

Lösungsmitteln sehr schwer löslich. An der Luft nahmen die Krystalle oberflächlich bald eine rötlichviolette Farbe an, während die farblose Diacetylverbindung unverändert blieb. Bei dem Versuch, dieses Hydrazothiazol-Derivat aus Eisessig, Butanol oder Amylalkohol umzulösen, trat stets eine intensive Rotfärbung auf und in der Kälte schieden sich aus der Lösung dunkelrote Nadeln mit grünem metallischem Oberflächenglanz ab. Wir nahmen daher zunächst eine Wanderung der H-Atome der Hydrazogruppe an die N-Atome der Thiazolringe an gemäß der Formel II. Diese Erklärung mußten wir jedoch aufgeben, als es uns gelang, das 4.4',5.5'-Tetraphenyl-hydrazothiazol-(2.2') mit verd. Salpetersäure in der Wärme zu der gleichen gut krystallisierenden Azoverbindung vom Schmp. 252° zu oxydieren. Demnach war bei dem Umkrystallisieren die gleiche Oxydation, wenn auch unvollständig, eingetreten. Das so in quantitativer Ausbeute durch Salpetersäure-Oxydation gewonnene 4.4',5.5'-Tetraphenyl-azothiazol-(2.2') (III) bleibt bei der Einwirkung von Acetanhydrid erwartungsgemäß unverändert.

Interessanterweise gibt dieses Azothiazol-Derivat mit konz. Schwefelsäure eine tiefblaue Farbreaktion, die in ihrem Farbton sehr stark an den Nachweis der Salpetersäure mit Diphenylamin oder an die Umsetzung von Tetraphenylhydrazin mit konz. Schwefelsäure²⁾ erinnert. Die Aufklärung der Konstitution dieses blauen Farbstoffes steht noch aus. Die gleiche Farbreaktion wird auch von der Hydrazoverbindung, offenbar über die Azostufe, gegeben.

Die von uns angewendete Oxydation der Hydrazothiazole zu Azothiazolen mit Salpetersäure wurde auch auf die in der vorstehenden Mitteilung dargestellten, bisher nur mit Salpetriger Säure³⁾ oxydierten Abkömmlinge des Hydrazothiazols angewandt. Die Oxydation setzt auch hier beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure schlagartig ein, die erhaltenen braunen bis braunroten Oxydationsprodukte waren aber nicht einheitlich. Erfolgreich war dagegen bei diesen einfachen Hydrazothiazolen die Anwendung von rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur. Auf diese Weise konnten wir erneut das bereits in der II. Mitteilung beschriebene bronzefarbene Azothiazol-(2.2') und das braunrote 4.4'-Dimethyl-azothiazol-(2.2') darstellen. Zur analogen Herstellung des ebenfalls bekannten dunkelbraunroten 4.4'-Diphenyl-azothiazols-(2.2') mit grünlichem Oberflächenglanz mittels rauchender Salpetersäure mußte anfangs auf dem Wasserbade erwärmt werden.

In ausgezeichnete Weise bewährte sich das Salpetersäure-Verfahren ferner bei den nachstehend beschriebenen Hydrazothiazol-Abkömmlingen. Der durch Kondensation des Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamids mit α -Chlor-acetessigester⁴⁾ in alkoholischer Lösung dargestellte, blaßgelbliche 4.4'-Dimethylhydrazothiazol-(2.2')-dicarbonsäure-(5.5')-diäthylester (IV, R = CH₃) wurde durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure glatt in den hellroten, lange glaswolleartige Nadeln bildenden 4.4'-Dimethyl-azothiazol-(2.2')-dicarbonsäure-(5.5')-diäthylester (V, R=CH₃) vom Schmp. 198 bis 200° übergeführt, der beim Kochen mit Acetanhydrid unverändert blieb.

²⁾ Vergl. Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl. (1940), S. 353.

³⁾ Vergl. H. Erlenmeyer u. Mitarbb., Helv. chim. Acta 30, 304 [1947].

⁴⁾ B. 11, 569 [1878].

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wurde der Hydrazoester zurückgebildet, der andererseits mit Acetanhydrid ein gut krystallisiertes farbloses Diacetyl-Derivat gab.

Schließlich ergab die Salpetersäure-Oxydation des durch Kondensation aus Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid und Benzoylessigester⁵⁾ erhaltenen gelblichen 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylesters (IV, R = C₆H₅) den carmin- bis kirschroten 4,4'-Diphenyl-azothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester (V, R = C₆H₅) vom Schmp. 226°.

Nach den bisher vorliegenden Versuchen scheinen die Äthylestergruppen in den soeben beschriebenen Diäthylestern allgemein sehr schwer verseifbar zu sein.

Die weitere Bearbeitung der von uns zuerst aufgefundenen Hydrazo- und Azothiazole behalten wir uns vor. In Kürze werden wir über die unsymmetrischen Phenylhydrazino- und Phenylazothiazole berichten.

Die Durchführung der Mikroanalysen im Mikrolaboratorium von Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach/Obfr., waren unter den jetzigen Zeitumständen nur durch die gütige Unterstützung der Firma C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, möglich, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besonderen Dank sagen möchten. Ferner danken wir unserer techn. Assistentin, Fräul. Ruth Schramm, für ihre Mithilfe.

Beschreibung der Versuche.

4,4',5,5'-Tetraphenyl-hydrazothiazol-(2,2') (I): 3 g fein gepulvertes Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid ($\frac{1}{50}$ Mol) werden mit 9,3 g Desylchlorid ($\frac{2}{50}$ Mol) in 50 ccm 96-proz. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Allmählich tritt Lösung unter Auftreten einer rötlichgelben bis kirschroten Färbung ein. Alsbald beginnt die Abscheidung eines Krystallbreis, der nach etwa 1 Stde. bei 0° abgesaugt wird; Ausb. an Rohprodukt etwa 80% d.Theorie. Man erhält durch Nachwaschen mit eiskaltem Alkohol und Aceton farblose Nadeln, die sich an der Luft bald oberflächlich violettrot färben. Beim Erhitzen werden sie bei 193–194° rötlich und schmelzen bei 195–196° unter Rotviolett-färbung. Der Stoff ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich; mit konz. Schwefelsäure gibt er eine charakteristische marineblaue Farbreaktion.

C₃₀H₂₂N₄S₂ (502.3) Ber. C 71.66 H 4.41 N 11.15 Gef. C 71.43 H 4.60 N 11.01.

Beim Versuch, das 4,4',5,5'-Tetraphenyl-hydrazothiazol-(2,2') aus siedendem Eisessig, Butanol, Amylalkohol oder Anisol umzukrystallisieren, reichert sich durch Luftoxydation der rote Farbstoff weiter an und krystallisiert, z.B. aus Eisessig + Wasser, in dunkelroten Nadeln mit grünem metallischem Oberflächenglanz vom Schmp. 250–252°. Hierbei wird bereits das weiter unten beschriebene 4,4',5,5'-Tetraphenyl-azothiazol-(2,2') gebildet.

Diacetylverbindung: 0,5 g 4,4',5,5'-Tetraphenyl-hydrazothiazol-(2,2') werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt, wobei nach vorübergehender Lösung ein Niederschlag von feinen, fadenartigen Krystallen ausfällt; die Lösung ist rosarot. Die rohe Diacetylverbindung ist anfangs bläulich, läßt sich aber durch Umlösen aus siedendem Eisessig in farblosen derben Prismen und schiefabgeschnittenen Blättchen erhalten, die sich bei 220° braun färben und bei 222–224° schmelzen.

C₃₄H₂₆O₂N₄S₂ (586.4) Ber. N 9.55 Gef. N 9.39.

4,4',5,5'-Tetraphenyl-azothiazol-(2,2') (III): 1 g 4,4',5,5'-Tetraphenyl-hydrazothiazol-(2,2') wird in 10 ccm verd. Salpetersäure suspendiert und allmählich erhitzt. Plötzlich färbt sich die Substanz tief dunkelrot. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausb. quantitativ. Aus Alkohol, Benzol, Chloroform oder Essigester sowie aus Gemischen dieser Lösungsmittel dunkelrote Nadeln mit stark grünem metallischem Oberflächenglanz vom Schmp. 252°.

Mit konz. Schwefelsäure gibt der Stoff die bereits bei der entsprechenden Hydrazo-Verbindung beobachtete Blaufärbung.

C₃₀H₂₀N₄S₂ (500.3) Ber. C 71.95 H 4.02 N 11.20 Gef. C 72.04 H 3.98 N 11.34.

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 22 II, 41 [1892].

Azothiazol-(2.2'): 2.7 g Hydrazothiazol-(2.2')-dihydrochlorid ($\frac{1}{100}$ Mol) werden in wäßr. Lösung bei Raumtemperatur tropfenweise mit einem Überschuß an rauchender Salpetersäure versetzt und dabei kräftig geschüttelt. Die Azoverbindung scheidet sich in braunroten Nadelchen ab; aus Essigester + Alkohol bronzefarbene, feine Nadeln vom Schmp. 175°.

4.4'-Dimethyl-azothiazol-(2.2') erhält man in entsprechender Weise durch Oxydation von 4.4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2.2')-dihydrochlorid ($\frac{1}{100}$ Mol) mit rauchender Salpetersäure mit den bereits früher beschriebenen Eigenschaften.

4.4'-Diphenyl-azothiazol-(2.2'): 1.75 g 4.4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2.2') ($\frac{1}{200}$ Mol) werden in 20 cm Wasser suspendiert, auf dem Wasserbade erwärmt und tropfenweise mit einem Überschuß an rauchender Salpetersäure versetzt. Die Oxydation setzt unter stark schäumender Gasentwicklung ein und läuft dann ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende; Roh-Ausb. quantitativ. Aus Essigester + Chloroform tiefdunkelrote, derbe Prismen mit grünem Glanz vom Schmp. 243–245°.

4.4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2.2')-dicarbonsäure-(5.5')-diäthylester (IV, R = CH₃): 7.5 g fein gepulvertes Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid ($\frac{1}{20}$ Mol) und 16.5 g α -Chlor-acetessigester ($\frac{1}{10}$ Mol) werden in 100 cm 96-proz. Alkohol auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt; die Lösung färbt sich hellgelb. Nachdem der größte Teil des Amids in Lösung gegangen ist, beginnt die Abscheidung eines kristallinen Niederschlags; Salzbildung tritt nicht ein. Der Krystallbrei wird abgesaugt und mit Alkohol und Aceton gewaschen. Man erhält hellgelbe Nadelbüschel, die sich beim Nachwaschen mit gewöhnl. Äther orangerot färben; Ausb. an Rohprodukt 15 g (etwa 80% d.Th.). Praktisch unlöslich in Alkohol, Aceton und Äther, etwas leichter in siedendem Eisessig. Das Rohprodukt wird bei 240° dunkelbraun und schmilzt bei 245 bis 246°.

C₁₄H₁₈O₄N₄S₂ (370.3) Ber. N 15.13 (OC₂H₅)₂ 24.32 Gef. N 15.32 OC₂H₅ 24.57.

Diacetylverbindung: 1 g 4.4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2.2')-dicarbonsäure-(5.5')-diäthylester werden mit 25 cm Acetanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die erhaltenen farblosen Krystalle schmelzen nach Braunfärbung bei 246 bis 247°; Misch-Schmp. mit der Ausgangssubstanz unscharf bei 224–225°. Aus Eisessig farblose, schiefl abgeschnittene, zu Büscheln vereinigte Prismen vom Schmp. 246–248° (Zers.); ab 200° langsam Braunfärbung.

C₁₈H₂₂O₆N₄S₂ (454.3) Ber. C 47.54 H 4.88 N 12.30 Gef. C 47.68 H 4.94 N 11.94.

4.4'-Dimethyl-azothiazol-(2.2')-dicarbonsäure-(5.5')-diäthylester (V, R = CH₃): 1.85 g 4.4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2.2')-dicarbonsäure-(5.5')-diäthylester ($\frac{1}{200}$ Mol) werden in 25 cm verd. Salpetersäure suspendiert und langsam erhitzt; hierbei tritt plötzlich eine starke orangerote Färbung auf. Der hellrote Niederschlag wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet; Ausb. quantitativ. Er sintert roh bei 190° und schmilzt bei 194–196°. Aus Alkohol zinnoberrote Nadelbüschel, die bei 196–198° schmelzen; aus Essigester hellrote, glaswolleartige Nadelbüschel vom Schmp. 198–200°. Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform, dagegen in Aceton, Benzol, Essigester und Eisessig beträchtlich erst in der Wärme.

C₁₄H₁₆O₄N₄S₂ (368.3) Ber. C 45.62 H 4.37 N 15.21 S 17.42 (OC₂H₅)₂ 24.46

Gef. C 46.07 H 4.50 N 15.40 S 16.98 OC₂H₅ 24.78

Mol.-Gew. 344 (ebullioskop. in Chloroform).

4.4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2.2')-dicarbonsäure-(5.5')-diäthylester (IV, R = C₆H₅): 7.5 g fein gepulvertes Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid ($\frac{1}{20}$ Mol) und 22.6 g Benzoylchloroessigester ($\frac{1}{10}$ Mol) werden in 100 cm absol. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt unter Gelbfärbung Lösung ein und nach etwa 45 Min. beginnt die Abscheidung einer dicken, gelben Krystallmasse. Man erhitzt im ganzen etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn., läßt erkalten und saugt den Krystallbrei ab; Ausb. an Rohprodukt etwa 20 g. In den üblichen organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser so gut wie unlöslich; nur in siedendem Eisessig in geringer Menge löslich. An der Luft färbt sich die Substanz leicht rosarot. Sie wird durch Auskochen mit Chloroform und Essigester völlig farblos erhalten und bleibt so mehrere Tage beständig; Schmp. 249–250°.

C₂₄H₂₂O₄N₄S₂ (494.3) Ber. C 58.26 H 4.48 N 11.33

Gef. C 58.78 H 4.30 N 11.09.

Gew.-Verlust der lufttrockenen Substanz bei 100° i.Hochvak. 15.24%; ber. für 2 Mol. Krystallalkohol 15.70%.

Diacetylverbindung: 1 g 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester wurden mit 25 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. erhitzt. Beim Abkühlen schied sich eine farblose Krystallmasse ab; aus Essigig Prismen vom Schmp. 174–175°.

$C_{28}H_{26}O_6N_4S_2$ (578.4) Ber. C 58.09 H 4.53 N 9.68 Gef. C 58.72 H 4.38 N 9.79.

4,4'-Diphenyl-azothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester (V, R = C_6H_5): 2 g 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester wurden mit 30 ccm verd. Salpetersäure gekocht, wobei sich die ausgeschiedene Krystallmasse kirschrot färbte. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausb. praktisch quantitativ. Die carminroten Krystalle waren leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser. Aus Chloroform + Essigester schöne kirschrote, glänzende Nadelchen vom Schmp. 226°.

$C_{24}H_{20}O_4N_4S_2$ (492.3) Ber. C 58.50 H 4.09 N 11.38 S 13.03 (OC_2H_5)₂ 18.29
Gef. C 58.91 H 3.99 N 11.27 S 13.13 OC_2H_5 18.09.

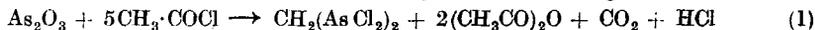
27. Friedrich Popp: Alkylierung von Arsenverbindungen mit Hilfe von organischen Säurehalogeniden; organische Arsenverbindungen mit zwei primären Arsingruppen an einem Kohlenstoffatom*).

(Eingegangen aus Obermenzing b. München am 10. Juli 1947.)

Die Einwirkung von organischen Säurehalogeniden auf Arsentrioxyd und primäre organische Arsin(III)-oxyde unter Zusatz von Aluminiumchlorid führt zu einer bisher unbekanntten Reihe von Arsenverbindungen mit zwei Arsingruppen an einem Kohlenstoffatom. Geht man von Verbindungen mit fünfwertigem Arsen, Arsenpentoxyd oder primären Arsin(V)-säuren aus, so findet dabei Reduktion zur dreiwertigen Stufe statt.

Zur Herstellung von Verbindungen mit C-As-Bindungen wird, ausgehend von Halogenalkylen oder von Diazoverbindungen, in alkalischer Lösung gearbeitet. Diese bequemen Darstellungsverfahren haben die ältere saure Arsensäureschmelze verdrängt. Jedoch sind die modernen Verfahren nicht für alle synthetischen Ziele anwendbar. Bei weit ausgedehnten Versuchen, „sauer“ zu „arsenieren“, wurde gefunden, daß Essigsäureanhydrid und organische Säurehalogenide auf anorganische und organische Arsenverbindungen substituierend einwirken. Auf die Reaktion der Anhydride, über deren Einzelheiten gesondert berichtet werden soll, wird hier nur soweit eingegangen, als es für das Verständnis der Reaktion der Säurehalogenide erforderlich ist.

Im einfachsten Fall, bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Arsentrioxyd, vollzieht sich der Reaktionsablauf nach folgender Gleichung:



Nebenher verläuft die Reaktion:



Durch Zugabe von Aluminiumchlorid wird die letztgenannte Reaktion und damit auch die Bildung von Essigsäureanhydrid weitgehend ausgeschaltet¹⁾.

* Das Verfahren ist Gegenstand der Patentanmeldung P 78466 IV c/12 o vom 5. November 1939, deren Prüfung 1944 ausgesetzt wurde. Durch die Auswirkungen des Krieges konnte die mit privaten Mitteln in München ausgeführte Arbeit das angeschnittene Thema nicht erschöpfend behandeln. Da dem Verfasser in abschbarer Zeit eine Weiterführung der Arbeit nicht möglich ist, erfolgt die Veröffentlichung der bisher erhaltenen Ergebnisse. ¹⁾ Vergl. A. Adrianowsky, B. 12, 688 [1879].