

#### 454. F. Arndt und B. Eistert: Umlagerung phenylierter Azo-dicarbonamide in Benzotriazine.

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

(Eingegangen am 12. November 1927.)

Vorliegende kleine Untersuchung — durch die zwei früher von dem einen von uns bearbeitete und bisher gänzlich getrennte Gebiete nachträglich miteinander verknüpft werden — wurde veranlaßt durch eine kürzlich erschienene Mitteilung von I. Rosenthaler<sup>1)</sup>. Dieser Forscher beschreibt die Kondensation von Senfölen, u. a. Phenylsenföl, mit Semicarbazid und erteilt dem Produkt die Formel I; er begründet diese durch die bei Einwirkung von salpetriger Säure erhaltene Menge Stickstoff, welche nicht einer, sondern zwei Aminogruppen entsprechen soll<sup>2)</sup>.

Rosenthaler hat nun übersehen, daß die Kondensation von Phenylsenföl mit Semicarbazid schon vor 5 Jahren von dem einen von uns<sup>3)</sup> beschrieben worden und dort dem Produkt die Formel II erteilt worden ist. In beiden Fällen handelt es sich um den gleichen Stoff, welcher, wie wir uns jetzt überzeugten, aus den Komponenten unter allen möglichen Bedingungen entsteht. Formel II wurde damals ohne weitere Erörterung als gegeben betrachtet; denn wenn auch bei Kondensation von Senfölen mit Mono-alkyl- oder Mono-aryl-hydrazinen öfters, namentlich in der Kälte, die  $\alpha$ -Derivate entstehen und diese sich in vielen Fällen nachträglich in die  $\beta$ -Derivate umlagern lassen<sup>4)</sup>, so sind doch die Derivate der Hydrazin-dicarbonsäure — und um ein solches handelt es sich hier — stets als  $\alpha, \beta$ -Derivate des Hydrazins, entsprechend II, aufgefaßt worden. Außerdem erklärt nur Formel II in einfacher Weise die in der gleichen Arbeit beschriebene Bildung von 4-Phenylthiourazol (III) durch Ammoniak-Abspaltung beim Kochen mit Lauge; aus I könnte durch bloße Ammoniak-Abspaltung unter Ringschluß nur ein Vierring-Stoff entstehen, und dieser könnte keine Mercaptan-Eigenschaften haben. In Ansehung der Befunde Rosenthalers könnte aber noch eingewandt werden, daß gleichzeitig mit der Ammoniak-Abspaltung eine Umlagerung im Sinne I  $\rightarrow$  II vor sich gehen könne. Wir haben uns daher um einen bündigen Beweis für Formel II bemüht, der wie folgt geführt wurde:

Zunächst wurde sichergestellt, daß man den Stoff in Lauge lösen und sogar kurz erwärmen kann und ihn trotzdem beim Ansäuern unverändert zurückerhält. Einwirkung von Lauge, solange sie nicht zu einer Abspaltung führt, bewirkt also keine Umlagerung. Dann wurde, wie schon früher<sup>5)</sup> beschrieben, in Laugen-Lösung zu dem öligen *S*-Methyläther methyliert. Bei solcher *S*-Methylierung bleibt, wie Busch<sup>4)</sup> an den oben erwähnten  $\alpha, \beta$ -Isomeren zeigte, die sonstige Konstitution ebenfalls erhalten. Dieser *S*-Methyläther wird nun durch Ammoniakalisch-machen seiner mit Kaliumferricyanid versetzten sauren Lösung<sup>6)</sup> zu einem roten, um 2 H ärmeren

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. Ber. D'sch. Pharmaz. Ges. **265**, 113 [1927]; C. **1927**, I 2898.

<sup>2)</sup> In Wirklichkeit sind die gefundenen Stickstoffmengen noch größer, so daß ohnehin ein „Angriff auf die Iminogruppe“ zur Erklärung herangezogen werden mußte.

<sup>3)</sup> Arndt, Milde und Tschenschner, B. **55**, 341, 349 [1922].

<sup>4)</sup> M. Busch, B. **34**, 320 [1901], **42**, 4596 [1909].

<sup>5)</sup> Arndt, Milde, Tschenschner, a. a. O., S. 351.

<sup>6)</sup> vgl. Arndt, Milde und Eckert, B. **56**, 1976 [1923], wo die Oxydation einer ähnlich gebauten Hydrazoverbindung zur Azoverbindung nach der gleichen Methode beschrieben ist.

krystallisierten Stoff oxydiert. Dieser kann nur eine Azo-Verbindung, also IV, sein; eine solche kann sich aber nur aus dem *S*-Methyläther von II, nicht aus dem von I, bilden. Letzterer könnte — da bei dieser milden und glatten Oxydationsmethode eine Umlagerung nicht in Betracht kommt — bei der Oxydation allenfalls ein Tetrazen geben; Tetrazene sind aber farblos oder gelb, und ihre Zersetzung verläuft stets so, daß die beiden mittleren Stickstoffatome als molekularer Stickstoff austreten; der fragliche rote Stoff dagegen erfährt bei kurzem Kochen in organischen Lösungsmitteln nahezu quantitativ eine ganz andere, eigenartige Umlagerung:

Hierbei geht nämlich die Azoverbindung IV ohne Stickstoff-Entwicklung in ein farbloses Isomeres über; dieses verliert schon durch milde Oxydation ein  $\text{CO.NH}_2$  und ein H und geht in gelbes Methylmercapto-3-benzotriazin-1.2.4 (VI) über. Letztere Konstitution wurde sichergestellt durch Identifizierung mit einem Präparat, welches früher von Arndt und Rosenau<sup>7)</sup> auf einem völlig anderen, durch die Formelreihe VII→VIII→IX→VI wiedergegebenen Wege erhalten worden war. Das durch Umlagerung der Azoverbindung IV entstehende farblose Isomere muß also die Konstitution V besitzen. Der treibende Faktor für diese Umlagerung ist zu sehen in der bekannten Neigung des aliphatischen  $\cdot\text{N}:\text{N}$  zum Übergang in  $\cdot\dot{\text{N}}.\dot{\text{N}}$ . Daß diese Neigung u. U. zu einem Angriff an einem in der gleichen Molekel anwesenden Benzolkern führen kann, ist bekannt<sup>8)</sup>; neu ist, daß sie hier, unter direktem Übertritt des *o*-ständigen Benzol-Wasserstoffs an die Azo-Gruppe, zu einem kondensierten Ringsystem führt. Sobald nun aber (in V) die N—N-Gruppe Mitglied eines Ringsystems geworden ist, tritt die umgekehrte Neigung zum Übergang von  $\cdot\dot{\text{N}}.\dot{\text{N}}$  in  $\cdot\text{N}:\text{N}$ ., unter „Aromatisierung“ des Ringes, zutage. Diese Neigung wurde bei derartigen Benzotriazin-Systemen schon früher daran festgestellt, daß ihre, durch erschöpfende Reduktion ihrer 1-Oxyde (z. B. IX) entstehenden 1.2-Dihydride sich schon an der Luft sofort zu den echten gelben Benzotriazinen oxydieren<sup>9)</sup>. Bei V wird schon durch Luft, sofort durch Ferrichlorid, sogar die Carbonamidgruppe abgespalten, um die Oxydation zu VI zu gewährleisten.

Eine dem Übergang von IV in VI entsprechende Umwandlung ist schon früher von Arndt und Tschenschner<sup>10)</sup> bei dem ähnlich gebauten Azokörper X beobachtet worden, ohne damals, da es sich hier nur um eine Nebenreaktion handelt, aufgeklärt worden zu sein: Wie a. a. O. angegeben, liefert X bei thermischer Zersetzung „ein geringes gelbes Sublimat, welches schwefelfrei und basisch ist“; dieses erwies sich jetzt als Amino-3-benzotriazin-1.2.4 (XI), identisch mit dem Präparat, das aus *o*-Nitrophenyl-guanidin

7) Arndt und Rosenau, B. 50, 1257 [1917].

8) M. Busch und H. Brandt, B. 39, 1395 [1906]; dort weitere Literatur.

9) Hierzu gelegenheitshalber Folgendes: P. C. Guha, Journ. Ind. chem. Soc. 2, 89—90 [1925], beschreibt die aus *o*-Aminophenyl-hydrazin mit Harnstoff und Xanthogenat erhaltenen Produkte als Oxy-3- bzw. Mercapto-3-dihydro-1.2-benzotriazin-1.2.4. Nach Obigem wäre aber zu erwarten, daß diese Dihydride schon an der Luft sofort in die von Arndt und Rosenau, a. a. O., beschriebenen echten Benzotriazine übergehen und nur diese zu isolieren sein sollten. Die von Guha angegebenen Schmelzpunkte sind aber von denen von Arndt und Rosenau ganz verschieden. Die Aufklärung des Sachverhaltes bleibt Hrn. Guha überlassen.

10) Arndt und Tschenschner, B. 56, 1988 [1923].



Überschuß von Dimethylsulfat geschüttelt, der ausgeschiedene *S*-Methyläther, der auch jetzt nicht krystallisiert erhalten wurde, unter Ausschütteln in Äther aufgenommen. Die Äther-Lösung wird, nach Waschen mit Wasser, mit kalter 2-*n*. Salzsäure ausgezogen, die salzsaure Lösung mit dem mehrfachen Raumteil Wasser, mit überschüssiger Kaliumferricyanid-Lösung und mit Eisstückchen versetzt und mit 2-*n*. Ammoniak in einem Guß übersättigt. Die Azoverbindung scheidet sich zuerst als dunkelrote, ölige Trübung aus, erstarrt aber schnell zu einem orangefarbenen, voluminösen Krystallbrei. Ausbeute fast quantitativ. Umkrystallisieren aus Methanol, wobei man nur wenige Sekunden erhitzt, da andernfalls die nachstehende Umlagerung beginnt. Rote Kryställchen. Zersetzung bei 112—113° unter Aufschäumen.

0.1459 g Sbst.: 0.2608 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O, 0.1564 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>S. Ber. C 48.6, H 4.5, S 14.4. Gef. C 48.7, H 4.4, S 14.7.

Bei Erwärmen mit 2-*n*. Salzsäure Gasentwicklung, Geruch nach Dimethyl-disulfid, gelbe Lösung; beim Erwärmen mit 2-*n*. Natronlauge Gasentwicklung, Entfärbung, Öltröpfchen, intensiver Isonitril-Geruch; in beiden Fällen also tiefgreifende Zersetzung. Thermische Zersetzung siehe unten.

Methylmercapto-3-dihydro-1.2-benzotriazin-1.2.4-carbonamid-1 (V): Die Azoverbindung IV wird mit einer zur Lösung in der Hitze eben ausreichenden Menge Essigester gekocht. Die tiefrote Lösung wird, ohne merkbare Gasentwicklung, innerhalb weniger Minuten zusehends heller und scheidet schon in der Hitze derbe Krystalle von V aus. Wenn die Lösung nur noch gelb ist, wird abgekühlt und die Krystall-Ausscheidung mit Äther gewaschen. Ausbeute 50—75%, der Rest bleibt beim Eindunsten der Essigester-Mutterlauge als Gemisch von V und IV zurück (siehe unten). V krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, derben Krystallen. Schmp. 208—210° nach Sintern und Bräunung.

0.1636 g Sbst.: 0.2911 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O. — 0.1551 g Sbst.: 0.1620 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1312 g Sbst.: 29.7 ccm N (22°, 730 mm, korr.).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>S. Ber. C 48.6, H 4.5, S 14.4, N 25.2. Gef. C 48.5, H 4.6, S 14.4, N 25.1.

Schwer löslich in Äther, Essigester, Benzol, leichter in Alkohol. Beim Schmelzen und beim Erhitzen mit Lauge an der Luft vollständiger Übergang in VI. Auch die farblosen Lösungen des Stoffes in organischen Mitteln werden an der Luft infolge Bildung von VI allmählich gelb, während die Krystalle beständig sind. Löslich in 3-*n*. Salzsäure.

Methylmercapto-3-benzotriazin-1.2.4 (VI) wird durch Lösen von V in starker Salzsäure und reichlichen Zusatz von wäßriger Ferrichlorid-Lösung quantitativ als gelber Niederschlag ausgeschieden; zweckmäßig verwendet man den Verdampfungsrückstand der Essigester-Mutterlauge von V, welcher ohnehin teilweise aus VI besteht. Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 60—80°) gibt gelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 104°; Misch-Schmp. mit einem vorrätigen, von Arndt und Rosenau aus *o*-Nitrophenyl-thioharnstoff dargestellten Präparat gab keine Depression. Löslich in starker Salzsäure (nicht in 3-*n*.); ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol.

1.1660 g Sbst.: 0.3315 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.1423 g Sbst.: 30.7 ccm N (23°, 728 mm, korr.).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 54.2, H 4.0, N 23.7. Gef. C 54.4, H 4.1, N 23.8.

Thermische Zersetzung der Azoverbindung IV: Bei Erhitzen auf 110—115° plötzliche Zersetzung unter mäßiger Gasentwicklung; gelber, öligler Rückstand, der beim

Verreiben mit Methanol fest wird. Diese Krystallisation wurde 2-mal mit verd. Natronlauge ausgezogen, die Laugen-Lösung gab beim Ansäuern Phenyl-thiourazol-methyläther, Schmp. und Misch-Schmp. 207—208° (vergl. Formel III). Zum Teil ist hier also nicht die Umwandlung in V eingetreten, sondern eine Zersetzung unter Rückbildung der Hydrazoverbindung, die dann unter Ammoniak-Abspaltung in das Triazol übergegangen ist; hierdurch ist der Zusammenhang der Azoverbindung mit II erneut hergestellt. Die der Rückbildung der Hydrazogruppe entsprechende oxydative Gegenleistung besteht offenbar in einer tiefgreifenden Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung, vergl. die thermische Zersetzung ähnlich gebauter Azoverbindungen<sup>6)</sup>. — Der in Lauge unlösliche Krystallrückstand erwies sich als Gemisch von V und VI, die mit Äther getrennt wurden.

Zersetzung der Azoverbindung X: Die Hydrazoverbindung<sup>10)</sup> wurde statt aus Benzol aus Methanol umkrystallisiert und bildet dann farblose Tafeln vom Zers.-Pkt. 158—159° (Übergang in 4-Phenyl-guanazol, das dann erstarrt). Die Azoverbindung fällt zuerst als rote, ölige Trübung aus, die dann zu einem orangegelben Krystallbrei erstarrt. Aus Essigester orangefarbene Nadelchen, Zers.-Pkt. 110°. Nach Kochen in Lösungsmitteln wurde nur Hydrazoverbindung und aus dieser entstandenes 4-Phenyl-guanazol isoliert; eine Isomerisation wie bei IV ist hier also in Lösungen nicht nachgewiesen, wohl aber beim Erhitzen für sich:

Die Azoverbindung wurde in einem Probierglase, in dessen Mitte sich ein Wattebausch befand, bei Atm.-Druck vorsichtig erhitzt, bis plötzliche heftige Zersetzung stattfand. Dann wurde im Ölbad bei 14 mm allmählich auf 200° erhitzt: Im kalten Teil des Glases wurde eine gelbe Sublimation erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol mit einem vorrätigen Präparat von Amino-3-benzotriazin-1.2.4 (XI) durch Schmp. und Misch-Schmp. 207° identifiziert wurde.

#### 455. Julius v. Braun, Otto Bayer und Leberecht Cassel: Die relative Bildungsleichtigkeit von Ringen (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. November 1927.)

Während die Frage nach der relativen Festigkeit eines fertig gebildeten Ringsystems sich, wenigstens im Gebiete N-haltiger cyclischer Verbindungen, mit Hilfe mehrerer, voneinander unabhängiger Methoden heute bereits beantworten läßt<sup>1)</sup> — für O- und S-haltige Ringverbindungen, und vor allem für carbocyclische Ringsysteme fehlt es allerdings leider noch an einwandfreien, zum gleichen Ziele führenden Arbeitsmethoden —, ist die umgekehrte Frage, die Frage nach der relativen Leichtigkeit, mit der sich ein gegebenes Ringsystem im Vergleich zu anderen, ihm mehr oder weniger nahe stehenden bildet, auf breiterer Grundlage und in einwandfreier Form bis jetzt noch nicht in Angriff genommen worden.

Der zu diesem Zweck manchmal benutzte Vergleich der Ausbeuten, die bei gleichartigen Cyclisierungsvorgängen (z. B. bei der  $\alpha$ -Tetralon-Bildung aus  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot Cl$  und Benzosuberone-Bildung aus  $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot Cl$ ) erzielt werden, liefert, da absolut identische Reaktionsbedingungen kaum innegehalten werden können, kein vollkommen sicheres Resultat, abgesehen davon, daß vielfach (z. B. bei der Pyrrolidin-Bildung aus  $Cl \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$  und

<sup>1)</sup> vergl. J. v. Braun und Mitarbeiter B. **42**, 2219 [1909], **44**, 1252 [1911], **49**, 2629 [1916], **51**, 96, 255 [1918], **55**, 3803, 3818 [1922], **56**, 936, 1570, 1786 [1923], **59**, 2330 [1926], **60**, 339 [1927].