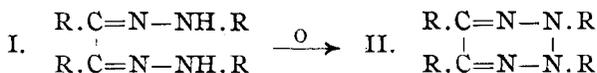


277. R. Stollé: Über die Konstitution der Osotetrazine und Amino-osotriazole.

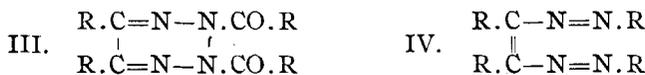
(Eingegangen am 2. Juli 1926.)

H. v. Pechmann¹⁾ hat den bei der Oxydation von Osazonen (I):

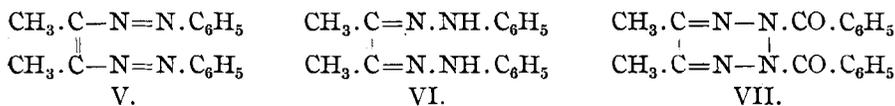


entstehenden Verbindungen ringförmigen Bau (II) zugeschrieben. Diese, als Osotetrazone, dann als Osotetrazine bezeichneten Körper sind, soweit Phenylreste am Stickstoff stehen, gefärbt, während die entsprechenden Diacydylverbindungen farblos sind.

So stellen Phenyl-diacetyl-osotetrazin²⁾ dunkelbordeauxrote Nadeln, Phenyl-methyl-glyoxal-osotetrazin etwas hellere Nadeln, Phenyl-glyoxal-osotetrazin³⁾ dunkelrote, fast schwarze Blättchen, Phenyl-dioxo-bernsteinsäureester-tetrazin⁴⁾ violett-schwarze Nadelchen oder granatrote Prismen, Methyl-di-*p*-äthoxy-diphenyl-osotetrazin⁵⁾ bordeauxrote Nadeln dar. Dimethyl-dibenzoyl-osotetrazin⁶⁾ und Diphenyl-dibenzoyl-osotetrazin⁷⁾ sind als weiße Nadeln bzw. weißes Pulver beschrieben.



Dieser bislang nicht beachtete Unterschied zwingt doch wohl zu der Schlußfolgerung, daß nur in den letzteren Verbindungen Osotetrazine (III), in den sog. *N*-Diphenyl-osotetrazinen aber Azoverbindungen (IV) vorliegen. Damit steht im Einklang, daß nach v. Pechmann die sog. Osotetrazine (die am Stickstoff phenylierten) durch Reduktionsmittel, am elegantesten durch Phenyl-hydrazin, wieder in Osazone übergehen. Ich konnte feststellen, daß das sog. Phenyl-diacetyl-osotetrazin (V) schon durch Schwefelwasserstoff in kochender, alkoholischer Lösung wieder in das Osazon des Diacetyls (VI) übergeführt wird, während das am Stickstoff acidylierte wahre *N*-Dibenzoyl-*C*-dimethyl-osotetrazin (VII) unter den gleichen Bedingungen nicht reduziert wird⁸⁾.



Die ja wenig glatt verlaufende Bildung von farblosen Osotriazolen⁹⁾ (IX) schon bei Einwirkung verdünnter Säuren auf die sog. Osotetrazine (die am Stickstoff arylierten) (VIII) findet unter Zugrundelegung der Azoformel ebenso gut oder schlecht ihre Erklärung:

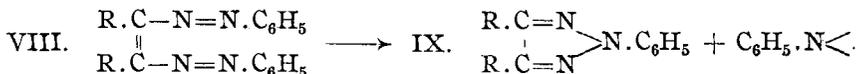
¹⁾ B. **21**, 2751 [1888]. ²⁾ B. **21**, 2755 [1888]. ³⁾ B. **30**, 2461 [1897].

⁴⁾ B. **28**, 66 [1895]. ⁵⁾ B. **33**, 644 [1900]. ⁶⁾ B. **33**, 644 [1900].

⁷⁾ J. pr. [2] **70**, 433 [1904].

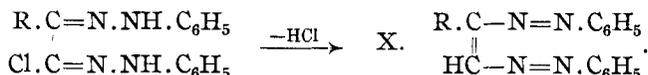
⁸⁾ Weitere Versuche sind im Gange, um das unterschiedliche Verhalten der Oxydationsprodukte von Diaryl- und Diacydyl-osazonen aufzuklären und die neue Auffassung zu stützen.

⁹⁾ B. **21**, 2753 und 2756 [1888]; A. **262**, 291 [1890].

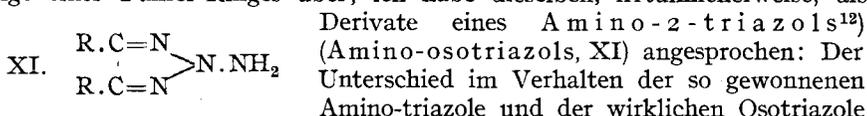


Wenn es v. Pechmann und W. Bauer¹⁰⁾ andererseits nicht gegückt ist, die durch Einwirkung von 1.2.5-Hydrazino-salicylsäure auf Methylglyoxal und Acetyl-propionyl erhaltenen Osazone in Osotetrazine bzw. nach der jetzigen Auffassung Azoverbindungen überzuführen, so ist wohl die Neigung zur Chinon-imin-Bildung in diesem Falle der Grund gewesen.

Die neuere Bildungsweise von Osotetrazinen von W. Dieckmann und L. Platz¹¹⁾ läßt sich unter Zugrundelegung der Azoformel X ebensowohl erklären:

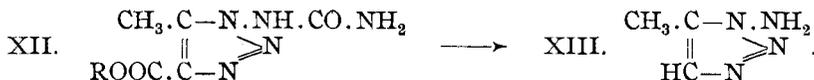


Die farblosen, am Stickstoff acylierten Osotetrazine (III) gehen beim Erhitzen oder unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien in Abkömmlinge eines Fünfer-Ringes über; ich habe dieselben, irrtümlicherweise, als

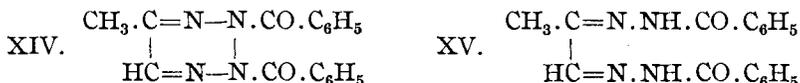


gegen verschiedene Agenzien, über den später berichtet werden soll, wie auch theoretische Betrachtungen machten eine Nachprüfung meiner Auffassung wünschenswert, da auch mit der Möglichkeit der Bildung von Amino-triazolen bei der Ringverengerung gerechnet werden mußte.

L. Wolff¹²⁾ hat Amino-1-methyl-5-triazol-1.2.3 (XIII) aus dem Einwirkungsprodukt (XII) von Semicarbazid auf das Diazo-anhydrid des Acetessigesters gewonnen:



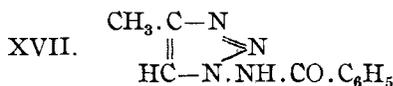
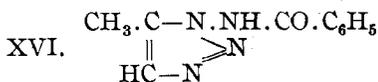
Es konnte nun gezeigt werden, daß C-Methyl-N-dibenzoyl-osotetrazin (XIV) beim Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung der Benzoylgruppen Ringverengerung unter Bildung desselben Amino-1-methyl-5-triazols (XIII) erleidet, welches dann auch in seinen Abkömmlingen mit den von L. Wolff dargestellten Verbindungen vollständig übereinstimmt.



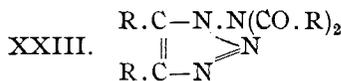
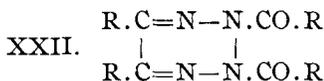
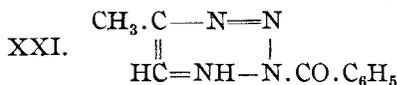
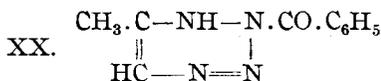
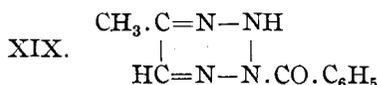
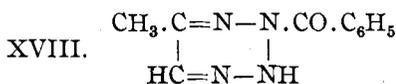
Bei der Oxydation des Methyl-glyoxal-dibenzoylosazons (XV) wurden, wohl unter Zwischenbildung des Osotetrazins (XIV) Benzoylamino-1-methyl-5-triazol (XVI) und Benzoylamino-1-methyl-4-triazol (XVII) erhalten. Amino-1-methyl-4-triazol wurde nicht als solches, aber doch in Form der Dibenzoyl- und Benzylidenverbindung als verschieden von dem isomeren Amino-1-methyl-5-triazol gekennzeichnet.

¹⁰⁾ B. 33, 645 [1900]. ¹¹⁾ B. 38, 2986 [1905].

¹²⁾ J. pr. [2] 78, 544 [1908]; B. 42, 1047 [1909]. Diese Auffassung hat sich dann W. Bauer, B. 42, 659 [1909], zu eigen gemacht.



Der Verlauf der Ringverengerung unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien ist wohl so zu deuten, daß nach Abspaltung eines Säure-Restes — bei Verschiedenheit der Substituenten an den Kohlenstoffatomen bestehen zwei Möglichkeiten (XVIII und XIX) — Wanderung des Wasserstoffatoms unter Verschiebung der Doppelbindungen (XX und XXI), dann Aufspaltung unter Zwischenbildung vielleicht einer Diazoniumverbindung oder eines Diazohydrates und wieder Ringschluß zu Benzoylamino-1-methyl-5-triazol (XVI) und Benzoylamino-1-methyl-4-triazol (XVII) statthat.



Die durch Erhitzen bewirkte Umlagerung von *N*-Diacidyl-osotetrazinen (XXII) in Diacidylamino-1-triazole¹³⁾ — als Amino-1-triazole müssen nun wohl alle bislang bekannt gewordenen Amino-osotriazole aufgefaßt werden — läßt sich in der gleichen Weise dann nur unter Mitwirkung geringer Mengen Wasser erklären.

Beschreibung der Versuche.

Dibenzoyl-2.3-methyl-5-[tetrazin-1.2.3.4-dihydrid-2.3] (XIV). (Methyl-glyoxal-dibenzoylosotetrazin; *C*-Methyl-*N*-dibenzoylosotetrazin.)

Das als Ausgangsmaterial dienende Dibenzoylosazon des Methylglyoxals (XV) wurde durch Einwirkung von Benzhydrazid auf *i*-Nitrosoaceton¹⁴⁾ gewonnen.

Ein innig verriebenes Gemisch von 17 g (200 MM) *i*-Nitrosoaceton und 60 g (440 MM) Benzhydrazid wurde etwa 2 Stdn. im Wasserbade, dann 6 Stdn. im Öl- oder Luftbade auf 115—120° erhitzt. Der teigige, bräunlich gefärbte Rückstand wurde mit etwa 250 ccm Alkohol ausgekocht, abgesaugt und gut mit heißem Alkohol gedeckt. Das rückständige weiße Pulver zeigte den im Schrifttum angegebenen Schmp. 252°. Ausbeute durchschnittlich 15—16 g (etwa 50 MM = 25 % der Theorie).

15 g (50 MM) Methylglyoxal-dibenzoylosazon wurden mit 30 g feingepulvertem, gelbem Quecksilberoxyd und 3 g Magnesiumoxyd

¹³⁾ K. Th. Keller: Über Abkömmlinge des Diphenyl-osotetrazins und des Diphenyl-*N*-amino-osotriazols, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1909; O. Wulff: Über Abkömmlinge des Dimethyl-osotetrazins und des Dimethyl-*N*-amino-osotriazols, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1910; E. Theobald: Über Abkömmlinge des Di-*p*-methoxyphenyl-osotetrazins und des Di-*p*-methoxyphenyl-*N*-amino-osotriazols, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1912.

¹⁴⁾ B. 31, 35 [1898]; G. Pinkus sagt nur, daß Nitrosoaceton mit Benzhydrazid den gleichen Körper liefert wie Methylglyoxal-Natriumsulfit.

nach Zusatz einer Lösung von 15 g (60 MM) Jod in 300 ccm trockenem Äther 15 Stdn. geschüttelt. Das Filtrat wurde mit Jodkalium-Lösung, dann mit Natriumthiosulfat-Lösung geschüttelt und über Glaubersalz getrocknet. Der beim Eindunsten verbleibende, zähflüssige, etwas rötlich gefärbte Rückstand schied beim Stehen Krystalle (2.5 g = etwa 8 MM) ab, die, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, Nadelchen vom Schmp. 124° darstellen.

0.1156 g Sbst.: 18.25 ccm N (11.5°, 754 mm). — $C_{17}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 18.30. Gef. N 18.50.

Dibenzoyl-methyl-osotetrazin ist nicht in Wasser, Soda und Alkalien, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich; bei längerem Erwärmen der aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällten Verbindung mit Soda tritt Lösung ein.

Einwirkung von alkohol. Salzsäure auf Dibenzoyl-methyl-osotetrazin: Bildung von Amino-1-methyl-5-triazol-1.2.3 (XIII).

2 g Dibenzoyl-methyl-osotetrazin wurden mit 15 ccm Alkohol und 25 ccm konz. Salzsäure 24 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde durch Durchleiten von Wasserdampf von Benzoesäure-ester und Benzoesäure befreit und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der halb feste Rückstand wurde mit wenig absol. Alkohol heiß ausgezogen. Dieser Auszug schied beim Einengen im Exsiccator zunächst Salmiak und Hydrazin-Chlorhydrat (als Benzalazin nachgewiesen), dann nach fast vollständiger Entfernung des Alkohols Nadelchen und Blättchen ab, die, mit ganz wenig Alkohol gedeckt, bei 135° unter lebhafter Gasentwicklung schmolzen und wie das von L. Wolff und A. Hall¹⁵⁾ dargestellte, bei 138° schmelzende Amino-1-methyl-5-triazol-Chlorhydrat mit Platinchlorwasserstoffsäure einen hellgelben, schwer löslichen Niederschlag gaben.

Die zur Trockne gebrachten alkohol. Mutterlaugen des Chlorhydrats wurden mit wenig Wasser und Pottasche auf die freie Base verarbeitet, die aus dem beim Eindunsten des ätherischen Auszuges gewonnenen Rückstand durch Behandeln mit Benzol in Form von Krystallblättchen vom Schmp. 68° gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit einem nach L. Wolff dargestellten Präparat von Amino-1-methyl-5-triazol vom Schmp. 70° lag bei 69°. Die aus diesem Amin gewonnene Benzyliden-Verbindung schmolz bei 67°, während im Schrifttum 67—68° angegeben sind. Die Ausbeute an Amino-1-methyl-5-triazol war sehr gering, was einmal auf weitergehende Spaltung, dann wohl auch auf die Bildung von Amino-1-methyl-4-triazol, das allerdings bei diesem Versuch nicht gefaßt wurde, zurückgeführt werden kann.

Benzoylamino-1-methyl-5-triazol-1.2.3 (XVI) entsteht neben der isomeren Verbindung bei der Oxydation des Methylglyoxal-dibenzoylosazons in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium. Die Lösung von 18 g (60 MM) des Osazons in 80 ccm 10-proz. Natronlauge wurde unter Schütteln und zeitweiligem Erwärmen auf dem Wasserbad nach und nach mit einer Lösung von 80 g (240 MM) Ferricyankalium in 200 ccm Wasser versetzt, wobei eine zunächst entstehende Trübung jeweils wieder in Lösung ging, dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die beim Ansäuern des erkalteten Gemischs mit verd. Schwefelsäure gewonnene, etwas gelblich

¹⁵⁾ B. 86, 3618 [1903].

gefärbte Ausscheidung wurde abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Die Menge des so gewonnenen Gemisches der beiden Isomeren betrug 8 g (40 MM = etwa 65% der theoretischen Ausbeute).

Durch wiederholtes Behandeln desselben mit heißem Benzol gelang es, derbe Kryställchen vom Schmp. 158° herauszuarbeiten.

3.717 mg Sbst.: 0.890 ccm N (22°, 758 mm). — $C_{10}H_{10}ON_4$. Ber. N 27.72. Gef. N 27.63.

Kaum in Wasser (mit saurer Reaktion) und Äther, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer, auch in der Hitze, in Benzol (in letzterem schwerer als die isomere Verbindung) löslich. Löslich in Alkalien und Soda.

Monobenzoylamino-1-methyl-5-triazol wurde andererseits aus dem Dibenzoylamino-1-methyl-5-triazol vom Schmp. 136° — dessen Darstellung aus dem nach L. Wolff gewonnenen Amino-1-methyl-5-triazol noch beschrieben wird und dessen Konstitution feststeht — bei der Behandlung mit Soda auf dem Wasserbade, bis Lösung eingetreten, beim Ansäuern erhalten. Hierbei schieden sich zunächst Benzoesäure, dann bei längerem Stehen feine Nadelchen vom Schmp. 158° ab. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem aus dem Dibenzoylosazon des Methylglyoxals erhaltenen Produkt sank nicht.

Benzoylamino-1-methyl-4-triazol-1.2.3 wurde aus dem bei der Oxydation des Methylglyoxal-dibenzoylosazons mit Ferricyankalium, wie bei Benzoylamino-1-methyl-5-triazol-1.2.3 beschrieben, erhaltenen Gemisch der beiden Isomeren nach wiederholtem Ausziehen mit heißem Wasser gewonnen, indem der verbleibende Rückstand aus verd. Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde. Die so gewonnenen farblosen Nadelchen und Blättchen schmelzen bei 202° unter leichter Gasentwicklung und Braunfärbung.

0.1550 g Sbst.: 0.3368 g CO_2 , 0.0646 g H_2O . — 3.048 mg Sbst.: 0.739 ccm N (22°, 755 mm). — 2.630 mg Sbst.: 0.658 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{10}H_{10}ON_4$. Ber. C 59.41, H 4.95, N 27.72. Gef. C 59.26, H 4.66, N 27.90, 27.87.

Kaum in Wasser und Äther, leicht in Alkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Die wäßrige Lösung zeigt saure Reaktion. Die Verbindung ist schwer auch in der Hitze in Benzol löslich und krystallisiert daraus in feinen Nadelchen. Die alkohol. Lösung gibt, mit alkohol. Silbernitrat-Lösung versetzt, erst auf Zusatz von etwas Ammoniak einen gallertartigen Niederschlag.

Die Bildung von Monobenzoylamino-1-methyl-4-triazol wurde auch in einem Falle bei der Aufarbeitung des bei der Oxydation von Methylglyoxal-dibenzoylosazon mit Quecksilberoxyd und Jod erhaltenen Gemisches, wobei Dibenzoyl-methyl-osotetrazin nicht erhalten wurde, festgestellt.

Zur Abspaltung des Benzoyl-Restes wurde 1 g Benzoylamino-1-methyl-4-triazol mit 20 ccm 20-proz. Salzsäure etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die sich nach dem Erkalten abscheidenden Krystalle wurden als Benzoesäure gekennzeichnet. Das Filtrat hinterließ nach dem Eindunsten einen öligen Rückstand, der, mit etwas Pottasche unter Zusatz einiger Tropfen Wasser angerieben, mit 300 ccm Äther ausgezogen wurde. Die ätherische, über Pottasche getrocknete Lösung hinterließ beim Eindunsten einen öligen Rückstand, der auch bei längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte, daher mit wenig Benzaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Das nun beim Erkalten krystallinisch erstarrende, etwas gelblich gefärbte Produkt wurde zweimal aus verd. Alkohol umkrystallisiert.

Schwach gelblich gefärbte Krystallblättchen vom Schmp. 94⁰. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Benzalazin sinkt.

2.268 mg Sbst.: 0.590 ccm N (21⁰, 753 mm). — C₁₀H₁₀N₄. Ber. N 30.10. Gef. N 29.93.

Die als Benzyliden-Verbindung des Amino-1-methyl-4-triazols-1.2.3 anzusprechende Verbindung ist nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich. Das isomere, zuerst von L. Wolff und A. Hall¹⁶⁾ dargestellte Benzalamino-1-methyl-5-triazol schmilzt bei 67—68⁰.

Dibenzoylamino-1-methyl-5-triazol-1.2.3.

0.7 g des nach L. Wolff und A. Hall (l. c.) dargestellten Amino-1-methyl-5-triazol-1.2.3-Chlorhydrats wurden nach Zugabe von 4 g calcinierter Soda und 2 g Benzoylchlorid mit 50 ccm Benzol 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der beim Eindunsten des benzolischen Filtrats im Vakuum verbleibende ölige Rückstand wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Sodalösung versetzt. Die feste, noch etwas schmierige Ausscheidung wurde abgesaugt, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Krystallpulver vom Schmp. 136⁰.

5.768 mg Sbst.: 0.937 ccm N (21⁰, 745 mm). — C₁₇H₁₄O₂N₄. Ber. N 18.30. Gef. N 18.50.

Nicht in Wasser, Soda und Alkalien, kaum in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung auch nach Zusatz von etwas Ammoniak keinen Niederschlag.

Dibenzoylamino-1-methyl-4-triazol-1.2.3.

Ein Gemisch von 0.7 g Benzoylamino-1-methyl-4-triazol vom Schmp. 202⁰ mit 4 g calcinierter Soda wurde mit einer Lösung von 2 g Benzoylchlorid in 50 ccm Benzol 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der beim Eindunsten des Filtrats verbleibende, erstarrende Rückstand wurde mit Äther gewaschen und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Nadelchen vom Schmp. 152⁰.

0.1132 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 4.850 mg Sbst.: 0.764 ccm N (22⁰, 759 mm). — 5.028 mg Sbst.: 0.787 ccm N (19⁰, 752 mm). C₁₇H₁₄O₂N₄. Ber. C 66.67, H 4.57, N 18.30. Gef. C 66.69, H 4.82, N 18.21, 18.11.

Nicht in Wasser, Soda und Alkalien, kaum in Äther, wenig in der Kälte, leicht in der Hitze in Alkohol löslich. Die aus benzolischer Lösung bei langsamem Auskrystallisieren gewonnenen langen Nadelchen verwittern an der Luft. Durch vorsichtiges Erwärmen mit Soda-Lösung läßt sich unter Abspaltung einer Benzoylgruppe Monobenzoylamino-1-methyl-4-triazol vom Schmp. 202⁰ zurückgewinnen.

Dibenzoylamino-1-methyl-4-triazol-1.2.3 vom Schmp. 152⁰ wurde auch herausgearbeitet, als Dibenzoyl-methyl-osotetrazin vom Schmp. 124⁰ 2 Stdn. auf 140⁰ erhitzt worden war.

Den HHrn. Dr. G. Adam und Dr. O. Orth sage ich auch an dieser Stelle für ihre eifrige und geschickte Hilfe besten Dank.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität.

¹⁶⁾ B. 36, 3617 [1903].