

Dimethylanilin-*bis*-hydrojodid.

Das nach Menschutkin<sup>1)</sup> dargestellte Dimethylanilinhydrojodid verwandelt sich beim Überleiten von Jodwasserstoff in ein rotbraunes Öl, wobei 1.2 Mol. aufgenommen werden. Bei längerem Stehen über Chlorcalcium wird der überschüssige Jodwasserstoff ausgestoßen und die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei.

1.8576 g normales Jodid absorbierten 0.9281 g Jodwasserstoff = 1.00 Mol.  
2.3460 g » » » 1.1700 g » = 1.00 »

Zürich, Laborat. für Elektrochemie und physik. Chemie des Eidgen. Polytechnikums.

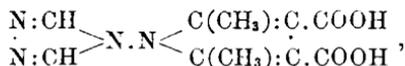
### 364. Carl Bülow: Über *N,N'*-1.1'-Triazol-pyrrol- und -Triazol-lutidonverbindungen.

(Experimentell mitbearbeitet von Fritz Weber.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. Juni 1909.)

Läßt man *N*-1-Amido-3.4-triazol<sup>2)</sup> auf Diacetbernsteinsäure-ester, als Repräsentanten der 1.4-Diketone, einwirken, so bildet sich der *N,N'*-1.1'-[Triazol]-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester]<sup>3)</sup>. Ihn haben wir verseift und so die entsprechende Dicarbonsäure:



gewonnen.

Zur Charakteristik dieser Substanz war die Frage nach dem Grade ihrer Acidität zu erledigen.

Es ergab sich, daß bei der Titration der *N,N'*-1.1'-[Triazol]-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säure] in Gegenwart von Phenolphthalein schon dann eine nicht mehr verschwindende Rotfärbung eintrat, nachdem kaum  $\frac{3}{4}$  derjenigen Menge Lauge hinzugefügt worden war, die zur völligen Absättigung hätte verbraucht werden sollen.

Die Acidität des zweiten Carboxyls wird also, nachdem sich das erste in eine chemisch-indifferente Gruppe umgewandelt hat, bedeutend vermindert. Seine Reaktionsfähigkeit ist herabgedrückt, weil an den benachbarten Kohlenstoffatomen die Reste  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CO}_2\text{Na}$ - hängen.

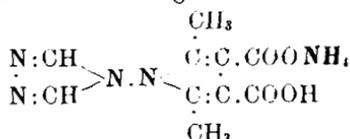
<sup>1)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. **30**, 251 [1898].

<sup>2)</sup> Carl Bülow, diese Berichte **42**, 1990 [1909].

<sup>3)</sup> Bülow, diese Berichte **39**, 2618, 4100 [1906].

Salzgruppen wirken also in gleicher Weise »sterisch hindernd« wie Kohlenwasserstoffreste <sup>1)</sup>.

Noch schärfer treten diese Substitutionseigentümlichkeiten unserer Dicarbonsäure zutage bei der Bildung von Salzen mit flüchtigen Basen. Läßt man z. B. ihre Lösung in konzentrierter Ammoniakflüssigkeit über Schwefelsäure bei niedriger Temperatur verdunsten, so erhält man die analysenreine Verbindung:



deren sämtliche Pyrrolkernwasserstoffe durch zwei gleiche und drei verschiedene Atomkomplexe ersetzt worden sind. Dieses »saure« Salz verliert beim Umkrystallisieren, je nach der Menge des angewandten Lösungsmittels und je nach der Dauer des Kochens, mehr oder weniger Ammoniak.

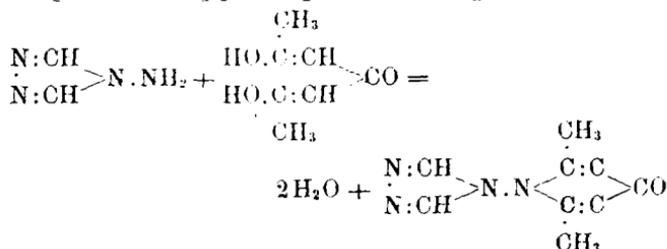
Daraus geht dreierlei hervor:

1. Die in 1.2.5.alkyl-heteroaryl-trisubstituierten Pyrrol-3.4-dicarbonensäuren obiger Art besitzen so schwache Säurenatur, daß man mit der flüchtigen Ammoniumbase nur unter günstigen Umständen Monosalze zu isolieren vermag.

2. Die Absättigung (!) der beiden Carboxylgruppen verläuft nicht neben, sondern nach einander.

3. Die Stärke einer solchen Säure ist eine Funktion von Temperatur, Verdünnung und in gewisser Weise auch von Zeit<sup>2)</sup>.

Kuppelt man *N*-1-Amidotriazol in alkoholischer Lösung mit Diacetylaceton, einem symmetrisch gebauten Repräsentanten der 1.5-Diketone, so reagiert es, wie im gleichen Falle die 1.4-Diketone, als Dienol, denn es entsteht in glatter Reaktion das *N,N'*-1.1'-[1.3.4-Triazol]-[lutidon] der Gleichung

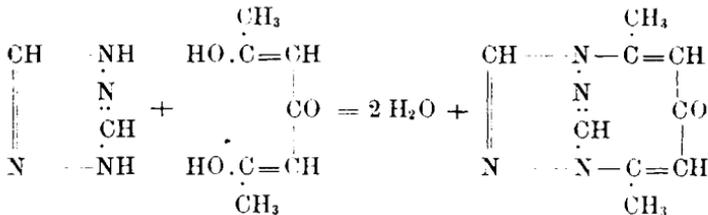


entsprechend.

<sup>1)</sup> Kehrman, diese Berichte **41**, 4357–4358 [1908].

<sup>2)</sup> Die physikalisch-chemischen Konstanten dieser Verhältnisse werden anderswo veröffentlicht.

Da der Reaktionsverlauf vollkommen eindeutig ist, so wird aufs neue jeder Zweifel<sup>1)</sup> an der Konstitution des Körpers  $C_7H_4N_4$  als *N*-1-Amido-3.4-triazol ausgeschlossen. Denn wollten wir die alte »symmetrische Dihydotetrazin«-Formel der Umsetzung zugrunde legen, so wäre sie nur durch

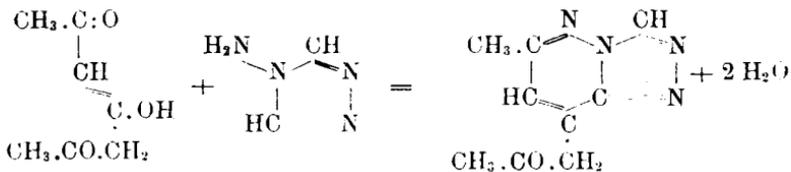


zu erklären.

Diese Formulierung ist aber mit unseren Kenntnissen über Ringbildung nicht vereinbar.

Lutidonbildung tritt nicht ein, wenn man unter gleichen experimentellen Bedingungen 2.5-dialkylsubstituierte Amidotriazole anwendet. Also wirken zwei orthoständige Kohlenwasserstoffreste auch in diesem Falle reaktionshemmend auf die *N*-1-Amidogruppen.

Betrachten wir die Kondensation des Triketons mit dem *N*-Amidokörper vom reinen theoretisch-chemischen Standpunkte aus, so ist es von vornherein nicht ausgeschlossen, daß Diacetylaceton als 1.3-Ketolenol-5-keton reagiert. Dann könnte es sich, der Bülow'schen Synthese heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen entsprechend<sup>2)</sup>, mit *N*-1-Amidotriazol im Sinne der Gleichung:



verketten.

Diese Möglichkeit ist indessen schon von Franz Feist, dem Erfinder des erwähnten »1.3.5-Triketons«<sup>3)</sup>, bei anderer Gelegenheit in negativem Sinne erledigt; denn er konnte feststellen, daß sich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf sein Polyketon kein Pyrazolonabkömmling bildet. Dagegen erbrachte er den positiven Beweis

<sup>1)</sup> Stollé, Journ. für prakt. Chemie [2] **74** 94—98 [1907].

<sup>2)</sup> Bülow, diese Berichte **42**, 2209 [1909].

<sup>3)</sup> Feist, Ann. d. Chem. **257**, 275.

dafür, daß sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diacetylaceton schon bei Wasserbadtemperatur » $\alpha, \alpha$ -Lutidon« in quantitativer Ausbeute bildet.

Diese Tatsachen dürfen wir auf den vorliegenden Fall übertragen zumal wir — mit unserer Formel für die neue Verbindung in vollen Einklang — kein Phenylhydrazon gewinnen konnten. Das aber hätte entstehen müssen, wenn das Kondensationsprodukt 4(6)-Acetonyl-6(4)-methyl-2,3-triazo-7,0-dihydropyridazin wäre.

Das  $N, N'$ -1.1'[1.3.4-Triazol]-[lutidon] ist ein neuer Repräsentant  $N, N'$ -geketteter, heterocyclischer, azidiphenyloider Verbindungen, von denen bis jetzt nur einige wenige, durch ähnliche Synthesen gewonnene Vertreter bekannt geworden sind: Der  $N, N'$ -1.1'-Bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester]<sup>1)</sup>, der  $N, N'$ -1.1'-Bis-[3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester]<sup>2)</sup>, der  $N, N'$ -1.1'-[Triazol]-{2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester}<sup>3)</sup>, das  $N, N'$ -1.1'-[Triazol]-{2.5-dimethylpyrrol}<sup>4)</sup>, der  $N, N'$ -1.1'-[2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester]-{3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester}<sup>5)</sup> und endlich der  $N, N'$ -1.1'. [1.2.3-Triazol]-{3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester}<sup>6)</sup>.

Sie alle zeichnen sich durch eine so große Beständigkeit gegenüber Reduktionsmitteln aus, daß es uns seither noch nicht gelang, auf diese Weise beide Kerne von einander zu trennen. Deshalb soll die  $N, N$ -Verkupplung zweier heterocyclischer Kerne als »azidiphenyloide« Bindung bezeichnet werden.

Das  $N, N'$ -1.1'[1.3.4-Triazol]-{lutidon} zeigt gegen Metallsalzlösungen die gleichartigen Erscheinungen, wie sie von Bülow bereits bei den Kupplungsprodukten aus  $N$ -1-Amido-3.4-triazol und 1.3-Diketonen, den 4,6-disubstituierten 2,3-Triazo-7,0-dihydrotriazolen beschrieben worden sind<sup>7)</sup>. Auch in diesem Falle erhält man — unter geeigneten Umständen — besonders schön krystallisierende Verbindungen, in denen sowohl das Triazollutidon als auch das Metallsalz vorhanden sind; denn es läßt sich z. B. in der Silbernitratkombination die Salpetersäure in der schönsten Weise durch die umgekehrte Bülowsche Reaktion<sup>8)</sup> nachweisen.

1) Bülow und Sautermeister, diese Berichte **37**, 2697 [1904].

2) v. Pechmann und Mills, ibid. **37**, 3837 [1904].

3) Bülow, ibid. **39**, 2618 [1906]. 4) Bülow, ibid. **39**, 4106 [1906].

5) Bülow und Filchner, ibid. **41**, 3281 [1898].

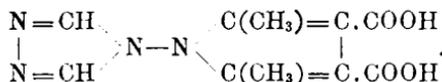
6) Bülow und Weber, ibid. **42**, 1990 [1909].

7) Bülow, diese Berichte **42**, 2211 [1909].

8) Bülow, diese Berichte **42**, 2213 [1909].

Einwirkung von *N*-1-Amidotriazol

A: auf 1.4-Diketone<sup>1)</sup>. 1.1'-*N,N'*[3.4-Triazol]-(2.5-dimethylpyrrol-3'.4'-dicarbonsäure),



Läßt man *N*-1-Amido-3.4-triazol in essigsaurer Lösung auf molekulare Mengen von Diacetbernsteinsäureester einwirken, so entsteht in glatter Reaktion, unter Austritt von zwei Molekülen Wasser, der 1.1'-*N,N'*[Triazol]-(dimethylpyrroldicarbonsäureester<sup>2)</sup>).

Erhitzt man 4 g desselben mit 100 ccm einer 5-prozentigen Ätzkalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade, so geht er langsam in Lösung. Aus ihr scheidet sich, weder durch Abkühlung, noch durch Einleiten von Kohlendioxyd, selbst nicht beim Übersättigen mit Essigsäure, ein Niederschlag ab. Erst dann, wenn man verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, fällt ein weißer Körper aus. Zur Reinigung nimmt man die mit Wasser gut ausgewaschene Verbindung in 5-prozentiger Bicarbonatlösung auf, scheidet sie wieder durch Schwefelsäure ab und krystallisiert sie aus heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle um. Ausbeute 3.1 g; Theorie 3.5 g.

Die 1.1'-*N,N'*[3.4-Triazol]-(2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure) bildet feine, weiße Nadeln, krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser und zersetzt sich unter Kohlensäure-Entwicklung bei 290—295°.

Wie wir später fanden, vollzieht sich die Verseifung des Esters auch schon bei Zimmertemperatur, wenn man ihn sechs Stunden im Schüttelapparat mit 5-prozentiger Kalilauge behandelt.

0.2590 g Subst.: 0.4219 g CO<sub>2</sub>, 0.1123 g H<sub>2</sub>O. — 0.1268 g Subst.: 0.2057 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 0.1494 g Subst.: 28 ccm N (21°, 732 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Ber. C 44.78, H 4.47, N 20.9.  
Gef. » 44.43, 44.24, » 4.85, 4.60, » 20.9.

Bestimmung des Krystallwassergehaltes. 0.5030 g Subst. getrocknet bei 150°. Gewichtsverlust: 0.0399 g H<sub>2</sub>O. — 0.5987 g Subst. getrocknet bei 105°. Gewichtsverlust: 0.0456 g H<sub>2</sub>O. — 0.5630 g Subst. getrocknet bei 105°. Gewichtsverlust: 0.0412 g H<sub>2</sub>O.

Ber. H<sub>2</sub>O 6.71. Gef. H<sub>2</sub>O 7.93, 7.61, 7.31.

Daraus geht hervor, daß eine geringfügige Zersetzung der Dicarbonsäure mit dem Wasserverlust Hand in Hand geht.

Titration der Dicarbonsäure mit  $\frac{1}{50}$ -*n*. Kalilauge. Angewandte Substanz: 0.1078 g. Verbrauchte wurden etwa 36—37 ccm der Lauge, wäh-

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte **39**, 4106 [1906].

<sup>2)</sup> Bülow, diese Berichte **39**, 2622 [1906].

rend man 40.22 ccm hätte verbrauchen sollen. Daraus folgt, daß die Acidität der zweiten Carboxylgruppe stark herabgesetzt wird, wenn die erste durch Alkali abgesättigt worden ist. Je tiefer die bei der Titration beobachtete Temperatur liegt, um so näher rückt die verbrauchte Kubikzentimeterzahl der theoretisch verlangten; je höher, um so weiter entfernt sie sich von ihr

Monoammoniumsalz der 1.1'-*N, N'*-  
[3.4-Triazol]-(2'.5'-dimethylpyrrol-3'.4'-dicarbonsäure).

0.5 g der völlig reinen Dicarbonsäure wurden in einem flachen Schälchen mit soviel konzentrierter Ammoniakflüssigkeit übergossen, daß das Ganze deutlich danach riecht. Dann stellt man die klare Lösung bis zur völligen Austrocknung in einen mit Schwefelsäure beschickten und evakuierten Exsiccator. Der Rückstand zersetzt sich im Schmelzpunktröhrchen bei 280–285° leicht löslich in wenig kaltem Wasser und krystallisiert bei weiterem, freiwilligem Verdunsten der Lösung in feinen Nadelchen heraus.

Versetzt man die wäßrige Solution des sauren Salzes mit Lösungen von Blei-, Mercuri-, Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Uran-, Magnesium-, Calcium- oder Bariumsalzen, so bilden sich die betreffenden Metallsalze als schwerlösliche Niederschläge.

Kocht man die verdünnte, wäßrige Monoammoniumsalzlösung in offener Schale, so spaltet sich, je nach der Zeitdauer weniger oder mehr Ammoniak ab, und man erhält bei der Analyse des Rückstandes Zahlen, welche diesen Vorgang deutlich zum Ausdruck bringen:

1. Verbrennung eines im Exsiccator bei niedriger Temperatur eingetrockneten Salzes:

0.1245 g Sbst.: 0.2038 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O. — 0.1158 g Sbst.: 27.1 ccm N (20°, 732 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 44.94, H 4.87, N 26.21.  
Gef. » 44.66, » 5.03, » 26.26.

2. Stickstoffbestimmung einer aus Wasser einmal umkrystallisierten Verbindung:

0.0611 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 728 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 26.21. Gef. N 25.26.

3. Stickstoffbestimmung einer mehrmals aus Wasser umkrystallisierten Verbindung. Sie löst sich nicht mehr, ohne Rückstand zu hinterlassen, auf:

0.0932 g Sbst.: 20.2 ccm N (19°, 743 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 26.21. Gef. N 24.77.

Monosilbersalz der 1.1'-*N, N'*-  
[2.3-Triazol]-(2'.5'-dimethylpyrrol-3'.4'-dicarbonsäure).

Einen weiteren Beweis für die Fähigkeit der Dicarbonsäure, mit Ammoniak ein Monoammoniumsalz zu bilden, liefern die Darstellung des Monosilbersalzes aus ihm durch doppelte Umsetzung.

Man stellt sich eine verdünnt wäßrige Lösung des Monoammoniumsalzes der 1.1'-*N, N'*-[2.3-Triazol]-(2'.5'-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure) dar, indem

man 0.5 g der letzteren mit 5 ccm einer 10-prozentigen Ammoniakflüssigkeit übergießt und sie nun so lange zum Sieden erhitzt, bis die flüchtige Base nicht mehr durch den Geruch zu erkennen ist. Gibt man nun zu dieser Lösung überschüssiges Silbernitrat, so fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Er löst sich zwar in kochendem Wasser auf und krystallisiert beim Erkalten wieder aus, doch scheint diese Prozedur der Reinheit des Präparates nicht förderlich zu sein. Ausbeute 0.75 g = 87% der Theorie.

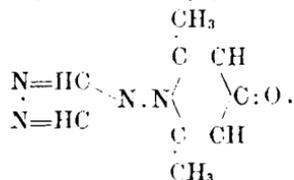
0.1996 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0610 g Ag.

$C_{10}H_6O_4N_4Ag$ . Ber. Ag 30.24. Gef. Ag 30.55.

B: auf 1.5-Diketone.

Diacetylaceton und *N*-1-Amido-3.4-triazol.

1.1'-*N,N'*-[3.4-Triazol]-( $\alpha,\alpha'$ -Lutidon),



Löst man 3.2 g Diacetylaceton und 2 g Amidotriazol in 15 ccm absolutem Alkohol und kocht die Lösung eine halbe Stunde am Rückflußkühler, so scheidet sich bereits während des Siedens, noch reichlicher aber beim Erkalten, ein schwach rosa gefärbter Niederschlag aus. Man nutsch ihn ab und kocht die Mutterlauge weiter. Wiederum scheidet sich Kondensationsprodukt aus, das abfiltriert wird. Man repetiert das Siedenlassen und Abnutschen so oft, bis kein Triazol-lutidon mehr ausfällt. Rohausbeute 3 g. Sein Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkt konzentrierter Schwefelsäure. Man krystallisiert das Präparat aus heißem Alkohol um, woraus es sich beim Erkalten in rein weißen Nadeln abscheidet.

1.1'-*N,N'*-[3.4-Triazol]-( $\alpha,\alpha'$ -Lutidon) löst sich leicht in siedendem Wasser und in Eisessig, bedeutend schwerer in Alkohol und sehr schwierig in Aceton, Benzol, Chloroform, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Versetzt man seine wäßrige Lösung mit Kupfernitrat, so bildet sich nach wenigen Augenblicken ein hellblauer Niederschlag, aus feinsten, mikrokristallinen Nadelchen bestehend. Zur Charakterisierung seiner Zusammensetzung gießt man einen Teil auf einen Tontellerscherben und wäscht den dort trocken gesaugten Rest mit ein paar Tropfen Wasser aus. Trägt man sie dann in eine konzentriert-schwefelsaure Lösung von Oxalsäurediphenylhydrazid ein, so färbt sich diese blaurot, ein zwingender Beweis für die Tatsache, daß im untersuchten Niederschlag Salpetersäure vorhanden ist. Die Verbindung ist ein 1.1'-*N,N'*-[3.4-Triazol]-( $\alpha,\alpha'$ -Lutidon)-Kupfernitrat.

In ganz ähnlicher Weise bildet sich beim Zusammengeben der wäßrigen Lösung des Triazol-Lutidons mit Silbernitrat nach wenigen Sekunden ein in langen, farblosen Nadeln krystallisierendes Kuppelungsprodukt der beiden Komponenten. Auch in ihm kann man auf die angegebene Weise, mit kaum wägbareren Mengen des Salzes, das Vorhandensein von Salpetersäure nachweisen.

Etwas abweichend verhält sich Quecksilberchlorid. Das Gemisch beider Lösungen bleibt zunächst klar, wird nach einiger Zeit opaleszierend und setzt dann, im Laufe einiger Stunden — selbst aus sehr dünnen Lösungen — einen glashellen Niederschlag ab, der aus dornzweigartig gebildeten Krystallen besteht.

1.1'-N', N'-[3.4-Triazol]-( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Lutidon) schmilzt über dem Siedepunkt der Schwefelsäure unter Zersetzung und Verkohlung.

0.1511 g Sbst.: 0.3139 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.1177 g Sbst.: 31.4 ccm N (22°, 735 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 56.84, H 5.26, N 29.47.

Gef. » 56.66, » 5.28, » 29.86.

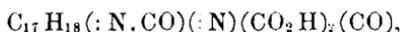
### 365. Hermann Leuchs und Wilhelm Schneider: Reaktionen der Strychninonsäure und eine Spaltung des Strychninmoleküls.

(IV. Mitteilung über Strychnosalkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Juni 1909.)

Da die Strychninonsäure in analoger Weise unter Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff und Abgabe von zwei Äquivalenten Wasserstoff aus dem Strychnin entsteht wie das Oxydationsprodukt des Brucins, so war zu erwarten, daß sie auch die gleichen Reaktionen zeigen würde wie die Brucinonsäure<sup>1)</sup>. Dies ist in der Tat der Fall; denn wir erhielten auch hier mit Alkohol und Salzsäure einen neutralen Monoester; mit Semicarbazid ein Semicarbazon, mit Hydroxylamin ein Oxim. Ferner lieferte die Reduktion unter Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff eine Säure, die wir Strychninolsäure nennen und in der wir ein alkoholisches Hydroxyl annehmen, da sie mit Acetylchlorid reagiert. Demnach ist auch in der Strychninonsäure neben zwei Carboxylgruppen eine Ketongruppe nachgewiesen und man kann ihre Formel C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> in folgender Weise auflösen:



<sup>1)</sup> H. Leuchs und L. E. Weber, diese Berichte **42**, 770 [1909].