

Mittheilungen.

59. M. Busch und C. Heinrichs: Umwandlung von Tetrazin- in Triazol-Derivate.

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

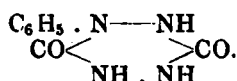
(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

In der soeben erschienenen Abhandlung: »Ueber die Polymerisationsproducte aus Diazoessigester«, berichten Hantzsch und Silberrad¹⁾ u. A. über die Verwandlung eines sechsgliedrigen Stickstoffkohlenstoffringes in einen fünfgliedrigen: Hydrotetrazin geht unter dem Einfluss von salpetriger Säure in 1.2.4-Triazol über:

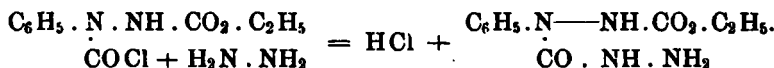


Diese Mittheilung interessirte uns um so mehr, als wir ebenfalls diese eigenthümliche Reaction auf dem gleichen Gebiete beobachtet haben; wir halten es deshalb für angebracht, unsere Versuche, die bereits im vergangenen Sommer ausgeführt wurden, aber erst im Zusammenhang mit anderen Arbeiten veröffentlicht werden sollten, jetzt im Anschluss an obige Publication zur Kenntniss zu bringen.

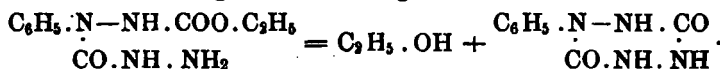
Unsere Versuche beziehen sich auf das Monophenylurazin:



Zu dieser Verbindung gelangten wir ausgehend vom α -Carbonylchlorid des Phenylcarbazinsäureäthylesters²⁾, welches sich mit Hydrazin zu dem Phenylcarbazidcarbonsäureäthylester vereinigt:



Das Hydrazid spaltet ausserordentlich leicht Alkohol ab, wobei unter innerer Condensation das oben genannte Phenylurazin entsteht, wie dies in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt:

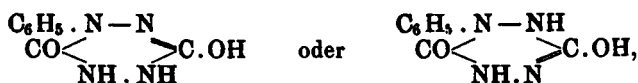


Die Tendenz zur Bildung dieses Ringcomplexes ist so gross, dass wir das Hydrazid nicht in reiner Form isoliren konnten, es war

¹⁾ Diese Berichte 33, 58.

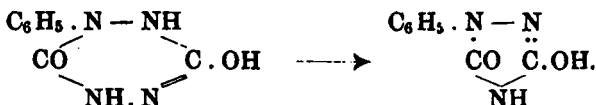
²⁾ Stern, Journ. für prakt. Chem. 60, 238.

stets mit grösseren oder geringeren Mengen Urazin vermengt. Bei Gegenwart von Alkali vollzieht sich der Process schnell und vollständig. — Die nahen Beziehungen der neuen Verbindung zu der Stammsubstanz, dem Urazin¹⁾, sowie dem am längsten bekannten Diphenylurazin²⁾ geben sich in ihren Eigenschaften deutlich zu erkennen; so besitzt sie neben dem hohen Schmelzpunkt namentlich auch die stark saure Natur der letzterwähnten Tetrazine. Das Monophenylurazin ist eine einbasische Säure; durch Methylierung wird es gleich dem Diphenylderivat in eine Monomethyl-Verbindung übergeführt, die keine sauren Eigenschaften mehr erkennen lässt. Es scheint uns deshalb auch der Charakter der Verbindung besseren Ausdruck zu finden in einer der beiden tantomeren Formeln:



von denen wir die letztere vorziehen möchten, da der Körper keine Neigung zeigt, in eine Azoverbindung überzugehen.

Wie Eingangs angedeutet, wird das neue Tetrazin unter dem Einfluss der salpetrigen Säure in ein Triazolderivat, das bereits von Pinner³⁾ dargestellte Phenylurazol, umgewandelt:



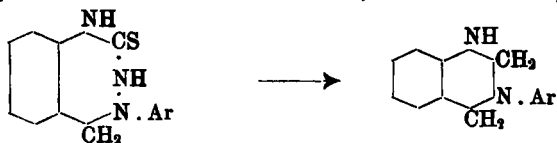
Diese merkwürdige Eliminirung von Stickstoff als Glied eines Stickstoffkohlenringes⁴⁾ lässt sich übrigens nicht allgemein bei Tetrazinen des vorliegenden Ringsystems durchführen, wir fanden vielmehr,

1) Curtius und Heidenreich, Journ. für prakt. Chem. 52, 454.

2) Pinner, diese Berichte 21, 2330; Heller, Ann. d. Chem. 263, 282; Rupe, diese Berichte 32, 16.

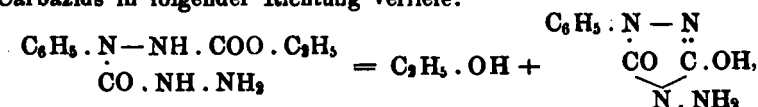
3) Diese Berichte 20, 2358.

4) Es mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, dass die Entfernung eines Ringgliedes unter Erhaltung der Ringconfiguration bereits vor längerer Zeit auf dem Gebiete der Stickstoffkohlenstoffringe beobachtet wurde, und zwar handelt es sich hier um die Verwandlung eines sieben-gliedrigen in ein sechsgliedriges System: Die ringförmigen Harnstoffe der o-Aminobenzylarylharnstoffe lassen sich unter Eliminirung einer Imidogruppe in Tetrahydrochinazoline überführen (Busch, diese Berichte 27, 2900).

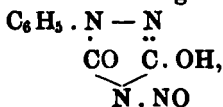


dass das bereits erwähnte Diphenylurazin ein ganz beständiges Nitrosamin liefert¹⁾.

Wir bemerken schliesslich noch, dass die Bildung des Triazolderivates bei der in Frage stehenden Reaction zunächst die Vermuthung in uns wachrief, dass die intramolekulare Condensation des Carbazids in folgender Richtung verlief:

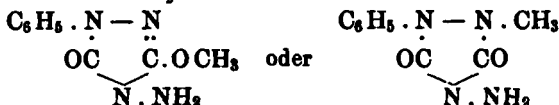


und demgemäss in dem neuen Körper ein Aminourazol vorliege. In Analogie zu dem Verhalten der unsymmetrisch disubstituirten Hydrazine, hätte sich aus solch einer Verbindung intermediär das Nitrosamin,



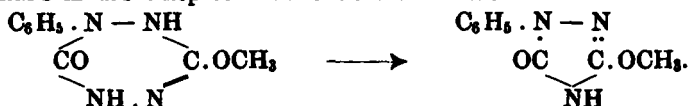
und hierauf durch Abspaltung der Nitrosogruppe das Urazol bilden können. In diesem Glauben wurden wir vollends bestärkt durch die Thatsache, dass die fragliche Substanz sich leicht mit Benzaldehyd unter Wasserantritt vereinigt, also vermeintlich eine normale Benzylidenverbindung liefert. Diese Reactionsfähigkeit gegenüber Aldehyden ist auch bei dem Urazin selbst bereits von seinen Entdeckern (l. c.) constatirt worden, es hätte Letzteres demgemäss ein Aminourazol vorstellen sollen.

Nun müsste aber ein Aminourazol der gedachten Art neben sauren, unbedingt auch basische Eigenschaften besitzen, was jedoch thatsächlich nicht der Fall ist. Basische Natur kommt auch selbst dann nicht zum Ausdruck, wenn durch Einführung einer Methylgruppe die Acidität der Verbindung aufgehoben wird. Da es aber undenkbar erscheint, dass ein Methylderivat der Constitution



gegen Säuren indifferent wäre, so kann nur noch die Tetrazinformel in Frage kommen.

Die letztgenannte Methylverbindung wird durch salpetrige Säure ebenfalls in das entsprechende Urazol verwandelt:



¹⁾ Eine Untersuchung über Dialkylurazine gedenken wir in einem der nächsten Hefte dieser Berichte zu bringen.

Experimentelles.

Bei der Bereitung des als Ausgangsmaterial dienenden Carbonylchlorids des Phenylcarbazinsäureäthylesters¹⁾ zeigte sich, dass die Vorschrift Heller's²⁾ sich für die Gewinnung grösserer Mengen des Carbazinsäureesters nicht eignet, da einerseits die Ausbeute sehr gering und andererseits das Rohproduct durch schmierige Beimengungen stark verunreinigt ist; abgesehen davon, wird dabei die Hälfte des Phenylhydrazins als Chlorhydrat abgeschieden und so der Reaction entzogen. Wir haben die Darstellungsmethode dahin abgeändert, dass wir die Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf Phenylhydrazin in wässriger Lösung unter Zusatz von Pyridin sich vollziehen lassen; auf diese Weise bekommt man reines Rohproduct in vorzüglicher Ausbeute. Wir verfahren folgendermassen:

Ein Gemisch von Phenylhydrazin und überschüssigem Pyridin wird mit 4—5-fachen Menge Wasser versetzt, wobei glatte Lösung erfolgt, und Chlorkohlensäureester in möglichst genau äquimolekularer Menge unter stetem Schütteln langsam eingetropfelt. Der Phenylcarbazinsäureester setzt sich als gelbes Oel zu Boden, das bei kräftigem Durchschütteln unter Kühlung bald zu kugeligen Aggregaten erstarrt. Zur völligen Entfernung des Pyridins wäscht man das Rohproduct mit etwas verdünnter Essigsäure nach und krystallisirt aus Benzol-Ligroin um.

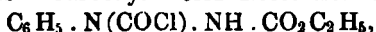
Die Ausbeute an Carbazinsäureester wird bedeutend vermindert, sobald man einen Ueberschuss an Chlorkohlensäureester anwendet oder wenn zu wenig Pyridin zugegen ist. Es bildet sich alsdann mehr von dem schon von Rupe und Labhardt³⁾ beschriebenen Phenylhydrazin- α - β -dicarbonsäureester, $C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; derselbe entsteht auch unter den oben angegebenen Bedingungen in geringer Menge, kann jedoch von dem Carbazinsäureester durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin leicht getrennt werden; er findet sich dabei in den letzten Mutterlaugen. Gleich Rupe und Labhardt erhielten wir diesen Ester aus niedrig siedendem Ligroin in grossen, wasserhellen Prismen, die bei 58—59° schmelzen.

$C_{12}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 57.14, H 6.37, N 11.11.

Gef. » 57.59, » 6.35, » 11.29.

Einwirkung von Phosgen auf Carbazinsäureäthylester.

A. Stern hat l. c. vor einiger Zeit aus Phosgen und Carbazinsäureäthylester das α -Carbonylchlorid dieses Esters,



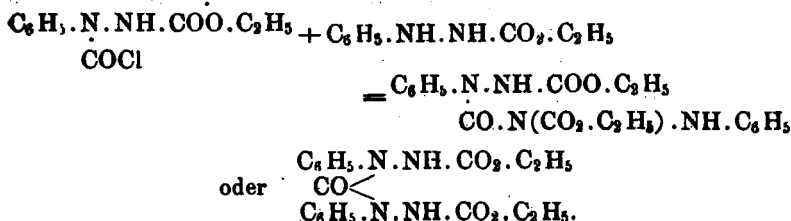
erhalten. Als wir nach der dort gegebenen Vorschrift 20 g Ester mit Phosgen behandelten, erhielten wir zu unserem Erstaunen kein

1) Journ. für prakt. Chem. 60, 238.

2) Ann. d. Chem. 263, 278.

3) Diese Berichte 82, 14.

Chlorid, sondern einen chlorfreien Körper vom Schmp. 194°. Bei Wiederholung des Versuchs mit kleinen Mengen (2—3 g) entstand jedoch wieder das Chlorid. — Die Analyse des chlorfreien Productes zeigte, dass dasselbe durch Wechselwirkung zwischen 1 Mol. Phosgen und 2 Mol. Ester entstanden sein musste; thatsächlich liess sich die Verbindung auch aus dem eben erwähnten Säurechlorid und Carbazinsäureäthylester synthetisiren; hierbei konnte nun der Eingriff des Chlorids in α - oder β -Stellung des Carbazinsäureesters erfolgen, sodass bezüglich der Constitution des Reactionsproductes zwei Möglichkeiten vorlagen, entsprechend der Formel:



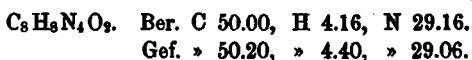
Wir halten die zweite Formel für die richtige, da 1. erfahrungsgemäss β -acylirte Hydrazine einen weiteren Säurerest in α -Stellung aufnehmen und 2. der Methylphenylhydrazidoameisensäureäthylester¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_3) \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wie ein entsprechender Versuch lehrte, überhaupt nicht mehr mit dem in Frage stehenden Säurechlorid reagirte.

Nachdem wir auf diese Weise Einblick in die Reaction zwischen Phosgen und dem Carbazinsäureester gewonnen hatten, war der Weg zur Darstellung des einen oder des anderen der beiden Reactionsproducte angedeutet: findet Phosgen bei dem Process Ester im Ueberschuss vor, so sollte sich das Carbohydrazid, im entgegengesetzten Falle das Säurechlorid bilden. Dies ist in Wirklichkeit der Fall, und haben sich dem entsprechend die folgenden Darstellungsmethoden für die beiden Verbindungen ergeben.

¹⁾ Der zu dem vorliegenden Zweck dargestellte Ester (α -Methylphenylhydrazin- β -carbonsäureäthylester) entsteht ziemlich glatt, wenn man Methylphenylhydrazin in ätherischer Lösung bei Gogenwart von Pyridin mit Chlorkohlensäureäthylester behandelt. Das salzsaure Pyridin wird durch Ausschütteln mit Wasser entfernt, der Aether abdestillirt und der ölige Rückstand in Eismischung zum Erstarren gebracht. Durch Abpressen auf Thon wurde das Rohproduct von den öligen Beimengungen befreit und dann aus Ligroin umkrystallisirt. Weisse Nadeln, die von den gebräuchlichen Solventien leicht aufgenommen werden, am wenigsten von Gasolin und Wasser. Schmp. 50°.

Hydrazinhydrat (in 50-procentiger wässriger Lösung), wobei sich die Reactionswärme event. bis zum Sieden der Flüssigkeit steigert, und dampft, da auf Zusatz von Wasser keine Ausscheidung erfolgt, auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand besteht aus salzsaurem Hydrazin, Monophenylcarbazoncarbonsäureäthylester und Monophenylurazin; es hat unter den Bedingungen der Reaction also bereits eine theilweise Condensation des Esters zum Tetrazin stattgefunden. Da die genannten Körper sich wegen gleicher Löslichkeit schwer trennen liessen und auf Zusatz von Alkali und Ammoniak zwar das Urazin leicht in Lösung ging, dabei zugleich aber auch der noch vorhandene Ester vollständig in Letzteres übergeführt wurde, so haben wir gleich die ganze Menge auf Tetrazin verarbeitet. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern das Monophenylurazin gleich in hübschen, farblosen Prismen aus; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse, lange, Phtalsäureanhydrid ähnliche Nadeln, aus Alkohol glänzende Blättchen. Schwer löslich in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Schmp. 244—245°.

Die Substanz wird von verdünnter Natronlauge und Ammoniak, sowie auch von Alkalicarbonat leicht aufgenommen; sie zeigt keine basischen Eigenschaften. Eisenchlorid und Quecksilberoxyd lassen den Körper unverändert; Kaliumpermanganat und Salpetersäure wirken entweder nicht ein oder unter vollkommener Zersetzung.



Das Kalium- wie das Natrium-Salz des Monophenylurazins krystallisiren in schönen, glänzenden Nadeln; dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in concentrirtem Aetzalkali; man isolirt sie demgemäss durch Zusatz von concentrirter Lauge zur wässrigen Lösung.

Wir haben das Natriumsalz analysirt; dasselbe enthält 4 Mol. Krystallwasser.



Die bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrocknete Substanz besass den geforderten Gehalt an Na.



Das Phenylurazin lieferte mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge von verschiedenen Körpern, die sich nicht trennen liessen; ein einheitliches Product resultirte, als wir mit reichlich Anhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat ca. 1 Stunde kochten.

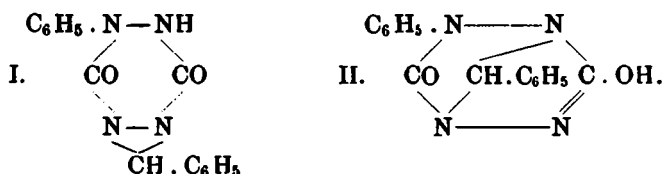
Das auf diese Weise entstehende Acetylderivat krystallisirte aus Alkohol in schönen, farblosen Blättern, die scharf bei 128° schmolzen. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, sehr schwer in Wasser und Ligroïn.

Durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge tritt Verseifung ein. Der Analyse zu Folge liegt das Triacetylphenylurazin, $C_8H_5N_4O_2(CO \cdot CH_3)_3$, vor.

$C_{14}H_{14}N_4O_5$. Ber. C 52.82, H 4.40, N 17.61.
Gef. » 52.98, » 4.67, » 17.71.

Monophenylurazin und Benzaldehyd.

Die Condensation vollzieht sich beim kurzen Erhitzen der Componenten in concentrirter alkoholischer Lösung. Aus der gut gekühlten Flüssigkeit setzten sich glänzende Blättchen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmp. 175° . Das Product löste sich in verdünnter Natronlauge. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird der Aldehyd wieder abgespalten. Für die Verbindung dürften folgende Formeln in Betracht kommen:



I. würde der von Curtius und Heidenreich l. c. für die Benzaldehyd-Verbindung des Urazins (Bishydrazicarbonyl) angenommenen Constitution entsprechen, II. sich von der Eingangs bevorzugten Formel ableiten.

$C_{15}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 64.28, H 4.28, N 20.00.
Gef. » 64.24, » 4.65, » 20.01.

Ueberführung des Phenylurazins in Phenylurazol.

Das Urazin wird in ca. 80-procentiger Essigsäure fein suspendirt und unter Kühlung Natriumnitrit (gelöst in wenig Wasser) eingetragen, wobei die Substanz ganz in Lösung geht. Das Reactionsproduct wird durch Wasser in weissen Blättchen gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol resultirten schöne, glänzende Blätter, die bei 262° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem von Pinner dargestellten Phenylurazol.

$C_8H_7N_3O_2$. Ber. N 23.72. Gef. N 23.53.

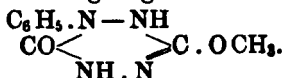
Methylierung des Phenylurazins.

2 g Urazin wurden mit äquimolekularen Mengen Aetzkali und Jodmethyl in schwach verdünntem Methylalkohol 2 Stunden am Rückflusskühler unter Quecksilberschluss erhitzt. Es ist dabei sowohl ein Ueberschuss an Alkali wie an Halogenalphyll ganz zu vermeiden, da sonst ein schwer zu reinigendes, theilweise verschmiertes Product resultirt. Unter den angegebenen Bedingungen erzielt man zwar

keine vollständige Methylierung, aber die entstehende Methylverbindung wird gleich rein gewonnen und kann zudem von unverändertem Urazin auf Grund der sauren Natur des Letzteren leicht getrennt werden. Man dampft die Reactionsflüssigkeit ein, bis das unveränderte Urazin sich abzuschneiden beginnt, filtrirt und fügt zum Filtrat einige Tropfen Ammoniak. Innerhalb 2—3 Tagen krystallisirt dann die Methylverbindung in derben Prismen aus; dieselben lassen sich aus Alkohol, Benzol oder Wasser gut umkrystallisiren, und zwar erhielten wir aus letztgenanntem Lösungsmittel hübsche, zu Farnblatt-ähnlichen Gebilden angeordnete Krystalle. Schmp. 135—136°.

Der Körper erweist sich als sehr empfindlich gegen Alkali; durch Kalilauge wird er bereits bei gewöhnlicher Temperatur, durch Ammoniak beim Kochen zersetzt; er besitzt keine basischen Eigenschaften.

Die Analyse zeigt, dass bei der Methylierung eine Methylgruppe in das Urazin eingetreten ist; aus den Eingangs angeführten Gründen dürfte eine Methoxy-Verbindung folgender Form vorliegen:



$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 4.85, H 52.42, N 27.18.
Gef. » 5.22, » 52.39, » 27.00.

Einwirkung von salpetriger Säure: Wir lösten die Methylverbindung in Alkohol, säuerten mit Salzsäure an und versetzten unter Kühlung mit Nitrit-Lösung im Ueberschuss. Die saure Lösung wurde nach Zugabe von Wasser mehrmals mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und der krystallinische Rückstand aus Benzol umkrystallisirt, wobei das Reactionsproduct in Form schneeweisser, glänzender Blättchen ausfiel. Diese Substanz gab noch schwach die Liebermann'sche Reaction, die jedoch nach mehrmaligem Umkrystallisiren kaum noch sichtbar war. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 182—185°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Aether und Wasser, fast unlöslich in Gasolin.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 21.98. Gef. N 21.94.

Der Analyse zu Folge liegt also in dem Körper ein Monomethyl-derivat des Phenylurazins vor. Bemerkenswerth ist, dass hier bei dem Uebergang vom Urazin zum Urazol wieder saure Natur erworben wird: die Substanz wird selbst von wässrigem Alkalicarbonat leicht aufgenommen. Der Verbindung ist eine der beiden folgenden Formeln zu ertheilen.

