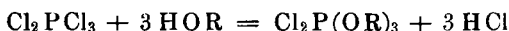


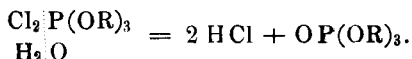
Reactionen die Hydroxylgruppe der Phenole entweder garnicht durch Halogen ersetzt, oder aber die Ausbeute an Halogenbenzol ist eine äusserst geringe, da der Hauptsache nach Phosphorsäurephenylester entstehen, auch wenn man mit einem Phosphor-Pentabromid resp. -Pentachlorid arbeitet, das nahezu frei von Oxybromid bezw. Oxychlorid ist. Die Reaction scheint zum Theil im Sinne der beiden folgenden Gleichungen einzutreten:

1.  $R.OH + PCl_5 = R.Cl + POCl_3 + HCl.$
2.  $POCl_3 + 3 HO.R = PO(OR)_3 + 3 HCl.$

Unter gewissen Bedingungen dürften, wenigstens bei den Reactionen zwischen Phenolen und Phosphorpentachlorid, nach Gleichung



»Phosphordichloride« der allgemeinen Formel  $(RO)_3 PCl_2$  entstehen, die sich mit Wasser ausserordentlich leicht umsetzen unter Bildung der entsprechenden Phosphorsäureester:



Phosphorpentabromid wirkt auf manche freien Phenole zum Theil bromirend ein, so dass im Wesentlichen Bromphenole und deren Phosphorsäureester gebildet werden.

Ueber Versuche, die von uns in dieser Richtung ausgeführt wurden, hoffen wir bald ausführlicher berichten zu können.

**658. Carl Bülow: Zur Kenntniss des sogenannten »Dihydro-tetrazins«. Condensation von 1-N-Amido-3.4-triazol mit Acetonylacetone.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

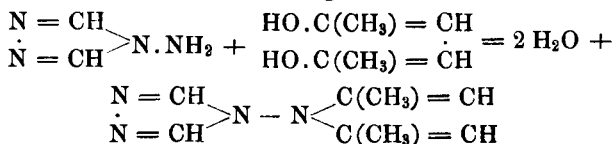
(Eingegangen am 12. November 1906.)

Vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> habe ich bewiesen, dass das sogenannte »Dihydro-tetrazin« von Hantzsch und Silberrad in Wahrheit 1-N-Amido-3.4-triazol oder N-Amido- $\beta, \beta'$ -pyrroldiazol ist, da es sich mit Diacetbernsteinsäureester zum 1.1-N,N-Triazol-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester condensiren lässt. Diese Substanz zeigt, sowie die ganz überwiegende Mehrzahl aller Pyrrolderivate, welche durch Condensation von Amidinen mit dem genannten 1.4-Diketon hergestellt werden können, keine der bekannten Pyrrolreactionen in besonders charakteristischer Weise. Erst wenn die an

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte 39, 2618 [1906].

Kohlenstoffatom 3 und 4 stehenden Carbäthoxylgruppen eliminirt worden sind, tritt die Pyrrolreaction deutlicher in Erscheinung.

Um nun einen weiteren Beweis für die von mir angenommene Constitution des sogenannten »Dihydotetrazins« zu erbringen, habe ich *N*-Amido-3.4-triazol und Acetylaceton zusammengelegt und bin dadurch der Gleichung:



gemäss zum 1.1-*N, N*-Triazol-2.5-dimethylpyrrol gekommen. Diese Verbindung giebt in ausgezeichnetster Weise die Laubheimer'sche Reaction; denn wenn man eine geringe Menge davon mit einem entsprechenden Quantum Phenanthrenchinon in siedendem Eisessig auflöst, die Solution abkühlt und nun ein paar Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure hinzugeibt, so färbt sie sich tief purpurroth. Das 1.1-*N, N*-Triazol-2.5-dimethylpyrrol gehört zu den Körpern, die ein ganz besonderes Krystallisationsvermögen besitzen; die derben Krystalle durchsetzen die langsam erkaltende Lösung von einem Ende bis zum anderen.

1.3 g Acetylaceton und 1 g 1-*N*-Amido-3.4-triazol wurden in 5 ccm Eisessig, verdünnt mit 6 Tropfen Wasser, gelöst und dann 2½ Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Reactionsflüssigkeit langsam braun. Nach dem Erkalten verdünnt man sie mit 55 ccm Wasser, filtrirt nach zweitägigem Stehenlassen von ausgeschiedener flockiger Verunreinigung ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, bis sich die Essigsäure vollständig verflüchtigt hat. Es hinterbleibt ein zäher, dunkel gefärbter Rückstand, der später grossstrahlig krystallinisch erstarrt. Zur Entfernung öligter Mutterlauge streicht man ihn auf porösen Thon. Die dann zurückbleibende Masse ist bereits ziemlich hell. Rohausbeute 1.1 g.

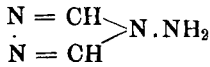
Diese Menge wurde aus 15 ccm siedendem Wasser umkrystallisirt. Das Präparat scheidet sich beim langsamen Erkaltenlassen in 4—5 cm langen, derben Nadeln aus. Ausbeute 0.9 g.

1.1-*N, N*-Triazol-2.5-dimethylpyrrol ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich, schwierig in siedendem Ligroin, sodass man es z. B. aus seiner benzolischen Lösung durch die letztgenannte Flüssigkeit in krystallinischer Form auszufällen vermag. Schmp. 151°.

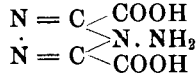
0.0906 g Sbst.: 0.1953 g CO<sub>2</sub>, 0.0521 g H<sub>2</sub>O. — 0.1076 g Sbst.: 34.2 ccm N (24°, 739 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.26, H 6.17, N 34.57.  
Gef. » 58.63, » 6.44, » 34.64.

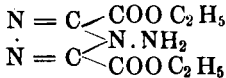
Auf Grund meiner experimentellen Beweise für die wahre Constitution des »Dihydrötetrazins« müssen die von Curtius, Darapsky und Ernst Müller im vorletzten Heft dieser Berichte, Seite 3416, aufgestellten vier Formeln des Bisisodiazomethans (Hydrötetrazins), der Hydrötetrazindicarbonsäure, des Hydrötetrazindicarbonsäureesters und des Hydrötetrazindicarbonsäureamids gestrichen und durch die Symbole:



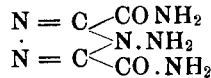
1-N-Amido-3.4-triazol,



1-N-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonsäure,



1-N-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonsäureester

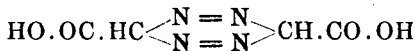


1-N-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonsäurediamid

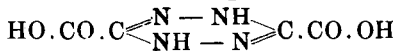
ersetzt werden.

Mit dieser Erkenntniss bedürfen aber auch die von Curtius und seinen Mitarbeitern (loc. cit.) aufgestellten Constitutionsformeln des Pseudodiazomethans, der Pseudodiazooessigsäure, des Pseudodiazooessigsäureesters und des Pseudodiazooacetamids einer erneuten Begründung, da sie nicht experimentell bewiesen, sondern nur auf Grund einer nunmehr falschen Schlussfolgerung aufgestellt worden sind.

Denn die Genannten schliessen aus ihren Untersuchungen: Weil die »Bisdiazooessigsäure Hantzsch« die Formel:



hat, und »dem Kaliumsalz der isomeren Hydrötetrazincarbon-säure Hantzsch« nach den Untersuchungen von Hantzsch<sup>1)</sup> und Silberrad<sup>2)</sup> die isomere Formulirung:



zukommt, »so bleibt für das leicht zersetzliche, gelbe Pseudodiazooacetamid Curtius nur noch die Constitutionsformel:



übrig«.

Dass eine solche Schlussfolgerung heute nicht mehr zulässig ist, müssen Curtius, Darapsky und Müller<sup>3)</sup> in dem soeben erschienenen

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 33, 75 [1900].

<sup>2)</sup> Silberrad, Journ. chem Soc. 81, 606 [1902].

<sup>3)</sup> Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 39, 3776 [1906].

»Nachtrag zu den Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid« zugeben, weil sie die Richtigkeit meiner Beweise der Constitution des *N*-Amidotriazols Bülow — bisher fälschlich *N*-Dihydotetrazin Hantzsch genannt — anzuerkennen gezwungen sind.

Diese Sachlage giebt ihnen Anlass, an eine Revision der Formelbilder der Bisdiazomethan- und der Pseudodiazomethan-Reihe heranzutreten und zu behaupten: Eine Summe von Erscheinungen deute darauf hin, »dass die Constitutionsformeln der beiden Körperklassen besser im entgegengesetzten Sinne gebraucht werden sollten.

Danach wäre Bisdiazoessigsäure Hantzsch nunmehr



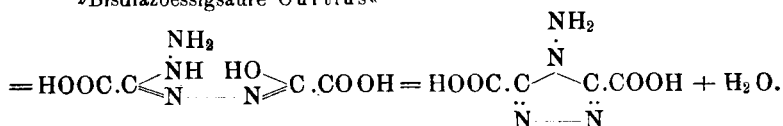
und Pseudodiazoessigsäure alt (Curtius) jetzt



Dieser Meinung schliesse ich mich für die bisher »Bisdiazoessigsäure Hantzsch« genannte Verbindung und ihre Abkömmlinge an, nicht nur, weil sie durch Hydrolyse »in je zwei Moleküle Hydrazin und Oxalsäure, bezw. Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt<sup>1)</sup>«, sondern weil sie sich — ohne der Formulierung den allergeringsten Zwang anzuthun — im Sinne der Gleichung:



»Bisdiazoessigsäure Curtius«



1-*N*-Amido-3,4-triazol-2,5-dicarbonsäure Bülow.

in *N*-Amidotriazoldicarbonsäure Bülow (sogenannte Dihydotetrazindicarbonsäure Hantzsch) umlagern lässt. Diese Reaction ist als das Zwischenglied der erwähnten totalen Spaltung aufzufassen.

<sup>1)</sup> Die von Curtius, Darapsky und Müller (loc. cit.) auf Seite 3777 unten gegebene Formulierung ist falsch, weil ohne Rücksichtnahme auf die Ergebnisse exacter Forschung der 1-*N*-Amidotriazoldicarbonsäure die alte unrichtige Formulierung als 1,4-Dihydotetrazindicarbonsäure zuertheilt worden ist.