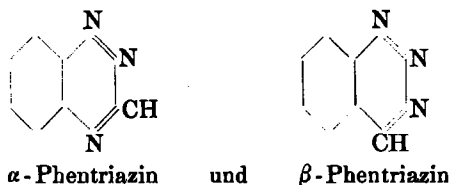


## 68. Max Busch: Synthese von Phentriazinen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Einem Vorschlage von Widman<sup>1)</sup> gemäss bezeichnet man Abkömmlinge des Naphtalins, in welchen in ein und demselben Ring-complex 3 Methingruppen durch je ein Stickstoffatom ersetzt sind, als Phentriazine. Der Theorie nach sind zwei Isomere derartiger Verbindungen denkbar: wie sich aus nachstehenden Formelbildern ergibt, hat man, je nachdem die Stickstoffatome durch eine Methingruppe getrennt oder benachbart sind, zu unterscheiden zwischen



Bisher hat diese interessante Körperklasse nur einige wenige Vertreter aufzuweisen. Als Repräsentant des ersten Isomeren ist die Stammsubstanz, das  $\alpha$ -Phentriazin selbst durch die Arbeiten von A. Hempel<sup>2)</sup> und Aug. Bischler<sup>3)</sup> zur Kenntnis gebracht worden, während von den  $\beta$ -Phentriazinen nur ein sauerstoffhaltiger Abkömmling bekannt ist, welcher vor mehreren Jahren von Weddige und Finger<sup>4)</sup> aus dem *o*-Amidobenzamid gewonnen und von dem letztgenannten Forscher<sup>5)</sup> unter dem Namen »Benzazimid« näher beschrieben wurde.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden nun in der Absicht unternommen, einen geeigneten Weg zur Darstellung von Derivaten des  $\beta$ -Phentriazins zu finden. Es schienen mir dazu die Derivate des *o*-Nitro- bzw. *o*-Amidobenzylamins ein geeignetes Ausgangsmaterial an die Hand zu geben. Wie die Untersuchungen von C. Paal und M. Busch<sup>6)</sup> sowie von C. Paal und Fr. Krecke<sup>7)</sup> ergeben haben, gehen die acylierten Nitrobenzylaminbasen unter bestimmten Bedingungen durch Reduction unter Ringschliessung in Anhydroverbindungen, Derivate des Dihydrochinazolins, über. Es erschien mir nicht unmög-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 38, 192.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 41, 161.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 2806.

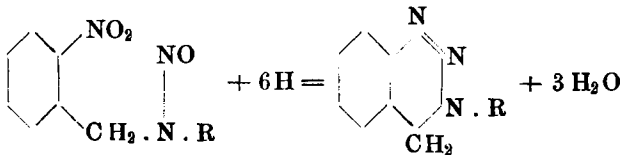
<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. 35, 232.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. 37, 431.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XXII, 2683.

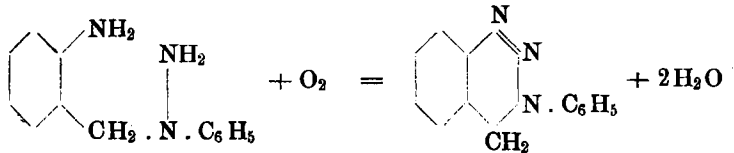
<sup>7)</sup> Diese Berichte XXIII, 2634.

lich, dass in analoger Weise durch Reduction der durch Einwirkung von salpetriger Säure aus den *o*-Nitrobenzylaminderivaten entstehenden Nitrosamine sich nach folgender Gleichung:



direct Phendihydrotriazine bilden könnten.

Es wurde zu diesem Zweck zunächst das Nitrosamin des *o*-Nitrobenzylanilins in den Bereich der Untersuchung gezogen. Der Versuch, der mit den verschiedensten Reductionsmitteln ausgeführt wurde, führte jedoch in keinem Falle zum gewünschten Ziele. Die erhaltenen Producte waren je nach Wahl des reducirenden Agens *o*-Amidobenzylanilin, Phenylindazol oder endlich *o*-Amidobenzylphenylhydrazin<sup>1)</sup>. Auf das letztgenannte Reactionsproduct lenkte ich nunmehr meine Aufmerksamkeit, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass dasselbe durch Oxydation in folgender Weise in das entsprechende Phenylindazol übergeführt werden könnte:



Es schien dieser Weg um so mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten, als nach den Untersuchungen von E. Fischer<sup>2)</sup> die asymmetrischen Hydrazine bei der Oxydation unter bestimmten Bedingungen durch Zusammentreten zweier Moleküle in Tetrazone übergeführt werden und ein analoger Oxydationsprocess in ein und demselben Molekül wohl um so leichter vor sich gehen durfte.

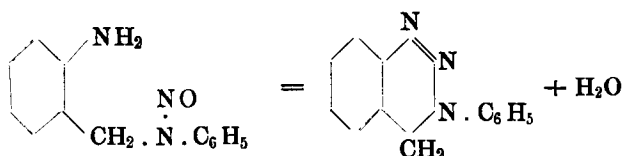
Trotz vielfacher Versuche mit den hier in Betracht kommenden Oxydationsmitteln gelang es mir bis jetzt nicht, zu dem gewünschten Resultate zu kommen, was wohl auf das verschiedene Verhalten der an Kohlenstoff gebundenen Amidogruppe zurückzuführen sein dürfte.

Ein geeignetes Mittel fand ich endlich in der salpetrigen Säure; dieselbe lieferte bei der Einwirkung auf das erwähnte *o*-Amidobenzyl-

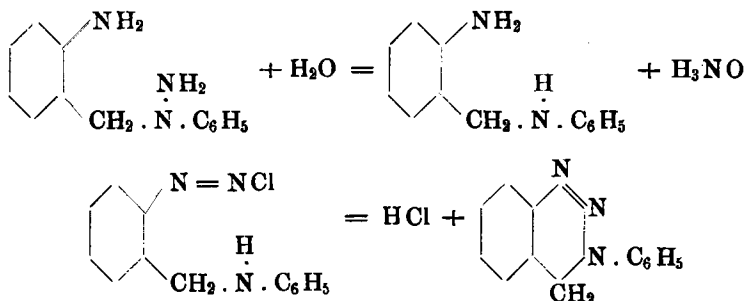
<sup>1)</sup> Ueber Darstellung und Eigenschaften dieser *o*-Amidobenzylhydrazine gedenke ich demnächst ausführlich zu berichten. Wie mir Hr. Dr. C. Paal privatim mittheilt, hat er denselben Körper vor einiger Zeit auf anderem Wege schon erhalten. —

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 167.

phenylhydrazin unter Einhaltung gewisser, aus dem experimentellen Theil näher zu ersehenden Bedingungen, ein schön krystallisirendes Product, welches sich bei der Untersuchung als die gewünschte Phen-triazinbase kennzeichnete. Der Process verläuft jedoch nicht glatt, und es ist nicht anzunehmen, dass derselbe auf einem einfachen Oxydationsvorgang beruht, zumal nach den von E. Fischer<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf asymmetrische Hydrazine gemachten Erfahrungen. Ich glaube hiernach vielmehr den Verlauf des Processes in der Weise erklären zu müssen, dass sich intermediär das Nitrosamin des *o*-Amidobenzylanilins bildet und dieses durch Wasserabspaltung in ein Anhydrid, das Triazin übergeht:



oder endlich, dass zunächst unter dem Einfluss der salpetrigen Säure das Amidobenzylanilin unter Wassereintritt zurückgebildet wird, aus diesem das Diazochlorid entsteht, welches dann seinerseits durch Salzsäureaustritt in das Triazin übergeführt wird, ein Vorgang, der folgenden Gleichungen entsprechen würde:



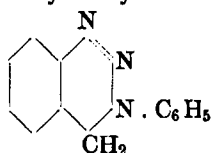
Mit dieser Erklärung des Verlaufes der Reaction wurde zugleich die Vermuthung nahegelegt, dass sich in diesem Falle die Synthese dieser Triazine direct aus den *o*-Amidobenzylaminbasen bewerkstelligen lassen müsse. Wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, erwies sich meine Annahme als richtig, und zwar verläuft der Process in diesem Falle entschieden glatter als bei den angeführten Hydrazinen. Die negativen Erfolge, über welche Söderbaum und Widman<sup>2)</sup> bei dem gleichen Versuche berichten, sind leicht aus dem Umstande

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 158.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2188.

zu erklären, dass die gewünschten Producte nur bei Einhaltung der unten angegebenen Bedingungen zu fassen sind, während sonst fast ausschliesslich ein gelbes bis dunkles Oel entsteht, das speciell bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das *o*-Amidobenzylanilin stets in grösserer oder geringerer Menge als Nebenproduct auftritt. Die Art und Weise der Einwirkung der salpetrigen Säure kann auch hier ähnlich wie bei den genannten *o*-Amidobenzylhydrazinen in zweierlei Weise gedacht werden, indem in dem einen Falle aus dem intermediär gebildeten Diazochlorid unter Salzsäureabspaltung das Triazin entsteht, oder im anderen Falle, indem zunächst die Nitrosamine der *o*-Amidobenzylaminderivate gebildet und diese durch Wasseraustritt in die Triazine übergeführt werden. Welcher von beiden Auslegungen der Vorzug zu geben ist, wird sich voraussichtlich aus dem Verhalten des *o*-Amidobenzylamins gegen salpetrige Säure, die ich jetzt zunächst ins Auge gefasst habe, entscheiden lassen, da hier die Bildung eines Nitrosamins ausgeschlossen ist.

$\beta$ -Phenphenyldihydrotriazin.



Darstellung aus *o*-Amidobenzylphenylhydrazin.

2 g Hydrazin werden in etwa 50 ccm Wasser unter Zusatz von einem kleinen Ueberschuss an Salzsäure gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und nun unter sorgfältiger Kühlung langsam die wässrige Lösung der für ein Molekül berechneten Menge Natriumnitrit eingetragen. War nur ein geringer Ueberschuss an Salzsäure vorhanden, so fällt hierbei das Reactionsproduct gleich in Form eines gelben Niederschlages aus, andernfalls ist es nöthig, die Flüssigkeit zu neutralisiren, was am besten mit Baryumcarbonat geschieht, da ein Ueberschuss an Alkali zu vermeiden ist. Jetzt wird das Product sofort mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit ganz verdünnter Salzsäure (etwa 3procentig) ausgeschüttelt. Alle öligen Nebenproducte bleiben auf diese Weise im Aether gelöst, und man erhält durch Neutralisation der salzsauren Lösung bei Anwendung von Baryumcarbonat den neuen Körper gleich in Form schwach gelb gefärbter, feiner Blättchen.

Darstellung aus *o*-Amidobenzylanilin.

Das nach dem von Söderbaum und Widman<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren dargestellte Amidobenzylanilin, dessen Schmelzpunkt übrigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2187.

bei 86—87°, d. h. um 4—5° höher gefunden wurde, als von den genannten Forschern angegeben ist, wurde in das gut krystallisirende Chlorhydrat übergeführt. Dieses Salz löst man alsdann in etwa der 20fachen Gewichtsmenge Wasser, kühlt die Lösung auf 0° ab und trägt unter guter Kühlung die wässrige Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in kleinen Portionen ein. Da in vorliegendem Falle kein Säureüberschuss vorhanden, so thut ein Ueberschuss an Nitrit der Ausbeute keinen Eintrag. Nachdem alles Nitrit eingetragen, ist die Flüssigkeit durch Ausscheidung des Reactionsproductes zu einem gelben Brei erstarrt; dieselbe wird jetzt in derselben Weise, wie bei der Darstellung aus dem *o*-Amidobenzylphenylhydrazin angegeben, weiter behandelt.

Das so gewonnene Product ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger leicht in Ligroin und fast unlöslich in Wasser. Am besten lässt sich der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und erhält man denselben auf diese Weise in glänzenden, fast weissen Blättchen, die bei 128° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analyse <sup>1)</sup> ergab dem  $\beta$ -Phenphenyldihydrotriazin entsprechende Zahlen.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3$	Gefunden
H	5.26	5.50 pCt.
C	74.64	74.95 »
N	20.1	20.3 »

Das  $\beta$ -Phenphenyldihydrotriazin ist eine schwache Base, welche mit organischen Säuren keine Salze bildet. Die Salze der Mineralsäuren sind in saurer Lösung beständig, dissociiren jedoch in neutraler, wässriger Lösung. Fügt man zur ätherischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure, so scheidet sich das Chlorhydrat in Form eines gelbgrünen Niederschlages aus, der an der Luft sofort zerfliesst, jedoch nach längerem Stehen der ätherischen Lösung in Form feiner Nadelchen sich an den Wandungen des Gefässes absetzt. Das schwefelsaure Salz ist ebenfalls von gelbgrüner Farbe. Das

#### Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{11}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ ,

erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen alkoholischen Lösung der Base, der man einige Tropfen Salzsäure zugefügt, beim Erkalten in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers oder bei weniger concentrirter Lösung in dunkelgelben Nadeln. Das Salz, welches aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt werden kann, schmilzt

<sup>1)</sup> Die sämmtlichen Verbrennungen der hier angeführten Substanzen mussten mit Bleichromat ausgeführt werden, da die letzten Antheile sehr schwer verbrennen und demgemäss bei der Verbrennung im offenen Rohre mit Kupferoxyd stets zu niedrige Zahlen erhalten wurden.

unter gleichzeitigem Verpuffen bei 130°. Die Platinbestimmung ergab eine der erwarteten Zusammensetzung entsprechende Menge Platin.

Ber. für $C_{13}H_{11}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 23.73	23.48 pCt.

Pikrat:  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Versetzt man die heisse, concentrirte Lösung der Base in Alkohol mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat beim Erkalten in Form von orangeröthen, zu Warzen vereinigten Nadelchen ab, die bei 111° unter gleichzeitigem Verpuffen schmelzen. Die Stickstoffbestimmung ergab einen etwas zu niedrigen Gehalt an Stickstoff, was wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die Substanz, nachdem die erste Stickstoffentwicklung vorüber ist, nur sehr schwer verbrennt.

Ber. für $C_{13}H_{11}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N 19.6	19.05 pCt.

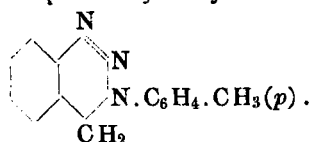
Behufs Darstellung des  $\beta$ -Phentolyltriazins verfährt man in derselben Weise, wie dies bei dem entsprechenden Phenylderivat angegeben. Das zu diesem Zweck hergestellte Chlorhydrat des ebenfalls bereits von Söderbaum und Widman (loc. cit.) gewonnenen *o*-Amidobenzylparatoluidins erwies sich als ein Körper von ausserordentlicher Krystallisationsfähigkeit. Löst man die Base, deren Schmelzpunkt in reinem Zustande bei 84 bis 85° liegt, in etwa der 10fachen Gewichtsmenge 10procentiger Salzsäure, so krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung das

*o*-Amidobenzylparatoluidinchlorhydrat,  $C_{14}H_{17}N_2(HCl)_2$ ,

in centimeterlangen, dicken Säulen aus, die nach einer gütigen, vorläufigen Mittheilung von Hrn. Prof. Dr. Oebbeke höchst wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Das Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser und enthält der Analyse gemäss zwei Moleküle Salzsäure.

Ber. für $C_{14}H_{17}N_2 \cdot (HCl)_2$	Gefunden
Cl 24.80	24.46 pCt.

$\beta$ -Phenparatolyldihydrotriazin,



Lässt man auf obiges Salz salpetrige Säure in der vorher beschriebenen Weise einwirken, so fällt das Reactionsproduct gleich in Form eines gelb gefärbten, krystallinischen Pulvers aus, das sofort

abfiltrirt werden kann, und zwar verläuft der Process weit glatter als bei dem entsprechenden Phenylderivat. Man erhält das Rohproduct in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. des angewandten Amidobenzyltoluidins. Die Substanz ist schwer löslich in Aether und absolutem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Benzol; sie löst sich sehr schwer in Ligroin und fast gar nicht in Wasser. Aus Alkohol erhält man den neuen Körper in Form glänzender, rautenförmiger Blätter von gelber Farbe; aus Aether krystallisirt er in derben, diamantglänzenden Krystallen, Schmelzpunkt  $151^{\circ}$ , bei welcher Temperatur gleichzeitig Stickstoffentwicklung eintritt. In geringer Menge entsteht neben dem genannten ein zweites Product, das aus Aether sich in zu Büscheln vereinigten, schwach gelb gefärbten Blättchen ausscheidet und einen um  $10^{\circ}$  niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Da mir bisher nur eine geringe Quantität dieses Körpers zur Verfügung stand, musste ich vorläufig von einer näheren Untersuchung absehen.

Was nun das zunächst genannte, bei  $151^{\circ}$  schmelzende Product anbetrifft, so erwies sich dieses durch die Analyse und sein vollständig dem Phenylderivat analoges Verhalten als das erwartete  $\beta$ -Phenparatolyldihydrotriazin.

Analyse:

	Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$	Gefunden
H	5.83	5.57 pCt.
C	75.34	75.48 »
N	18.83	18.87 »

Auch das vorliegende Tolyderivat kennzeichnet sich als eine schwache Base, welche mit organischen Säuren keine, mit Mineralsäuren nur in saurer Lösung beständige Salze liefert; die letzteren besitzen eine citronengelbe Färbung. Das Chlorhydrat fällt bei vorsichtigem Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur ätherischen Lösung in feinen Nadeln aus, welche sich leicht in absolutem Alkohol lösen, aber auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung dissociiren. Ich möchte schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass sich bei der Krystallisation der Base aus Alkohol eine interessante Erscheinung zeigt; die heisse, concentrirte alkoholische Lösung erstarrt schon in der Wärme zu einem Brei von langen, feinen, fast weissen Nadeln, die bei längerem Stehen in der Kälte in die oben beschriebene Krystallform, glänzende, rautenförmige Täfelchen, übergehen. Filtrirt man die Nadeln gleich ab, so tritt die beschriebene Umwandlung momentan ein.

Platindoppelsalz,  $(C_{14}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ .

Dasselbe fällt aus concentrirter, salzsaurer, alkoholischer Lösung der Base in glänzenden, orangegelben Nadeln aus. Es beginnt bei

148° braun zu werden, sintert dann zusammen und schmilzt unter Aufschäumen gegen 190°.

Analyse:

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$	Gefunden
Pt 22.96	22.60 pCt.

Pikrat,  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Fügt man zur heissen alkoholischen Lösung der Tolybase alkoholische Pikrinsäurelösung, so scheidet sich bereits in der Wärme das in Alkohol schwer lösliche Pikrat in schönen, dunkelgelben, glänzenden Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 132° und verpuffen fast im selben Moment unter Zurücklassung eines dunkelbraunen Oeles. Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die der erwarteten Zusammensetzung der Verbindung entsprechen:

Ber. für $(C_{14}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N 18.57	18.42 pCt.

Ich möchte mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes vorbehalten.

## 60. F. Krafft und H. Karstens: Ueber Diparatoluylamid und Diorthotoluylamid.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Da die aromatischen Nitrile neuerdings ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial geworden sind, haben wir im Anschluss an die bereits mitgetheilten Versuche über Dibenzamid und Diacetamid<sup>1)</sup> noch die vorgenannten beiden Diamide aus den entsprechenden Tolunitrilen dargestellt.

Das von Landolt und Baumert<sup>2)</sup> entdeckte Dibenzamid wurde aus Benzonitril zuerst mittelst Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd von Barth und Senhofer<sup>3)</sup> gewonnen, eine Bereitungsart des Diamids, die namentlich durch einen Versuch von Gumpert<sup>4)</sup>, der rauchende Schwefelsäure in passender Menge auf Benzonitril einwirken

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2339 und 2394.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 5.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 975.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 30, 87. — Vergl. auch Pinner und Klein, diese Berichte XI, 764.