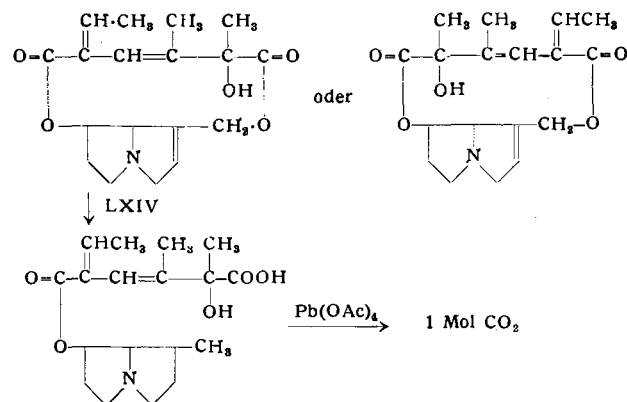


der sekundären Hydroxyl-Gruppe noch die Ester-Gruppierung enthält. Die Bildung der Monocrotalinsäure bei der Hydrierung des Monocrotalins läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß zuerst eine hydrierende Spaltung eintritt und dann sofort eine Umesterung folgt.

Die *Senecio*-Alkaloide aus den *Necinen* *Retronecin*, *Platynecin* oder deren Stereoisomeren und den Säuren *Senecine*-, *Integerrinecin*-, *Usaramoensinecin*-, *Retronecin*-, *Isatinecin*-, α -*Longinecin*- sowie *Riddellinsäure* können in ähnlicher Weise formuliert werden. Die Konstitution des *Riddelliins* wird durch Formel LXIV wiedergegeben. Der



Nachweis, welche der beiden Carboxyl-Gruppen der unsymmetrischen zweibasischen Säure mit der primären, und welche mit der sekundären Hydroxyl-Gruppe verestert ist, wurde nur beim *Isatidin*⁶⁵⁾ und beim *Riddelliin*⁶⁹⁾ er-

⁶⁵⁾ E. C. Leisegang u. F. L. Warren, J. Chem. Soc. [London] 1960, 702.

bracht. Z. B., bei der Oxydation des Hydrogenolyseprodukts von *Riddelliin*, des *Dihydorriddelliins*, mit *Bleitetraacetat* entsteht *Kohlendioxyd*; ein Hinweis, daß die der tertiären Hydroxyl-Gruppe benachbarte Carboxyl-Gruppe mit der primären Hydroxyl-Gruppe des *Necins* verestert ist. Außerdem zeigt das UR-Spektrum des *Dihydorriddelliins* eine für α,β -ungesättigte Carbonsäureester charakteristische Bande, die beim Vorliegen einer anderen Struktur nicht vorhanden sein dürfte.

Es ist wahrscheinlich, daß all diese Alkaloide ähnlich gebaut sind, aber diese Annahme bedarf noch der experimentellen Bestätigung.

Zusammenfassung

Um kurz zusammenzufassen; es sind Methoden angegeben worden, die gestatten,

- 1.) die eng verwandten Alkaloide dieser Klasse zu isolieren und voneinander zu trennen;
- 2.) sie zu den *Necinen* und zu den *Necinsäuren* abzubauen;
- 3.) die Konstitutionen und in einem begrenzten Umfang auch die absoluten Konfigurationen der *Necine* zu bestimmen;
- 4.) die Konstitutionen der *Necinsäuren* festzulegen und zum Teil ihre sterische Konfiguration zu beweisen;
- 5.) die Konstitution der Alkaloide aufzuklären.

Man besitzt nun hinreichende Grundkenntnisse über diese Verbindungen, so daß die Konstitutionsaufklärung vieler Alkaloide, die früher isoliert wurden, und vieler, die in der Zukunft noch isoliert werden, keine allzu schwierige Aufgabe sein wird.

Eingeg. am 18. Juli 1953 [A 515]

Über Zwitterionen, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff aufgebaut sind

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN und Dr. HELMUTH KAINER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

Sauerstoff-freie Zwitterionen sind erhältlich, wenn z. B. in quartäre Ammoniumbasen hinreichend saure NH-Gruppen eingebaut werden. Als geeignet erwies sich das *Tetrazol*. Das einfachste Zwitterion der hier behandelten Art ist das 5-Diazotetrazol, CN_4 , welches keinen Wasserstoff mehr enthält. Für das „Nitron“ werden die Zwitterion-Formen, die A. Schönberg vorschlug, im Zusammenhang mit den Säure- und Basen-dissoziationskonstanten sowie mit den Absorptionsspektren erörtert.

In den bisher bekannten Zwitterionen wird die positive Ladung von Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-Ionen u. a. getragen, während die negative Ladung meist an Sauerstoff-Atomen lokalisiert ist, die sich durch Abgabe eines Protons von Sulfosäure-Gruppen, Phosphorsäure-Resten, sauren phenolischen oder enolischen Hydroxylen usw. ableiten. Nach den für die Bildung von Zwitterionen entwickelten theoretischen Vorstellungen¹⁾ sollten solche auch auftreten, wenn hinlänglich saure NH-Gruppen z. B. in der Molekel einer quartären Ammoniumbase vorkommen, so daß das Produkt aus der Wasserstoffionen-Konzentration $[\text{H}^+]$, welche die NH-Gruppe liefert, und der Hydroxylionen-Konzentration $[\text{OH}^-]$, die von der quartären Base stammt, das Ionenprodukt des Wassers $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ überschreitet, wobei sich undissoziiertes H_2O bilden muß.

¹⁾ Vgl. R. Kuhn: Physical Properties and Chemical Reactions of Zwitterions, The Peter C. Reilly Lectures in Chemistry, Vol. IV, 15 [1950].

Tetrazol-Derivate

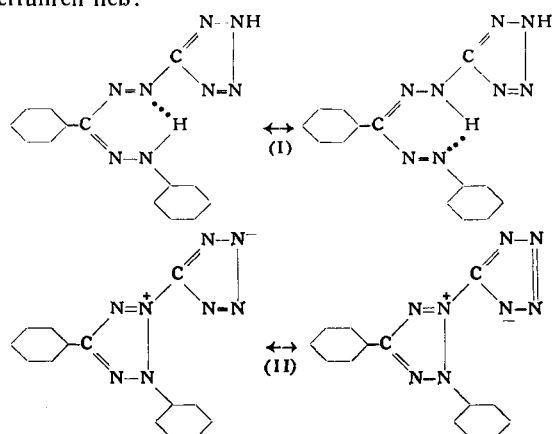
Eine Sauerstoff-freie organische Säure, deren Dissoziationskonstante derjenigen der Essigsäure gleichkommt, liegt im *Tetrazol* CH_2N_4 vor, $k = 1,54 \cdot 10^{-5}$ ($t = 25^\circ\text{C}$)²⁾. Es war somit zu erwarten, daß quartäre Basen bei Einführung eines sauren Tetrazol-Ringes in die Molekel innere Salze, d. h. Betaine bilden würden, die in den einfachsten Fällen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff aufgebaut sein sollten.

Um diese Überlegung zu prüfen, haben wir das Benzaldehyd-tetrazolyl-5-hydrazon mit diazotiertem Anilin zum roten N-5-Tetrazolyl-C, N'-diphenyl-formazan (I, Fp 143°C) umgesetzt, das sich durch Einwirkung von N-Bromsuccinimid³⁾ unter Verlust von 2 H-Atomen in das farblose C, N-Diphenyl-N'-5-tetrazolyl-tetrazolium-

²⁾ E. Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. ital. 44 11, 175 [1914]; 45 1, 303 [1915].

³⁾ R. Kuhn u. W. Münzing, Chem. Ber. 86, im Druck [1953].

betain ($C_{14}H_{10}N_8$) (II, Verpuffungspunkt $209-210^\circ C$) überführen ließ:



Die Formeln I und II geben nur einen Teil der denkbaren tautomeren und mesomeren Formen wieder. Durch die im Versuchsteil angegebenen Reduktionsmittel läßt sich das farblose Betain II unter Aufnahme von 2 H-Atomen in das rote Formazan I zurückverwandeln. Dieses unterscheidet sich vom Triphenylformazan durch seine Empfindlichkeit gegen Säuren. Es wird schon in der Kälte durch verdünnte Salzsäure unter Entfärbung irreversibel zerstört. Sehr auffallend ist auch die Zusammensetzung des tief blauen sehr schwer löslichen Kupfer(II)-Komplexes, den das Formazan I liefert. Seine Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_8Cu$ zeigt, daß beide aktiven H-Atome durch Metall ersetzt werden, daß also ein Mol Tetrazol-Formazan ein Cu zu binden vermag, während sonst zwei Mole Formazan zur Bindung von einem Cu benötigt werden. Das Absorptionsspektrum des Tetrazolyl-formazans I können wir nicht genau angeben, da die orangerote Lösung in reinem Methanol (E. Merck) schon durch sichtbares Licht zu rasch (irreversibel) gebleicht wurde. Demgegenüber erwies sich das Tetrazolyl-tetrazoliumbetain (II) als recht lichtbeständig. Die in Bild 1 dargestellte Absorptionskurve stimmt mit der des Triphenyl-tetrazoliumchlorids (TTC) nahezu überein.

Das Ultrarotspektrum von I (Bild 2) zeigt die für NH-Gruppen, die Wasserstoff-Brücken bilden, charakteristischen Frequenzen bei $3,5-4,3 \mu$. Im Ultrarotspektrum von II (Bild 3) sind, der Erwartung gemäß, diese Frequenzen nicht erkennbar. Dasselbe gilt für den Kupfer-Komplex von I.

Aus 2-Phenylamino-naphthalin und diazotiertem 5-Aminotetrazol erhielten wir das rote 1-(5-Tetrazolyazo)-2-phenylamino-naphthalin (III) in langen Nadeln vom Fp $162^\circ C$ oder in Nadelchen vom Fp $122^\circ C$. Die Bedingungen, unter denen sich die beiden Formen ineinander umwandeln ließen, sind im Versuchsteil angegeben. Die De-

hydrierung mit N-Bromsuccinimid⁹) führte auch hier unter Verlust von 2 H-Atomen zu einem farblosen Betain, nämlich zum 1-Phenyl-2(5-tetrazolyl)-1',2': 4,5-naphthotriazolium-betain, $C_{17}H_{11}N_7$ (IV), das bei $233^\circ C$ lebhaft verpufft.

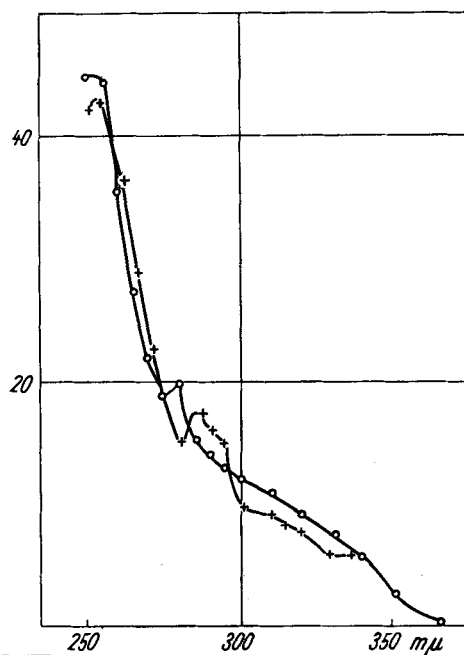


Bild 1
Lichtabsorption. (—+—+—+—+) Triphenyl-tetrazolium-chlorid
(—o—o—o—o—) C,N-Diphenyl-N'-(5-tetrazolyl)-tetrazoliumbetain (II)
Lösungsmittel: Eisessig

Ordinate: $x = \frac{2,3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$ (c in Mol/l; d in cm)

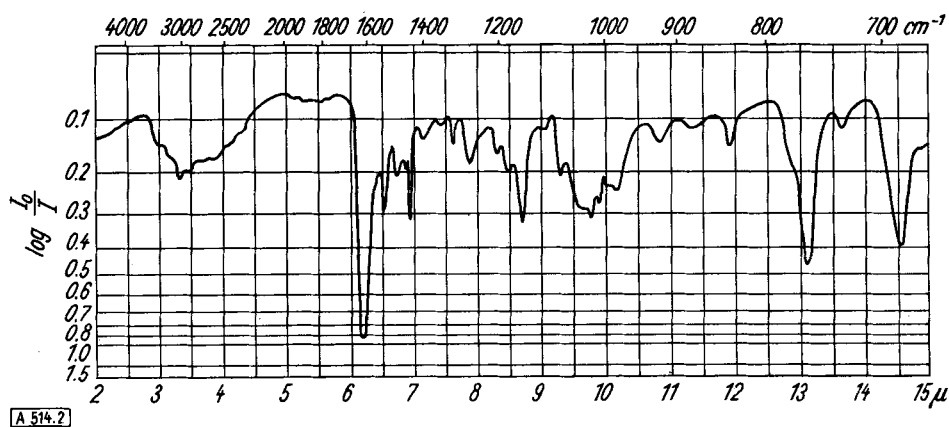


Bild 2. Ultrarot-Spektrum von N-(5-Tetrazolyl)-C,N'-diphenyl-formazan (I).
Substanz mit 300 mg KBr verrieben und unter 9 atü gepreßt 1,27 mg

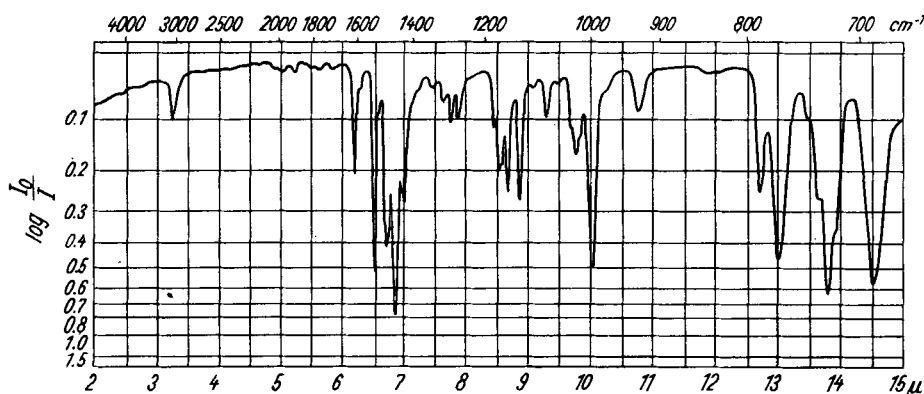


Bild 3. Ultrarot-Spektrum von C,N-Diphenyl-N'-(5-tetrazolyl)-tetrazoliumbetain (II).
1,82 mg Substanz mit 300 mg KBr verrieben und unter 9 atü gepreßt

III und IV geben wiederum nur einige der möglichen tautomeren bzw. mesomeren Formen wieder. Das Betain IV ist wie II in Wasser, Alkohol und Dioxan nur wenig löslich, besser in Eisessig, gut in Nitrobenzol sowie in Pyridin, aus dem es sich leicht umkristallisieren läßt. Die Absorptionsspektren des Azofarbstoffs (III) und des Tetrazolyl-betains (IV) sind in Bild 4 dargestellt. Sie stimmen sehr nahe überein mit denjenigen der entsprechenden Verbindungen, die an Stelle der Tetrazolyl-Reste Phenyl-Gruppen tragen⁴⁾.

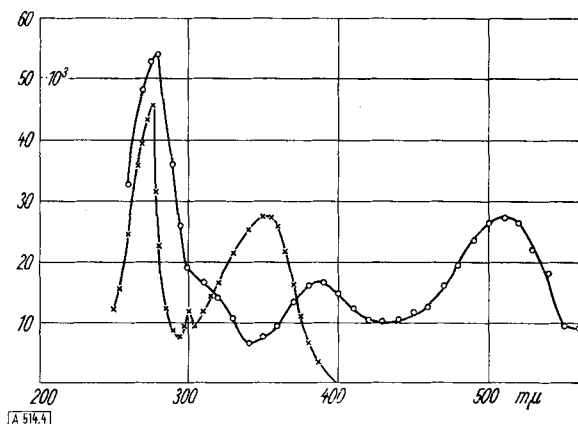
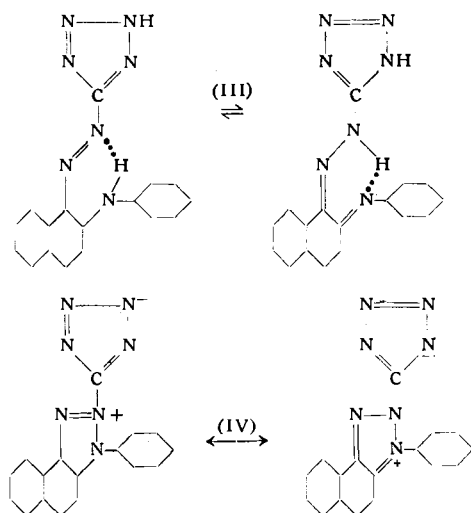
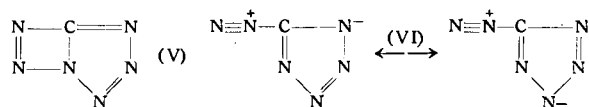


Bild 4
Lichtabsorption. (—○—○—) 1-(5-Tetrazolylazo)-2-phenylaminonaphthalin (III); (—x—x—) 1-Phenyl-2-(5-tetrazolyl)-1',2'-4,5-naphthotriazolium-betain (IV)
Lösungsmittel: Eisessig

$$\text{Ordinate: } x = \frac{2,3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I} \quad (c \text{ in Mol/l; } d \text{ in cm})$$

Im Ultrarot zeigt III die charakteristischen NH-Banden bei 3,5–4,3 μ , die bei IV nicht zu sehen sind. Durch Ascorbinsäure und andere Reduktionsmittel wird IV in III zurückverwandelt.

Das einfachste Zwitterion der hier besprochenen Art ist vermutlich das 5-Diazotetrazol, das J. Thiele⁵⁾ beim Diazotieren von 5-Aminotetrazol erhalten hat. Für die freie Verbindung, die in konz. wäßriger Lösung bereits bei



⁴⁾ Vgl. Abb. 1 bei R. Kuhn u. E. Ludolphy, Liebigs Ann. Chem. 564, 36 [1949].

⁵⁾ J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 270, 59 [1891]; J. Thiele u. J. T. Marais, ebenda 273, 147 [1892]; J. Thiele u. H. Ingle, ebenda 287, 244 [1895].

0 °C explodiert, hat man die bicyclische Formel V in Betracht gezogen⁶⁾. Sie sollte unseres Erachtens durch VI ersetzt werden.

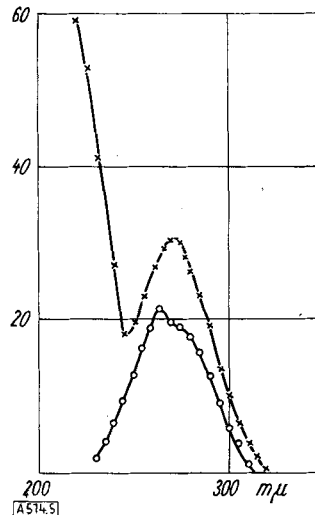


Bild 5
Lichtabsorption. (—x—x—x) 5-Amino-tetrazol; (—○—○—○) Tetrazol in Methanol

$$\text{Ordinate: } x = \frac{2,3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I} \quad (c \text{ in Mol/l; } d \text{ in cm})$$

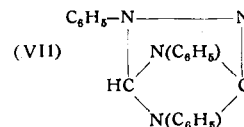
Man beachte, daß hier das Zwitterion nur aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht ohne Wasserstoff zu erhalten: CN_6 . Das 5-Aminotetrazol, dessen Absorptionsspektrum in Bild 5 neben demjenigen des Tetrazols dargestellt ist, dürfte in wäßriger Lösung als $\text{H}_3\text{N}^+ \cdot \text{CN}_4^-$ vorliegen.

Einen Grenzfall stellen die Ylide dar, die G. Wittig⁷⁾ mit einer semipolaren Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung formuliert. In ihnen findet man Plus- und Minusladung an benachbarten Atomen.

Nitron und verwandte Endomethylen-Verbindungen

Unter den in der Literatur verzeichneten Verbindungen fordern das Nitron und verwandte „Endomethylen-Verbindungen“, die M. Busch beschrieben hat, zu einer Neuformulierung unter den dargelegten Gesichtspunkten besonders heraus.

Das wegen der Schwerlöslichkeit seines Nitrats schon den Anfängern in der Chemie bekannte Nitron wird meist nach VII formuliert, was man sterisch-modellmäßig für



außerordentlich unwahrscheinlich, um nicht zu sagen für unmöglich zu halten hat⁸⁾. Die vor kurzem am Tetraphenylpyrrol aufgefundene Ringerweiterungsreaktion⁹⁾ hat in uns den Verdacht geweckt, daß bei der Synthese des Nitrons, wobei mit Ameisensäure im Rohr auf 180 °C erhitzt wird, bzw. bei der Kondensation von Triphenylaminoguanidin mit Formaldehyd und anschließender Dehydrierung molekulare Umlagerungen zu einem 6-gliedrigen Ringssystem (vgl. die Bildung von Tetraphenylpyrazin aus Tetraphenylpyrrol) eintreten könnten. Wir haben daher den

⁶⁾ Beilstein, 4. Aufl. 26, 596.

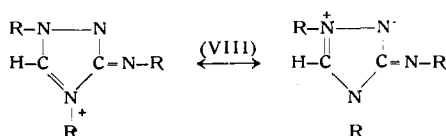
⁷⁾ G. Wittig, diese Ztschr. 63, 15 [1951].

⁸⁾ Vgl. dazu G. Wittig, Stereochemie, S. 179, Anm. 3; W. Hückel: Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, 2. Bd., Leipzig 1941, S. 65.

⁹⁾ R. Kuhn u. H. Kainer, Liebigs Ann. Chem. 578, 226 [1952].

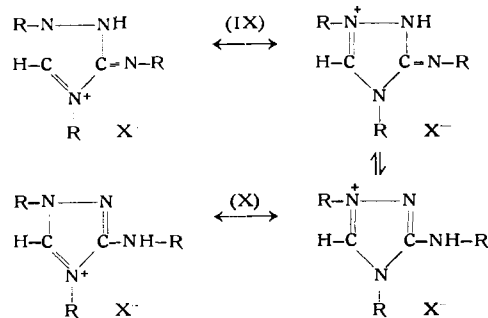
von M. Busch¹⁰⁾ erbrachten Konstitutionsbeweis, der auf alkalischen Abbau des Nitrons beruht, aber nur sehr kurz ohne analytische Belege beschrieben wurde, nachgearbeitet. Dabei erhielten wir in nahezu berechneter Ausbeute Triphenylamino-guanidin, dessen Dehydrierungsprodukt einwandfrei als Benzolazo-ameisensäure-diphenylamidin (Fp und Mischprobe 103–105 °C, Ultrarotspektren) identifiziert wurde, was wohl jede Möglichkeit für das Vorliegen eines 6-gliedrigen Tetrazin-Gerüsts im Nitron ausschließt.

Danach ist das Nitron am besten als Zwitterion zu formulieren, was bereits A. Schönberg¹¹⁾ vorgeschlagen und F. L. Warren¹²⁾ durch Bestimmung des Dipolmoments in Benzol ($\mu = 7,2$ D) begründet hat. Bei der in manche Lehrbücher übergegangenen Formulierung^{13, 14)} als Betain findet sich allerdings die Plusladung an Kohlenstoff, was weniger wahrscheinlich ist als VIII, das sich von einer sehr starken Ammoniumbase und einer ringständigen sauren NH-Gruppe ableitet. Es ist jedoch hervorzuheben, daß VIII keineswegs die einzig mögliche Ladungsverteilung darstellt.



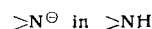
Nach VIII hängt die lebhaft gelbe Farbe des Nitrons mit der exocyclischen Doppelbindung zusammen. Die Bildung von farblosen Salzen mit Mineralsäuren (sowie des farblosen Jodmethylats) ist vielleicht damit zu erklären, daß dabei die exocyclische Doppelbindung nicht erhalten bleiben muß (IX), sondern endocyclisch werden kann (X). Nach X wird die von M. Busch festgestellte Beständigkeit des Nitronchlorhydrats gegen konz. Salz-

säure selbst bei 200 °C verständlich, während IX Spaltbarkeit unter Bildung eines Triazolons und von Anilin erwarten ließe.



Die von uns gemessenen Absorptionsspektren von Nitron in Dioxan (gelb) und in n/10 HCl (farblos) sind zusammen mit demjenigen des Jodmethylats in Bild 6 dargestellt.

Nimmt man an, daß in der Nitronbase die Minusladung am N-Atom der Seitenkette lokalisiert wäre — wobei die Entfernung von Plus- und Minusladung drei Atomabstände betragen könnte — dann wäre die starke Farbaufhellung bei der Salzbildung mit HCl weniger gut verständlich, denn sie müßte durch den Übergang von



ohne sonstige Änderung des konjugierten Systems erklärt werden. Man findet jedoch beim Vergleich von 5-Aminotetrazol, das als Zwitterion eine $>\text{N}^-$ -Gruppe trägt, mit Tetrazol, das als $>\text{NH}$ -Verbindung vorliegt, kaum eine Verschiebung des Absorptionsspektrums (Bild 5). Auch die außerordentliche Ähnlichkeit von Triphenyl-tetrazoliumchlorid mit dem Betain II (Bild 1) spricht gegen eine starke Rotverschiebung beim Übergang von $>\text{NH}$ in $>\text{N}^\ominus$ bei den hier in Frage stehenden Substanzen.

Sollte die Vorstellung zutreffen, daß Plus- und Minusladung das Bestreben haben, sich maximal zu nähern (VIII, rechte Seite), dann könnten die beiden Doppelbindungen nicht im Fünfring liegen; die exocyclische Lage einer Doppelbindung und damit eine langwelligere Absorption (gelbe Farbe) des Nitrons wäre die Folge.

Zur Analyse

Herrn Dr. W. Otting danken wir für die Ultrarotspektren, Frl. E. Crummenerl-Pollich und Frl. G. Seel für die Überwindung beträchtlicher Schwierigkeiten bei den Elementaranalysen der leicht detonierenden Substanzen. Richtige C—H-Werte konnten wir mitunter nur erhalten, wenn das Platinschiffchen mit einer Stanniofolie umhüllt und zwischen Eintrittsstelle des Sauerstoffs und Platin-Schiffchen eine glühende Platin-Spirale angebracht wurde.

Bei den N-Bestimmungen (Mikro-Dumas) mußten, wie schon von J. Thiele für Makroverbrennungen N-reicher Substanzen angegeben, die Substanzen in einem längeren Rohr (60 cm) unter Anwendung einer 6 cm langen endständigen CuO-Schicht, einer darauf folgenden 20 cm langen Schicht von frisch reduziertem Cu und einer 6 cm langen permanenten Füllung von CuO verbrannt werden. Die Mischung der Substanz mit CuO geschah in üblicher Weise. Das Gas wurde mit geringerer Geschwindigkeit als sonst (Methode von Zimmermann) durch das Rohr geleitet.

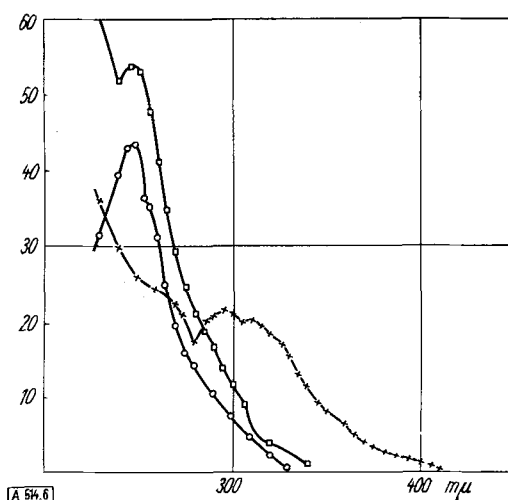


Bild 6

Lichtabsorption. (—x—x—) Nitron in Dioxan
(---o---) Nitron in $\frac{n}{10}$ HCl
(—□—□—) Nitron-jodmethylat in Methanol
Ordinate: $x = \frac{2,3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$ (c in Mol/l; d in cm)

¹⁰⁾ M. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 859 [1905].

¹¹⁾ J. Chem. Soc. [London] 1938, 824.

¹²⁾ Ebenda 1938, 1100.

¹³⁾ P. Karrer: Leihb. der organ. Chemie 10. Aufl., Stuttgart 1948, S. 841.

¹⁴⁾ W. Hückel: Theoret. Grundlagen der organ. Chemie, 2. Bd., Leipzig 1941, S. 65.

Beschreibung der Versuche

1.) Benzaldehyd-tetrazolyl-5-hydrazon¹⁵⁾: 12,9 g 5-Aminotetrazol wurden nach den Angaben von *Thiele* und *Marais* diazotiert. Die Diazo-Lösung (500 cm³) ließ man unter starkem Rühren in eine eiskühlte, salzsaure SnCl₂-Lösung eintropfen. Diese war durch Auflösen von 75 g SnCl₂ in 75 cm³ konz. Salzsäure unter Erwärmen, anschließendes Abkühlen und Verdünnen mit Eiswasser auf 150 cm³ erhalten worden. Nach Zugabe der Diazo-Lösung wurde noch 10 min weitergerührt und die schwach rosa gefärbte Lösung in eine 1-Liter-Flasche gegossen, die vorher mit Stickstoff gefüllt worden war. Unter kräftigem Schütteln gab man anteilweise insgesamt 16 g Benzaldehyd hinzu, wobei das farblose Hydrazon sofort auszufallen begann. Nach 30 min, wobei wiederholt kräftig geschüttelt wurde, saugten wir das Kristallisat rasch ab und wuschen den nicht umgesetzten Benzaldehyd mit reichlich Äthanol aus. Das farblose Produkt (19,1 g; Lit.: 12,9 g) schmolz ohne weitere Reinigung bei 229–230 °C. Es wurde zu weiteren Umsetzungen direkt verwendet.

C₈H₈N₆ (178,1) Ber. C 51,05 H 4,26 N 44,70%
Gef. C 50,79 H 4,20 N 44,54%

2.) N-5-Tetrazolyl-C, N'-diphenyl-formazan (I). 7,5 g Benzaldehyd-tetrazolyl-5-hydrazon in 20 cm³ Pyridin und 200 cm³ Methanol wurden unter Zusatz von 15 g krist. Natriumacetat bei 0 °C und starkem Rühren mit der diazotierten Lösung von 3,7 g Anilin versetzt. Nach weiterem 2-stündigem Rühren unter Eiskühlung gab man die Mischung von 300 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig zu. Das Formazan, welches dabei ölig ausfiel, erstarrte rasch bei schwachem Erwärmen. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank erhielten wir 9,3 g krist. Rohprodukt. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Alkohol oder aus Aceton-Wasser umkristallisiert oder an Al₂O₃ (*Brockmann*) chromatographiert. Dazu lösten wir 2 g des Rohproduktes in einem Gemisch von 250 cm³ Chloroform und 50 cm³ Aceton und chromatographierten an einer 15 cm langen und 2 cm breiten Schicht des Adsorptionsmittels. Das Formazan wird als leuchtend rote Zone am oberen Ende der Säule festgehalten. Nachgewaschen wurde mit Aceton, eluiert mit Methanol unter Zusatz von etwas verd. Salzsäure. Aus dem Eluat erhielt man nach Zufügen von etwas Pyridin zur Neutralisation der Salzsäure und Abdampfen des Lösungsmittels das reine Formazan.

Zur Analyse wurde nochmals aus Aceton-Wasser umgelöst. Rote prismenartige Kristalle, Fp 143 °C (unter Zersetzung).

C₁₄H₁₂N₈ (292,2) Ber. C 57,50 H 4,14 N 38,35%
Gef. C 57,26 H 4,50 N 38,61%

Cu-Komplex des Formazans. 100 mg Formazan in 5 cm³ Methanol wurden mit einer wäßrigen Lösung von 100 mg Kupfersulfat versetzt. Dabei fiel ein tief dunkelblauer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren zunächst mit reichlich Wasser und anschließend mit etwas Methanol ausgewaschen wurde.

C₁₄H₁₀N₈Cu (353,9) Ber. C 47,51 H 2,85 N 31,66%
Gef. C 46,93 H 3,31 N 29,12%

3.) Dehydrierung von N-5-Tetrazolyl-C, N'-diphenyl-formazan mit N-Bromsuccinimid. 300 mg Formazan in 10 cm³ Essigester, der mit einigen Tropfen Eisessig versetzt war, wurden mit einer Lösung von 250 mg N-Bromsuccinimid in 20 cm³ Essigester versetzt. Man erwärmte einige min auf 60–70 °C (Wasserbad). Bald schied sich das C,N-Diphenyl-N'-5-tetrazolyl-tetrazolium-betain (II) in farblosen Nadelchen ab. Wir erhielten 75 mg, Fp 208 °C (Zersetzung unter heftigem Verpuffen). Zur Analyse kristallisierten wir zweimal aus Pyridin unter Zusatz von etwas Äther um. Der Fp lag dann bei 209–210 °C (unter Verpuffung).

C₁₄H₁₀N₈ (290,2) Ber. C 57,89 H 3,47 N 38,62%
Gef. C 57,75 H 3,56 N 38,36%

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Dioxan nur wenig löslich, besser in Eisessig, gut in heißem Pyridin und Nitrobenzol. Bei der Reduktion mit Ascorbinsäure in alkalischer Suspension

erhält man das Tetrazolyl-diphenyl-formazan zurück (Mischschmp., Debye-Scherrer-Aufnahmen, Ultrarotspektren). Als Reduktionsmittel sind auch Zn-Staub und Essigsäure, Ammoniumsulfid und Dithionit geeignet.

4.) 1-(5-Tetrazolyl-azo)-2-phenylamino-naphthalin (III). 1,55 g 5-Amino-tetrazol wurden in der von *J. Thiele* und *J. T. Marais*¹⁶⁾ angegebenen Weise diazotiert. Die Diazo-Lösung (65 cm³) ließen wir unter gutem Rühren in eine Lösung von 4 g N-Phenyl-β-naphthylamin in 100 cm³ Alkohol eintropfen. Dabei färbte sich die Lösung rot und es schied sich ein öliger Niederschlag ab, der bei fortgesetztem Rühren rasch kristallin erstarrte. Wir erhielten 5,35 g roter Kristalle (93,5% d.Th.). Zur Analyse kristallisierten wir zweimal aus Alkohol unter Zusatz von etwas Essigsäure und einmal aus Aceton-Wasser um. Der Azo-Körper wurde dabei in langen feinen roten Nadeln, Fp 162 °C (unter Zersetzung, ab 150 °C trat Verfärbung auf), erhalten.

C₁₇H₁₈N₇ (315,17) Ber. C 64,72 H 4,16 N 31,11%
Gef. C 64,91 H 4,26 N 31,08%

Beim Umkristallisieren aus Alkohol ohne Zusatz von Essigsäure konnten wir rote Nadelchen vom Fp 122 °C (Zersetzung) und der gleichen Zusammensetzung erhalten, die beim Umkristallisieren unter Zusatz von etwas Essigsäure in die höher schmelzende Form übergingen.

Der Cu-Komplex von III wurde beim Versetzen mit Kupferacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten.

C₁₇H₁₁N₇Cu (376,7) Ber. C 54,20 H 3,47 N 21,15 Cu 16,87
Gef. C 52,83 H 3,60 N 21,46 Cu 16,91

5.) Dehydrierung mit N-Brom-succinimid: 400 mg Azofarbstoff in 30 cm³ Essigester wurden in Gegenwart von einigen Tropfen Eisessig mit einer Lösung von 400 mg N-Bromsuccinimid in Essigester dehydriert. Nach schwachem Erwärmen schied sich das Reduktionsprodukt unter Farbaufhellung der Lösung ab. Die Ausbeute betrug 210 mg (52,5% d.Th.). Zur Reinigung kristallisierten wir das 1-Phenyl-2-(5-tetrazolyl)-[1',2':4,5-naphthotriazolium]-betain (IV) zweimal aus Pyridin unter Zusatz von etwas Äther um. Fp 233 °C unter heftiger Verpuffung.

C₁₇H₁₁N₇ (313,16) Ber. C 65,35 H 3,55 N 31,31%
Gef. C 65,42 H 3,62 N 31,15%

Bei der Reduktion mit Ascorbinsäure erhielten wir in einem Fall (Umkristallisation aus Alkohol-Wasser) die niedriger schmelzende Form, in einem anderen (Umkristallisation unter Zusatz von Säure) die höher schmelzende Form des Azofarbstoffes zurück.

6.) Alkalischer Abbau von Nitron (VIII). In einem Kolben mit einfachem Ansatz und Rückflußkühler lösten wir in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff 2 g KOH in 10 cm³ Äthanol unter Erwärmung auf. Nach Abkühlen der Lösung gaben wir 300 mg Nitron hinzu. Dieses löste sich zunächst teilweise mit gelber Farbe. Nach 5 min, wobei wir schwach erwärmten, war die gelbe Substanz in eine fast farblose Masse verwandelt. Nach weiteren 5 min gaben wir noch 10 cm³ Alkohol hinzu. Dabei ging der Niederschlag mit schwach hellroter Farbe in Lösung. Es wurde noch 15 min auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend das beim Erkalten schon teilweise abgeschiedene kristalline Reaktionsprodukt durch Zusatz von 20 cm³ H₂O vollständig ausgefällt. Die Ausbeute an schwach fleischfarbenen Kristallen betrug 280 mg (90% d.Th.). Die Substanz ist autoxydabel und gleicht in ihren Eigenschaften dem Triphenyl-aminoguanidin. Wie dieses ließ sie sich mit PbO₂ zum roten Benzolazo-ameisensäure-diphenylaminid glatt dehydrieren. Fp nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol 103–105 °C.

C₁₉H₁₈N₄ (300,4) Ber. C 75,95 H 5,37 N 18,23%
Gef. C 75,91 H 5,52 N 18,66%

Ein zum Vergleich aus Triphenylamino-guanidin auf gleiche Weise hergestelltes Präparat von Benzolazo-ameisensäure-diphenylaminid gab im Misch-Schmp. keine Depression. Auch die UR-Spektren beider Präparate stimmten überein.

Eingeg. am 1. August 1953 [A 514]

¹⁵⁾ *J. Thiele* u. *J. T. Marais*, Liebigs Ann. Chem. 273, 155 [1892].