

Gelbe Form: Nach 3maliger Krystallisation des Rohproduktes (Schmp. etwa 95–96°) aus Methanol lagen 3.5 g orangerote Nadeln vor, die bei 102–103° schmolzen und deren Absorptionsspektrum in der Abbild. 7 dargestellt ist.

$C_{15}H_{16}N_4$  (252.3) Ber. C 71.40 H 6.39 N 22.21 Gef. C 71.42 H 6.35 N 22.68.

Rote Form: 1 g gelbes Formazan (Schmp. 102–103°) wurde in 600 cem reinem Cyclohexan gelöst und die Lösung 4 Tage im Dunkeln aufbewahrt. Hierauf wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand aus Benzol (Sdp. etwa 60°) umkrystallisiert. Wir erhielten so dunkelrote Nadeln vom Schmp. 73–75° (Absorptionsspektrum in der Abbild. 7).

$C_{15}H_{16}N_4$  (252.3) Ber. N 22.21 Gef. N 22.03.

5-Äthyl-2,3-diphenyl-tetrazoliumchlorid: Die Dehydrierung von *C*-Äthyl-*N,N'*-diphenyl-formazan mit Bleitetraacetat in Chloroform führte zu einem Tetrazoliumsals, das als Chlorid in farblosen Prismen vom Schmp. 243° erhalten wurde.

$C_{15}H_{15}N_4Cl$  (268.8) Ber. C 62.82 H 5.27 N 19.50 Gef. C 62.07 H 5.66 N 19.43.

*C-n*-Heptyl-*N,N'*-diphenyl-formazan: 8 g Octylaldehyd-phenylhydrazon<sup>23)</sup> lieferten mit einer aus 3.5 g Anilin bereiteten Diazoniumsalz-Lösung ein zunächst ölig anfallendes Formazan, das bald zu Nadeln erstarrte (5.5 g). Umkrystallisation aus Methanol + Wasser (4 : 1) lieferte rote Nadeln vom Schmp. etwa 40°.

$C_{20}H_{26}N_4$  (322.4) Ber. C 74.49 H 8.13 N 17.38 Gef. C 74.81 H 8.38 N 17.40.

*C,N*-Diphenyl-*N'*-*p*-chlor-phenyl-formazan: 30 g Benzaldehyd-phenylhydrazon und 25 g kryst. Natriumacetat werden in 800 cem Methanol und 300 cem Pyridin gelöst. Zu dieser auf 0° abgekühlten Lösung wird eine wäbr. Diazoniumsalz-Lösung aus 20 g *p*-Chlor-anilin gegeben. So erhält man 28 g des Formazans in tiefroten Nadeln vom Schmp. 164–165° nach zweimaligem Krystallisieren aus Aceton + Wasser.

$C_{19}H_{15}N_4Cl$  (334.8) Ber. C 68.16 H 4.52 N 16.74 Gef. C 68.39 H 4.66 N 16.87.

Hrn. A. Dold danken wir für die Messung der Absorptionsspektren, Hrn. H. Fischer für Unterstützung des präparativen Teils der Arbeit.

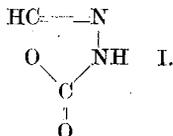
## 91. Th. Lieser und Günther Nischk: Die Umsetzung von Hydrazin-Derivaten mit Phosgen.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt/M.]

(Eingegangen am 8. August 1949.)

Es wird die Reaktion von Phosgen mit Säuremono- und -dihydraziden beschrieben, die zu den  $C^2$ -alkylierten Derivaten des 1,3,4-Ox-diazolons-(5) führt. Phenylhydrazin-hydrochlorid liefert bei gleicher Behandlung intermediär das Isocyan säureanilid und freies Hydrazin das Carbohydrazid-dihydrochlorid. Hydrazin-dihydrochlorid und Phosgen reagieren nicht miteinander. Oxalsäurediazid führt nicht zum freien Diisocyanat.

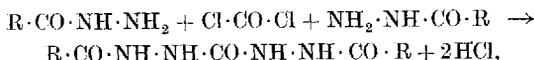
A. Dornow und K. Bruncken haben in diesen Berichten<sup>1)</sup> die Einwirkung von Phosgen auf Säurehydrazide beschrieben; sie erhielten hierbei Derivate des 1,3,4-Ox-diazolons-(5) (I).



Diese Reaktionen haben wir vor einiger Zeit ebenfalls untersucht und sind zu denselben Ergebnissen gelangt. Unser Ziel war es, durch Einwirkung von

<sup>23)</sup> Aus Octylaldehyd von Haarmann u. Reimer, Holzminden. <sup>1)</sup> B. 82, 121 [1949].

Phosgen auf Säuremonohydrazide zu symmetrischen Diacyl-Derivaten des Carbohydrazids zu kommen:



die durch Dehydrierung in die entsprechenden Tetrazo-Derivate übergeführt werden sollten. Gleichzeitig sollte versucht werden, diese Reaktionen auf Hydrazide von Dicarbonsäuren zu übertragen, um so zu einem neuen Typus farbiger, hochpolymerer Verbindungen zu gelangen.

Wir führten hierbei in der aliphatischen Reihe durch Einwirkung von Phosgen auf die entsprechenden Säurehydrazide die Synthese des 1.3.4-Oxdiazolons-(5) sowie des gleichfalls von A. Dornow und K. Bruncken beschriebenen 2-Methyl-, 2-Äthyl- und 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolons-(5) durch. Die von uns beobachteten Schmelz- bzw. Siedepunkte stimmen mit den Angaben der genannten Autoren überein.

Von den Dihydraziden von Dicarbonsäuren untersuchten wir das Verhalten des Oxal-, Malon-, Bernstein- und Adipinsäure-dihydrazids. Dabei wurden die entsprechenden Bis-[1.3.4-oxdiazolon-(5)-yl]-alkane erhalten:

Ausgangsprodukt	Verbindung	Schmp.
Oxalsäuredihydrazid	2.2'-Bis-[1.3.4-oxdiazolon-(5)]	298°
Malonsäuredihydrazid	Bis-[1.3.4-oxdiazolon-(5)-yl]-methan	195°
Bernsteinsäuredihydrazid	Bis- $\alpha,\beta$ -[1.3.4-oxdiazolon-(5)-yl]-äthan	226°
Adipinsäuredihydrazid	Bis- $\alpha,\delta$ -[1.3.4-oxdiazolon-(5)-yl]-butan <sup>2)</sup>	173°.

Auch wir arbeiteten z.Tl. in wäßriger Lösung, jedoch ohne Kühlung und zwar so, daß wir das Phosgen direkt aus der Bombe durch die Lösung des Hydrazids perlen ließen. Aber auch die Darstellung in siedenden organischen Lösungsmitteln wie Chlorbenzol ergab ausgezeichnete Ausbeuten.

Um unmittelbar zu den Acyl-Derivaten zu gelangen, behandelten wir in gleicher Weise das *symm.* Diacetylhydrazin mit Phosgen. Zum Teil wurde dabei Essigsäure abgespalten und Hydrazin gebildet; in 60-proz. Ausbeute erhielten wir das gesuchte 2-Methyl-4-acetyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) vom Schmp. 178°.

Gleichzeitig untersuchten wir noch die Einwirkung von Phosgen auf *N*-Acyl-*N'*-cyan-hydrazine, wie *N*-Acetyl-*N'*-cyan-hydrazin, einen Verbindungstyp, der von H. Gehlen durch Einwirkung von Bromcyan auf Säurehydrazide gewonnen wurde. Über diese in der Literatur bisher noch nicht beschriebenen Acylcyansäurehydrazide hat H. Gehlen kürzlich berichtet<sup>3)</sup>.

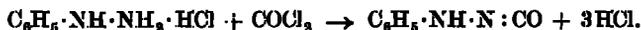
Bei dieser Reaktion entsteht nicht das 2-Methyl-4-cyan-1.3.4-oxdiazolon-(5), sondern eine Verbindung  $C_3H_7O_2N_3 \cdot HCl$  vom Schmp. 108.5°. Da sie in ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung keine Reduktionswirkung zeigt, kommt ihre Konstitution als Hydrochlorid des Acetylsemicarbazids nicht in Frage. Über die genaue Konstitution läßt sich augenblicklich noch nichts Definitives aussagen; wir werden demnächst Näheres darüber berichten.

Die Phosgenierung von Semicarbazid-hydrochlorid führte zu keiner neuen Verbindung; es wurde stets quantitativ zurückgewonnen.

<sup>2)</sup> Misch-Schmp. mit Adipinsäuredihydrazid 148°.

<sup>3)</sup> A. 563, 185 [1949].

Außer diesen Reaktionen untersuchten wir noch den Umsatz von Phosgen mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Chlorbenzol. In der Literatur ist diese Reaktion bereits beschrieben, nur daß dort mit der trockenen Verbindung bei erhöhter Temperatur gearbeitet wurde; man erhielt dabei Phenylisocyanat. Wir glaubten bei schonenderer Behandlung zum Isocyansäureanilid zu gelangen:



Diese Verbindung entsteht auch intermediär und kann nach Zugabe von Anilin als 1.4-Diphenyl-semicarbazid abgefangen werden.

Beim Abdestillieren des als Lösungsmittel bei der Reaktion verwendeten Chlorbenzols trat jedoch Abspaltung der Imino-Gruppe unter Bildung von Phenylisocyanat in 36-proz. Ausbeute ein. Als Rückstand verblieb ein hochpolymerer Stoff, der bei der Temperaturerhöhung während der Destillation vermutlich durch Wasserstoffverschiebung der Imino-Gruppe an weitere Isocyansäureanilid-Moleküle entstanden ist.

Bei der Einwirkung von Phosgen auf Hydrazinhydrat erhielten wir in 80-proz. Ausbeute das schon von Curtius<sup>4)</sup> auf andere Weise gewonnene Carbohydrazid-dihydrochlorid  $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot 2HCl$ .

Die übrigen 20% des Hydrazinhydrats wurden in Hydrazin-dihydrochlorid umgewandelt und der Reaktion entzogen. Es setzt sich nicht gemäß der Gleichung



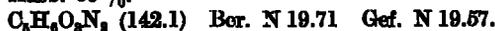
zum freien Diisocyanat um, genau so wenig, wie nach unseren Untersuchungen das Oxalsäurediazid dieser Umwandlung fähig ist. Es wird z. Zt. von uns versucht, durch Einwirkung von Brom auf Silbercyanat zu diesem Derivat zu gelangen.

#### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der Oxidazolone in wäßr. Medium wurde wie von Dornow und Bruncken<sup>1)</sup>, jedoch mit der Abänderung vorgenommen, daß auf eine Kühlung des Reaktionsgefäßes verzichtet und das Phosgen durch die Lösung geleitet wurde.

2-Phenyl-1.3.4-oxidiazolon-(5): 5 g Benzhydrazid wurden in 75 ccm Chlorbenzol aufgeschlämmt, die Lösung zum Sieden erhitzt und anschließend 30 Min. mit Phosgen behandelt. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt. Nach dem Abnutzen wurde mit Chlorbenzol gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 138°; Ausb. 98%.

2-Methyl-4-acetyl-1.3.4-oxidiazolon-(5): Man löst 5 g Diacetylhydrazin in 50 ccm Wasser und leitet in der Kälte einen Phosgenstrom durch die Lösung; nach 15 Min. unterbricht man. Anschließend läßt man das Wasser und die z.Tl. abgespaltene Essigsäure im Trockenschrank bei 50° verdampfen. Der Rückstand wird mit einem Aceton-Methanol-Gemisch (1 : 1) ausgekocht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibt ein zäher hellgelber Rückstand, der nach kurzem Stehen im Exsiccator erstarrt. Nach dem Auskochen mit Aceton und Trocknen auf Ton erhält man schneeweiße Kristalle vom Schmp. 178°; Ausb. 60%.



Der vom Aceton-Methanol-Gemisch nicht gelöste Anteil erweist sich als Hydrazinhydrochlorid.

<sup>4)</sup> Th. Curtius u. K. Heidenreich, Journ. prakt. Chem. [2] 52, 471 [1895].

Verbindung  $C_3H_7O_2N_3 \cdot HCl$  aus *N*-Acetyl-*N'*-cyan-hydrazin und Phosgen: 2 g Acetylcyanhydrazin werden in 10 ccm Wasser gelöst und 15 Min. Phosgen durch die Lösung geleitet. Der Hauptteil des Wassers wird im Trockenschrank bei 50° abgedampft. Beim Erkalten krystallisiert in zentimeterlangen Nadeln eine farblose Verbindung vom Schmp. 108,5° aus.

$C_3H_7O_2N_3 \cdot HCl$  (159,5) Ber. C 23,46 H 5,22 N 27,45 Cl 20,46  
Gef. C 23,57 H 5,37 N 27,38 Cl 20,23, 20,67.

Versuch zur Darstellung von Isoeyansäureanilid: 10 g Phenylhydrazinhydrochlorid versetzt man mit 75 ccm Chlorbenzol und leitet bei Siedehitze unter kräftigem Rühren Phosgen ein. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, verdrängt man das überschüss. Phosgen durch Stickstoff und destilliert das Chlorbenzol im Wasserstrahlvak. ab. Gegen Ende der Destillation gehen dabei größere Mengen Phenylisocyanat über. Als Rückstand verbleibt ein braungelber verschmierter Stoff, der mit Chlorbenzol ausgekocht wird. Nach dem Waschen mit wenig Methanol und Trocknen auf Ton zeigt er einen Erweichungspunkt von etwa 205°. Versetzt man die Chlorbenzol-Lösung nach dem Einleiten von Stickstoff direkt mit Anilin, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser das 1.4-Diphenyl-semicarbazid vom Schmp. 177°.

Carbohydrazid-dihydrochlorid: 10 g Hydrazinhydrat und 50 ccm Chlorbenzol werden zum Sieden erhitzt. Nachdem 30 Min. Phosgen durch die Lösung geleitet wurde, saugt man den ausgeschiedenen Stoff ab und kocht mit wenig verd. Alkohol auf. Dabei geht der größte Teil des Hydrazinhydrochlorids in Lösung. Zurück bleibt das Carbohydrazid-dihydrochlorid; Schmp. aus Wasser + Salzsäure 212°. Zur genaueren Identifizierung wurde die Verbindung in schwach alkalischer Lösung mit Benzaldehyd zum bekannten Dibenzal-carbohydrazid umgesetzt, das in gleicher Weise auch direkt aus dem Rohprodukt erhalten wird, wenn man dieses mit Benzaldehyd schüttelt, den Niederschlag absaugt und zur Reinigung dreimal aus Methanol mit Wasser fraktioniert fällt; Schmp. 199°.

## 92. Wilhelm Treibs: Über das Calameon.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig und dem wissenschaftlichen Laboratorium Dr. W. Treibs in Miltitz.]

(Eingegangen am 9. August 1949.)

Das Calameon, ein Glykol aus Calmusöl, wurde durch Ozonbehandlung in ein Dioxyketon und durch Wasserabspaltung in ein Tetrahydrocadalin übergeführt. Sein chemischer Bau wurde erschlossen.

Das Calameon,  $C_{15}H_{26}O_2$  (I)<sup>1)</sup>, auch Calmuscampher genannt, scheidet sich aus den hochsiedenden, verseiften Anteilen des Calmusöls in glänzenden rhombischen Krystallen ab, die nicht, wie bei Gildemeister und Hoffmann<sup>1)</sup> angegeben, bei 128°, sondern bei 167° schmelzen. H. Böhme<sup>2)</sup> bewies die Unrichtigkeit der Angabe von H. Thoms und R. Beckström<sup>3)</sup>, daß beide Sauerstoffatome oxydischen Charakter trügen. Er zeigte, daß das Calameon vielmehr ein einfach ungesättigtes, ditertiäres, bicyclisches Sesquiterpenglykol der Cadalinreihe ist. Permanganat-Oxydation führt das Glykol in die Calameonsäure  $C_{15}H_{26}O_5$  über, die beim Schmelzpunkt 1 Mol. Wasser abgibt.

Calameon verbraucht Bleitetraacetat, wobei aber keine Keto-, sondern Estergruppen entstehen. Ein  $\alpha$ -Glykol liegt also nicht vor. Ozonbehandlung

<sup>1)</sup> E. Gildemeister u. Fr. Hoffmann, Die Ätherischen Öle, III. Aufl., Bd. II, S. 399 (1929); Bd. I, S. 660 (1928); daselbst weitere Literatur. <sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. 278, 1 [1940].

<sup>3)</sup> B. 34, 102 [1901]; 35, 3187 [1902]; Ber. pharmaz. Ges. 12, 257 [1902].