

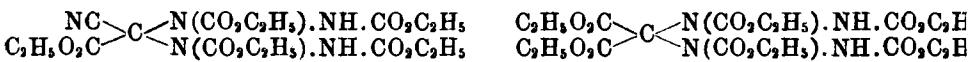
### 118. Otto Diels und Hermann Behncke: Über Derivate des *cyclo*-Triazbutans.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Februar 1924.)

Die Zahl der Verbindungsklassen, die mit den Estern der Azodicarbonsäure zu Additionsprodukten zusammentreten vermögen, ist offenbar eine große<sup>1)</sup>. Zuerst schien es, als ob die eigenartige Reaktion charakteristisch für Amine sei, später stellte sich indessen heraus, daß auch Enole meist mit großer Leichtigkeit mit Azo-estern sich vereinigen können.

In der vorliegenden Mitteilung wird am Beispiel des Cyan-essigesters und Malonesters gezeigt, daß auch Verbindungen mit »saurer« Methylengruppe die »Azo-ester-Reaktion« einzugehen vermögen, wobei eigentümlicherweise von je 1 Mol. des betreffenden Esters 2 Mol. Azo-ester angelagert werden. Man wird den Reaktionsprodukten die Formeln:



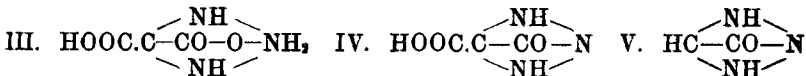
beilegen dürfen, zumal sie durch das Verhalten des Malonester-Additionsproduktes bei der Verseifung gestützt werden.

Wird dieses mit alkohol. Lauge behandelt, so entsteht zunächst ein Salz der mutmaßlichen Zusammensetzung I, dessen völlige Reinigung und



Trennung vom gleichzeitig entstandenen Kaliumcarbonat freilich nicht gelungen ist. Es leitet sich von einem Ringsystem II ab, dem ich<sup>2)</sup> den Namen *cyclo*-Triazbutan beilege. Es wäre demnach als Kaliumsalz der *cyclo*-Triazbutan-tetracarbonsäure-1.3.4.4 zu benennen. Bei seiner Bildung hat, wie man sieht, nicht bloß Verseifung sämtlicher Carboxäthyle, sondern auch eine Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd und 1 Mol. Ammoniak unter Bildung des *cyclo*-Triazbutan-Ringes stattgefunden.

Wird seine wäßrige Lösung mit Essigsäure angesäuert, so entweichen weitere 2 Mol. Kohlendioxyd, und es scheidet sich das ausgezeichnet kristallisierende saure Kaliumsalz der *cyclo*-Triazbutan-dicarbonsäure-4.4 ab. Mit Schwefelsäure geht dieses in die entsprechende freie Säure über, die vermutlich die eine Carboxylgruppe betainartig an die eine NH-Gruppe gebunden enthält, also wohl gemäß Formel III zu formulieren ist. Sie spaltet beim



gelinden Erwärmen 1 Mol. Wasser ab und verwandelt sich in die Carboxyl-2.4-*cyclo*-triazbutan-carbonsäure-4 (IV), die beim Erhitzen

<sup>1)</sup> vergl. B. 44, 3020 [1911], 46, 2008 [1913], 47, 2043 [1914], 54, 213 [1921]; A. 429, 1 [1922]; B. 55, 1524, 2443 [1922], 56, 561 [1923].

<sup>2)</sup> auf Vorschlag von Hrn. Prof. R. Stelzner, dem ich für seine gütige Beratung bestens danke.

auf 220° glatt 1 Mol. Kohlendioxyd verliert und sich dabei in das eigentümlich gebaute Carbonyl-2.4-*cyclo*-triazbutan (V) verwandelt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Anlagerung von 2 Mol. Azo-ester an 1 Mol. Cyan-essigester.

Werden 4.6 g Azo-ester und 1.5 g Cyan-essigester mit 1 g Kaliumacetat auf etwa 60° erwärmt, so setzt unter geringer Zersetzung eine ziemlich schnell verlaufende Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt stellt eine klare, blaßgelbgrüne, zähe Flüssigkeit dar, die sich bei längerem Stehen unter Zersetzung dunkelgrün und schließlich braun färbt. Bei der Destillation im Hochvakuum läßt sich die Hälfte vom Gewicht des angewandten Cyan-essigesters unverändert als Vorlauf wiedergewinnen. Der Rest zersetzt sich unter starker Bräunung. Dabei geht unter 0.4 mm Druck bei 150—155° ein klares, gelbes, stark lichtbrechendes Öl in einer Ausbeute von 1.5 g über, das nicht lange haltbar ist und bald den Geruch nach Blausäure annimmt.

Das unmittelbar nach der Darstellung analysierte Produkt gab folgende Werte:

0.1821 g Sbst.: 0.2942 g CO<sub>2</sub>, 0.0936 g H<sub>2</sub>O. — 0.1673 g Sbst.: 23.2 ccm N (20°, 759 mm).

— Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.0187 g Sbst.: 0.1373 g Campher, Depression 12°.

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>10</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 44.25, H 5.88, N 15.18, M 461.

Gef. » 44.06, » 5.77, » 15.86, » 454.

Bei Versuchen zur Verseifung des Additionsproduktes mit Alkalien tritt Zersetzung ein unter Braunfärbung, Entwicklung von Blausäure und Bildung von Hydrazo-ester.

### Anlagerung von 2 Mol. Azodicarbonsäure-diäthylester an 1 Mol. Malonsäure-diäthylester.

Bringt man 10.5 g Azodicarbonsäure-diäthylester unter Zusatz von etwas Äther und nach Zugabe einer Messerspitze voll Kaliumacetat mit 5 g Malonester zusammen, so setzt die Reaktion bereits bei 18° ohne äußere Wärmezufuhr langsam ein. Schneller verläuft sie bei gelindem Erwärmen, wobei man jedoch darauf zu achten hat, daß die Temperatur auf keinen Fall 55° übersteigt, da sonst Zersetzung eintritt. Gegen Ende der Reaktion wird die Flüssigkeit immer zähflüssiger und heller, bis sie endlich beim Erkalten zu einer glasartigen, nahezu farblosen Masse erstarrt, doch läßt sich dieser Zustand durch Zusatz einiger Kubikzentimeter Äther in der Wärme leicht vermeiden. Das Reaktionsprodukt krystallisiert dann in rein weißen, kleinen, prismatischen Tafeln aus, die leicht löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Äther und unlöslich in Wasser sind. Aus einem Äther-Alkohol-Gemisch oder auch aus Essigester läßt sich die Substanz gut umkrystallisieren und zeigt dann den Schmp. 107°. Die Ausbeute beträgt 80—90 % der Theorie.

0.1518 g Sbst. (bei 65° im Vakuum getrocknet): 0.2501 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O. — 0.1456 g Sbst.: 14.7 ccm N (20°, 749 mm). — Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.0103 g Sbst.: 0.1097 g Campher, Depression 7.5°.

C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 44.88, H 6.29, N 11.05, M 508.

Gef. » 44.93, » 6.35, » 11.38, » 500.8.

Hervorzuheben ist die Beständigkeit des Additionsproduktes gegen Wasserstoffsuperoxyd, konz. Salpetersäure, heiße konz. Salzsäure und gegen starkes, wäßriges Ammoniak. Von wäßrigen oder alkoholischen Alkalilösungen wird es dagegen unter Verseifung leicht angegriffen.

Anlagerung von Azodicarbonsäure-dimethylester an  
Malonsäure-diäthylester.

Der Azodicarbonsäure-dimethylester reagiert leichter mit Malonester, als der Äthylester. Im übrigen sind die Verhältnisse ganz analog denen bei der Darstellung des entsprechenden Äthylderivates. Insbesondere muß auch hier darauf geachtet werden, daß die Temperatur nie höher als 48—50° steigt. Die Ausbeute an der neuen Verbindung beträgt über 90% der Theorie. Sie ist in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser, schwer in Äther, mit dem sie wiederum gegebenenfalls in den krystallinischen Zustand übergeführt werden kann. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schmilzt die rein weiße Substanz bei 140—141°.

0.1501 g Sbst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 0.2154 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.1632 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 767 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 39.82, H 5.31, N 12.35. Gef. C 39.14, H 5.35, N 12.67.

Saures Kaliumsalz der *cyclo*-Triazbutan-dicarbonsäure-4.4.

Übergießt man 3 g des Methyl- oder Äthylesters mit 10 ccm 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge, so tritt zunächst klare Lösung ein und die Verseifung geht von selbst unter Wärme-Entwicklung (auf etwa 40°) vor sich. Sie ist nach etwa 1 Stde. beendet. Das sich zunächst bildende Kaliumsalz, das in reichlicher Ausbeute entsteht, bildet eine farblose Krystallmasse, die in Methylalkohol sehr schwer löslich, dagegen hygroskopisch und in Wasser außerordentlich löslich ist. Es krystallisiert in feinen Blättchen, die keinen Schmelzpunkt besitzen, sondern oberhalb 300° verkohlen und sich beim Aufbewahren gelblich färben. Da es sich unersetzt nicht umkrystallisieren läßt und ihm stets etwas Kaliumcarbonat beigemischt ist, so ließ sich eine scharfe Analyse nicht erzielen.

Wird die wäßrige Lösung dieses Salzes mit soviel starker Essigsäure versetzt, bis die Entwicklung des aus Kohlendioxyd bestehenden Gases beendet ist, so scheidet sich in einer Ausbeute von etwa 75% d. Th. eine neue Substanz als dicker Krystallbrei aus, die abgesaugt und aus siedendem Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert wird. Sie bildet dann ansehnliche Pyramiden, die bei 287° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1982 g Sbst.: 0.1399 g CO<sub>2</sub>, 0.0441 g H<sub>2</sub>O. — 0.1646 g Sbst.: 33.1 ccm N (20°, 748.4 mm). — 0.2264 g Sbst.: 0.1065 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>K. Ber. C 19.46, H 2.16, N 22.70, K 21.08.

Gef. » 19.26, » 2.49, » 22.60, » 21.11.

*cyclo*-Triazbutan-dicarbonsäure-4.4

und Carbonyl-2.4-*cyclo*-triazbutan-carbonsäure-4.

Wird 1.2 g des Kaliumsalzes C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>K mit der der Menge des Kaliums entsprechenden doppelten Menge 50-proz. Schwefelsäure gut verrieben und die Flüssigkeit nach etwa 1 Stde. abgesaugt oder das Gemisch auf Ton abgepreßt, so erhält man die in Wasser schwer lösliche freie Säure, daneben die Hauptmenge des entstandenen Kaliumbisulfats. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers gelingt die Trennung vom Kaliumbisulfat, und man erhält die Säure in reinem Zustande. Die Zusammensetzung der Verbindung ist eine verschiedene, je nachdem ob sie bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknet ist.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

0.1306 g Sbst.: 0.1190 g CO<sub>2</sub>, 0.0436 g H<sub>2</sub>O. — 0.0988 g Sbst.: 24.78 ccm N (18.5°, 756.8 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 24.49, H 3.40, N 28.57. Gef. C 24.85, H 3.73, N 28.78.

2. Bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1536 g Subst.: 0.1571 g CO<sub>2</sub>, 0.0374 g H<sub>2</sub>O. — 0.0983 g Subst.: 27.91 ccm N (19°, 760.9 mm).  
C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 27.91, H 2.34, N 32.57. Gef. C 27.90, H 2.72, N 32.67.

3. Bestimmung des Wasserverlustes. Damit verbunden Ermittlung der Molekulargröße.

0.4827 g Subst. (bei gew. Temperatur getrocknet) liefern beim Erhitzen auf 100° bis zum konstanten Gewicht: 0.4240 g Subst., also 0.0587 g H<sub>2</sub>O.

Ber. H<sub>2</sub>O 8.77. Gef. H<sub>2</sub>O 8.78.

Aus der Gleichung:  $x:18 = 0.4240:0.0587$  ergibt sich  $x = 130$  (ber. für C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> M = 129).

Bei der Titration erweist sich die Verbindung als einbasische Säure: 0.0985 g Subst.: 7.1 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Na OH. Ber. 6.75. Daraus ergibt sich das Molekulargewicht = 141 (ber. 147).

Die Säure krystallisiert in langen Prismen und verhält sich sehr charakteristisch beim Erhitzen: Bei 218° sintert sie unter Gas- und Wasserbildung zusammen, schmilzt aber vollständig erst bei 237°. Läßt man die Schmelze abkühlen und erhitzt wieder, so liegt der Schmelzpunkt scharf bei 237° und es tritt keine Gasentwicklung mehr ein.

#### Carbonyl-2.4-cyclo-triazbutan.

Erhitzt man 0.6 g der bei 218° schmelzenden Säure 1 Stde. auf 210° im Dampfe von siedendem Naphthalin, so beobachtet man die Bildung von Wasser und von Kohlendioxyd, und es tritt gleichzeitig eine bräunliche Färbung der Masse auf. Nach beendigter Reaktion wird das Rohprodukt mehrmals aus siedendem Wasser, in dem es löslicher ist als die Säure, unter Verwendung von Tierkohle, umkrystallisiert, wobei sich farblose Prismen abscheiden, die große Neigung zu Durchwachsungen zeigen. Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 0.1 g.

0.1138, 0.1221 g Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 0.1159, 0.1252 g CO<sub>2</sub>, 0.0376, 0.0409 g H<sub>2</sub>O. — 0.0522 g Subst.: 22.2 ccm N (16°, 759 mm). — 0.0587 g Subst.: 25.68 ccm N (22°, 760.9 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 28.24, H 3.53, N 49.41. Gef. C 28.43, 27.97, H 3.78, 3.74, N 49.48, 49.68.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt scharf bei 237°.

### 119. W. Borsche und G. John: Über Hydrinden (II) <sup>1)</sup>.

[Aus d. Allgem.-Chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. Februar 1924.)

Die Nitrierung des Hydrindens führt sowohl unter den von J. v. Braun, Arkuszewski und Köhler angegebenen Bedingungen <sup>2)</sup> wie nach Borsche und Pommer <sup>3)</sup> zu einem Gemisch von 4- und von 5-Nitrohydrinden, deren Trennung bisher auch nach der Reduktion zu den zugehörigen Aminen nicht gelungen ist. Borsche und Pommer haben aber wenigstens 5-Amino-hydrinden in reinem Zustande gewonnen, indem sie das Oxim des 5-Acetyl-hydrindens zu 5-Acetyl-amino-hydrinden umlagerten und dieses entacetylierten. Wir haben die Base inzwischen auch aus Hydrinden-5-carbonsäure-amid dargestellt und im Anschluß daran einige Orientierungsversuche unternom-

<sup>1)</sup> Mitteilung: W. Borsche und M. Pommer, B. 54, 102 [1921].

<sup>2)</sup> B. 51, 292 [1918]. <sup>3)</sup> B. 54, 102 [1921].