

$C_{16}H_{10}O_3N_4$.		
Ber. C 62.70,	H 3.29,	N 18.34.
$C_{16}H_{12}O_3N_4$.		
Ber. C 62.30,	» 3.92,	» 18.22.
Gef. » 62.31, 62.79, 62.15, 62.32,	» 4.01, 4.00, 3.96, 4.14,	» 18.33, 18.23.

Denselben Körper erhält man auch aus dem Dioximidodiketodiphenylpiperazin mit alkoholischer Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid und merkwürdiger Weise auch mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung und zwar in letzterem Fall schon in der Kälte. Ueber die Constitution kann einstweilen noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Behandelt man das Dioximinodiketodiphenylpiperazin mit verdünnter Natronlauge, so löst es sich schon in der Kälte mit heftigem Isonitrilgeruch auf, und aus der Lösung fällt Essigsäure das schon oben beschriebene Oxanilhydroximsäureanilid aus, das durch Vergleich der Eigenschaften und Analyse identificirt wurde. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

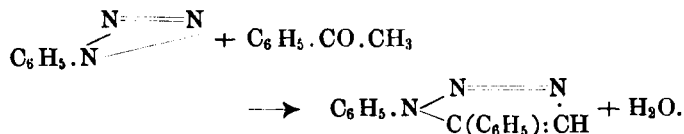
627. Otto Dimroth, Erich Frisoni und Joseph Marshall: Condensation von Diazobenzolimid mit Ketonen.

[VI. Mittheilung über Synthesen mit Aziden.]

(Eingegangen am 8. November 1906.)

I. Condensation mit Acetophenon.

Nachdem sich ergeben hatte, dass Diazobenzolimid mit Säureestern, β -Ketoestern etc. bei Gegenwart von Natriumäthylat leicht in Reaction zu bringen ist, wobei verschiedenartige Derivate des 1.2.3-Triazols entstehen, durfte man vermuthen, dass dieses Azid auch mit Ketonen sich würde condensiren lassen. Der Versuch wurde zunächst mit Acetophenon ausgeführt und man konnte nach Analogie erwarten, dass dabei das 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol resultirte:



Es zeigte sich, dass zwar unter dem Einfluss von Natriumäthylat eine lebhafte Reaction erfolgt, dass diese aber in viel verwickelterer Weise verläuft, und es hat erheblicher Mühe bedurft, um die Constitution des Endproductes aufzuklären.

Man erhält ein ziegelroth gefärbtes, leicht hydrolytisch spaltbares Natriumsalz, dem ein gelber, relativ hoch schmelzender (176°), gut

krystallisirender Stoff von schwach sauren Eigenschaften und von der Zusammensetzung $C_{22}H_{17}ON_5$ zu Grunde liegt.

Aus dieser Formel konnte man schliessen, dass sich an der Reaction je zwei Moleküle Acetophenon und Diazobenzolimid betheiligen, und dass dabei Anilin abgespalten wird nach der Gleichung:

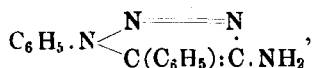


In der That liess sich eine entsprechende Menge Anilin in der Mutterlauge nachweisen.

Da bekannt ist, dass sich Acetophenon leicht mit sich selbst zu Dypnon, $C_6H_5.CO.CH:C(CH_3).C_6H_5$, condensirt, indem zwei Moleküle zusammentreten, versuchten wir, ob nicht etwa dadurch ein Anhaltspunkt für die Aufklärung der Reaction gewonnen werden konnte, dass man Diazobenzolimid mit eben diesem Dypnon reagiren liess. Doch entstand hierbei, wie weiter unten gezeigt werden wird, eine Verbindung von ganz anderer Zusammensetzung und anderen Eigenschaften.

Die Structurfrage musste also durch Abbau geklärt werden. Spaltungsversuche mit Säuren und Alkalien führten zu keinem brauchbaren Ergebniss, ebensowenig Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure; dagegen liess sich der Körper $C_{22}H_{17}ON_5$ mit Zinkstaub und Ammoniak reduciren, und man gewann eine farblose, primäre Base $C_{14}H_{12}N_4$.

Die Eigenschaften derselben, sowie einige hypothetische Vermuthungen über den Verlauf der Condensation und Reduction führten zu der Annahme, dass in dieser Base das 1.5-Diphenyl-4-amino-1.2.3-triazol,



vorliege.

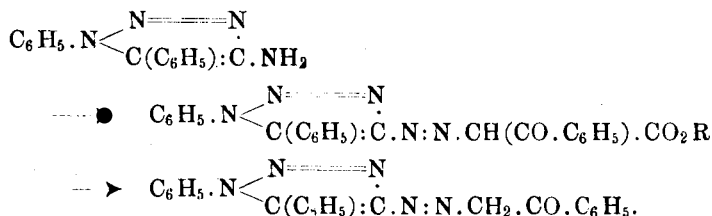
Das ist auch thatsächlich der Fall, denn sie liess sich auf folgendem Wege synthetisiren, der über ihre Constitution keinen Zweifel lässt.

Aus Diazobenzolimid und Natriumbenzoylessigester entsteht der schon früher beschriebene 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäureester¹⁾, dessen Structur feststeht. In diesem lässt sich nach der Methode von Curtius auf dem Umweg über das Hydrazid und Azid die Carboxylgruppe durch NH_2 ersetzen, und das so gewonnene 1.5-Diphenyl-4-amino-1.2.3-triazol erwies sich als identisch mit dem erwähnten Reactionsproduct.

Diese Base enthält nun 8 Atome Kohlenstoff (d. i. also ein Mal der Complex des Acetophenons) und zugleich ein Atom Stickstoff weniger als das Condensationsproduct $C_{22}H_{17}ON_5$, und es gelang, dies

¹⁾ Diese Berichte 35, 4041 [1902].

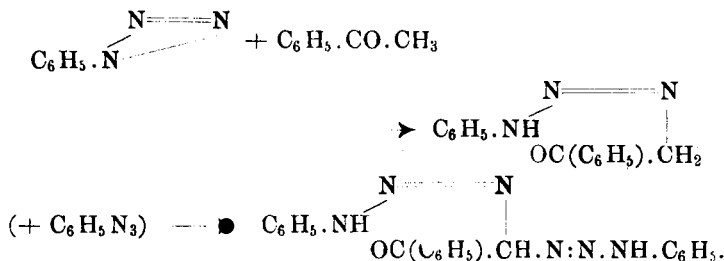
letztere wieder aufzubauen, indem man die Base diazotirte, mit Benzoylessigester kuppelte und durch Kochen mit alkoholischem Kali die Carbäthoxylgruppe abspaltete:



Aus diesem Sachverhalt ergibt sich mit Bestimmtheit, dass diese letztere Strukturformel dem Condensationsproduct $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}\text{N}_5$ zukommt. Alle Eigenschaften, wie die Fähigkeit zur Bildung leicht hydrolysirbarer Salze¹⁾, die Reductionsfähigkeit (Spaltung der Azogruppe), die Farbe, stehen damit im Einklang. Es ist zu benennen 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azoacetphenon.

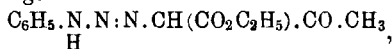
Wie hat man sich nun die Synthese aus Diazobenzolimid und Acetophenon zu erklären?

Ganz allgemein kann man annehmen, dass bei der Synthese von Triazolen aus Diazobenzolimid die erste Phase in der Bildung einer Diazoaminoverbindung besteht²⁾. Hier liegt es am nächsten, zu vermuthen, dass der zuerst gebildete Diazoaminokörper mit einem zweiten Molekül Diazobenzolimid unter Bildung einer zweiten Diazoaminogruppe zusammentritt:

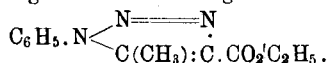


¹⁾ Auch das Benzolazoacetphenon giebt mit Alkalien Salze. Bamberger und Schmidt, diese Berichte **34**, 2012 [1901].

²⁾ Vergleiche die Synthese von Diazoaminokörpern aus Diazobenzolimid und Organomagnesiumverbindungen. Diese Berichte **36**, 909 [1903]; **38**, 670 [1905]. Mit Acetessigester wird also die erste Phase sein: Bildung von



das dann unter Abspaltung von Wasser übergeht in



Hierauf wird dann einerseits unter Wasseraustritt sich der Triazolring schliessen, andererseits der zweite Diazaminocomplex mit einem weiteren Acetophenonmolekül unter Austritt von Anilin zum Azokörper kuppeln:



Zur Ausführung der Condensation wurden molekulare Mengen von Acetophenon, Diazobenzolimid und Natriumäthylatlösung gemischt und zunächst in Eiswasser, später bei Zimmertemperatur, 24 Stunden sich selbst überlassen. Während dieser Zeit wird die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit zu einer ziemlich festen Masse. Man saugt von dem gebildeten Niederschlag ab und wäscht diesen mit Alkohol. Das rothe Salz wird durch Erwärmen mit Eisessig zersetzt und die aus dieser Lösung auf Wasserzusatz ausfallende Verbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält beim Abkühlen safran-gelbe Blättchen vom Schmp. 176°. Die Ausbeute beträgt etwa 20 pCt. der Theorie.

0.1098 g Sbst.: 0.2886 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1117 g Sbst.: 0.2932 g CO₂, 0.0493 g H₂O. -- 0.1092 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 733 mm).

C₂₂H₁₇ON₅. Ber. C 71.93, H 4.63, N 19.07.
Gef. » 71.68, 71.63, » 4.58, 4.63, » 19.14.

Das 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azoacetophenon hat schwach saure Eigenschaften (wie das Benzolazoacetophenon) und bildet roth gefärbte Salze; gleichzeitig ist es als Triazolderivat auch schwache Base und giebt mit rauchender Salzsäure ein Chlorhydrat, das durch Wasser wieder zerlegt wird.

Natriumsalz: aus der reinen Substanz mit Natriumäthylatlösung. Ziegelrothes Pulver, schwer löslich in Wasser.

0.1067 g Sbst.: 0.0178 g Na₂SO₄.

C₂₂H₁₆N₅ONa. Ber. Na 5.92. Gef. Na 5.81.

Silbersalz: aus der Acetonlösung mit ammoniakalischer Silberlösung, bildet feine rothe Kryställchen.

0.1994 g Sbst.: 0.0603 g AgCl.

C₂₂H₁₆N₅OAg. Ber. Ag 22.79. Gef. Ag 22.66.

Methylverbindung: aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, bildet warzenförmige, rein weisse Krystallaggregate vom Schmp. 133 – 135°.

0.1089 g Sbst.: 0.2886 g CO₂, 0.0454 g H₂O.

C₂₃H₁₉ON₅. Ber. C 72.44, H 4.98.

Gef. » 72.28, » 4.66.

Acetylverbindung: durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. Farblose Krystalle vom Schmp. 175°. Lässt sich mit alkoholischem Kali leicht wieder verseifen.

0.1206 g Sbst.: 0.3127 g CO₂, 0.0473 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 21.6 ccm N (25°, 733 mm).

C₂₄H₁₉O₂N₅. Ber. C 70.41, H 4.65, N 17.12.
Gef. » 70.71, » 4.40, » 17.15.

Salze, Methyläther und Acetylverbindung leiten sich jedenfalls von einer tautomeren Form der Azoverbindung ab.

Die Reduction des Diphenyltriazolazoacetophenons gelingt am besten mit Zinkstaub und Ammoniak in alkoholischer Suspension, indem man unter Umschütteln erwärmt, bis die Farbe verschwunden ist. Hierauf giesst man in Wasser, filtrirt und krystallisirt die Base aus Ligroin oder aus kochendem Wasser um. Das 1.5-Diphenyl-4-amino-triazol bildet schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 124°. Charakteristisch ist das in Salzsäure schwer, in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat, welches in feinen Nadelchen auskrystallisirt.

0.1310 g Sbst.: 0.3405 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 0.3324 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1314 g Sbst.: 27.6 ccm N (22°, 742 mm).

C₁₄H₁₂N₄. Ber. C 71.19, H 5.09, N 23.72.
Gef. » 70.89, 70.94, » 5.28, 5.34, » 23.72.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol-lösung im Beckmann'schen Apparat.

0.0583 g, 0.0589 g, 0.1110 g Sbst. gelöst in 13.17 g Benzol.

Gefrierpunktserniedrigung: 0.107°, 0.158°, 0.189°.

Mol.-Gew. Ber. 236. Gef. 215, 214, 223.

Darstellung des 1.5-Diphenyl-4-amino-1.2.3-triazols aus dem 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäureester.

Dieser Ester wurde nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ dargestellt. Zu bemerken ist, dass die freie Säure nicht, wie dort irrtümlich angegeben ist, bei 164—165° schmilzt, sondern erst bei 178°.

Zur Darstellung des Hydrazids wurden 15 g Ester mit 7.5 g einer 50-procentigen Lösung von Hydrazinhydrat 8 Stunden im Einschussrohr auf 125° erhitzt, das Reactionsproduct mit Alkohol und Aether ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose Nadeln vom Schmp. 166—167°. Ausbeute 95 pCt.

0.2341 g Sbst.: 53.4 ccm N (13°, 714 mm).

C₁₅H₁₃ON₅. Ber. N 25.09. Gef. N 25.23.

Das Hydrazid wird in verdünnter Essigsäure gelöst, gut abgekühlt und die berechnete Menge Natriumnitrit zugegeben. Das Azid scheidet sich aus und wird durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser gereinigt. Es schmilzt bei 111—112° und verpufft bei höherem Erhitzen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4046 [1902].

Durch einstündiges Kochen mit Alkohol geht das Azid quantitativ in das Urethan des Diphenylaminotriazols über, das sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Schmp. 179°.

0.1115 g Sbst.: 18.5 ccm N (14°, 716 mm).

$C_{17}H_{16}N_4O_2$. Ber. N 18.18. Gef. N 18.34.

Das Urethan lässt sich durch etwa 6 stündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure spalten. Man fällt die Base mit Ammoniak und krystallisirt aus heissem Wasser um. Sie wurde durch Löslichkeit, Aussehen, Mischprobe etc. mit dem Reductionsproduct des Diphenyl-triazolazoacetophenons identificirt.

Das 1.5-Diphenyl-4-amino-1.2.3-triazol (isomer mit dem 1.4-Diphenyl-5-amino-1.2.3-triazol aus Diazobenzolimid und Benzylcyanid¹⁾) lässt sich bei Gegenwart von viel überschüssiger Säure diazotiren — auf 1 g Base wurden 60 ccm rauchende Salzsäure und 60 ccm Wasser genommen —. Die Diazoverbindung wurde mit Benzoylessigester gekuppelt, indem man den Letzteren in der äquivalenten Menge Kalilauge löste und dazu gleichzeitig die Diazolösung und eine zur Neutralisation des grossen Säureüberschusses nöthige Menge Lauge eintropfen liess.

Die Azoverbindung, 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-4-azobenzoylessigester, scheidet sich aus und wird aus starker Essigsäure umkrystallisirt. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 148°.

0.1710 g Sbst.: 0.4272 g CO_2 , 0.0719 g H_2O . — 0.2240 g Sbst.: 32.8 ccm N (20°, 719 mm).

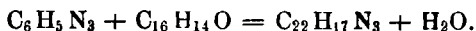
$C_{25}H_{21}N_5O_3$. Ber. C 68.33, H 4.78, N 15.93.

Gef. » 68.13, » 4.66, » 15.88.

Zur Verseifung und Abspaltung der Carboxylgruppe ist es nöthig, etwa 2 Stunden mit alkoholischem Kali zu kochen. Man krystallisirt den Rückstand aus Essigsäure und schliesslich aus Benzol-Ligroin um. Die so erhaltene Verbindung ist in allen Eigenschaften identisch mit dem Condensationsproduct von Diazobenzolimid und Acetophenon.

II. Condensation von Diazobenzolimid mit Dypnon und mit Dibenzoylmethan.

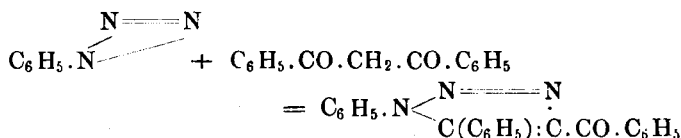
Aus dem oben angeführten Grunde hatte es Interesse, das Condensationsproduct von Diazobenzolimid mit Dypnon kennen zu lernen. Unter dem Einfluss von Natriumäthylat reagiren gleiche Moleküle dieser beiden Substanzen unter Wasseraustritt nach der Gleichung:



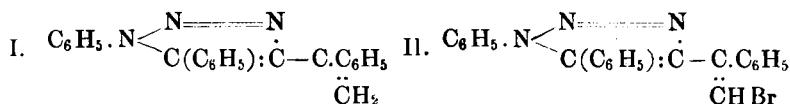
Das Reactionsproduct ist ungesättigt, es addirt 1 Molekül Brom. Das Dibromid verliert leicht, schon bei kurzem Kochen mit Alkohol, ein Molekül Bromwasserstoff.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4058 [1902].

Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte führt unter Verlust von 1 Atom Kohlenstoff zu einer Verbindung $C_{21}H_{15}ON_3$, woraus folgt, dass das Condensationsproduct eine Gruppe $C:CH_2$ enthält. Dieselbe Verbindung $C_{21}H_{15}ON_3$ konnte nun durch Condensation von Diazobenzolimid mit Dibenzoylmethan und Natriumäthylat erhalten werden. Nach Analogie mit den ganz ähnlichen Synthesen mit Acetessigester, Malonsäureester etc. kann dieser Vorgang nur in der Weise verlaufen, wie es folgendes Schema zum Ausdruck bringt:

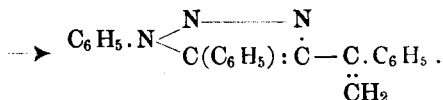
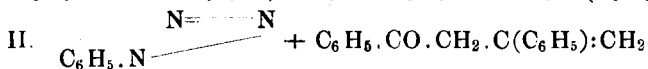
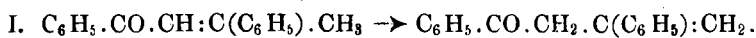


Die Substanz ist also das 1.5-Diphenyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol. Damit ist auch die Constitution der aus Diazobenzolimid und Dypnon erhaltenen Verbindung klargestellt: sie muss das 1.5-Diphenyl-4- α -styryl-1.2.3-triazol (I) sein:



Oxydation führt unter Loslösung von CH_2 zu dem entsprechenden Keton, Bromaddition und darauffolgende Abspaltung von Bromwasserstoff zur Verbindung von der Formel II.

Will man die Entstehung aus Diazobenzolimid und Dypnon verstehen, so muss man annehmen, dass dies letztere unter den Bedingungen der Condensation eine Umlagerung unter Verschiebung der Doppelbindung erleidet:



Condensation: Molekulare Mengen von Diazobenzolimid und Dypnon werden in 1 Mol.-Gew. Natriumäthylatlösung gegossen und das Gemisch häufig umgeschüttelt, da das Dypnon sich nur schwer löst. Nach 24 Stunden wurde die abgeschiedene, zähe Masse mit Alkohol digerirt, wobei das Reactionsproduct krystallinisch zurückblieb. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol erhält man das Condensationsproduct rein in Form schwach gelber, stark lichtbrechender Prismen vom Schmp. 127–128°.

0.1110 g Sbst.: 0.3321 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.1311 g Sbst.: 15.6 ccm N (19°, 726 mm).

C₂₂H₁₇N₃. Ber. C 81.73, H 5.26, N 13.00.
Gef. » 81.60, » 5.36, » 13.25.

Molekulargewicht in Phenol-Lösung im Eykman'schen Apparat.

Ber. Mol.-Gew. 323. Gef. Mol.-Gew. 312.

Bromirung: Eine kalt gesättigte Lösung des Condensationsproductes in Eisessig wird mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig versetzt. Die Farbe verschwindet sofort, und das Dibromid scheidet sich quantitativ krystallinisch ab. Man saugt ab und wäscht mit Eisessig. Flache, rein weisse Nadeln, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse darf nur bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet werden, da sonst partielle Zersetzung eintritt.

0.3427 g Sbst.: 0.6896 g CO₂, 0.1131 g H₂O. — 0.3081 g Sbst.: 0.6190 g CO₂, 0.1047 g H₂O. — 0.1933 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 731 mm). — 0.3365 g Sbst.: 0.2653 g AgBr.

C₂₂H₁₇N₃Br₂. Ber. C 54.66, H 3.52, N 8.70, Br 33.62.
Gef. » 54.88, 54.79, » 3.69, 3.80, » 8.75, » 33.54.

Kocht man das Dibromid $\frac{1}{4}$ Stunde mit Alkohol, so ist es unter Bromwasserstoff-Abspaltung quantitativ zerlegt. Die Verbindung C₂₂H₁₆N₃Br krystallisirt beim Erkalten in derben farblosen Prismen vom Schmp. 112–113° aus.

0.2570 g Sbst.: 0.6152 g CO₂, 0.0928 g H₂O. — 0.1197 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 746 mm). — 0.3211 g Sbst.: 0.1521 g AgBr.

C₂₂H₁₆N₃Br. Ber. C 65.67, H 3.98, N 10.45, Br 19.90.
Gef. » 65.29, » 4.05, » 10.65, » 20.16.

Oxydation: In die Eisessig-Lösung des Condensationsproductes wird so viel fein gepulvertes Kaliumpermanganat langsam eingetragen, als 4 Atomen Sauerstoff entspricht, und ca. 2 Stunden gerührt, bis zur Entfärbung. Hierauf giesst man in Wasser, versetzt mit der nöthigen Menge schwefliger Säure und saugt nach einiger Zeit ab. Das entstandene 1.5-Diphenyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol krystallisirt aus Alkohol in schwach gefärbten Spiessen vom Schmp. 166°. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt.

0.1345 g Sbst.: 0.3819 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.2290 g Sbst.: 26.8 ccm N (20.5°, 743 mm).

C₂₁H₁₅ON₃. Ber. C 77.54, H 4.62, N 12.96.
Gef. » 77.44, » 4.88, » 13.25.

Condensation von Diazobenzolimid mit Dibenzoylmethan. Zu einer warmen Lösung von Dibenzoylmethan in der äquivalenten Menge Natriummethylatlösung giebt man 1 Mol.-Gew. Diazobenzolimid und erhitzt 1 Stunde am Rückflusskühler. Beim Erkalten krystallisirt das 1.5-Diphenyl-4-benzoyl-1.2.3-triazol aus, das

sich mit dem eben beschriebenen Oxydationsproduct als identisch erwies.

0.1552 g Sbst.: 0.4397 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1555 g Sbst.: 17.8 ccm N (16.5°, 734 mm).

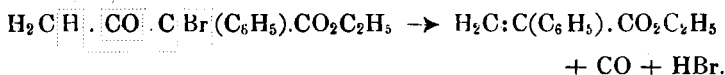
C₂₁H₁₅ON₃. Ber. C 77.54, H 4.62, N 12.95.
Gef. » 77.30, » 4.55, » 13.04.

628. Otto Dimroth und Max Eble: Kohlenoxyd-Spaltung des α -Brom- α -phenyl-acetessigesters.

(Eingegangen am 8. November 1906.)

Vor einiger Zeit wurde mitgetheilt¹⁾, dass der α -Brom- α -phenyl-propionylessigester bei der Destillation mit Wasserdampf unter Austritt von Bromwasserstoff und Abspaltung von Kohlenoxyd in Methyl-atropasäure übergeht.

Ganz analog verhält sich das niedrigere Glied dieser Reihe, der α -Brom- α -phenyl-acetessigester; er zerfällt in Bromwasserstoff, Kohlenoxyd und Atropasäureester:



Doch ist hier die Spaltung weniger glatt: die Ausbeute schwankte bei einzelnen Versuchen bedeutend und betrug im günstigsten Fall 30 pCt. der Theorie.

Der α -Bromphenylacetessigester wurde nach Analogie der Darstellung des α -Bromacetessigesters²⁾ erhalten, indem Phenylacetessigester mit Eis gemischt und langsam die berechnete Menge Brom zutropft wurde. Es ist eine zähflüssige Substanz, die sich bei der Destillation im Vacuum zersetzt und nicht in reinem Zustand gewonnen wurde. Das Rohproduct wurde nach Zusatz der nöthigen Menge Soda mit Wasserdampf destillirt.

Unter Entwicklung von Kohlenoxyd destillirte ein helles Oel über, das noch schwach bromhaltig war und deshalb ein zweites Mal derselben Behandlungsweise unterworfen wurde. Der Ester wurde verseift und die Atropasäure durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthielt, ausser einer in Alkalien unlöslichen, schmierigen Masse, noch 1-Phenyltetrensäure,

¹⁾ Dimroth und Feuchter, diese Berichte 36, 2251 [1903].

²⁾ Conrad, ebenda 29, 1042 [1896].