

## STICKSTOFFBESTIMMUNG IN DERIVATEN DES TRIAZENS UND PENTAZA-1,4-DIENS\*

M. JUREČEK<sup>a</sup>, J. ŠRÁMKOVÁ<sup>a</sup> und P. KOZÁK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Institut für analytische Chemie,*

*Chemisch-technologische Hochschule, 532 10 Pardubice und*

<sup>b</sup> *Genossenschaft für Teerfarbstoffvertrieb, 532 18 Pardubice - Rybitví*

Eingegangen am 22. Oktober 1975

Die Oxydation mittels Chrom- und Schwefelsäure unter Standardbedingungen diente zur gasometrisch-maßanalytischen Stickstoffbestimmung in Derivaten des Triazens (Diazoaminverbindungen) und in Pentaza-1,4-dienderivaten. Doppelgebundene Stickstoffatompaaire spalten sich als Elementarstickstoff ab, während das verbleibende Stickstoffatom in Ammoniak, ggf. in Methylamin oder Dimethylamin übergeht. Die Oxydation wird im geschlossenen System durchgeführt, der sich entwickelnde Stickstoff wird gemessen. Ammoniak (Methylamin, Dimethylamin) wird aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf abdestilliert und azidimetrisch titriert. Die Zersetzung der 1-Aryl-3-methyltriazene, der 1-Aryl-3,3-dimethyltriazene und der 1,5-Diaryl-3-methylpentaza-1,4-diene mit konz. Schwefelsäure führt zu gleichen Ergebnissen.

Wie von uns in mehreren früheren Mitteilungen dieser Reihe aufgezeigt wurde, spalten die Verbindungen, die im Molekül zwei in geradlinigen Kette und ringförmig gebundene Stickstoffatome enthalten, bei der Oxydation mit Chromsäure unter Standardbedingungen beide Stickstoffatome quantitativ als Elementarstickstoff ab. Auf dieser Grundlage wurde von uns eine gasometrische Methode zur Bestimmung der N—N-Gruppen in organischen Substanzen entwickelt<sup>1-6</sup>.

In dieser Arbeit richteten wir unser Augenmerk auf Substanzen, die in der Kette drei oder fünf aneinander gebundene Stickstoffatome enthalten, u.zw. namentlich auf die Derivate des Triazens (Diazoaminverbindungen) und die des Pentaza-1,4-diens. Die angeführten Verbindungen gewannen in der Azofarbstoffchemie an Wichtigkeit und waren in den letzten Jahren wegen ihrer bedeutsamen biologischen Eigenschaften dauernd Gegenstand des Interesses. Sie wurden bei uns von Matrka und Mitarbeitern untersucht. Einige chemische Eigenschaften dieser Substanzen können bei deren Identifizierung und Bestimmung verwertet werden<sup>7-12</sup>. Es wurde eine gasometrische Methode zur Bestimmung von Stickstoff in 1-Aryl-3,3-dimethyltriazenen vorgeschlagen, die auf der mittels Kupfer(I)-salz katalysierten Zersetzung im sauren Medium beruht, wobei der entwickelte Stickstoff gemessen wird<sup>11</sup> und weiter sich mit der maßanalytischen, gleichfalls auf der sauren Zersetzung in der

\* XXIX. Mitteilung in der Reihe Analytische Aspekte der Oxydation organischer Stickstoffverbindungen mit Chromsäure; XXVIII. Mitteilung: Mikrochim. Acta, im Druck.

Hitze bestehenden Methode behilft, wo entweder der Verbrauch an Standardsäure gemessen oder das gebildete Dimethylamin abdestilliert und azidimetrisch titiert wird.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit dem Verhalten der stickstoffhaltigen Substanzen bei der Oxydation mit Chromsäure hat sich hier die Möglichkeit der selektiven Stickstoffbestimmung in den Gruppen  $\text{—N=N—N<}$ , bzw.  $\text{—N=N—N—}$  neben anderen, ggf. anwesenden Stickstoffformen (z.B. Nitrogruppen), geboten. Wir setzten nämlich voraus, daß sich bei der Oxydation die zweifachgebundenen Stickstoffatompaaire als Elementarstickstoff abspalten und das verbleibende Stickstoffatom in Ammoniak, ggf. in Methylamin oder Dimethylamin übergeht<sup>13</sup>. Als alternatives Bestimmungsverfahren der angeführten stickstoffhaltigen Gruppen in den aliphatisch-aromatischen Derivaten des Triazens und Pentaza-1,4-diens wurde von uns auch die Zersetzung mit konz. Schwefelsäure bei höheren Temperaturen geprüft.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Methoden, Apparatur und Reagentien

Hinsichtlich der Methoden, Apparatur und Reagentien verweisen wir auf unsere vorangegangenen Arbeiten<sup>6,14</sup>.

Bei den *Teststoffen* handelte es sich durchwegs um im Laboratorium hergestellte Präparate, die durch Kristallisation gereinigt wurden, wobei deren Reinheit mittels des Schmelzpunktes und der Elementaranalyse überprüft wurde. Das Verzeichnis der Teststoffe ist in Tabelle I angeführt. Die Ordnungszahlen sind in der gesamten Arbeit eingehalten.

### Analysendurchführung

**A. Oxydation mittels Chromsäure.** In das trockene Oxydationsprobeglas werden 4–8 mg Probe mittels Differenzwägung eingebracht. Nach Verdrängung der Luft aus dem Apparat mit Hilfe von Kohlendioxid wurden der Substanz 1,5 ml konz. Schwefelsäure und das gleiche Volumen 5N oder 15N Chromsäure zugegeben. Das Probeglas wurde in den vorerhitzten Heizblock eingeschoben und 30 Minuten bei der Temperatur von 150°C belassen. Der weitere Arbeitsgang der gasometrischen Bestimmung ist der gleiche wie bei der Mikrobestimmung der N—N-Gruppen und wurde bereits früher eingehend beschrieben<sup>6</sup>. Nach Vertreibung des Stickstoffs in das Mikroazotometer wurde das Reaktionsgemisch in den Destillationskolben des Rothschen Apparats überführt, worauf nach Reduktion des Chromsäureüberschusses mittels Formalin das Ammoniak (Methylamin, Dimethylamin) mit Hilfe der Destillationsmethode bestimmt wurde<sup>14</sup>. Die gegebenenfalls anwesende Salpetersäure im Destillationsrückstand wurde mittels der Devardaschen Legierung zu Ammoniak, das auf gleiche Weise bestimmt wurde<sup>14</sup>, reduziert.

**B. Zersetzung mit konz. Schwefelsäure.** Das Verfahren B unterscheidet sich vom Verfahren A lediglich dadurch, daß die Substanzprobe 30 Minuten allein mit konz. Schwefelsäure (1,5 ml) auf 150°C erhitzt wurde. Nach Verdrängen des Stickstoffs in das Mikroazotometer wurde das Reaktionsgemisch zwecks Bestimmung des Methylamins, bzw. des Dimethylamins auf gleiche Weise wie beim Verfahren A verarbeitet.

TABELLE I  
Teststoffe

Verbindungs- nummer	Bezeichnung	Summenformel
<i>I</i>	1-(4'-Chlorphenyl)-3-methyltriazen	$C_7H_8ClN_3$
<i>II</i>	1-(4'-Bromphenyl)-3-methyltriazen	$C_7H_8BrN_3$
<i>III</i>	1-(4'-Jodphenyl)-3-methyltriazen	$C_7H_8JN_3$
<i>IV</i>	1-(4'-Methylphenyl)-3-methyltriazen	$C_8H_{11}N_3$
<i>V</i>	1-(4'-Äthoxyphenyl)-3-methyltriazen	$C_9H_{13}N_3O$
<i>VI</i>	1-(4'-Carboxymethylphenyl)-3-methyltriazen	$C_9H_{11}N_3O_2$
<i>VII</i>	1-(4'-Nitrophenyl)-3-methyltriazen	$C_7H_8N_4O_2$
<i>VIII</i>	1-(4'-Fluorphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_8H_{10}FN_3$
<i>IX</i>	1-(4'-Chlorphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_8H_{10}ClN_3$
<i>X</i>	1-(4'-Bromphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_8H_{10}BrN_3$
<i>XI</i>	1-(4'-Jodphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_8H_{10}JN_3$
<i>XII</i>	1-(4'-Methylphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_9H_{13}N_3$
<i>XIII</i>	1-(4'-Carboxyphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_9H_{11}N_3O_2$
<i>XIV</i>	1-(2'-Carboxymethylphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_{10}H_{13}N_3O_2$
<i>XV</i>	1-(3'-Carboxymethylphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_{10}H_{13}N_3O_2$
<i>XVI</i>	1-(4'-Carboxymethylphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_{10}H_{13}N_3O_2$
<i>XVII</i>	1-(2'-Carboxamidophenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_9H_{12}N_4O$
<i>XVIII</i>	1-(3'-Carboxamidophenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_9H_{12}N_4O$
<i>XIX</i>	1-(4'-Cyanphenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_9H_{10}N_4$
<i>XX</i>	1-(2'-Nitrophenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_8H_{10}N_4O_2$
<i>XXI</i>	1-(4'-Nitrophenyl)-3,3-dimethyltriazen	$C_8H_{10}N_4O_2$
<i>XXII</i>	1,3-Diphenyltriazen	$C_{12}H_{11}N_3$
<i>XXIII</i>	1,3-Bis-(2'-chlorphenyl)triazen	$C_{12}H_9Cl_2N_3$
<i>XXIV</i>	1,3-Bis-(3'-chlorphenyl)triazen	$C_{12}H_9Cl_2N_3$
<i>XXV</i>	1,3-Bis(4'-chlorphenyl)triazen	$C_{12}H_9Cl_2N_3$
<i>XXVI</i>	1,3-Bis(4'-methylphenyl)triazen	$C_{14}H_{15}N_3$
<i>XXVII</i>	1,3-Bis(3'-nitrophenyl)triazen	$C_{12}H_9N_5O_4$
<i>XXVIII</i>	1,3-Bis-(4'-nitrophenyl)triazen	$C_{12}H_9N_5O_4$
<i>XXIX</i>	1-(4'-Nitrophenyl)-3-(4'-chlorphenyl)triazen	$C_{12}H_9ClN_4O_2$

TABELLE I  
(Fortsetzung)

Verbindungsnummer	Bezeichnung	Summenformel
XXX	1,5-Diphenyl-3-methylpentaza-1,4-dien	$C_{13}H_{13}N_5$
XXXI	1,5-Bis-(4'-fluorphenyl)-3-methylpentaza-1,4-dien	$C_{13}H_{11}F_2N_5$
XXXII	1,5-Bis(4'-chlorphenyl)-3-methylpentaza-1,4-dien	$C_{13}H_{11}Cl_2N_5$
XXXIII	1,5-Bis-(4'-bromphenyl)-3-methylpentaza-1,4-dien	$C_{13}H_{11}Br_2N_5$
XXXIV	1,5-Bis-(4'-jodphenyl)-3-methylpentaza-1,4-dien	$C_{13}H_{11}J_2N_5$
XXXV	1,5-Bis-(4'-methylphenyl)-3-methylpentaza-1,4-dien	$C_{15}H_{17}N_5$
XXXVI	1,5-Bis(4'-methoxyphenyl)-3-methylpentaza-1,4-dien	$C_{15}H_{17}N_5O_2$
XXXVII	1,5-Bis-(4'-carboxymethylphenyl)-3-methylpentaza-1,4-dien	$C_{17}H_{17}N_5O_4$

C. *Chromatographische Identifizierung des Methylamins als p-N,N-Dimethylaminobenzazobenz-N-methylamid*<sup>15</sup>. Die Substanzprobe wurde im Probeglas mit 1,5 ml konz. Schwefelsäure 30 Minuten auf 150°C erhitzt. Die annähernden Einwaagen wurden so gewählt, daß bei der Zersetzung 2—3 mg Methylamin entstanden. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in den Destillierkolben der entsprechend adaptierten Mikrodestillationsapparatur übertragen. In die Vorlage wurde 1 ml Reagens (Toluollösung von p-N,N-Dimethylaminobenzazobenzoylchlorid, Gehalt  $5 \cdot 10^{-5}$  g in 1 ml) eingebracht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Kaliumhydroxid alkalisiert und unter gleichzeitigem Durchblasen von das Reagens durchperlender Luft zum Sieden erhitzt. 1—3 µl Absorptionslösung wurden auf eine chromatographische Silufol-Platte aufgetragen; gleichzeitig wurden an die Startlinie das Reaktionsprodukt des authentischen Methylamins mit dem Reagens (2,5 mg Methylamin in 1 ml Reagens) als Zeuge und weiter das Reagens als solches aufgetragen. Das Chromatogramm wurde im System Hexan-Äthylacetat (3 : 2) und Benzol-Äthylacetat (8 : 5) mit aufsteigender Technik entwickelt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Analysenergebnisse der Teststoffe auf Grund der Verfahren A und B wurden statistisch verarbeitet und sind in den Tabellen II und III zusammengefaßt. Bei der Mehrzahl der Substanzen sind sie offensichtlich gut reproduzierbar und mit keinem systematischen Fehler behaftet.

Beim Oxydationsaufschluß mit Chromsäure (Verfahren A) gehen erwartungsgemäß zwei Drittel des Stickstoffs der Triazengruppe in Elementarstickstoff und ein Drittel in Ammoniak, bzw. in Methylamin oder Dimethylamin über. Bei den 1,5-Diaryl-3-methylpentaza-1,4-dienen gehen vier Fünftel des Stickstoffs in Elementarstickstoff und ein Fünftel in Methylamin über. Die Chromsäureoxydation unter

TABELLE II

Stickstoffbestimmung in Triazen- und Pentaza-1,4-dienderivaten (Verfahren A)

$n$  Zahl der Bestimmungen,  $\mu_1$  theoretischer Stickstoffgehalt der —N—N— -Gruppe in %,  $R_1$  Variationsbreite der gasometrischen Bestimmung,  $\bar{x}_1$  Mittelwert des mittels des gasometrischen Verfahrens gefundenen Stickstoffgehaltes in %,  $I_1$  Vertrauensbereich der gasometrischen Bestimmung,  $\mu_2$  theoretischer Stickstoffgehalt der Gruppe -N< in %,  $R_2$  Variationsbreite der gasometrischen Bestimmung,  $\bar{x}_2$  Mittelwert des mittels des maß-analytischen Verfahrens gefundenen Stickstoffgehaltes in %,  $I_2$  Vertrauensbereich der maß-analytischen Bestimmung.

Substanz	$n$	$\mu_1$	$R_1$	$\bar{x}_1$	$I_1$	$\mu_2$	$R_2$	$\bar{x}_2$	$I_2$
<i>I</i>	3	16,52	0,17	16,48	16,48 ± 0,22	8,26	0,20	8,34	8,34 ± 0,26
<i>II</i>	3	13,09	0,10	13,09	13,09 ± 0,13	6,54	0,13	6,57	6,57 ± 0,17
<i>III</i>	3	10,73	0,24	10,73	10,73 ± 0,31	5,37	0,18	5,34	5,34 ± 0,23
<i>IV</i>	3	18,78	0,20	18,79	18,79 ± 0,26	9,39	0,21	9,40	9,40 ± 0,27
<i>V</i>	3	15,63	0,06	15,60	15,60 ± 0,08	7,82	0,28	7,80	7,80 ± 0,36
<i>VI</i>	3	14,50	0,05	14,54	14,54 ± 0,07	7,25	0,18	7,30	7,30 ± 0,23
<i>VII</i>	3	15,55	0,04	15,59	15,59 ± 0,05	7,77	0,24	7,79	7,79 ± 0,31
<i>VII<sup>a</sup></i>	3	—	—	—	—	7,77	0,19	7,77	7,77 ± 0,25
<i>VIII</i>	3	16,76	0,14	16,71	16,71 ± 0,18	8,38	0,14	8,43	8,43 ± 0,18
<i>IX</i>	3	15,25	0,07	15,28	15,28 ± 0,09	7,63	0,10	7,68	7,68 ± 0,13
<i>X</i>	3	12,28	0,14	12,27	12,27 ± 0,18	6,14	0,08	6,09	6,09 ± 0,10
<i>XI</i>	3	10,18	0,09	10,20	10,20 ± 0,12	5,04	0,15	5,07	5,07 ± 0,20
<i>XII</i>	3	17,16	0,13	17,26	17,26 ± 0,17	8,58	0,21	8,62	8,62 ± 0,27
<i>XIII</i>	3	14,50	0,07	14,51	14,51 ± 0,09	7,25	0,05	7,25	7,25 ± 0,07
<i>XIV</i>	3	13,52	0,13	13,55	13,55 ± 0,17	6,76	0,12	6,76	6,76 ± 0,16
<i>XV</i>	3	13,52	0,09	13,55	13,55 ± 0,12	6,76	0,12	6,73	6,73 ± 0,16
<i>XVI</i>	3	13,52	0,04	13,56	13,56 ± 0,05	6,76	0,06	6,78	6,78 ± 0,08
<i>XVII</i>	3	14,57	0,09	14,56	14,56 ± 0,12	14,57	0,16	14,57	14,57 ± 0,21
<i>XVIII</i>	3	14,57	0,07	14,51	14,51 ± 0,09	14,57	0,17	14,60	14,60 ± 0,22
<i>XIX</i>	3	16,08	0,08	16,10	16,10 ± 0,10	16,08	0,17	16,08	16,08 ± 0,22
<i>XX<sup>b,c</sup></i>	3	14,43	0,03	14,51	14,51 ± 0,04	7,22	0,08	7,41	7,41 ± 0,10
<i>XX<sup>a</sup></i>	3	—	—	—	—	7,22	0,05	7,42	7,42 ± 0,07
<i>XXI</i>	3	14,43	0,07	14,41	14,41 ± 0,09	7,22	0,17	7,19	7,19 ± 0,22
<i>XXI<sup>a</sup></i>	3	—	—	—	—	7,22	0,07	7,26	7,26 ± 0,09
<i>XXII</i>	3	14,20	0,09	14,20	14,20 ± 0,12	7,10	0,07	7,12	7,12 ± 0,09
<i>XXIII</i>	3	10,53	—	5,64	—	5,26	—	2,73	—
<i>XXIV</i>	3	10,53	0,02	10,57	10,57 ± 0,03	5,26	0,13	5,28	5,28 ± 0,17
<i>XXV</i>	3	10,53	0,10	10,56	10,56 ± 0,13	5,26	0,11	5,24	5,24 ± 0,14
<i>XXVI</i>	3	12,43	0,09	12,46	12,46 ± 0,18	6,22	0,12	6,28	6,28 ± 0,16

TABELLE II  
(Fortsetzung)

Substanz	<i>n</i>	$\mu_1$	$R_1$	$\bar{x}_1$	$I_1$	$\mu_2$	$R_2$	$\bar{x}_2$	$I_2$
XXVII <sup>b,c</sup>	3	9,75	—	4,76	—	4,88	—	2,35	—
XXVIII <sup>b,c</sup>	3	9,75	—	3,30	—	4,88	—	1,45	—
XXIX	3	10,12	0,20	10,35	10,35 ± 0,26	5,06	0,15	5,14	5,14 ± 0,195
XXIX <sup>a</sup>	3	—	—	—	—	5,06	0,28	5,08	5,08 ± 0,36
XXX	3	23,41	0,24	23,39	23,39 ± 0,31	5,85	0,21	5,85	5,85 ± 0,27
XXXI	3	20,35	0,23	20,38	20,38 ± 0,30	5,09	0,20	5,09	5,09 ± 0,26
XXXII	3	18,18	0,14	18,15	18,15 ± 0,18	4,54	0,14	4,57	4,57 ± 0,18
XXXIII	3	14,11	0,13	14,18	14,18 ± 0,17	3,53	0,20	3,61	3,61 ± 0,26
XXXIV	3	11,41	0,13	11,46	11,46 ± 0,17	2,85	0,06	2,93	2,93 ± 0,08
XXXV	3	20,96	0,14	20,95	20,95 ± 0,18	5,24	0,03	5,28	5,28 ± 0,04
XXXVI	3	18,72	0,05	18,77	18,77 ± 0,065	4,68	0,04	4,72	4,72 ± 0,05
XXXVII	3	15,77	0,11	15,70	15,70 ± 0,14	3,94	0,08	3,98	3,98 ± 0,10

<sup>a</sup> Bestimmung der Nitrogruppe, <sup>b</sup> Oxydation mit 15N Chromsäure, <sup>c</sup> Versuchsverlängerung auf eine Stunde erforderlich.

Standardbedingungen kann demnach als Grundlage einer kombinierten gasometrisch-maßanalytischen Methode zur Bestimmung der Gruppe  $-\text{N}=\text{N}-\text{N}$  oder der Gruppe  $-\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{N}=\text{N}-$  in den Triazen- und Pentaza-1,4-dienderivaten gewertet werden.

Als Ausnahmen unter den Teststoffen gelten einige Triazenderivate, die am aromatischen Kern negative Substituenten enthielten (Substanzen XX, XXIII, XXVII und XXVIII). Diese Substanzen gaben unter Standardoxydationsbedingungen zu niedrige Ergebnisse des gasförmigen Stickstoffs. Die negative Gruppe stabilisiert das Molekül offensichtlich gegen die Einwirkung des Reagens. Wir prüften daher energischere Oxydationsbedingungen. Bei Verwendung eines Gemisches von 15N Chromsäure und konz. Schwefelsäure (1 : 1) wurde bei der Substanz XX die Stickstoffentwicklung nach 1 Stunde beendet und sowohl die gasometrische als auch die maßanalytische Bestimmung erwiesen sich als korrekt. Demgegenüber gaben die Substanzen XXIII, XXVII und XXVIII unter diesen energischen Oxydationsbedingungen nur ungefähr 50% der theoretischen Menge des gasförmigen Stickstoffs.

Mit der maßanalytischen Bestimmung interferieren die am aromatischen Kern gebundenen Amido- und Nitrilgruppen (Substanzen XVII, XVIII und XIX). Diese Gruppen werden unter Bestimmungsbedingungen quantitativ als Ammoniak abgespalten, das gemeinsam mit der aus einem Stickstoffatom der Triazengruppe

TABELLE III

Stickstoffbestimmung in Triazen- und Pentaza-1,4-dienderivaten (Verfahren B)  
Bedeutung der Symbole die gleiche wie in Tabelle II.

Substanz	<i>n</i>	$\mu_1$	$R_1$	$\bar{x}_1$	$I_1$	$\mu_2$	$R_2$	$\bar{x}_2$	$I_2$
<i>I</i>	3	16,52	0,10	16,55	16,55 ± 0,13	8,26	0,09	8,28	8,28 ± 0,12
<i>II</i>	3	13,09	0,19	13,12	13,12 ± 0,25	6,54	0,09	6,56	6,56 ± 0,12
<i>III</i>	3	10,73	0,24	10,75	10,75 ± 0,31	5,37	0,10	5,44	5,44 ± 0,13
<i>IV</i>	3	18,78	0,12	18,86	18,86 ± 0,16	9,39	0,05	9,48	9,48 ± 0,065
<i>V</i>	3	15,63	0,16	15,67	15,67 ± 0,21	7,82	0,18	7,81	7,81 ± 0,23
<i>VI</i>	3	14,50	0,09	14,58	14,58 ± 0,12	7,25	0,09	7,25	7,25 ± 0,12
<i>VII</i>	3	15,55	0,08	15,49	15,49 ± 0,10	7,77	0,24	7,79	7,79 ± 0,31
<i>VIII</i>	3	16,75	0,13	16,72	16,72 ± 0,17	8,38	0,10	8,41	8,41 ± 0,13
<i>IX</i>	3	15,25	0,13	15,27	15,27 ± 0,17	7,63	0,19	7,70	7,70 ± 0,25
<i>X</i>	3	12,28	0,12	12,36	12,36 ± 0,16	6,14	0,08	6,19	6,19 ± 0,10
<i>XI</i>	3	10,18	0,05	10,28	10,28 ± 0,065	5,09	0,08	5,15	5,15 ± 0,10
<i>XII</i>	3	17,16	0,10	17,19	17,19 ± 0,13	8,58	0,08	8,61	8,61 ± 0,10
<i>XIII</i>	3	14,50	0,06	14,43	14,43 ± 0,08	7,25	0,13	7,19	7,19 ± 0,17
<i>XIV</i>	3	13,52	0,21	13,61	13,61 ± 0,27	6,76	0,14	6,81	6,81 ± 0,18
<i>XV</i>	3	13,52	0,09	13,55	13,55 ± 0,12	6,76	0,12	6,74	6,74 ± 0,16
<i>XVI</i>	3	13,52	0,12	13,57	13,57 ± 0,16	6,76	0,10	6,79	6,79 ± 0,13
<i>XVII</i>	3	14,57	0,11	14,58	14,58 ± 0,14	14,57	0,10	14,70	14,70 ± 0,13
<i>XVIII</i>	3	14,57	0,15	14,59	14,59 ± 0,195	14,57	0,08	14,66	14,66 ± 0,10
<i>XIX</i>	3	16,08	0,21	16,09	16,09 ± 0,27	16,08	0,15	16,09	16,09 ± 0,195
<i>XX<sup>c</sup></i>	3	14,43	0,15	14,28	13,28 ± 0,195	7,22	0,09	7,35	7,35 ± 0,12
<i>XXI</i>	3	14,43	0,03	14,40	14,40 ± 0,04	7,22	0,10	7,30	7,30 ± 0,13
<i>XXII</i>	3	14,20	0,13	14,27	14,27 ± 0,17	—	—	—	—
<i>XXIII</i>	3	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>XXIV</i>	3	10,53	0,12	10,63	10,63 ± 0,16	—	—	—	—
<i>XXV<sup>c</sup></i>	3	10,53	0,22	10,40	10,40 ± 0,29	—	—	—	—
<i>XXVI</i>	3	12,43	0,19	12,50	12,50 ± 0,25	—	—	—	—
<i>XXVII</i>	3	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>XXVIII</i>	3	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>XXIX</i>	3	10,12	0,22	10,32	10,32 ± 0,29	—	—	—	—

TABELLE III  
(Fortsetzung)

Substanz	<i>n</i>	$\mu_1$	$R_1$	$\bar{x}_1$	$I_1$	$\mu_2$	$R_2$	$\bar{x}_2$	$I_2$
XXX	3	23,41	0,21	23,39	23,39 ± 0,27	5,85	0,14	5,82	5,82 ± 0,18
XXXI	3	20,35	0,13	20,40	20,40 ± 0,17	5,09	0,18	5,11	5,11 ± 0,23
XXXII	3	18,18	0,22	18,17	18,17 ± 0,29	4,54	0,20	4,55	4,55 ± 0,26
XXXIII	3	14,11	0,16	14,22	14,22 ± 0,21	3,53	0,05	3,59	3,59 ± 0,065
XXXIV	3	11,41	0,19	11,45	11,45 ± 0,25	2,85	0,08	2,93	2,93 ± 0,10
XXXV	3	20,96	0,11	20,95	20,95 ± 0,14	5,24	0,05	5,27	5,27 ± 0,065
XXXVI	3	18,72	0,06	18,78	18,78 ± 0,08	4,68	0,05	4,73	4,73 ± 0,065
XXXVII	3	15,77	0,06	15,71	15,71 ± 0,08	3,94	0,05	4,00	4,00 ± 0,065

gebildeten flüchtigen Base titriert wird. Die Nitrogruppen am aromatischen Kern (Substanzen VII, XX und XXI) gehen bei der Oxydation in Salpetersäure über, die nach Reduktion zu Ammoniak gesondert aus derselben Probe bestimmt werden kann.

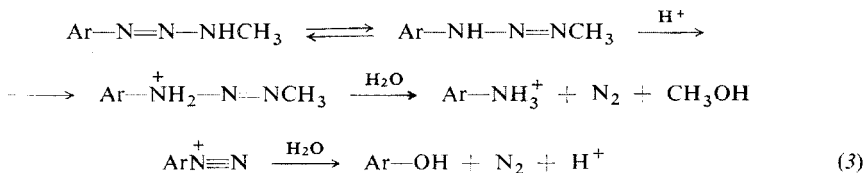
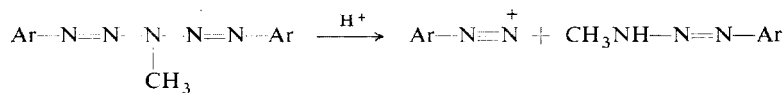
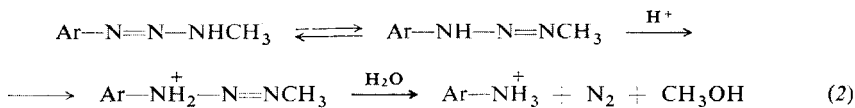
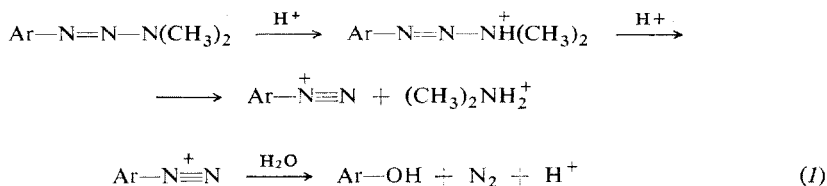
Die Zersetzung mit konz. Schwefelsäure (Verfahren B) gibt bei den Arylmethyl- und Aryldimethyltriazenen, sowie bei den Diarylmethylpentazadienen die gleichen Ergebnisse wie das Verfahren A. Die Stickstoffentwicklung geht schnell vor sich, bei den 1-Aryl-3-methyltriazenen beginnt sie nach Zugabe der konz. Schwefelsäure zur Probe bereits in der Kälte. Nach zehnminütigem Erhitzen ist beinahe der gesamte Stickstoff in das Azotometer übergegangen. Lediglich das 1-(2'-Nitrophenyl)-3,3-dimethyltriazin (XX) zersetzt sich langsam. Die Stickstoffentwicklung begann ungefähr nach einer halben Stunde und war erst nach einer und einer halben Stunde beendet. Das gefundene Volumen des gasförmigen Stickstoffs entsprach jedoch der Theorie. Das Verfahren B stellt also eine Alternativmethode zur Stickstoffbestimmung in aliphatisch-aromatischen Triazen- und Pentaza-1,4-dierivaten vor. In Kombination mit dem Verfahren A wird die Unterscheidung dieser Derivate von den isolierte N—N— und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, wie beispielsweise Aminoazoverbindungen ermöglicht. Die Amido- und Nitrilgruppen am aromatischen Kern (Substanzen XVII XVIII und XIX) werden beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, ähnlich wie beim Verfahren A, als Ammoniak hydrolytisch abgespalten, das gemeinsam mit dem aus der Triazengruppe gebildeten Dimethylamin titriert wurde.

Das Verhalten der Diaryltriazene beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird durch die Gegenwart negativer Gruppen an den aromatischen Kernen, sowie durch deren Art und gegenseitige Stellung zur Triazengruppe beeinflusst. In Abwesenheit



negativer Gruppen werden zwei Stickstoffatome der Triazengruppe glatt als Elementarstickstoff abgespalten (Substanzen *XXII* und *XXVI*). In Gegenwart von Chlor in den Stellungen 3' und 4' (Substanzen *XXIV* und *XXV*) ging die Stickstoffentwicklung langsamer vor sich (sie dauerte eine halbe bis eine Stunde), die Ergebnisse entsprachen jedoch der Theorie. Die Substanzen, die Chlor in den 2'-Stellungen (*XXIII*) oder Nitrogruppen in den 3'- und 4'-Stellungen enthielten (Substanzen *XXVII* und *XXVIII*), entwickelten durch Einwirkung von Schwefelsäure überhaupt keinen Stickstoff. Erstaunlicherweise verlief die Zersetzung von 1-(4'-Nitrophenyl)-3-(4'-chlorphenyl)triazen (*XXIX*) schnell unter Entstehen der theoretischen Elementarstickstoffmenge.

Interessant ist die Konfrontation des bei der Zersetzung mit konz. Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur herrschenden Mechanismus mit dem Reaktionsmechanismus, der von Matrka und Mitarbeitern<sup>16,17</sup> für die Protolyse der aliphatisch-aromatischen Triazen- und Pentaza-1,4-dienderivate mit verdünnten Mineralsäuren formuliert wurde:



Auf Grund dieser Reaktionsmechanismen entstehen als stickstoffhaltige Endprodukte der 1-Aryl-3,3-dimethyltriazenprotolyse Elementarstickstoff und Dimethylamin (1), während die 1-Aryl-3-methyltriazene und 1,5-Diaryl-3-methylpentaza-1,4-diene schließlich Elementarstickstoff und Arylamin ((2) und (3)) geben.

Auf Grund unserer Ergebnisse liefern sämtliche untersuchten Substanzen dieser Typen bei der Zersetzung mit konz. Schwefelsäure stöchiometrisch Elementarstickstoff und eine im wäßrigen Medium azidimetrisch titrierbare flüchtige Base. Daraus kann einerseits bei allen drei Typen auf einen ähnlichen Mechanismus der Zersetzung mit konz. Schwefelsäure, andererseits auf einen unterschiedlichen Mechanismus der 1-Aryl-3-methyltriazen- und 1,5-Diaryl-3-methylpentaza-1,4-dienprotolyse im Medium verdünnter Mineralsäuren ((2) und (3)) auf der einen Seite und im Medium konz. Schwefelsäure auf der anderen Seite geschlossen werden. Für die Zersetzung der Monoalkyltriazenderivate mit konzentrierter Schwefelsäure muß ein Reaktionsmechanismus vorausgesetzt werden, der eine zweifache Protonisierung und nachfolgenden Zerfall zu Alkylamin und Arendiazoniumsalz, bei den Pentazadienderivaten eine symmetrische dreifache Protonisierung (an den 1,3,5-Stickstoffatomen) und nachfolgende Zersetzung zu Monoalkylamin und zu zwei Molekülen Arendiazoniumsalz in sich einschließt. Diese Ansicht wurde durch chromatographische Identifizierung des Methylamins (Verfahren C) im Reaktionsgemisch nach der mit konz. Schwefelsäure durchgeführten Zersetzung bestätigt, die bei zwei Triazenderivaten (Substanzen II und V) und zwei Pentaza-1,4-dienderivaten (Substanzen XXX und XXXV) vorgenommen wurde. Bei allen überprüften Substanzen entstanden gelbe Flecke mit gleichem  $R_F$ -Wert, der mit dem des Zeugen übereinstimmte und sich vom  $R_F$ -Wert des Reagens unterschied.

Für die maßanalytische Stickstoffbestimmung durch Oxydation mit Chromsäure im Medium von 50%iger Schwefelsäure unter Standardbedingungen (Verfahren A) in Monoalkylderivaten des Triazens und Pentaza-1,4-diens ist nicht entscheidend, welcher Mechanismus bei der Molekülspaltung zur Geltung kommt, da das auf Grund des Mechanismus (2), bzw. (3) ggf. gebildete Arylamin weiter durch Oxydation zu Ammoniak abgebaut wird.

Die Unterschiede im Verhalten der einzelnen Diaryltriazene beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure können so erklärt werden, daß die negativen Gruppen an den aromatischen Kernen die Basizität der Stickstoffatome der Triazengruppe und damit deren Protonationsfähigkeit schwächen, wobei diese als Voraussetzung zur nachfolgenden Molekülzerersetzung unter Entstehen des Diazoniumsalzes als Quelle des Elementarstickstoffs zu werten ist.

*Abschließend sprechen wir für die Teststoffproben und für die Diskussion bezüglich der Reaktionsmechanismen Doz. Dipl. Ing. Dr. M. Matrka von der Toxikologischen Abteilung im Forschungsinstitut für organische Synthesen, Rosice n. Lab. unseren Dank aus. Desweiteren danken wir den auf unserem Arbeitsplatz beschäftigten Dr. D. Tocksteinová und Dipl. Ing. H. Pechová für die Durchführung der chromatographischen Methylaminidentifizierung.*

## LITERATUR

1. Kozák P., Novák V., Boháčková Z., Jureček M.: *Mikrochim. Acta* 1963, 643.
2. Kozák P., Novák V., Luňáková A., Boháčková Z., Jureček M.: *Mikrochim. Acta* 1964, 341.
3. Kozák P., Novák V., Luňáková A., Jureček M.: *Sb. Věd. Pr., Vys. Šk. Chemicko-Technol., Pardubice* 13, 75 (1966).
4. Kozák P., Slámová I., Jureček M.: *Mikrochim. Acta* 1966, 1024.
5. Kozák P., Boháčková-Kašparová Z., Mencl P., Jureček M.: *diese Zeitschrift* 32, 358 (1967).
6. Jureček M., Kozák P.: *Mikrochim. Acta* 1967, 480.
7. Matrka M., Marhold J., Ságner Z., Štěrba V.: *diese Zeitschrift* 30, 3956 (1965).
8. Matrka M., Marhold J., Pípalová J.: *diese Zeitschrift* 31, 4735 (1966).
9. Zvěřina V., Diviš J., Marhold J., Matrka M.: *Chem. Prům.* 17, 616 (1967).
10. Zvěřina V., Diviš J., Matrka M.: *diese Zeitschrift* 35, 3109 (1970).
11. Zvěřina V., Ságner Z., Chmátal V., Matrka M.: *Chem. Prům.* 20, 330 (1970).
12. Zvěřina V., Chmátal V., Junková I., Diviš J., Matrka M.: *Chem. Prům.* 20, 231 (1970).
13. Voláková B., Kozák P., Novák V., Bekárek V., Jureček M.: *Sb. Věd. Pr., Vys. Šk. Chemicko-technol., Pardubice* 1963/I, 75.
14. Jureček M., Kozák P.: *Mikrochim. Acta* 1968, 358.
15. Churáček J., Pechová H., Tocksteinová D., Zíková Z.: *J. Chromatogr.* 72, 145 (1972).
16. Zvěřina V., Remeš M., Diviš J., Marhold J., Matrka M.: *diese Zeitschrift* 38, 251 (1973).
17. Remeš M., Diviš J., Zvěřina V., Matrka M.: *diese Zeitschrift*, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.