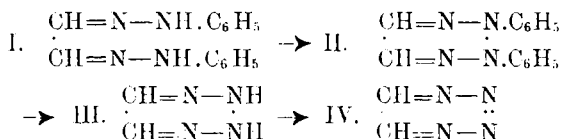


# 98. H. v. Pechmann und Wilhelm Bauer: Über Derivate des Osotetrazins und Osotriazols.

(Eingegangen am 1. Februar 1909.)

Die folgenden Untersuchungen wurden in den Jahren 1899—1901 im Chemischen Laboratorium zu Tübingen ausgeführt und erschienen im Frühjahr 1901 als Dissertation<sup>1)</sup>. Eine vorläufige Mitteilung über einen Teil der Resultate erschien im Jahre 1900 in diesen Berichten<sup>2)</sup>. Infolge des plötzlichen Todes von H. v. Pechmann ist die Veröffentlichung in diesen Berichten bis jetzt unterblieben; inzwischen sind von anderer Seite wertvolle Beiträge zu diesem Gebiet erschienen<sup>3)</sup>.

Durch v. Pechmanns Untersuchungen ist bekannt, daß die Diphenylosazone (I) sich leicht zu Diphenylosotetrazinen (II) oxydieren lassen<sup>4)</sup>; die folgenden Untersuchungen wurden in der Absicht begonnen, die den Osotetrazinen zugrunde liegende Muttersubstanz (III) darzustellen und zum Tetrazin (IV) zu oxydieren:



Diesbezügliche Versuche waren bereits von Auden<sup>5)</sup> ohne Erfolg unternommen worden. Im Anschluß an diese Arbeiten wurde zunächst beabsichtigt, im Phenylrest durch Hydroxyl resp. Amid substituierte Diphenylosotetrazine darzustellen und diese durch Oxydation abzubauen. Da jedoch die Isolierung derartig substituierter Osotetrazine zu viel Schwierigkeiten bereitete, stellten wir durch Einwirkung von Benzoylhydrazin auf *o*-Diketone die Dibenzoylosazone dar, welche sich zu Dibenzoylosotetrazinen oxydieren und zu den Osotetrazinen selbst verseifen lassen sollten.

## A. Einwirkungsprodukte von Benzoylhydrazin auf Diacetyl.

Bei der Einwirkung der Komponenten wurde zunächst nur ein Monohydrazon erhalten; das Osazon (I) entsteht beim Arbeiten unter

<sup>1)</sup> W. Bauer, Über das benachbarte Dihydrötetrazin. Dissertation, Tübingen 1901.

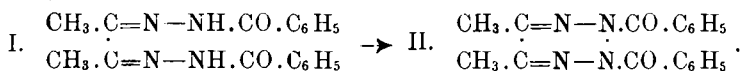
<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 644 [1900].

<sup>3)</sup> Stollé, Journ. f. prakt. Chem. [2] **70**, 433 [1904]; **75**, 95 [1907]; **78**, 544 [1909].

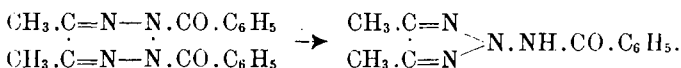
<sup>4)</sup> Diese Berichte **21**, 2751 [1888]; **33**, 644 [1900].

<sup>5)</sup> Über einige neue Osazone. Dissertat., Tübingen 1897.

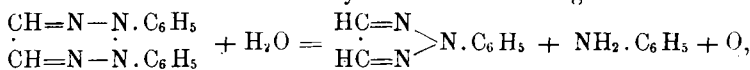
Druck. Die Oxydation des Osazons zum Osotetrazin (II) gelingt nur mit alkalischer Ferriocyankaliumlösung, alle anderen Oxydationsmittel versagen.



Das Dimethyl-dibenzoyl-osotetrazin unterscheidet sich von den intensiv gefärbten Diphenylosotetrazinen 1. durch seine Farblosigkeit, 2. dadurch, daß es nicht wie diese durch reduzierende Mittel wieder in das Osazon zurückverwandelt werden kann. Wird es mit konzentrierter Salzsäure übergossen, so spaltet sich sofort eine Benzoylgruppe ab. Zugleich aber scheint eine Umlagerung stattzufinden, indem unter Übergang des Sechsrings in einen Fünfring ein Benzoyl-*N*-amido-osotriazol sich bildet:



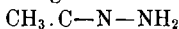
Führt man nämlich diese Monobenzoylverbindung durch Benzoylierung ihres Alkalisalzes wieder in eine Dibenzoylverbindung über, so erhält man nicht die ursprüngliche Dibenzoylverbindung (Schmp. 140°) zurück, sondern eine isomere vom Schmp. 110–115°, und ist es neuerdings O. Wulff gelungen<sup>1)</sup>, das Dibenzoyldimethyl-osotetrazin vom Schmp. 140° durch Erhitzen im Rohr auf 150° in dieses isomere Dimethyl-dibenzoyl-*N*-amidoosotriazol (Schmp. 115°) zu verwandeln. Es erinnert dieses Verhalten des Dibenzoylosotetrazins an die gemeinsame Eigenschaft aller *N*-Diphenylosotetrazine, durch Behandeln mit Säuren in *N*-Phenyl-osotriazole überzugehen:



wobei sich jedoch die Gruppe  $\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$  abspaltet. Durch Erhitzen des Dimethyl-benzoyl-*N*-amidoosotriazols mit Säuren unter Druck wird auch die zweite Benzoylgruppe verseift und das Dimethyl-*N*-amido-osotriazol selbst erhalten, aus welchem die Benzoylverbindung leicht wieder hergestellt werden kann. In unserer vorläufigen Mitteilung hielten wir das *N*-Amidoosotriazol (und natürlich auch seine Monobenzoylverbindung) für ein Dimethylosotetrazin in Anbetracht seiner Beständigkeit gegen Fehlingsche Lösung<sup>2)</sup>, seiner geringen Basizität,

<sup>1)</sup> Stollé und Wulff, Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 546 [1909].

<sup>2)</sup> In unserer vorläufigen Mitteilung haben wir angegeben, daß die Base Fehlingsche Lösung reduziert. Für das reine Produkt trifft das nicht zu. Übrigens ist das *N*-Amido-5-methyltriazol (diese Berichte **36**, 3617 [1903])

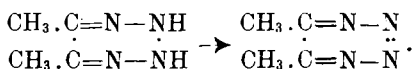


ebenfalls gegen Fehlingsche Lösung beständig.

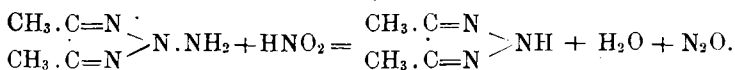
ferner weil es uns nicht gelang, eine Vereinigung mit Phenylsenföl oder eine Pyrrol-Kondensation mit Diacetbernsteinsäureester oder Acetonylacetone zu erzielen. Dennoch spricht für die Auffassung als *N*-Amido-osotriazol

1. Das auffallende Verhalten bei der Dibenzoylierung.

2. Der Umstand, daß es nicht möglich war, durch Aboxydieren von 2 Wasserstoffatomen zum benachbarten Tetrazin selbst zu gelangen<sup>1)</sup>.



3. Das Verhalten gegen salpetrige Säure, welche die Base unter Entwicklung von  $\text{N}_2\text{O}$  in *C*-Dimethyl-osotriazol überführt:



Dieses Verhalten ist charakteristisch für die am Stickstoff heterocyclischer Komplexe haftende Amidogruppe<sup>2)</sup>.

4. Die Bildung eines Kondensationsprodukts mit Benzaldehyd, das bei Annahme des Osotetrazin-Sechsringes nur gezwungen unter Bildung eines Carbizinrings  $\begin{array}{c} -\text{N} \\ | \\ -\text{N} \end{array} > \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  sich erklären ließe.

Man vergleiche das ähnliche Verhalten gegenüber salpetriger Säure und Aldehyden bei Urazin<sup>3)</sup>, Phenylurazin<sup>4)</sup> symmetrischem Dihydratotetrazin<sup>5)</sup> u. a., die zur Zeit unserer ersten Veröffentlichung als Sechsringe aufgefaßt, durch die neueren Untersuchungen jedoch als *N*-amidierte Triazole erkannt wurden.

5. Stollé hat durch Oxydation von Benzil-benzoylosazon und Verseifung des erhaltenen Diphenyldibenzoylosotetrazins das *C,C*-Diphenylosotetrazin<sup>6)</sup> dargestellt, das als vollständiges Analogon zu obiger Base betrachtet werden muß. Unlängst hat auch er die Ansicht ausgesprochen, daß dem Diphenylosotetrazin die Konstitution eines *C,C*-Diphenyl-*N*-amidoosotriazols<sup>7)</sup> zugeschrieben werden muß.

Das durch salpetrige Säure leicht aus dem *N*-amidierten Osotriazol erhältliche *C,C*-Dimethylosotriazol ist in seinem Verhalten durchaus dem Osotriazol ähnlich. Um den sicheren Beweis seiner

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **35**, 1718 [1902]; Ann. d. Chem. **283**, 42.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 4750 [1907]. <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 485.

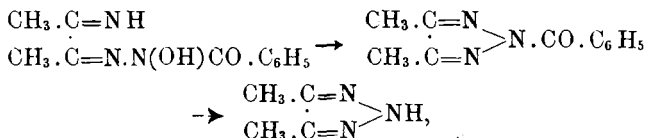
<sup>4)</sup> Diese Berichte **33**, 455 [1900].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **34**, 2313 [1901]; vergl. dagegen diese Berichte **39**, 2618 [1906].

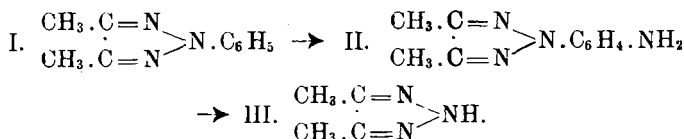
<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **70**, 433 [1904].

<sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 546 [1909].

Konstitution zu liefern, galt es den Körper noch auf anderem Wege darzustellen. Zunächst wurde versucht, nach Art der Darstellung der *N*-phenylierten Osotriazole von v. Pechmann<sup>1)</sup>, aus einem geeigneten Hydrazoxim Wasser abzuspalten:

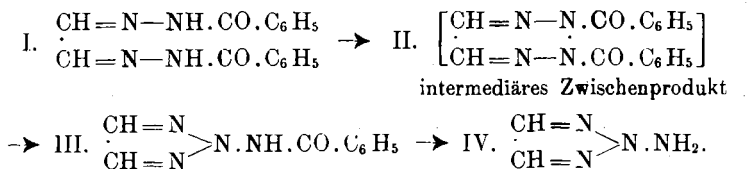


doch ohne Erfolg, deshalb wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Das *C,C*-Dimethyl-*N*-phenylosotriazol<sup>2)</sup> (I) wurde nitriert und reduziert (II), um den Phenylrest leicht angreifbar zu machen. Durch Oxydation mit Permanganat gelang es, ihn zu entfernen und so zu demselben *C,C*-Dimethylosotriazol (III) zu gelangen, das man aus dem *N*-amidierten Körper mit salpetriger Säure erhält:



#### B. Einwirkungsprodukte von Benzoylhydrazin auf Glyoxal.

Um das am Kohlenstoff nicht substituierte *N*-Amido-osotriazol darzustellen, mußten wir ebenfalls zur direkten Synthese greifen. Das Aboxydieren der 2 Methylgruppen des dimethylierten *N*-Amido-osotriazols — analog der Darstellung des *N*-phenylierten Osotriazols aus dem Dimethyl-*N*-phenylosotriazol<sup>2)</sup> — konnte nicht in Frage kommen, da starke Oxydationsmittel den ganzen Ring aufsprengen. Wir gingen an Stelle des Diacetyls vom Glyoxal aus und stellten mit Benzoylhydrazin das Osazon (I) dar:



Durch Oxydation mit Ferricyankalium bildet sich als intermediäres Zwischenprodukt das Dibenzoylosotetrazin (II), welches jedoch sofort unter Abspaltung einer Benzoylgruppe sich in das Monobenzoyl-*N*-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **262**, 270.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **262**, 307 [1891].

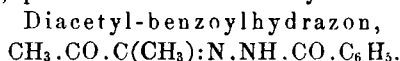
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **262**, 308 [1891].

amidoosotriazol (III) umlagert; das Dibenzoylprodukt konnte nie gefaßt werden<sup>1)</sup>. Durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck entsteht unter Abspaltung des Benzoylrestes das *N*-Amido-osotriazol (IV). Wird dieses mit salpetriger Säure behandelt, so erhält man unter Entfernung der Aminogruppe das bekannte Osotriazol, das zuerst von v. Pechmann und Baltzer<sup>2)</sup> dargestellt wurde.

Von Interesse ist ein Vergleich der Eigenschaften des *N*-Amido-osotriazols mit dem ihm isomeren *N*-Amino-3.4-triazol, wobei sich manche Ähnlichkeiten bezüglich Löslichkeit, Hygroskopizität, Verhalten gegen Metallsalze, gegen Säuren u. a. ergeben.

### Experimenteller Teil.

#### A. Einwirkungsprodukte von Diacetyl und Benzhydrazid.



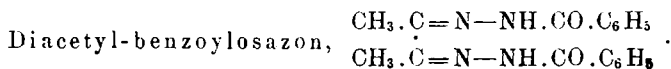
Wird erhalten durch Zusammenbringen von Diacetyl und Benzhydrazid in wäßriger Lösung, selbst wenn letzteres im Überschuß ist. Weißes, krystallinisches Pulver, in organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich. Schmelzpunkt unscharf bei 167°, völliges Klarwerden erst bei 185°. Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos und gibt weder mit Dichromat noch mit Eisenchlorid Färbungen. Alkalien lösen mit gelber Farbe.

0.1176 g Sbst.: 0.2785 g  $\text{CO}_2$ , 0.0596 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1105 g Sbst.: 13.9 ccm N (14°, 731 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 64.8, H 5.9, N 13.8.

Gef. » 64.6, » 5.6, » 14.3.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig geht das Monohydrazon über in das Diacetyl-benzoylosazon.



3.5 Teile Benzhydrazid, in 7 ccm Alkohol gelöst, werden mit 1 Teil Diacetyl im Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Produkt wird mit etwas Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 3.6 Teile = 85—90 % der Theorie. Weißes, mikrokristallinisches Pulver. Schmp. 286.5° unter Zersetzung; aus viel Eisessig in kleinen Blättchen krystallisierend, die Lösung wird dabei himbeerrot. Leicht löslich in alkoholisch-wäßrigem Alkali mit intensiv gelber Farbe, durch Ansäuern

<sup>1)</sup> Das *N*-Amido-3.4-triazol liefert ebenfalls nur ein Monoacylderivat.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **262**, 320 [1891].

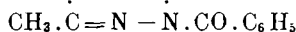
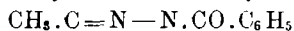
wieder unverändert weiß gefällt. Bülow'sche Reaktion gibt das Osazon nicht.

0.2143 g Sbst.: 0.5246 g CO<sub>2</sub>, 0.1046 g H<sub>2</sub>O. — 0.1320 g Sbst.: 20 ccm N (30°, 739 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.0, H 5.6, N 17.4.

Gef. » 66.8, » 5.4, » 17.8.

4.5-Dimethyl-1.2-dibenzoyl-osotetrazin,



10 g Diacetyldibenzoylosazon werden in 20 ccm Alkohol aufgeschlämmt und mit der für 2 Mol. berechneten Menge 10-prozentiger Natronlauge (25 g) versetzt. Die erhaltene klare, gelbe Lösung wird noch mit wenig Wasser verdünnt (nicht zu viel, da sich sonst das Osazon abscheidet) und in 130 ccm 25-prozentig. Ferricyankaliumlösung eingerührt. Es tritt unter Selbsterwärmung Geruch nach Benzoesäureester auf. Wird weiter kräftig gerührt und noch etwa 1/3 Vol. Wasser zugesetzt, so schwimmt in der klaren, grüngelben Lösung das Reaktionsprodukt als bräunlicher, flockiger Niederschlag, welcher abgesaugt wird. Das Filtrat wird behufs Gewinnung des darin enthaltenen Monobenzoyl-N-amidoosotriazols beiseite gestellt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute ca. 4 g = 40 % der Theorie; bei Anwendung von zu viel Alkali und Ferricyankalium vermindert sich die Ausbeute. Lange, glänzendweiße Nadeln vom Schmp. 140°, leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem, nicht in Wasser.

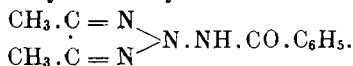
0.1737 g Sbst.: 0.4315 g CO<sub>2</sub>, 0.0779 g H<sub>2</sub>O. — 0.0966 g Sbst.: 15 ccm N (12°, 725 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » 67.75, » 5.0, » 17.6.

Um zu sehen, ob durch reduzierende Mittel das Osazon wieder regeneriert wird, haben wir das Tetrazin mit Phenylhydrazin erhitzt, doch wirkte dieses nur als Base, indem es einen Benzoylrest abspaltete; Reduktion erfolgte nicht.

C, C-Dimethyl-Benzoyl-N-amido-Osotriazol,



10 g Dimethyldibenzoylosotetrazin werden mit 10 g konzentrierter Salzsäure übergossen. Die Nadeln verschwinden sofort; es entsteht eine trübe Lösung, in der Öltröpfchen schwimmen und die intensiv nach Benzoylchlorid riecht. Nach kurzer Zeit erstarrt sie; nun wird etwas

Wasser zugesetzt, unter Umrühren vorsichtig Natriumbicarbonat in geringem Überschuß (10–12 g) zugegeben und beiseite gestellt, worauf die Verbindung sich nach einiger Zeit als weiße, krümlige Masse abscheidet. Sie wird zerrieben, abgesaugt und aus 300–350 ccm Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 6.5 g = 90 % der Theorie.

Eine weitere Portion dieser Verbindung erhält man, wenn man das gelbliche ferrocyanalkaliumhaltige Filtrat vom Dimethyldibenzoylosotetrazin mit Mineralsäure ansäuert, bis Lackmus eben deutlich gerötet wird, und etwa sechsmal ausäthert, wobei der durch das Ansäuern entstandene, flockige Niederschlag sich löst. Wenn nötig, wird während des Ausätherns noch etwas angesäuert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das gelbliche Öl mit etwas Wasser verrührt und abgekühlt, bis es erstarrt; dann auf Ton gestrichen und aus 150–200 g Wasser mit etwas Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 3 g.

Weißes, mikroskrystallinisches Pulver, 1 Mol Krystallwasser enthaltend, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in heißem Wasser 1:50, wenig in kaltem löslich; die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Schmp. 95°. Mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat, Platinchlorid entstehen Niederschläge. Der Körper hat sowohl saure, wie basische Eigenschaften und löst sich sehr leicht in wäßrigen Alkalien, wie auch in Säuren.

Mit konzentrierter Salzsäure entsteht ein in langen Nadeln krystallisierendes, mit viel Wasser dissoziierendes Salz.

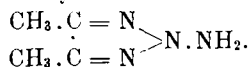
0.1554 g Subst.: 0.3220 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.1051 g Subst.: 22.4 ccm N (16°, 738 mm). — 0.2184 g Subst. verloren bei 105° 0.0170 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O + H<sub>2</sub>O. Ber. C 56.4, H 6.0, N 23.9, H<sub>2</sub>O 7.70.

Gef. » 56.5, » 6.1, » 24.1, » 7.78.

Die wasserfreie Substanz krystallisiert nicht und nimmt an der Luft wieder 1 Molekül Wasser auf.

*C, C*-Dimethyl-*N*-amino-osotriazol,



6 g obiger Monobenzoylverbindung werden mit einer Mischung von 5 g konzentrierter und 20 g verdünnter Salzsäure im Rohr 7 Stunden auf 95–100° (nicht höher) erhitzt. Nach dem Erkalten wird von der Benzoesäure abgesaugt und das Filtrat samt Waschwasser auf dem Wasserbad rasch eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz der Base aus. Zur Isolierung derselben wird die konzentrierte, wäßrige Lösung des salzsauren Salzes mit Pottasche versetzt bis zum dicken Brei, dann wird mit Äther übergossen und noch weiter Pottasche zugegeben, bis diese unter dem Äther eine krümlige Masse bildet. Nun wird so oft mit Äther ausgezogen, bis eine Probe

ohne Rückstand verdunstet. Die vereinigten Auszüge werden abdestilliert und der Rückstand aus Benzol und wenig Ligroin umkrySTALLISIERT. Ausbeute 2.3 g = 83 % der Theorie<sup>1)</sup>. Derbe, farblose Täfelchen vom Schmp. 95°, spielend in Wasser und Alkohol, leicht in warmem Benzol, Chloroform, Äther, nicht in Ligroin löslich. Reaktion neutral. Beim Überhitzen der Dämpfe erfolgt Verpuffung; vorsichtig erhitzt, destilliert die Base unzersetzt.

Das Chloroplatinat ist ziemlich leicht löslich in Wasser und zersetzt sich bei 215°, das Pikrat ist unlöslich in Äther und Ligroin, leicht in Wasser und Alkohol; gelbe Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 124—125°. Das Oxalat ist sehr leicht löslich. Phosphormolybdänsäure gibt einen gelblich-weißen, Kaliumwismutjodid einen scharlachroten, unlöslichen Niederschlag. Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid entstehen Doppelverbindungen.

Schwache Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Quecksilberoxyd, Dichromat, Jodkaliumlösung, Kupferacetat greifen die Base nicht an. Saure Permanganatlösung entfärbt sich erst beim Erwärmen, alkalische Permanganatlösung dagegen oxydiert sofort unter Gasentwicklung. Ammoniakalische Silberlösung gibt nach längerem Kochen einen Silberspiegel. Fehlingsche Lösung wird auch beim Erhitzen nicht reduziert. Dichromat oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oxydieren namentlich beim Erwärmen unter Gasentwicklung zu Diacetyl. Bromwasser gibt sofort eine ölige Abscheidung.

0.1903 g Sbst.: 0.2996 g CO<sub>2</sub>, 0.1282 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 54.6 ccm N (18°, 725 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 42.85, H 7.14, N 50.0.

Gef. » 42.93, » 7.48, » 49.8.

Molekulargewichtsbestimmung, nach Beckmann in wäßriger Lösung auf kryoskopischem Wege ausgeführt, ergab

108 und 114, ber. 112.

Die Base ist isomer mit dem symmetrischen Dimethyltetrazolin Pellizzaris<sup>2)</sup>.

Das salzsaure Salz der Base, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>.HCl, wird durch Lösen in absoluter alkoholischer Salzsäure und Zusatz von wasserfreiem Äther in weißen Nadeln erhalten vom Schmp. 131°<sup>3)</sup>.

Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>.HgCl<sub>2</sub><sup>4)</sup>, krystallisiert aus Wasser in weißen Nadeln vom Schmp. 145°. Natronlauge scheidet kein HgO ab, dagegen zersetzen Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff sofort.

Das Silbernitrat-Doppelsalz, (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.AgNO<sub>3</sub><sup>5)</sup>, krystallisiert in langen, farblosen Prismen, wenn man konzentrierte Lösungen der Komponen-

<sup>1)</sup> Aus 60 g Diacetylbenzoylosazon wurden im günstigsten Falle 12 g Dimethyl-N-amidoosotriazol erhalten; ca. 60 % der Theorie.

<sup>2)</sup> Real. Accad. dei Lincei 1899, 8, 327—332.

<sup>3)</sup> Analyse siehe Dissertation loc. cit. <sup>4)</sup> ebenda. <sup>5)</sup> ebenda.



ten zusammenbringt. Schmp. 188° unter Zersetzung. Im trocknen Rohr rasch erhitzt, explodiert es unter Feuererscheinung und Abscheidung metallischen Silbers. Mit Natronlauge entsteht eine gelbe, beim Erhitzen schwarz werdende Fällung.

### Benzoylierungsprodukte.

Das Monobenzoylderivat<sup>1)</sup> vom Schmp. 95° erhält man leicht wieder aus der Base nach Schotten-Baumann oder in Chloroformlösung unter Zusatz eines säurebindenden Mittels. Das Dibenzoylderivat, das isomer ist mit dem Dimethyldibenzoylosotetrazin, erhält man aus dem Monobenzoylderivat durch Weiterbenzoylieren in Chloroformlösung unter Zusatz von Soda. Es hat große Neigung, in öligler Form auszufallen und wird bei vorsichtiger Krystallisation in feinen, filzigen Nadelchen vom Schmp. 110—115° erhalten, bei sehr langsamer Krystallisation entstehen klare Prismen vom Schmp. 96°.

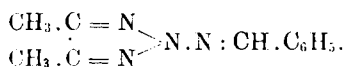
Analyse der Nadeln vom Schmp. 110—115°.

0.0950 g Sbst.: 0.2345 g CO<sub>2</sub>, 0.0465 g H<sub>2</sub>O. — 0.0994 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 734 mm). — Analyse der Prismen vom Schmp. 96°: 0.1091 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 736 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » 67.3, » 5.4, » 17.6, 17.5.

### Benzal-Dimethyl-N-amido-osotriazol,



Gleiche Teile der Base und Benzaldehyd werden über kleiner Flamme zusammen erhitzt, bis Gasbläschen aufsteigen. Die Reaktion geht nun unter Wasserabspaltung vor sich und wird durch nochmaliges kurzes Erhitzen vollendet. Beim Erkalten erstarrt das Ganze und wird auf Ton abgepreßt. Lange, farblose, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 80°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wenig in Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren. Längeres Behandeln mit verdünnten Säuren oder Alkalien bewirkt Spaltung in die Komponenten.

0.1304 g Sbst.: 0.3157 g CO<sub>2</sub>, 0.0730 g H<sub>2</sub>O. — 0.1072 g Sbst.: 27 ccm N (19°, 732 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 66.0, H 6.0, N 28.0.

Gef. » 66.0, » 6.2, » 27.8.

<sup>1)</sup> ebenda S. 45.

### Abbau des Dimethyl-*N*-amino-osotriazols zu Diacetyl.

3 g des Triazols werden in einem Kolben in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzt und sofort an einen Kühler angeschlossen. Nach Beendigung der Oxydation wird abdestilliert und das Destillat zur Fällung des Diacetyls mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Der abgesaugte Niederschlag zeigt alle Reaktionen des Diacetyl-phenylosazons<sup>1)</sup>. Analyse vergleiche Dissertation.

2.2.3.3-Tetrabrom-butan<sup>2)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Eine wäßrige Lösung des Triazols wird mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Unter Gasentwicklung setzt sich ein rotes Öl am Boden ab, das über Nacht fest wird. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Äther-Ligroin umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 230°.

0.1651 g Subst.: 0.3331 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ . Ber. Br 85.6. Gef. Br 85.8.

### B) Produkte aus Glyoxal und Benzhydrazid.

Glyoxal-benzoylosazon, 
$$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{N} - \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HC} = \text{N} - \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

14 g Glyoxalnatriumbisulfit<sup>3)</sup> werden mit verdünnter Schwefelsäure (= 5.5 g konzentrierter) auf dem Wasserbad erhitzt, bis die schweflige Säure verschwunden ist, dann mit überschüssigem Natriumacetat versetzt und unter Rühren in eine wäßrige Lösung von 14 g Benzhydrazid eingegossen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute theoretisch. Weißes Pulver, in organischen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich; Schmelzpunkt über 300°. In verdünnter alkoholischer Natronlauge ist es leicht löslich unter Bildung eines schön krystallisierenden, goldgelben Natriumsalzes.

0.1342 g Subst.: 0.3176 g  $\text{CO}_2$ , 0.0603 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1253 g Subst.: 21 ccm N (17°, 732 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. C 65.3, H 4.8, N 19.00.

Gef. » 64.5, » 5.0, » 18.75.

<sup>1)</sup> v. Pechmann, diese Berichte **21**, 1413 [1888].

<sup>2)</sup> Dimethylacetylen-tetrabromid von Faworsky, Journ. für prakt. Chem. [2] **42**, 144 [1891].

<sup>3)</sup> Das Präparat wurde analog dem Verfahren von Otto Ansel (Dissertation, Tübingen 1899, S. 31) dargestellt, das gute Ausbeuten gibt.

Benzoyl-*N*-amino-osotriazol,  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} > \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

9 g Osazon werden mit 20 ccm Alkohol angerieben und mit 27 g 10-prozentiger Natronlauge unter schwachem Erwärmen gelöst; die Lösung wird unter Rühren in 150 ccm 25-prozentiger Kaliumferri-cyanidlösung eingegossen. Nun wird etwas verdünnt und soviel verdünnte Schwefelsäure zugetropft, daß noch schwach alkalische Reaktion bleibt; von den abgeschiedenen, bräunlichen Flocken wird abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei der gesuchte Körper in weißen, flockigen Kryställchen sich abscheidet.

Es wird abgesaugt, aus dem Filtrat kann durch nochmaliges Ansäuern und Ausäthern noch etwas der Verbindung gewonnen werden. Weiße, mikroskopisch kleine Nadelchen aus heißem Wasser; Ausbeute 3 g. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Wasser (mit saurer Reaktion); aus Carbonaten verdrängt es die Kohlensäure, mit konzentrierter Salzsäure bildet es ein Salz, mit Silbernitrat eine flockige, in heißem Wasser lösliche Fällung. Schmp. 151°.

0.0909 g Sbst.: 0.1899 g CO<sub>2</sub>, 0.0381 g H<sub>2</sub>O. — 0.136 g Sbst.: 35.2 ccm N (13°, 733 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 57.4, H 4.3, N 29.8.

Gef. » 57.0, » 4.6, » 29.5.

Das Dibenzoylosotetrazin konnte trotz mannigfacher Variierung der Versuche nie gefaßt werden.

*N*-Amino-osotriazol,  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} > \text{N} \cdot \text{NH}_2.$

Das obige Benzoylderivat wird in verdünnter Salzsäure gelöst und 4 Stdn. im Rohr auf 90—100° (nicht höher!) erhitzt. Das Filtrat von der Benzoesäure verdampft man am besten im Vakuum. Aus dem salzsauren Salz wird die freie Base analog dem Dimethyl-*N*-amido-osotriazol mit Pottasche und Äther erhalten. Ausbeute: 5 g aus 20 g Benzoylprodukt. Die Base bildet äußerst hygroskopische Krystalle, die nur unter ziemlichen Verlusten aus Alkohol und Äther bezw. Chloroform oder Jagroin sich umkrystallisieren lassen, Schmp. 51°; im Rohr erhitzt, zersetzen sie sich mit scharfem Knall. Mit Mercurichlorid und Silbernitrat entstehen Doppelsalze, die in Wasser löslich sind. Das Pikrat schmilzt bei 130° unter Zersetzung. Das Chloroplatinat ist wenig charakteristisch. Da die freie Base wegen ihrer großen Hygroskopizität zur Analyse nicht geeignet ist, wurde mit Hülfe von alkoholischer Salzsäure das salzsaure Salz dargestellt und

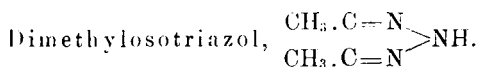
analysiert. Schwach gelbliche derbe Blätter, Schmp. 114° unter Zersetzung.

0.1539 g Sbst.: 0.1127 g CO<sub>2</sub>, 0.063 g H<sub>2</sub>O. — 0.147 g Sbst.: 61.5 ccm N (21°, 738 mm). — 0.1592 g Sbst. erforderten 13.23 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Silberlösung zur Titration nach Gay-Lussac.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>·HCl. Ber. C 19.9, H 4.14, N 46.47, Cl 29.5.

Gef. » 19.9, » 4.50, » 46.20, » 29.5.

C) Darstellung von Osotriazolen aus *N*-Amido-osotriazolen.



Wird eine wäßrige salzsaure Lösung des Dimethyl-*N*-aminoosotriazols unter Kühlung mit Nitrit diazotiert, so scheiden sich nach einigem Stehen filzige weiße Nadelchen ab, die vielleicht ein Nitroso-produkt darstellen. Beim Versuch, dieselben zu isolieren, zersetzen sie sich unter Gasentwicklung (N<sub>2</sub>O) und Bildung von Dimethylsotriazol. Zur Darstellung größerer Mengen kann man auch die wäßrige Lösung des Aminotriazols mit Stickstofftrioxyd sättigen, wobei lebhaftes Aufschäumen erfolgt. Nach mehrstündigem Stehen wird im Vakuum eingeeengt und die Base mit Pottasche und Äther in der bei dem Dimethyl-*N*-aminoosotriazol beschriebenen Weise isoliert. Die Base bildet, aus Wasser umkrystallisiert, zolllange derbe Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser, das sie im Vakuum über Schwefelsäure abgibt. Sie ist leichtlöslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, wenig in Ligroin. Beim Erhitzen leicht flüchtig, selbst mit Ätherdämpfen teilweise, kaum jedoch mit Wasserdampf; der Geruch ist charakteristisch alkaloidartig. Schmelzpunkt (lufttrocken) 97°, wasserfrei unscharf bei 70°.

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weißer, in heißem Wasser löslicher Niederschlag; mit Silbernitrat eine gelatinöse, in Ammoniak unlösliche Fällung, löslich in Salpetersäure. Das Platinsalz ist wenig charakteristisch.

Saure Permanganatlösung ist ohne Einwirkung, alkalische oxydiert. Mit Säuren entstehen farblose, bei Ausschluß von Wasser isolierbare Salze.

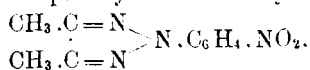
0.1305 g Sbst. (wasserfrei): 0.2365 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 g H<sub>2</sub>O. — 0.1407 g Sbst.: 54.3 ccm N (20°, 742 mm). — 0.1796 g Sbst. verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0641 g Wasser.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Ber. C 49.5, H 7.2, N 43.3, H<sub>2</sub>O 35.76.

Gef. » 49.4, » 7.2, » 43.1, » 35.70.

Dasselbe Dimethylsotriazol wird aus Dimethyl-*N*-phenylosotriazol durch Wegoxydieren der Phenylgruppe (nach vorausgegangener Amidierung) erhalten:

Mononitro-*N*-phenyl-*O*-dimethyl-osotriazol,



Nach den Angaben von H. von Pechmann und O. Balzer<sup>1)</sup> soll rauchende Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure das Dimethylphenylosotriazol in der Wärme in ein bei 227° schmelzendes Nitroprodukt verwandeln, welches die genannten Autoren wegen des hohen Schmelzpunkts für eine Trinitroverbindung hielten; mit gewöhnlicher Salpetersäure dagegen soll eine Dinitroverbindung vom Schmp. 139° entstehen. Die Verbindung vom Schmp. 227° ist jedoch, wie die Analyse ergab, ein Mononitroprodukt, und auch bei Anwendung gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man je nach der Temperatur, in welcher die Nitrierung stattfindet, willkürlich ein Mono- oder Dinitroprodukt. Das erstere entsteht folgendermaßen:

5 Teile des Triazols<sup>2)</sup> werden in 30 Teilen konzentrierter Salpetersäure gelöst und unter Kühlung langsam mit 45 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dann wird auf Eis gegossen, abgesaugt, ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe Nadelchen, Schmp. 227°, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol löslich.

0.1235 g Sbst.: 0.2496 g CO<sub>2</sub>, 0.0527 g H<sub>2</sub>O. — 0.1098 g Sbst.: 25.6 ccm N (20°, 745 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.0, H 4.6, N 25.7.

Gef. » 55.1, » 4.7, » 26.1.

Dinitro-*N*-phenyl-dimethyl-osotriazol,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

5 Teile des Triazols werden in 30 Teilen konzentrierter Salpetersäure bei ca. 30° gelöst und ohne Kühlung mit 45 Teilen konzentrierter Schwefelsäure von 25° auf einmal versetzt; nach beendeter Reaktion wird in Wasser gegossen.

Glänzende gelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 139°, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Amido-*N*-phenyl-dimethyl-osotriazol, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>.

5 Teile des Mononitroprodukts werden fein zerrieben mit 35 Teilen Zinnchlorür in 30 Teilen konzentrierter Salzsäure und 20 Teilen Alkohols kochend reduziert. Schon während des Eintragens scheidet sich das Zinndoppelsalz krystallinisch ab. Es wird isoliert, in mög-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **262**, 307 [1891].

<sup>2)</sup> Dargestellt nach diesen Berichten **21**, 2750 [1888].

lichst wenig Alkohol gelöst (in Wasser ist es nicht löslich) und die Lösung in überschüssige Natronlauge eingetragen. Das sich abscheidende Amin wird durch Ausäthern gewonnen. Aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bildet es derbe Prismen. Schmp. 132°. Ausbeute 3.5 Teile. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, nicht in Ligroin, wenig in Wasser. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung beim Erwärmen.

0.0814 g Subst.: 22.2 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{10}H_{12}N_4$ . Ber. N 29.8. Gef. N 29.9.

In derselben Weise kann auch das Diamido-*N*-phenyl-dimethyl-osotriazol durch Reduktion des Dinitroderivats dargestellt werden. Derbe Prismen (aus Benzol) vom Schmp. 127°. Die schwachsaure wäßrige Lösung wird mit einer Spur Nitrit intensiv orangegeb. (Analyse siehe Dissertation S. 68.)

#### Abbau des Amino-*N*-phenyl-dimethyl-osotriazols durch Oxydation.



5 Teile des obigen Aminophenyltriazols werden in 40 Teilen Schwefelsäure und 200 Teilen Wasser gelöst und bei 5–10° unter gutem Rühren durch tropfenweisen Zusatz von 40 Teilen Kaliumpermanganat (in 800 Teilen Wasser gelöst) oxydiert. Das überschüssige Permanganat wird schließlich mit schwefliger Säure entfärbt, filtriert, mit Ammoniak im Überschuß versetzt und mit Silbernitratlösung ausgefällt, wobei nur das in Ammoniak unlösliche Silbersalz des Dimethyl-osotriazols ausfällt. Es wird abfiltriert, ausgewaschen und mit Salzsäure und etwas schwefliger Säure geschüttelt. Vom Chlorsilber wird abfiltriert, aus dem im Vakuum konzentrierten Filtrat das Triazol mit Pottasche und Äther (wie beim Dimethyl-*N*-aminoosotriazol beschrieben) isoliert und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 1.5 g, theoretisch 3 g.

Schmelzpunkt und chemisches Verhalten ergeben die Identität mit dem aus Dimethyl-*N*-amidoosotriazol durch Nitrit erhaltenen Dimethyl-osotriazol.

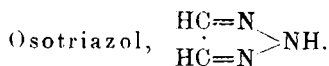
0.099 g Subst. (krystallwasserfrei): 0.1797 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O. — 0.1074 g Subst. (krystallwasserfrei): 41.7 ccm N (17°, 726 mm).

$C_4H_7N_3$ . Ber. C 49.48; H 7.21, N 43.3.

Gef. » 49.50, » 7.30, » 43.0.

Durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann wird aus dem nach beiden Methoden erhaltenen Triazol ein bei 69° schmelzendes Benzoylprodukt erhalten. Analyse und Beschreibung siehe Dissertation S. 70.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *N*-Amino-osotriazol.



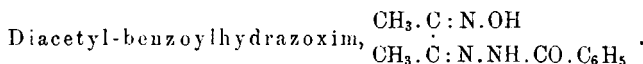
1 Teil *N*-Aminoosotriazol wird, in 20 cem Wasser gelöst, unter guter Kühlung mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  gesättigt, wobei lebhaft Gasentwicklung stattfindet. Aus der im Vakuum eingeeengten Lösung wird die freie Base durch Ausäthern nach Sättigung mit Pottasche gewonnen. Das physikalische und chemische Verhalten des Rückstandes nach dem Abdestillieren des Äthers stimmte völlig mit dem des Osotriazols von v. Pechmann<sup>1)</sup> überein. Zur weiteren Identifizierung wurde nach Schotten-Baumann die Benzoylverbindung dargestellt. Glänzende Nadeln, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Schmp. 100°.

0.1117 g Subst.: 25 cem N (21°, 726 mm).

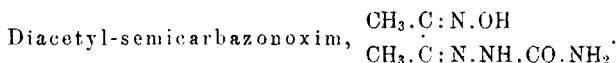
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ . Ber. N 24.3. Gef. N 24.3.

Zur Kontrolle wurde aus dem nach v. Pechmann dargestellten Osotriazol das Benzoylderivat dargestellt, das denselben Schmelzpunkt zeigte, ebenso ein Gemisch der beiden.

Die beiden nun folgenden Hydrazoxime wurden hergestellt in der Hoffnung, daraus durch einfache Wasserabspaltung die Osotriazole zu erhalten, was sich jedoch nicht verwirklichen ließ.

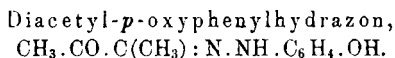


Aus molekularen Mengen Isonitrosomethylacetone und Benzoylhydrazin. Gelblichweiße Nadeln aus Wasser, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Schmp. 195°. Mit Phosphortrichlorid gibt die Chloroformlösung schöne Rotfärbung. Analyse siehe Dissertation.



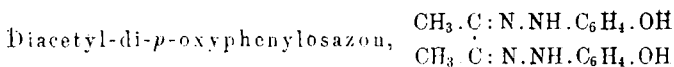
Aus Isonitrosomethylacetone und Semicarbazid. Glänzende Nadelchen aus heißem Wasser. Schmp. 245° unter Zersetzung. Im Vakuum unzersetzt flüchtig. Analyse siehe Dissertation.

Das folgende Hydrazon und Osazon des Diacetyls sollten zur Darstellung substituierter, für den Abbau durch Oxydation geeigneter Osotetrazine dienen.



Aus *p*-Oxyphenylhydrazinchlorhydrat und Diacetyl. Gelbgrüne Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 187°. Sie geben Bülow'sche Hydrazonreaktion. Analyse siehe Dissertation.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 320 [1891].



Aus obigem Hydrazon und *p*-Oxyphenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Weiße Blättchen vom Schmp. 178°, an der Luft ziemlich bald sich bräunend unter Zersetzung. In viel Alkohol in der Wärme unter teilweiser Zersetzung löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelbbraun und wird mit Dichromat gelbrot. Analyse der mit Alkohol gewaschenen, nicht unkrystallisierten Substanz siehe Dissertation.

Mit Oxydationsmitteln gibt das Osazon sofort die charakteristische Rotfärbung der Osotetrazine, namentlich nach Zusatz von Alkali. Doch gelingt es nicht, das Osotetrazin selbst zu isolieren, da es sich sehr rasch zersetzt.

Elberfeld-Vohwinkel, 29. Januar 1909.

## 99. Riko Majima: Zur Konstitution der Eläostearinsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. Februar 1909.)

Aus dem Öl des *Elaeococca Vernicia* (japanisches Holzöl) isolierte zuerst Cloez<sup>1)</sup> eine krystallinische, sich leicht an der Luft oxydierende Fettsäure, welche nach ihm die Zusammensetzung  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$  und folglich den Namen Eläomargarinsäure besitzen sollte. Nach längerer Zeit untersuchte Maquenne<sup>2)</sup> diese Substanz wieder, und nach den Resultaten der vorsichtig ausgeführten Elementaranalyse gab er der Säure die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  und infolgedessen den neuen Namen Eläostearinsäure. Bei der Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat erhielt er daraus *n*-Valeriansäure und Azelainsäure. Kurz nachher konnte Kametaka<sup>3)</sup> aus der Eläostearinsäure ganz dieselbe Tetrabrom- und Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure), wie aus der Linolsäure, darstellen. Demnach schrieb er der Säure die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$  zu, und erblickte darin ein Isomeres der Linolsäure. Er oxydierte auch diese Säure mit Kaliumpermanganat, konnte aber nur Azelainsäure aus den Produkten isolieren<sup>4)</sup>.

Seit einigen Jahren ist infolge der Arbeiten von Harries und seinen Schülern das Ozon als ausgezeichnetes Oxydationsmittel erkannt und bereits mit Erfolg auf die Konstitutionsbestimmung der Ölsäure<sup>5)</sup> angewandt worden. Es lag daher nahe, diese Methode zu

<sup>1)</sup> Compt. rend. **82**, 501 [1876]; *ibid.* **83**, 943 [1876].

<sup>2)</sup> *ibid.* **135**, 696 [1902]. <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **83**, 1042 [1903].

<sup>4)</sup> Journ. of the College of Science, Tokyo, Vol. **25**, Art. 3.

<sup>5)</sup> Harries, Türk, diese Berichte **39**, 3732 [1906].