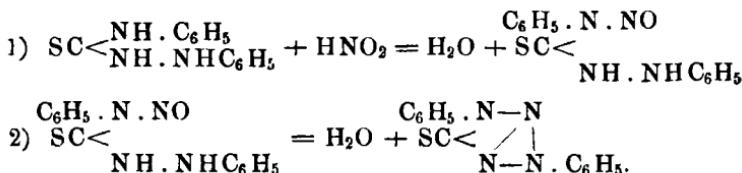


301. M. Busch und Jul. Becker: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylsulfosemicarbazid und Diphenylsemicarbazid.

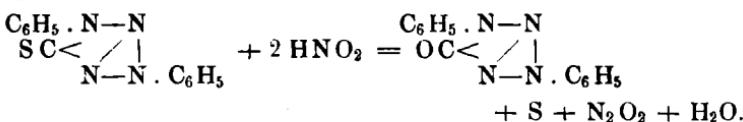
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Bei dem Studium der Phenylsulfocarbazinsäure und der aus dieser entstehenden Thiobiazoline¹⁾) sind wir wiederholt auf das Diphenylsulfosemicarbazid²⁾ gestossen und haben bei der Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dass letztgenannte Verbindung bei der Einwirkung von salpetriger Säure in einen prächtigen, dunkelrothen Körper übergeführt wird, der mit Säuren intensiv gelb gefärbte Salze liefert. Die Reaction vollzieht sich unter Abscheidung von Schwefel; thatsächlich erwies sich auch die neue Verbindung schwefelfrei, während die weitere analytische Untersuchung Werthe ergab, welche der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_4O$ entsprachen. Der Reactionsverlauf ist danach in der Weise zu erklären, dass zunächst die Nitrosoverbindung des Diphenylsulfosemicarbazids entsteht, welche spontan unter Wasserabspaltung in eine ringsförmige Verbindung übergeht:



Unter dem Einfluss der salpetrigen Säure wird dann weiterhin der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, wie durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

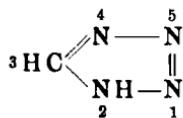


Mit der durch vorstehende Formel ausgesprochenen Constitution lässt sich in Wirklichkeit das gesammte Verhalten des Reactionsproductes sehr wohl in Einklang bringen. Es liegt somit in der neuen Verbindung ein Repräsentant einer noch unbekannten Reihe von Tetrazolderivaten vor.

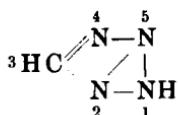
¹⁾ Diese Berichte **28**, 2635.

²⁾ So bildet sich Diphenylsulfosemicarbazid u. a. beim Erhitzen der Phenylsulfocarbazinsäure mit Anilin unter Austritt von Schwefelwasserstoff, eine Reaction, die sich nach inzwischen aufgenommenen Versuchen scheinbar allgemein auf primäre und secundäre Amine ausdehnen lässt. B.

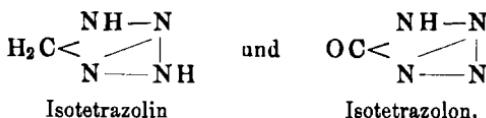
Während die bisher von Bladin¹⁾, Lossen²⁾, J. Thiele³⁾, M. Freund und H. Hempel⁴⁾ gewonnenen Tetrazole sich alle von dem Schema:



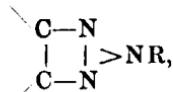
ableiten, ist die vorliegende Verbindung ein Abkömmling eines mit dem obigen isomeren Ringsystems, welches wir



Isotetrazol nennen wollen. Die Bezeichnung der Stellung der Substituenten erfolge nach dem von Freund und Hempel (l. c.) für das Tetrazol vorgeschlagenen Modus. — Von dem Isotetrazol lassen sich dann weiter ableiten:



Demgemäß ist die in Frage stehende Verbindung als 1,4-Diphenylisotetrazolon anzusprechen. Die — in Bezug auf die Bindung der Valenzen — eigenthümliche Configuration des Isotetrazolringes findet übrigens ein Analogon in den Zincke'schen Pseudoazimidoverbindungen⁵⁾,



in welchen eine ähnliche cyclische Atomgruppierung anzunehmen ist.

Von den Tetrazolverbindungen unterscheidet sich das genannte Isotetrazolon wesentlich einerseits durch seine Basicität und andererseits durch seine intensive Färbung.

Während das Diphenylisotetrazolon durch Alkali auch beim Erhitzen nicht verändert wird, zeigt es gegen Mineralsäuren eine relativ geringe Beständigkeit; kocht man dasselbe mit den genannten Säuren, so entsteht das unten beschriebene Phenylazocarbonanilid. Es findet dabei also ein rückläufiger Process statt, indem das Diphenylsemicarbazid regeneriert wird, welches dann unter der oxydirenden Wirkung

¹⁾ Diese Berichte 25, 1411.

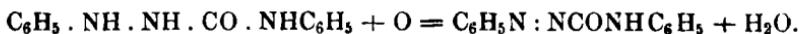
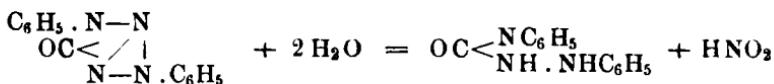
²⁾ Ann. d. Chem. 263, 73.

³⁾ Ann. d. Chem. 270, 10.

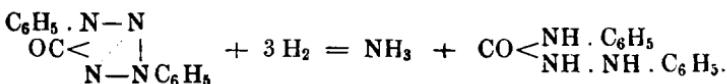
⁴⁾ Diese Berichte 28, 74.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 255, 339.

der nebenher entstehenden salpetrigen Säure in die entsprechende Azoverbindung übergeht, ein Vorgang, der sich durch folgende Gleichungen wiedergeben lässt:



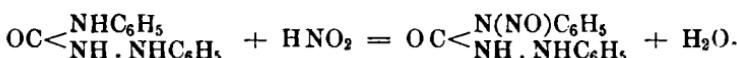
Unter der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs wird das Diphenylisotetrazolon sehr leicht entfärbt, und zwar erfolgt hierbei eine Reduction unter Spaltung des Ringes; es resultiert Diphenylsemicarbazid, während das Stickstoffatom in 5-Stellung als Ammoniak austritt:



Die Entstehung des Diphenylsemicarbazids bei der Reduction ist von Interesse, weil daraus ebenso wie aus der vorhin erwähnten Reaction hervorgeht, dass bei der Bildung des Isotetrazolons nicht etwa eine Wanderung der Phenylgruppen stattgefunden hat; es liegt darin deshalb ein wesentlicher Anhaltspunkt für die Richtigkeit der angenommenen Constitution.

Die Isotetazole lassen sich allgemein aus 1,4-Dialkylsulfosemicarbaziden in guter Ausbeute gewinnen. Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. Rohrisch bereits einige weitere Repräsentanten dieser neuen Körperklasse dargestellt, welche demnächst beschrieben werden sollen. Die Farbe der prächtig krystallisirenden Basen variiert, soweit bisher beobachtet wurde, zwischen Hellgelb und Dunkelrot, während die entsprechenden Salze farblos bis intensiv gelb erscheinen.

Nach dem Verhalten des Diphenylsulfosemicarbazids war zu erwarten, dass sich die Synthese des Diphenylisotetrazolons ebenso gut aus dem nicht geschwefelten Semicarbazid bewerkstelligen lassen müsse. Merkwürdigerweise ist dies nicht der Fall. Das Diphenylsemicarbazid liefert vielmehr mit salpetriger Säure eine leicht isolirbare Nitrosoverbindung:



Dieses Nitrosodiphenylsemicarbazid ist sehr unbeständiger Natur; es spaltet bei Gegenwart von Wasser leicht salpetrige Säure ab, welche dann das intermediär zurückgebildete Semicarbazid zum Phenylazocarbonanilid oxydiert, wie bereits oben dargethan wurde. Diese Azoverbindung bildet sich auch glatt aus dem Diphenylsemicarbazid durch Oxydation mit Eisenchlorid.

Experimentelles.



Diphenylsulfosemicarbazid (10 g) wird in Alkohol (ca. 1/2 L) gelöst, die etwas mehr als drei Molekülen entsprechende Menge Salzsäure hinzufügt und alsdann die Flüssigkeit mit der wässrigen Lösung der für 2 Mol. berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Es empfiehlt sich, die Operation bei einer Temperatur von circa 10° vorzunehmen. Die bräunlich-gelbe Reactionsflüssigkeit, die durch Ausscheidung von Schwefel getrübt ist, wird alsdann in kaltes Wasser (ca. 1 L) filtrirt, denn man etwa soviel Natronlauge zugefügt hat, als zur Bindung der überschüssigen Salzsäure notwendig ist. Auf diese Weise scheidet sich das Reactionsproduct gleich als rothe Krystallmasse ab. Ausbeute fast quantitativ. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man den neuen Körper in prächtigen, dunkelrothen Nadeln, die bei 110° schmelzen und beim Erhitzen im Reagenzrohr unter stürmischem Aufbrausen oder Verpuffen zersetzt werden. Die Substanz wird von Benzol, Chloroform und heißem Alkohol sehr leicht aufgenommen, weniger von Aether und ziemlich schwer von Ligroin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$.

Procente: H 4.20, C 65.55, N 23.53.

Gef. " " 4.57, " 65.79, " 23.85.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefrierpunktsmethode in Phenol als Lösungsmittel ausgeführt¹⁾.

Ber. M 238.

Gef. " 215.

Das Diphenylisotetrazolon ist eine einsäurige Base; es liefert mit Mineralsäuren gelbfarbige Salze, die durch Wasser momentan zerlegt werden, in schwach angesäuerter Lösung jedoch beständig sind. Erhitzt man die saure wässrige Lösung einige Zeit zum Sieden, so scheidet sich bei hinlänglicher Concentration ein rothes, in der Kälte erstarrendes Oel ab; dieses Product krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, rothen Blättchen und erwies sich als identisch mit dem später zu beschreibenden Pbenylazocarbonanilid.

Die vorliegende Isotetrazolbase besitzt Farbstoffcharakter. Seide wird in saurer Lösung sehr schön goldorange gefärbt; die Färbung scheint ziemlich echt zu sein; sowohl beim Seifen, wie bei achttägiger starker Belichtung war nicht die geringste Veränderung wahrzunehmen.

Das Diphenylisotetrazolonchlorhydrat krystallisiert aus salzsaurer, wässriger Lösung in glänzenden, citronengelben Nadeln, die bei

¹⁾ Wir verdanken die Bestimmung der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Fuchs hier selbst.

164° schmelzen; sehr leicht löslich in Alkohol. Sowohl das aus wässriger Lösung, wie das aus Alkohol durch Zusatz von Aether gewonnene Salz zeigte bei der Analyse auffallender Weise stets einen Gehalt an Chlor, der etwa in der Mitte liegt zwischen den aus den Formeln $C_{13}H_{10}N_4O \cdot HCl$ und $C_{13}H_{10}N_4O(HCl)_2$ sich ergebenden Werthen. Eine Bestimmung von Krystallwasser oder Krystallalkohol liess sich nicht ausführen, da das Salz beim Trocknen bei 100° bereits eine theilweise Zersetzung erleidet.

Das Sulfat wird aus verdünnt schwefelsaurer Lösung ebenfalls in gelben, glänzenden Nadeln gewonnen, die sich wie das Chlorhydrat sehr leicht in Alkohol lösen. Schmp. 188°. Höheres Erhitzen der Lösung ist zu vermeiden, da hier ein Zerfall der Verbindung in der oben angedeuteten Richtung besonders leicht erfolgt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O \cdot H_2SO_4$.

Procente H_2SO_4 : 29.16.

Gef. " " 28.72.

Das Nitrat krystallisiert in feinen, gelben Nadelchen und zeichnet sich von dem obengenannten Salz durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus.

Das Pikrat stellt man, da es sehr leicht löslich in Alkohol, am besten dar, indem man die ätherischen Lösungen der Base und der Pikrinsäure mit einander vereinigt; dabei scheidet sich das Salz gleich in schönen, orangegelben Nadelchen ab. Schmp. 133—134°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 20.98.

Gef. " " 21.17.

Platin doppelsalz: Versetzt man die concentrirte, alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Farbe und fügt nun die entsprechende Menge Platinchloridlösung hinzu, so scheidet sich das Platindoppelsalz in orangegelben Nadelchen aus, bei weniger concentrirter Lösung in zu Büscheln vereinigten kleinen spießigen Krystallen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Schmp. 218°.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{10}N_4O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 21.90.

Gef. " " 21.75.

Reduction des Diphenylisotetrazolons: In die essigsäure, alkoholische Lösung der Base wird Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die rothe Farbe der Lösung verschwunden, wozu nur kurze Zeit erforderlich. Aus der vom Zinkstaub abfiltrirten Lösung fallen auf Zusatz von Wasser weisse Nadelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewannen wir das Reductionsproduct in schönen, wasserhellen Nadeln, die sich durch Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt identisch mit Diphenylsemicarbazid erwiesen; auch erhielten wir aus demselben das unten beschriebene Nitrosoderivat.

Nitrosodiphenylsemicarbazid, $C_6H_5.NH.NH.CO.N(NO)C_6H_5$.

Fügt man zu der mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Diphenylsemicarbazids die molekulare Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung, so erstarrt die Flüssigkeit, welche man auf einer Temperatur von ca. 10° gehalten, in kürzester Zeit zu einem Brei fast farbloser, feiner, verfilzter Nadeln. Bei dem Versuch, das Product aus Alkohol umzukrystallisiren, bemerkten wir, dass beim Erwärmen eine Gasentwicklung stattfindet, während sich die Flüssigkeit gleichzeitig mehr und mehr dunkelroth färbt; aus der rothen Lösung lässt sich alsdann durch Zusatz von Wasser das Phenylazocarbonanilid isoliren. Von kaltem Alkohol wird das Nitrosoderivat unverändert aufgenommen und durch Wasser in feinen Nadeln gefällt. Uebrigens erwies sich das Rohproduct vollkommen analysenrein, sodass eine weitere Reinigung nicht erforderlich war. Schmp. $174-175^{\circ}$. Durch die Liebermann'sche Reaction giebt sich der Körper als eine Nitrosoverbindung zu erkennen. An feuchter Luft zersetzt sich die Substanz sehr bald unter Entwicklung von salpetriger Säure.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O$.

Procente: N 21.87.

Gef. > > 21.74.

Phenylazocarbonanilid, $C_6H_5.N:N.CO.NHC_6H_5$, aus Nitrosodiphenylsemicarbazid. Wie bereits oben angedeutet wurde, bildet sich die vorstehende Azoverbindung beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Nitrososemicarbazids; am schnellsten vollzieht sich dieser Process bei kurzem Aufkochen der Lösung in Eisessig. Das Reactionsproduct wird durch Zusatz von Wasser krystalliniisch gefällt und stellt, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, prächtige, glänzende orangerothe Blätter dar; dieselben werden von Alkohol und Chloroform sehr leicht aufgenommen, etwas weniger von Aether und Benzol, schwer von Ligroin. Schmp. $121-122^{\circ}$. Die Verbindung ist indifferent gegen Säure und Alkali; sie liefert mit salpetriger Säure keine Nitrosoverbindung mehr.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O$.

Procente: H 4.88, C 69.33.

Gef. > > 5.15, > 68.94.

Das Phenylazocarbonanilid lässt sich auch direct aus dem Diphenylsemicarbazid durch Oxydation mittels Eisenchlorid gewinnen. Fügt man zur alkoholischen Lösung des Semicarbazids langsam Eisenchloridlösung, so beobachtet man bereits beim Einfallen der ersten Tropfen eine intensive Rothfärbung der Flüssigkeit; bei weiterem Eintragen des Oxydationsmittels — die Operation wird in der Kälte vorgenommen — beginnt dann die Abscheidung der schönen, rothen Blättchen. Der Oxydationsprocess verläuft leicht und glatt.