

10. Gustav Heller: Über das Verhalten der Gruppierung N.C.N gegen Acylierungsmittel. (II. Mitteilung.)

[Mitteilung a. d. Laborat. für angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.

(Eingegangen am 2. Januar 1907.)

Aus dem Verhalten einer Anzahl von Verbindungen, welche die Gruppierung .N.C.N. enthalten, gegen Acylierungsmittel, insbesondere gegen Benzoylchlorid, habe ich die allgemeine Regel herleiten können¹⁾, daß die Labilität jener Substanzen gebunden ist an das Vorhandensein einer Imidogruppe und eines Wasserstoffatoms am Kohlenstoff, aber durch die übrigen Atomgruppen beeinflußt wird; mit wachsender Hydrierung nimmt die Labilität zu, so daß die Gruppierung .NH.CH₂.NH. durch Acylierung in alkalischer und Pyridin-Lösung in allen untersuchten Fällen gespalten wird, wobei die Acylderivate der einfachen Basen entstehen; indessen gelingt es unter besonderen Bedingungen, manchmal die primären Acylierungsprodukte zu fassen. Ist dagegen keine Imidogruppe vorhanden und der Kohlenstoff drei- oder vierfach mit den beiden Stickstoffatomen verbunden, entsprechend den Symbolen .N:CH.NR., beziehungsweise .N:C:N., so hat das Molekül die Neigung, in Harnstoffderivate überzugehen.

Von hierher gehörigen, seitdem publizierten Fällen ist die Beobachtung von A. Windaus und F. Knoop²⁾ zu erwähnen, daß das aus Traubenzucker durch Einwirkung von Zinkhydroxyd und Ammoniak entstehende Methylglyoxalin von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung zu Dibenzoylpropendiamin³⁾ aufgespalten wird. Hierzu gehört ferner die von A. Reissert⁴⁾ gefundene Tatsache, daß auch die Gruppierung S.CH:N. leicht aufspaltbar ist, und daß in einem Falle der Zusammenhalt zwischen N und C ein sehr lockerer wird, obschon kein zweites Stickstoffatom zur Labilität beiträgt, nämlich beim Chinolin, welches bei der Schotten-Baumannschen Reaktion in *o*-Benzoylamidozimtaldehyd übergeht.

Es war nun von Interesse, wie sich Ringsysteme, welche mehr als zwei Stickstoffatome enthalten und der besprochenen Gruppierung entsprechen, gegen Benzoylchlorid verhalten würden. Eine hierhergehörige Verbindung, das Dihydotetrazin, ist von A. Hantzsch und O. Silberrad⁵⁾ untersucht worden, und sie haben gefunden, daß bei der Benzoylierung in alkalischer Lösung Dibenzoylhydrazin entsteht.

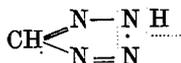
¹⁾ Diese Berichte **37**, 3112 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 1166 [1905].

³⁾ Diese Berichte **38**, 1168 [1905]. ⁴⁾ Diese Berichte **38**, 3415 ff. [1905].

⁵⁾ Diese Berichte **33**, 84 [1900].

was mit der aufgestellten Regel in Übereinstimmung steht. Etwas anders, aber auch der gefundenen Gesetzmäßigkeit entsprechend, gestaltet sich die Interpretation der Reaktion, seitdem C. Bülow¹⁾ der Verbindung die Formel eines 1-N-Amido-1,4-triazols zuerteilt hat.

Ferner entspricht den Bedingungen das Tetrazol. Da es nicht unwahrscheinlich war, daß dieses unter Ablösung der Methin-Gruppe in Dibenzoylbuzylen übergehen würde, wurde die Substanz eingehend auf ihr Verhalten bei der Acylierung untersucht; und da hierbei in geringer Menge eine ziemlich labile Benzoylverbindung erhalten wurde, so lag die Vermutung nahe, daß dies die gesuchte Verbindung sei. Das Tetrazol wurde zunächst nach der von Thiele²⁾ angegebenen Methode dargestellt, weil diese unter den vorhandenen Darstellungsarten die bequemste zu sein schien; aber auch bei diesem Verfahren ist die Ausbeute ziemlich unsicher. Es wurde deshalb eine Methode ausgearbeitet, um das bisher in reinem Zustande immer noch schwer zugängliche Tetrazol leichter beschaffbar zu machen. Da die Substanz eine ganz hervorragende Beständigkeit gegen Sauerstoff besitzt, so wurde versucht, sie durch Oxydation der aus Formazylcarbonsäureester entstehenden Tetrazoliumverbindung³⁾ darzustellen. Zwar gibt Wedekind an, daß das salzsaure Salz der Base sich nicht oxydieren läßt, aber es wirkt offenbar das Chlor störend. Hier war nun die Beobachtung wertvoll, daß die Base ein gut krystallisierendes Äthylsulfat gibt, welches bei genau präzisierten Bedingungen sich sehr leicht bildet. Dieses Salz läßt sich in verdünnter salpetersaurer Lösung bei 70—75° mit Kaliumpermanganat direkt zum Tetrazol oxydieren. Leider stellte es sich nun heraus, daß der Reaktionsverlauf bei der Benzoylierung ein anderer ist. Tetrazol liefert in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid neben einer dunkelgelben, bisher nicht krystallisierten Substanz den Dibenzoylharnstoff, wobei also Stickstoff abgespalten wird. Benzoylchlorid erschüttert demnach ringförmige Verbindungen sogar in der Kälte stärker als Permanganat in der Wärme. Eine Erklärung hierfür ist die geringe Neigung des Stickstoffs, sich direkt mit Sauerstoff zu verbinden, während die Betätigung der basischen Natur nichts Ungewöhnliches ist. Zugleich ergibt sich auch aus dem Versuch, daß Tetrazol, soweit die Bildung von Dibenzoylharnstoff in Frage kommt, nach dem Symbol



¹⁾ Diese Berichte **39**, 2618 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **287**, 244 [1895]. ³⁾ Diese Berichte **27**, 2924 [1894].

reagiert, welches auch schon von Thiele¹⁾ als der Verbindung zukommend angenommen wurde.

Ein anderes Resultat erhält man, wenn Benzoylchlorid allein auf Tetrazol einwirkt. Dasselbe ist in der Kälte ohne Einfluß, weil keine Lösung erfolgt, und erst beim Erwärmen tritt Reaktion ein, aber zugleich Stickstoffentwicklung, wobei sich Dibenzoyl-hydrazin bildet. Damit erscheint die Aussicht, auf diesem Wege zum Buzylen zu gelangen, versperrt zu sein.

Der Formazyl-carbonsäureester wurde mit geringer Abänderung nach der Vorschrift von E. Bamberger dargestellt¹⁾. 93 g Anilin werden mit 530 g Wasser und 290 g 30-proz. Salzsäure gelöst, mit einer Lösung von 70 g Natriumnitrit in 140 g Wasser diazotiert und die Diazoniumlösung in 3.5 kg vorgekühlte 10-proz. Natronlauge eingegossen. Die Temperatur wird bis auf -5° herabgedrückt und nun 65 g Acetessigester, in 130 g Alkohol gelöst, unter gutem Umrühren zugegeben, wobei die Temperatur nicht über -2° steigen soll. Das Produkt wird sehr bald krystallinisch und dann auf Tuch abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Die Verbindung kann direkt weiter oxydiert werden.

Äthylschwefelsaurer Diphenyl-tetrazolium-carbonsäureester.

100 g des ungereinigten Formazylsäureesters werden mit 400 g absolutem Alkohol durchgerührt (bei Anwendung von 96-proz. Alkohol geht die Ausbeute schon sehr erheblich herunter), 80 g Amylnitrit zugegeben und ein Gemisch von 120 g absolutem Alkohol und der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zutropfen gelassen. Die Krystallisation des Äthylsulfats beginnt meist schon vor der vollständigen Lösung, und die Umsetzung wird durch mehrstündiges Rühren beendet. Die Verbindung krystallisiert leicht aus heißem Alkohol in zolllangen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei $214-215^{\circ}$ unter Dunkelfärbung. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 75 pCt. des angewandten Formazylesters.

0.1746 g Sbst.: 0.3283 g CO_2 , 0.0758 g H_2O . — 0.2422 g Sbst.: 0.1374 g BaSO_4 . — 0.0949 g Sbst.: 11.9 ccm N (17° , 757 mm). — 0.1329 g Sbst.: 16 ccm N (15° , 752 mm).

Die Stickstoffzahlen fielen unregelmäßig stark variierend und stets zu hoch aus.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 51.40, H 4.76, S 7.62, N 13.33.

Gef. » 51.28, » 4.82, » 7.79, » 13.84, 13.95.

Die Substanz verliert weder durch Salzsäure noch Alkali beim kurzen Kochen Schwefelsäure, geht aber durch längeres Erhitzen der

¹⁾ Ann. d. Chem. **287**, 248 [1895]. ²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **65**, 125.

wäßrigen Lösung allmählich in das von H. v. Pechmann und P. Runge¹⁾ beschriebene Betain vom Schmp. 161° über, für welches namentlich auch die Bildung eines roten Harzes beim Kochen charakteristisch ist.

Tetrazol.

Für die Überführung in Tetrazol wird 1 Teil des Äthylsulfats, in der vierzigfachen Menge Wasser gelöst, in einem emaillierten Kessel durch eine Dampfschlange auf 75° erhitzt und nun verdünnte Salpetersäure, enthaltend 6½ Teile NH_4NO_3 , und Kaliumpermanganatlösung langsam zusetzt. Von letzterer wird bei 75—80° innerhalb 12—15 Stunden so lange zugesetzt, bis die Violettfärbung bestehen bleibt, wozu 10—11 Teile erforderlich sind. Die filtrierte und ausgewaschene Flüssigkeit wird durch Bariumnitratlösung von Schwefelsäure befreit, nochmals filtriert, bis auf etwa 30 Teile Flüssigkeit eingedampft und mit ½ Teil Silbernitrat versetzt; das ausgeschiedene Tetrazolsilber wird vorteilhaft aus heißem Wasser unter Zusatz von Salpetersäure umkrystallisiert und dann mit Salzsäure digeriert, das Filtrat zur Trockne verdampft und aus Essigester umkrystallisiert. Es ließ sich so bis 1/10 Teil Tetrazol erhalten.

Benzoylierung.

Da nach Vorversuchen vermutet wurde, daß bei der Aufspaltung des Tetrazols 4 Moleküle Benzoylchlorid beteiligt seien, wurden dementsprechend 5.6 g Tetrazol in 110 g Pyridin gelöst und 50 g Benzoylchlorid bei guter Kühlung in Kältemischung innerhalb 1½ Stunden zutropfen gelassen. Nach 24 Stunden wurde die Masse mit etwas Wasser versetzt, zur Lösung des salzsauren Pyridins, und nach weiterem mehrstündigem Stehen verdünnte Salzsäure bis zur völligen Abscheidung des Reaktionsproduktes zugegeben. Dasselbe wird beim Stehen in der Kälte teilweise krystallinisch; es wird filtriert und die überschüssige Benzoesäure mit Soda ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand (7.5 g) wird mit Benzol durchgeschüttelt; nach 24-stündigem Stehen hatten sich 2.2 g einer farblosen Benzoylverbindung krystallinisch abgesetzt. Sie wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton unter Zusatz von ein paar Tropfen Pyridin rein erhalten und erwies sich als Dibenzoyl-harnstoff²⁾ vom Schmp. 210°.

0.0909 g Sbst.: 8.2 ccm N (15.5°, 756 mm).

($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.48.

¹⁾ *Meso* Berichte **27**, 2926 [1894].

²⁾ Vergl. Walther und Wlodkowski, Journ. für prakt. Chem. [2] **59**, 271.

Die Benzollösung wurde mit Soda ausgeschüttelt, getrocknet und langsam verdunsten gelassen; es scheidet sich allmählich noch etwas Dibenzoylharnstoff aus, während eine rotgelbe Substanz zurückbleibt, die bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Sie enthält aber jedenfalls noch die unveränderte Stickstoffkette; denn die Messung des bei der Reaktion entwickelten Stickstoffs ergab Zahlen, die annähernd mit den durch die Bildung des Dibenzoylharnstoffs sich ergebenden übereinstimmen.

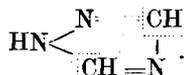
$\frac{1}{2}$ g feingepulvertes Tetrazol wurde mit $2\frac{1}{2}$ g Benzoylchlorid ca. 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es erfolgte keine Lösung, aber schwache Gasentwicklung. Die Masse wurde dann mit Sodalösung bis zur Zersetzung des Benzoylchlorids stehen gelassen, filtriert und der Rückstand, welcher sich als Dibenzoylhydrazin erwies, aus Alkohol in sehr feinen Nadeln vom Schmp. 237° erhalten. Schneller und in derselben Weise verläuft die Reaktion, wenn man mit Benzoylchlorid über freier Flamme erhitzt. Es tritt dann Lösung und lebhaftere Gasentwicklung ein, und bei der Aufarbeitung wird dasselbe Dibenzoylhydrazin gewonnen.

0.1271 g Sbst.: 13.2 ccm N (16.5° , 755 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.7. Gef. N 12.0.

Benzoylchlorid und 1.2.4-Triazol.

Es wurde ferner die Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1.2.4-Triazol geprüft, welches nach der Angabe von Pellizzari¹⁾ durch Erhitzen von Formamid mit Formylphenylhydrazid verhältnismäßig leicht zugänglich ist. Eine Reaktion erfolgte erst, als ein Teil der gepulverten Substanz mit überschüssigem Benzoylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, wobei die Umsetzung ohne sichtbare Einwirkung von statten ging. Beim Stehenlassen mit Wasser und Sodalösung bis zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids resultierte eine weiße Krystallmasse, welche aus Alkohol in sehr feinen Nadelchen krystallisierte und sich dadurch, sowie durch den Schmelzpunkt als Dibenzoylhydrazin charakterisierte. Die Ausbeute beträgt 60 pCt. des angewandten Triazols. Die weiteren Aufspaltungsprodukte wurden nicht isoliert; es findet jedenfalls entsprechend der gefundenen Regel ein doppelter Zerfall des Moleküls in der ange deuteten Weise statt:



Negativ verliefen die Versuche mit 1.2.3-Triazol, welches nach der Vorschrift von Dimroth²⁾ aus 1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. **24** [2], 227. ²⁾ Diese Berichte **35**, 1032 ff. [1902].

carbonsäure durch Kohlendioxydabspaltung, Oxydation zur 1-Phenyl-triazol-5-carbonsäure, Nitrierung, Reduktion und Oxydation erhalten wird. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Triazol in der Kälte mit oder ohne Verdünnungsmittel führt ganz glatt zum beschriebenen Benzoyltriazol, welches am besten aus heißem Petroläther in langen Nadeln krystallisiert (Schmp. 106—107°). Läßt man Benzoylchlorid auf die Pyridinlösung des Triazols reagieren, so geht ein Teil der Substanz in eine gelbe, amorphe Verbindung über, wie es in ähnlicher Weise auch bei der Benzoylierung des Tetrazols der Fall ist. Da Dimroths¹⁾ Dimethyltriazen farblos ist, so handelt es sich hier jedenfalls um höher molekulare Produkte. Die etwas größere Beständigkeit des 1.2.3-Triazols im Vergleich zum Tetrazol erscheint nicht weiter auffallend, da die Substanz nicht mehr unter den Rahmen der besprochenen Verbindungen fällt und durch die doppelte CH-Gruppe weniger labil ist.

11. Fritz Juliusberg: Über einige Derivate des Methyl-vanillins.

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

Ausgegangen wurde vom Methylvanillin, welches analog den Angaben Tiemanns²⁾ aus Vanillin in alkoholischer Lösung durch Zusatz der berechneten Menge Natriumäthylats und weiterhin durch Behandlung mit Jodmethyl dargestellt wurde. Die Analyse, ausgeführt mit dem aus Ligroin umkrystallisierten Präparaten ergab folgende Werte:

0.1860 g Subst.: 0.4445 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.02, H 6.07.

Gef. » 65.18, » 6.30.

Der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden, als in der Literatur angegeben ist, nämlich bei 47°.

Phenylhydrazon des Methyl-vanillins,

C₆H₅(OCH₃)₂.CH:N.NH.C₆H₅.

Bringt man in Alkohol gelöstes Methylvanillin mit der berechneten Menge Phenylhydrazin zusammen, erwärmt leicht und fügt Wasser

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3905 [1906].

²⁾ Diese Berichte **8**, 1135 [1875]; **11**, 663 [1878].