise bzw. überwiegend erfolgt jedoch bei den Derivaten des α -Naphthylhydrazins Kupplung in 4-Stellung, bei denjenigen des β -Naphthylhydrazins in 1-Stellung. Die gebildeten Azoverbindungen liefern bei reduktiver Spaltung mit Zinn(II)-chlorid 1.4- bzw. 1.2-Diamino-naphthalin. Sie zeigen nicht die für Formazane charakteristische „Rot \rightleftharpoons Gelb“-Umlagerung bei Belichtung; sie sind keine Formazane. Ihre Existenz kann nicht gegen die Formulierung der Formazane mit H-Brücken ins Feld geführt werden.

In den von R. Kuhn und D. Jerchel¹⁾ sowie von L. Hunter und C. B. Roberts²⁾ untersuchten Beispielen sind, einerseits aus Hydrazonen der Formel $R' \cdot CH : N \cdot NH \cdot R''$ durch Kupplung mit diazotierten Aminen $R''' \cdot NH_2$



andererseits aus den Diazoniumsalzen von $R'' \cdot NH_2$ und Hydrazonen der Formel $R' \cdot CH : N \cdot NH \cdot R'''$ stets paarweise identische Formazane erhalten worden. Diese Ergebnisse haben zur Annahme der mesomeren Grenzzustände I und II und damit zu einer Formulierung der Formazane mit Wasserstoff-

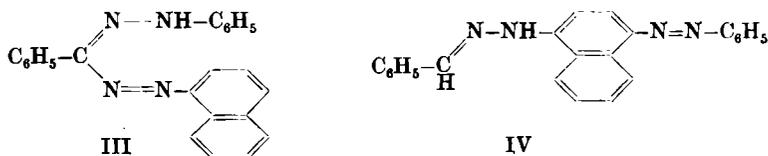
*) Vorgetragen von R. Kuhn in einer Reilly-lecture an der University of Notre Dame Indiana (USA), am 15. Mai 1950.

***) Die Angaben über die spektroskopischen Untersuchungen gingen am 4. Mai 1951 bei der Redaktion ein. ¹⁾ B. 74, 941 [1941]. ²⁾ Journ. chem. Soc. London 1941, 820

brücke³⁾ geführt, welche die Existenz bzw. die präparative Realisierbarkeit von Isomeren bei Vertauschung von R'' und R''' grundsätzlich ausschließt.

Ungeklärt blieben dabei einige Angaben der älteren Literatur, nach denen man auf den beiden eingangs angegebenen zwei verschiedenen Wegen zu deutlich verschiedenen isomeren Formazanen gelangen soll. Nachdem inzwischen auch italienische Autoren derartige Isomere beschrieben haben, deren Existenz den angeführten theoretischen Betrachtungen widerspricht, schien es uns wichtig, eine experimentelle Klärung anzustreben.

Zunächst haben wir die beiden von F. Fichter und E. Schiess⁴⁾ beschriebenen *N*-Phenyl-*N'*- α -naphthyl-*C*-phenyl-formazane näher untersucht. Wir erhielten aus Benzaldehyd-phenylhydrazon in Alkohol + Pyridin⁵⁾ + diazotiertem α -Naphthylamin in guter Ausbeute (80% d.Th., roh) das bekannte Formazan III mit dem Schmp. 167–168°. Arbeiteten wir dagegen in umgekehrter Reihenfolge, d.h. kuppelten wir diazotiertes Anilin mit dem α -Naphthylhydrazon des Benzaldehyds, dann entstand nicht das von Fichter und Schiess beschriebene isomere Formazan vom Schmp. 144–145°, sondern vornehmlich (Ausbeute an reiner Verbindung 50% d.Th.) das noch unbekannte Benzaldehyd-[4-benzolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] (IV) mit dem Schmp. 163–164°. Wie schon L. Hunter und C. B. Roberts²⁾ angeben,



kann auf letzterem Wege auch das Formazan III erhalten werden, wenn man „many times“ aus Benzol + Alkohol umkristallisiert. Die Schmelzpunkte von III und IV sind nur 4° verschieden, doch zeigt die Mischprobe eine Schmp.-Erniedrigung auf 138–139°. Der von Fichter und Schiess bei 144–145° gefundene Schmelzpunkt ist vermutlich der eines Gemisches von III und IV gewesen.

Der Konstitutionsbeweis für III und IV konnte auf folgende Weise geführt werden:

1.) Die reduktive Spaltung der Azoverbindung IV mit Zinn(II)-chlorid führt zu 1.4-Diamino-naphthalin, welches durch Analyse und durch Chromsäureoxydation zum Naphthochinon-(1.4) identifiziert worden ist. Im Gegensatz hierzu entsteht beim hydrierenden Abbau des Formazans III mit Zinn(II)-chlorid nur α -Naphthylamin.

2.) Das Formazan III bildet in Methanol beim Versetzen mit alkoholischer Kobaltacetat-Lösung einen tief violett gefärbten Komplex. Die Azoverbindung IV liefert keine entsprechenden Metallkomplexe.

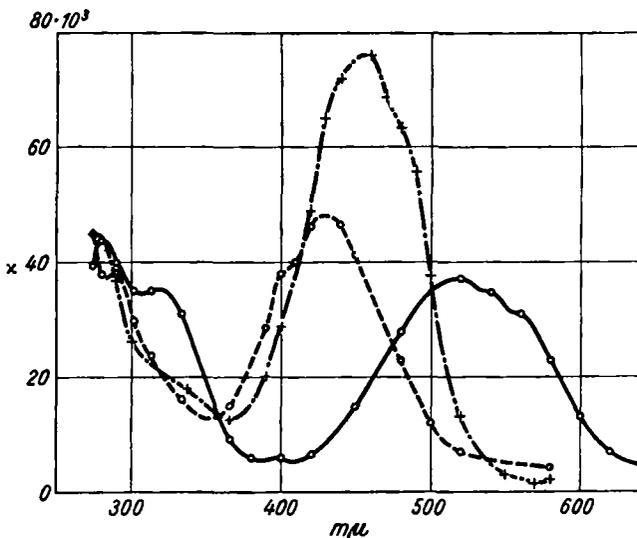
3.) Zu einem Tetrazoliumsalz läßt sich nur das Formazan III dehydrieren. Die Lösung dieser Verbindung in Eisessig wird – im Gegensatz zu

³⁾ Eingehende Erörterung bei I. Hausser, D. Jerchel u. R. Kuhn, B. 82, 515 [1949].

⁴⁾ B. 83, 751 [1900].

⁵⁾ D. Jerchel u. H. Fischer, A. 563, 206 [1949].

derjenigen des Azokörpers IV – nach einigen Minuten auf Zugabe von Bleitetraacetat entfärbt.



Abbild. 1. Lichtabsorption (Lösungsmittel Benzol) von III: — dunkel, — — — hell; von IV: - - - -

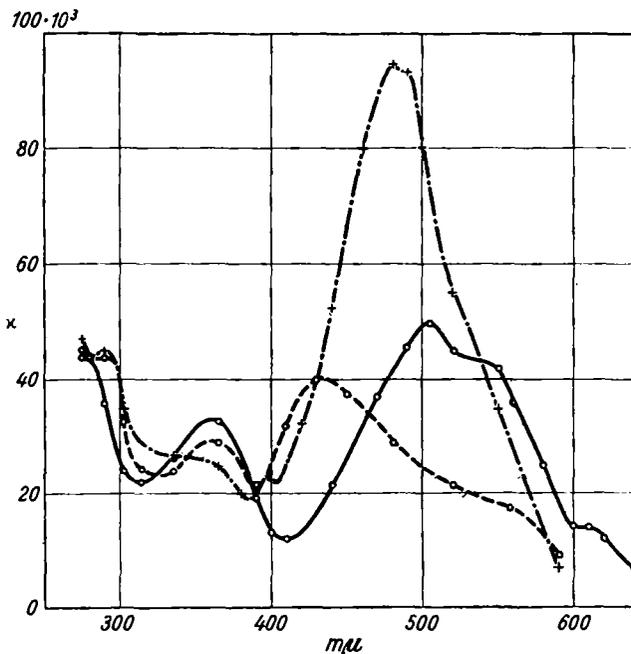
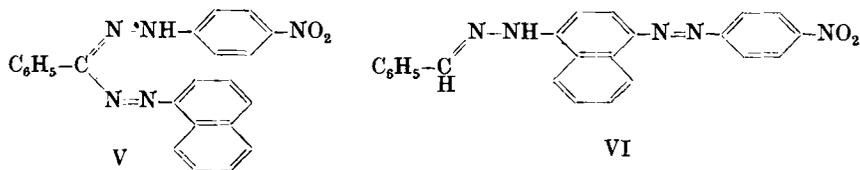
Abszissen: Wellenlängen in $m\mu$, Ordinaten: $x = \frac{2,30}{c \times d} \ln \frac{I_0}{I}$ (c in Mol/l, d in cm)

4.) Die Absorptionsspektren von III und IV unterscheiden sich (Abbild. 1.). Durch Einwirkung von sichtbarem Licht können III und IV nicht ineinander übergeführt werden. Nur das Formazan III geht bei Belichtung wie alle Formazane³⁾ in eine gelbe Form über (in Benzol), die sich im Dunkeln zur roten Form zurückbildet.

Auch bei der Darstellung von *N-p-Nitro-phenyl-N'-α-naphthyl-C-phenylformazan* (V) spielt die Reihenfolge der Reaktionsführung eine wichtige Rolle. M. Ragno und D. Oreste⁶⁾ erhielten „zwei verschiedene Formazane“ mit den Schmelzpunkten 199–200° und 154–155°. Unter Verwendung von Alkohol + Pyridin als Lösungsmittel, aber auch unter den von den Italienern gewählten Kupplungsbedingungen in Alkohol mit Kaliumäthylat erhielten wir aus Benzaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon + diazotiertem α -Naphthylamin das beschriebene Formazan vom Schmp. 196–198°, aus Benzaldehyd- α -naphthylhydrazon + diazotiertem *p*-Nitranilin dagegen eine isomere Verbindung vom Schmp. 228–229°. Wie durch die Verschiedenheit der Spektren und durch das Verhalten bei der Belichtung („Rot-Gelb“-Umwandlung) (Abbild. 2.), ebenso wie durch Komplexbildung mit Schwermetallsalzen und Dehydrierung zum Tetrazoliumsalz nachgewiesen werden konnte, ist nur die bei 196–198° schmelzende Verbindung V ein Formazan, diejenige mit dem Schmp. 228–229°

⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 78, 228 [1948].

jedoch Benzaldehyd-[4-(*p*-nitro-phenylazo)-naphthyl-(1)-hydrazon] (VI).



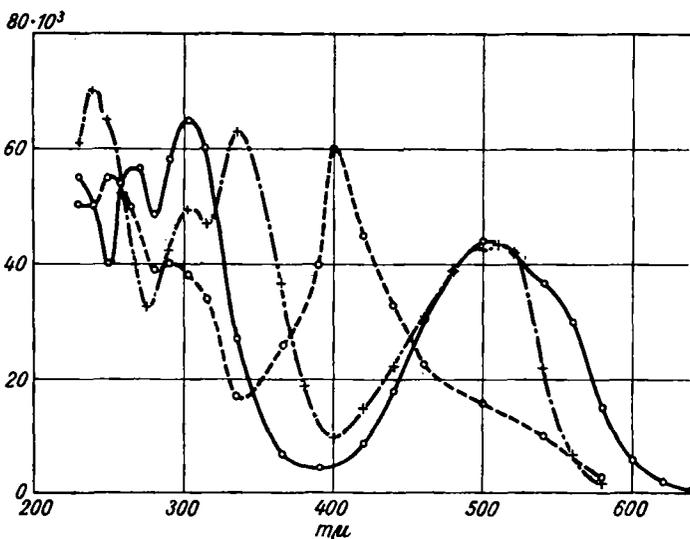
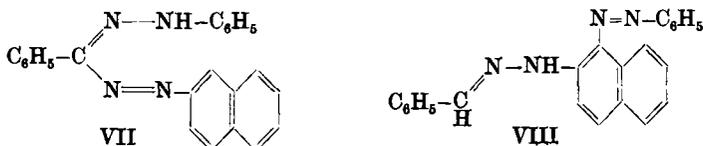
Abbild. 2. Lichtabsorption (Lösungsmittel Benzol) von V: — dunkel, --- hell; von IV: - - - -

Der Konstitutionsbeweis für VI wurde wieder durch hydrierenden Abbau und anschließende Chromsäureoxydation des erhaltenen 1,4-Diamino-naphthalins zum Naphthochinon-(1,4) geführt. Den Misch-Schmelzpunkt von V und VI fanden wir bei 185–186°.

Benzaldehyd-phenylhydrazon liefert mit diazotiertem β -Naphthylamin das bekannte Formazan VII. Kuppelt man dagegen diazotiertes Anilin mit dem β -Naphthylhydrazon des Benzaldehyds, dann entstehen nebeneinander *N*-Phenyl-*N'*- β -naphthyl-*C*-phenyl-formazan (VII) vom Schmp. 165–166° und Benzaldehyd-[1-benzolazo-naphthyl-(2)-hydrazon] (VIII) mit dem Schmelzpunkt 203–204° in etwa gleichen Mengen. Den Misch-Schmelzpunkt fanden wir bei 147–148°. Die von F. Fichter und J. Fröhlich⁷⁾ beschriebene Ver-

⁷⁾ Ztschr. Farb. Text. Chem. 2, 251 [1903].

bindung mit dem Schmp. 150° dürfte ein Gemisch von VII und VIII gewesen sein. Die Hydrierung mit Zinn(II)-chlorid führte auch hier zur Konstitutionsaufklärung der vorliegenden isomeren Azoverbindung VIII. Das daraus erhaltene 1,2-Diamino-naphthalin wurde als Hydrochlorid durch das Röntgenspektrum identifiziert. Die Verbindung VIII liefert zwar wie ein Formazan



Abbild. 3. Lichtabsorption (Lösungsmittel Cyclohexan) von VII: — dunkel, --- hell; von VIII: -·-·-

Schwermetallkomplexe, was offenbar darauf beruht, daß sie als *o*-Amino-azoverbindung zur Bildung von Chelaten befähigt ist (Abbild. 3). Aus dem Absorptionsspektrum und dem Verhalten bei der Belichtung ergibt sich jedoch, daß nur VII ein Formazan ist.

In der Tafel sind die Lagen der langwelligsten Absorptionshauptmaxima für die untersuchten Verbindungen angegeben. Bei den Formazanen erfolgt unter dem Einfluß der Belichtung mit sichtbarem Licht eine Verschiebung dieser Maxima um 90 m μ (III), 67 m μ (V) und 105 m μ (VII) nach kürzeren Wellenlängen⁸⁾ (vergl. die Abbild. 1-3).

⁸⁾ Bei der photochemischen Umwandlung von *cis* \rightleftharpoons *trans*-Azobenzol verschiebt sich die Lage der Maxima kaum, wohl aber die Höhe der Banden. (I. Hausser, Ztschr. Naturforsch. 5a, 56 [1950]).

Tafel. Lichtabsorption

Name der Verbindung	Schmp.	λ_{\max} dunkel	λ_{\max} hell
<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> - α -naphthyl- <i>C</i> -phenyl-formazan (III)	167—168°	520 μ	430 μ
Benzaldehyd-[4-benzolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] (IV)	163—164°	460 μ	
<i>N</i> - <i>p</i> -Nitro-phenyl- <i>N'</i> - α -naphthyl- <i>C</i> -phenyl-formazan (V)	196—197°	505 μ	438 μ
Benzaldehyd-[4- <i>p</i> -nitro-benzolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] (VI)	228—229°	480 μ	
<i>N</i> -Phenyl- <i>N'</i> - β -naphthyl- <i>C</i> -phenyl-formazan (VII)	165—166°	505 μ	400 μ
Benzaldehyd-[1-benzolazo-naphthyl-(2)-hydrazon] (VIII)	203—204°	510 μ	

Unter denselben Bedingungen der Belichtung ändern sich die Absorptionsspektren der Azoverbindungen IV, VI und VIII nicht.

Wir danken Hrn. Hans Fischer für seine ausgezeichnete Mithilfe bei der Durchführung der Versuche, Hrn. E. Röhm für die Debye-Scherrer-Aufnahmen, Frln. A. Dold für die Messung der Absorptionsspektren.

Beschreibung der Versuche

N-Phenyl-*N'*- α -naphthyl-*C*-phenyl-formazan (III)⁴): 12 g Benzaldehyd-phenylhydrazon werden in 200 ccm Pyridin und 300 ccm Alkohol (94-proz.) gelöst und auf 0° abgekühlt. Zu dieser Lösung gibt man unter stetem Rühren und Kühlen eine Diazoniumchlorid-Lösung, erhalten aus 10 g α -Naphthylamin und 60 ccm konz. Salzsäure unter Zusatz von 2,6 g Natriumnitrit + 100 ccm Wasser. Nach 1 Stde. werden 100 ccm Wasser langsam zugegeben, nach einer weiteren Stunde die entstandenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 80% d. Th., nach zweimaliger Kristallisation aus Benzol; Schmp. 167—168°.

$C_{23}H_{18}N_4$ (350.4) Ber. N 15.99 Gef. N 15.98

Benzaldehyd-[4-benzolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] (IV): 6,4 g Benzaldehyd- α -naphthylhydrazon wurden in 100 ccm Pyridin + 150 ccm Alkohol (94-proz.) unter den oben beschriebenen Bedingungen mit der ber. Menge diazot. Anilin gekuppelt. Die entstehende dunkelrote Azoverbindung war zunächst von Schmierchen durchsetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol waren es 50% d. Th.; Schmp. 163 bis 164°.

$C_{23}H_{18}N_4$ (350.4) Ber. N 15.99 Gef. N 15.94

Reduktive Spaltung von III und IV: 0,70 g *N*-Phenyl-*N'*- α -naphthyl-*C*-phenyl-formazan (III) wurden mit 10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 25 ccm Alkohol und 15 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Formazan ging dabei innerhalb von 5 Min. unter Entfärbung in Lösung. Danach dampfte man i. Vak. fast zur Trockne und versetzte mit 75 ccm 4*n* NaOH, um mit Äther auszuschütteln. So wurden 0,20 g α -Naphthylamin (Hydrochlorid) gewonnen. Zur Reinigung wurde i. Wasserstrahlvak. sublimiert. Zur Identifizierung wurde der Stickstoffgehalt bestimmt (ber. N 7,80%, gef. N 8,11%) und die Farbreaktion mit Natriumnitrit in Alkohol (tiefviolette Färbung) angestellt.

Die unter den gleichen Bedingungen mit 0,60 g der isomeren Azoverbindung IV vorgenommene Spaltung mit $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (5 g) ergab kein α -Naphthylamin. Das hier entstehende 1,4-Diamino-naphthalin (9 g) fiel aus wäŕr.-alkohol. Lösung zunächst in Flocken an

(150 mg). Das kristallisierte Dihydrochlorid wurde analysiert (ber. N 12.12%, gef. N 11.93%) und der Oxydation mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure unterworfen. Das ausgefallene Chinon wurde in Äther aufgenommen und der Rückstand durch Sublimation gereinigt. Wir erhielten 40 mg Naphthochinon-(1.4) in Form gelber Nadeln vom Schmp. 121–122°; Misch-Schmp. 121–122°. Die Röntgenspektren (Debye-Scherrer-Aufnahmen) beider Substanzen waren identisch.

N-p-Nitro-phenyl-N'-α-naphthyl-C-phenyl-formazan (V)⁶: Aus 10 g Benzaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrizon in 400 ccm Alkohol und 200 ccm Pyridin entstanden nach Kupplung mit dem Diazoniumsalz aus 6 g *α*-Naphthylamin 7 g Rohformazan. Kristallisation aus Benzol lieferte dunkelrote Prismen vom Schmp. 196–197°.

$C_{23}H_{17}N_5O_2$ (395.4) Ber. N 17.73 Gef. N 17.76

Benzaldehyd-[4-(*p*-nitro-phenylazo)-naphthyl-(1)-hydrizon] (VI): 6.4 g Benzaldehyd-*α*-naphthylhydrizon wurden in 300 ccm absol. Alkohol gelöst. Dazu gaben wir eine Lösung von Kaliumäthylat⁷) (6 g K) in 60 ccm Äthanol und versetzten mit der Diazoniumsalz-Lösung aus 3.5 g *p*-Nitro-anilin in 30 ccm Salzsäure (1:1). Die entstandene tiefrote Azoverbindung ließ sich aus Benzol umkristallisieren. Schmp. 228–229°; Ausb. 80% d. Theorie.

$C_{23}H_{17}O_2N_5$ (395.4) Ber. C 69.86 H 4.33 Gef. C 70.15 H 4.15

Reduktive Spaltung von VI: 1 g Azoverbindung VI wurde mit 15 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 15 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Alkohol 1 Stde. gekocht. Die rote Substanz ging langsam in Lösung; dabei fiel ein graues Pulver aus. Zur Reinigung wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und sublimiert. So erhielten wir 300 mg 1.4-Diamino-naphthalindihydrochlorid. Oxydation mit Chromsäure lieferte 40 mg Naphthochinon-(1.4).

N-Phenyl-N'-β-naphthyl-C-phenyl-formazan (VII)⁷: Darstellung aus 12 g Benzaldehydphenylhydrizon und 10 g diazot. *β*-Naphthylamin in Pyridin + Alkohol. Schmp. nach Kristallisation aus Benzol 165–166°; Ausb. an reinem Formazan 47% d. Theorie.

$C_{23}H_{18}N_4$ (350.4) Ber. C 78.83 H 5.18 N 15.99 Gef. C 79.02 H 5.52 N 16.47

Benzaldehyd-[1-benzolazo-naphthyl-(2)-hydrizon] (VIII): Setzt man in Alkohol + Pyridin 4 g Benzaldehyd-*β*-naphthylhydrizon mit dem Diazoniumsalz aus 1.5 g Anilin um, dann erhält man 4 g eines rohen Gemisches von Formazan VII und Azoverbindung VIII. Zur Trennung kocht man das getrocknete Rohprodukt mit etwa 80 ccm Benzol und filtriert. Das Formazan VII löst sich in Benzol und läßt sich daraus in tiefroten, metallisch glänzenden Prismen vom Schmp. 164–165° gewinnen (2.2 g). Misch-Schmp. mit dem im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Formazan 164–165°.

Die auf dem Filter gebliebene Substanz wurde aus sehr viel Benzol mehrmals umkristallisiert. So erhielt man 2 g Azoverbindung VIII in roten, stäbchenförmigen Kristallen vom Schmp. 203–204°.

$C_{23}H_{18}N_4$ (350.4) Ber. C 78.83 H 5.18 N 15.99 Gef. C 78.70 H 5.29 N 16.01

Reduktive Spaltung von VIII: 0.60 g Azoverbindung VIII wurden mit 15 ccm konz. Salzsäure, 25 ccm Alkohol und 9 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus diesem Ansatz ließen sich 0.20 g 1.2-Diamino-naphthalin als Dihydrochlorid isolieren. Diese Substanz war mit einem aus Benzoldiazoniumchlorid und *β*-Naphthylamin und anschließende Reduktion der erhaltenen Azoverbindung in Eisessig mit Zn-Staub hergestellten 1.2-Diamino-naphthalin-dihydrochlorid röntgenographisch identisch.

Berichtigung

Jahrg. 84 [1951], Heft 4, S. 370 im Titel lies „XIV. Mitteil.“ statt „XIII. Mitteil.“, in Fußnote *) lies „XIII. Mitteil.“ statt „XII. Mitteil.“.