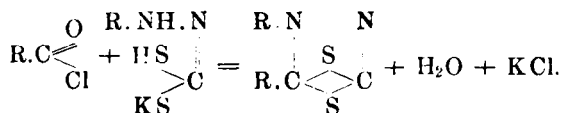


## 142. M. Busch: Ueber Endimino-triazole.

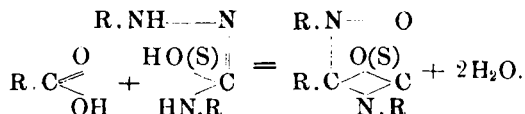
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. Februar 1905.)

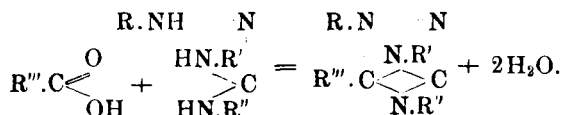
Die nähere Untersuchung der Reactionsproducte aus Dithiocarbaminsäuren und Säurechloriden hatte s. Zt. zu der Erkenntniß geführt<sup>1)</sup>, dass ihrer Synthese ein eigenartiger Condensationsprocess zu Grunde liegt, bei welchem das Carboxyl-Kohlenstoffatom des Säurechlorids nach drei Richtungen hin in die Molekel der Dithiocarbaminsäure eingreift:



Es entstehen Endothio-thiobiazoline, die infolge der gesonderten Stellung des als Brückenglied fungirenden Schwefelatoms durch besondere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind. Im Verlauf der citirten Arbeit ergah sich weiterhin, dass sowohl die Amide der Carbaminsäuren als auch die der Thiocarbaminsäuren, die Semicarbazide und Thiosemicarbazide, der gleichen Condensation mit Carbonsäuren oder deren Chloriden fähig sind, wodurch man zu Endoxy- und Endothio-Triazolen gelangen kann:



Wie sich nun neuerdings gezeigt hat, lässt die in Rede stehende Reaction noch eine weitere Verallgemeinerung zu, indem auch Amino-guanidine, die man gleichsam als Amidine der Carbaminsäuren auffassen kann, in Form ihrer symmetrischen Trialkylderivate mit Carbonsäuren zu heterobicyklischen Gebilden zusammentreten:



Man gewinnt so in glatt verlaufender Reaction Endimino-triazole, gut krystallisirende Verbindungen meist von gelber Farbe mit stark basischen Eigenschaften. Während der neue Ringcomplex sich gegenüber Säuren ausserordentlich beständig erweist, erfährt er durch

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 201.



nicht nur die Ausbeute eine mangelhafte, sondern das resultirende Product ist mehr oder weniger stark mit dem durch Oxydation entstehenden rothen Azokörper verunreinigt.

Nun hat Wessel<sup>1)</sup> bereits die Darstellung des Triphenylaminoguanidins durch Addition von Phenylhydrazin an Carbodiphenylimid versucht, auch eine Base isolirt, die er als die erwartete Verbindung ansprach; es hat sich jedoch späterhin<sup>2)</sup> herausgestellt, dass die fragliche Base eine ganz andere Zusammensetzung hat und der Triazolreihe angehört.

Die Nothwendigkeit, eine allgemein brauchbare Methode zur Darstellung der Trialkylaminoguanidine zu besitzen, liess mich neuerdings wieder Versuche zur Anlagerung von Phenylhydrazin an Carbodiphenylimid aufnehmen, wobei sich dann herausstellte, dass die Additionsreaction thatsächlich in ganz normaler Weise und zwar sehr leicht von statten geht, während Wessel durch starkes Erhitzen der Reactionsmasse eine weitere Umwandlung des zunächst gebildeten Guanidins veranlasst hat. Das folgende sehr einfache Verfahren, bei dem man auf Isolirung des Carbodiimids verzichtet, führt beim Triphenyl- wie bei anderen Triaryl-Guanidinen zu einem qualitativ wie quantitativ befriedigenden Resultat.

20 g Thiocarbanilid werden mit ca.  $\frac{1}{2}$  L trockenem Benzol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und trocknes Quecksilberoxyd oder Bleioxyd so lange in kleinen Portionen hinzugegeben, als Schwärzung erfolgt. Alsdann wird vom Metallsulfid filtrirt, das noch heisse Filtrat mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (10 g) versetzt und gleich bis auf 50 ccm abdestillirt. Beim Erkalten — event. fügt man noch etwas Gasolin hinzu — erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Triphenyl-aminoguanidin, das, abgesaugt und mit etwas Aether gewaschen, bei 160° schmilzt und zur weiteren Verarbeitung hinlänglich rein ist. Ausbeute 16 g.

Die Ueberführung des Guanidins in Diphenyl-endanilodihydrotriazol erzielt man durch zweistündiges Erhitzen mit der doppelten Menge 90-proc. Ameisensäure im Rohr auf 175°. Nachdem die Flüssigkeit mit etwa dem 10-fachen Volumen Wasser versetzt und event. filtrirt ist, wird die neue Base durch Ammoniak als dicker gelber Niederschlag gefällt, den man zweckmässig gleich mit Chloroform aufnimmt. Die Chloroform Lösung wird mit Pottasche getrocknet und bis auf etwa ein Viertel eingengt; auf Zusatz einiger Tropfen Petroläther beginnt das Triazol beim Erkalten, in citronengelben feinen Nadelchen, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2272 [1888].

<sup>2)</sup> C. Schall, Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 161; vergl. auch Busch und Ulmer, diese Berichte 35, 1718 [1902].

chloroformhaltig sind, auszukristallisiren. Ausbeute 80 pCt. vom angewandten Guanidin. Aus Alkohol erhält man lebhaft glänzende, gelbe Blättchen oder Täfelchen, die bei 189° unter Dunkelfärbung und schwachem Blasenwerfen schmelzen. In Alkohol erleidet die Substanz übrigens partielle Zersetzung, wie an der bald eintretenden Rothfärbung der Lösung zu erkennen ist: sie ist schwer löslich in Aether; von Alkohol und Benzol wird sie erst bei Siedetemperatur in grösserer Menge aufgenommen; ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester.

0.1814 g Sbst.: 0.5104 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O. — 0.1746 g Sbst.: 27.7 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 76.92, H 5.13, N 17.95.

Gef. » 76.74, » 5.39, » 17.90.

Molekulargewichtsbestimmung (nach Landsberger): 0.460 g Sbst., 8.46 g Aceton, 0.275° Temp.-Erhöhung.

Ber. M 312. Gef. M 323.

Das Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol ist eine kräftige Base, die auch mit Carbonsäuren beständige Salze bildet. Während die Verbindung durch concentrirte Salzsäure selbst bei 200° intact gelassen wird, führen Aetzkalkalien leicht eine Spaltung in die Ausgangsmaterialien, Ameisensäure und Triphenylaminoguanidin, wobei, welches Letzteres jedoch grösstentheils in Form seines Oxydationsproductes anfällt. Uebergiesst man nämlich die Triazolbase mit alkoholischem Kali, so färbt sie sich alsbald roth und geht beim Erwärmen mit dunkelrother Farbe in Lösung; auf vorsichtigen Zusatz von Wasser krystallisiren rothe Nadelchen aus, die sich als ein Gemenge von Benzolazo-phenyl-amino-phenylimino-methan<sup>1)</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N.C(=NH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> mit wenig Guanidin erweisen.

Von den meist schön krystallisirenden Salzen des Diphenyl-endanilotriazols ist besonders charakteristisch das in Wasser ausserordentlich schwer lösliche Nitrat. Da das Acetat sehr leicht löslich ist, so ging man von diesem bei der Darstellung der übrigen Salze aus; fügt man von dem Acetat (10 procentige Lösung der Base in 5-procentiger Essigsäure) zu einer Salpetersäure- oder Nitrat-haltigen Flüssigkeit, so fällt das

Diphenyl-endanilotriazol-Nitrat, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>.HNO<sub>3</sub>, sofort als voluminöser, weisser Niederschlag aus. Aus heisser, nicht zu concentrirter Lösung schiesst es alsbald in glänzenden, farblosen Nadeln an, die über 260° schmelzen. In Alkohol ist das Salz etwas leichter löslich als in Wasser.

0.1346 g Sbst.: 0.3144 g CO<sub>2</sub>, 0.0558 g H<sub>2</sub>O. — 0.2384 g Sbst.: 39.8 ccm N (18°, 733 m).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3:18 [1892].

$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ . Ber. C 64.00, H 4.53, N 18.66.

Gef. » 63.70, » 4.60, » 18.63.

Das Sulfat,  $C_{20}H_{16}N_4 \cdot H_2SO_4$  ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus Ersterem krystallisirt es auf Zusatz überschüssiger Schwefelsäure in weissen Nadelchen, die bei  $100-101^\circ$  schmelzen.

0.2474 g Sbst.: 0.1376 g  $BaSO_4$ .

$C_{20}H_{16}N_4 \cdot H_2SO_4$ . Ber.  $H_2SO_4$  23.90. Gef.  $H_2SO_4$  23.49.

Das Chlorhydrat fällt aus der Acetat-Lösung auf Zusatz von Salzsäure als dicker, breiiger oder gallertartiger Niederschlag nieder; aus Alkohol-Aether erhält man das Salz dagegen ohne Mühe krystallisirt, und zwar in seidenglänzenden, weissen Nadeln, die bei längerem Verweilen in der Lösung sich in harte, runde Krystallaggregate umwandeln. Schmelzpunkt  $242^\circ$ . Die heisse wässrige Lösung des Salzes gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, vollkommen festen Gallerte, ähnlich der Kieselsäure. Das Salz ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, sehr leicht in der Wärme.

0.2006 g Sbst.: 0.0826 g  $AgCl$ .

$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HCl$ . Ber.  $HCl$  10.47. Gef.  $HCl$  10.47.

Fügt man zur heissen, wässrigen Lösung des Chlorhydrats Platinchlorid, so fällt das in Wasser sehr schwer lösliche

Platindoppelsalz,  $(C_{20}H_{16}N_4)_2H_2PtCl_6$ ,

als gelbes Krystallpulver nieder.

0.1472 g Sbst.: 0.0272 g  $Pt$ .

$(C_{20}H_{16}N_4)_2H_2PtCl_6$ . Ber.  $Pt$  18.78. Gef.  $Pt$  18.48.

Das Formiat,  $C_{20}H_{16}N_4 \cdot H \cdot COOH$ , scheidet sich aus der ameisen-sauren Reactionsflüssigkeit von der Darstellung der Base auf Zusatz von wenig Wasser als zähflüssige, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Masse ab. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether in Nadelchen gefällt, die bei  $168^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Wasser, von welchem es beim Erwärmen theilweise zerlegt wird.

0.1104 g Sbst.: 15.8 ccm  $N$  ( $19^\circ$ , 733 mm).

$C_{20}H_{16}N_4 \cdot CH_2O_2$ . Ber.  $N$  15.64. Gef.  $N$  15.85.

Bei überschüssiger Ameisensäure fällt dagegen aus Wasser wie aus Alkohol-Aether ein saures Salz,  $C_{20}H_{16}N_4 \cdot (H \cdot COOH)_2$ , in grossen, glänzenden, flachen Nadeln aus, die gegen  $120^\circ$  erweichen, bei  $123^\circ$  unter Blasenwerfen schmelzen und beim Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether in das normale Salz übergehen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung ist auch in der Wärme beständig.

0.1765 g Sbst.: 21.6 ccm  $N$  ( $15^\circ$ , 740 mm).

$C_{20}H_{16}N_4(CH_2O_2)_2$ . Ber.  $N$  13.86. Gef.  $N$  13.95.

Auch die übrigen Salze sind fast durchweg durch gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet, so das jodwasserstoffsaurer Salz (glänzende Nadeln), das Perchlorat (weisse Nadeln), das Bromat (grosse, wasserhelle Nadeln), das Sulfit (farblose Nadeln) und das Cyanat (zu Büscheln vereinigte Nadeln). Bezüglich der Löslichkeit vergleiche die folgende Abhandlung.