

an sich schwache Linie 1688 cm^{-1} , die nahe der freilich deutlich stärkeren Linie 1692 cm^{-1} des 1.2-Dimethyl-cyclohexadiens liegt, ebenso wie die Linie 1692 cm^{-1} eine Fremdlinie ist, ist möglich, erscheint jedoch bei der großen Reinheit der Präparate immerhin zweifelhaft; vielleicht ist sie eine zweite der ditertiären Doppelbindung zuzuordnende Linie.

Die IR-Spektren der methylierten Naphthaline und Dihydronaphthaline, die in Arbeit VIII¹⁾ dargestellt worden sind, lassen im Zusammenhang mit inzwischen dargestellten weiteren Verbindungen dieses Typus Gesetzmäßigkeiten erkennen, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

Herrn Prof. Dr. GOUBEAU und Dr. BUES, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart, den Herren Dr. H. KIENITZ und Dr. MATZ, Ludwigshafen, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, danken wir für die Aufnahme von Raman- und IR-Spektren.

SIEGFRIED PETERSEN und ERNST TIETZE

REAKTIONEN CYCLISCHER LACTIMÄTHER MIT ACYLIERTEN HYDRAZINDERIVATEN

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

(Eingegangen am 16. Januar 1957)

*Herrn Professor Dr. Burckhardt Helferich zum 70. Geburtstag
in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet*

Cyclische Iminoäther vom Typ des Caprolactim-methyläthers reagieren leicht mit Acylhydrazinen, insbesondere mit Carbonsäurehydraziden. Dabei bilden sich in erster Stufe „amidrazonartige“ Verbindungen, die unter Wasserabspaltung in 1.2.4-Triazole mit einem in 4.5-Stellung angegliederten Ring übergehen. Die „Amidrazone“ aus cyclischen Lactimäthern und Hydrazin-monocarbonsäureestern erleiden einen ähnlichen Triazolringschluß, jedoch unter Abspaltung von Alkohol; es bilden sich 3-Hydroxy-triazole. Für diese Arbeiten wurden einige neue cyclische Lactimäther hergestellt.

Der durch Methylieren von Caprolactam mit Dimethylsulfat leicht zugängliche Caprolactim-methyläther (I)^{1,2)} ist zu zahlreichen Umsetzungen fähig^{2,3)}. Anlässlich der Sondersitzung des GdCh-Ortsverbandes Bonn zum 65. Geburtstag von B. HELFERICH

¹⁾ P. SCHLACK, Amer. Pat. 2356 622; C. A. **39**, 1420 [1945].

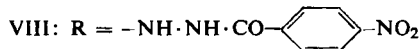
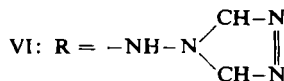
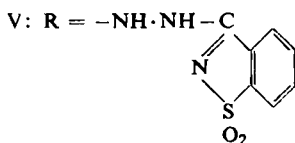
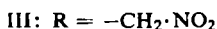
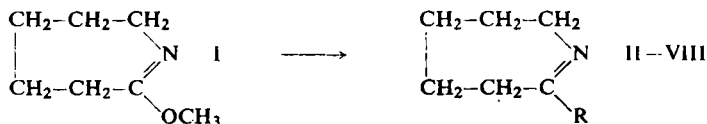
²⁾ R. E. BENSON und T. L. CAIRNS, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2115 [1948].

³⁾ S. PETERSEN, Angew. Chem. **64**, 602 [1952].

RICH berichtete der eine von uns über Reaktionen dieses cyclischen Lactimäthers mit Alkoholen, Aminen, Sulfonamiden und Verbindungen mit aktiven Methylengruppen⁴⁾. In jedem Falle wird Methanol abgespalten und der neue Rest an seiner Stelle eingebaut; mit C-aciden Verbindungen (Nitromethan, Malonester, Pyrazolonen usw.) bildet sich dabei eine neue C—C-Bindung aus⁴⁾. Zwei typische Reaktionen dieser Art, die mit Methansulfamid bzw. mit Nitromethan, führen also zu II bzw. III.

Wir haben nun unsere Untersuchungen auf die Umsetzung von I mit Hydrazinverbindungen, insbesondere mit Säurehydraziden ausgedehnt. Dabei interessierten uns im Hinblick auf das Pentamethylen-tetrazol („Cardiazol“⁵⁾) und seine zentral-erregende Wirkung besonders solche Verbindungen, welche einen Triazol- oder Tetrazolring enthalten.

Heterocyclische Hydrazinverbindungen wie 5-Hydrazino-tetrazol⁵⁾, Pseudosaccharinhydrazid⁶⁾ oder 4-Amino-1.2.4-triazol⁷⁾ reagieren, wie man erwarten sollte, unter Abspaltung von Methanol. Es bilden sich die „amidrazon-artigen“ Verbindungen IV—VI.



Mit 5-Hydrazino-tetrazol und Pseudosaccharinhydrazid verläuft die Reaktion in Methanol unter Wärmetönung sehr schnell, während man mit 4-Amino-1.2.4-triazol die Komponenten in Alkohol 10 Stdn. unter Druck auf 140° erhitzen muß.

Die ersten Versuche auf dem Gebiete der Carbonsäurehydrazide machten wir mit dem Isonicotinsäurehydrazid und dem 4-Nitro-benzhydrazid. Beide Hydrazide bilden, mit Caprolactimäther I in Methanol kurz erhitzt, schwerlösliche gelblichweiße bzw. orangefarbene Niederschläge. Die Elementaranalyse zeigt, daß in diesen Beispielen ein

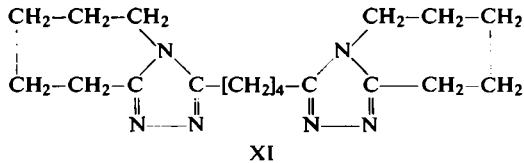
4) Dtsch. Bundes-Pat. 863056, FARBENFABRIKEN BAYER (Erfinder: S. PETERSEN); C. 1953, 8416.

5) J. THIELE und S. T. MARAIS, Liebigs Ann. Chem. 273, 155 [1893].

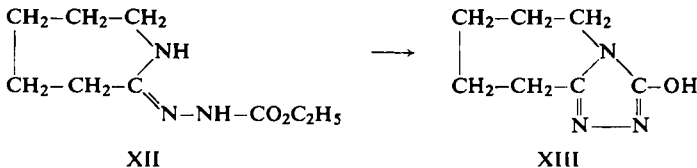
6) A. MANNESIER-MAMELI, Gazz. chim. ital. 71, 18 [1941]; C. A. 36, 1029 [1942].

7) C. F. H. ALLEN und A. BELL, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 96.

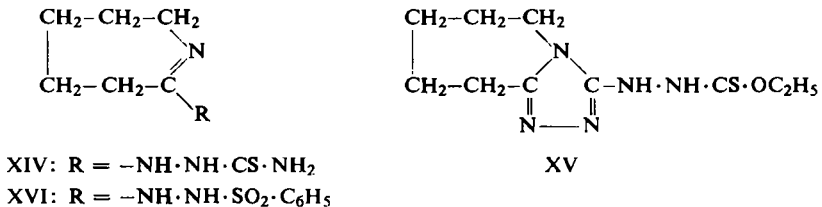
Unsere Ergebnisse mit zahlreichen Carbonsäurehydraziden sind in zwei Tabellen zusammengefaßt, von denen Tab. A die von uns isolierten offenkettigen „Amidrazone“ und die Tab. B die Triazole enthält. Erwähnenswert ist die Umsetzung von I mit Dicarbonsäurehydraziden, die den Triazolringschluß gleich zweimal eingehen. So erhält man, ausgehend von Adipinsäure-dihydrazid, die Verbindung XI, 3,3'-Tetramethylen-bis-[4.5-pentamethylen-1.2.4-triazol].



Auch Hydrazinderivate der Kohlensäure können für diese Synthesen herangezogen werden. Uns interessierte besonders der Hydrazincarbonsäure-ester. Er bildet mit I unter milden Bedingungen wieder ein ringoffenes „Amidrazon“ (XII). Der Ringschluß erfolgt in diesem Falle bei längerem Erhitzen, aber nicht wie gewöhnlich durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser, sondern von 1 Mol. Alkohol. Es entsteht das 3-Hydroxy-4.5-pentamethylen-1.2.4-triazol (XIII), dessen Hydroxygruppe weiter verestert oder veräthert werden kann.

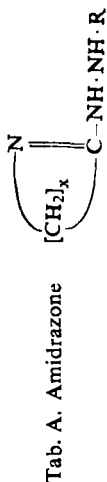


Mit Thiosemicarbazid bleibt die Reaktion bei der „Amidrazon“-Stufe stehen (XIV). Man kann jedoch auch bei schwefelhaltigen Kohlensäurederivaten zu einem Triazolringschluß kommen, der dann unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff erfolgt. Wir führten eine solche Reaktion mit dem Thiocarbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-äthylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ (hergestellt aus Thiocarbohydrazid und xanthogenessigsäurem Natrium), durch und erhielten die Verbindung XV.



Endlich untersuchten wir die Einwirkung von Benzolsulfohydrazid auf I. Es entsteht leicht die offene Verbindung XVI. Hier ist ein nachfolgender Ringschluß nicht zu erwarten und tritt auch nicht ein.

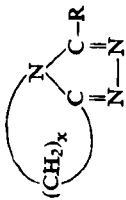
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE



Tab. A. Amidrazon

Ausgangsmaterial	R =	umkrst. aus	Schmp.°	Analyse	Triazolringschluß möglich durch
1. Ameisensäurehydrazid	—CHO	Äthanol-Äther	139	C ₂ H ₄ ON ₂ (127.2) Ber. C 47.23 H 7.13 N 33.05 O 12.58 Gef. C 47.13 H 6.90 N 32.81 O 12.92	15 Stdn. Kochen in Methanol
2. Essigsäurehydrazid	—COCH ₃	Äthanol	194	C ₆ H ₁₁ ON ₂ (141.2) Ber. C 51.04 H 7.85 N 29.77 O 11.33 Gef. C 51.40 H 7.70 N 29.98 O 11.30	1 Stde. Kochen in Eisessig
3. Hydrazincarbonsäure- äthylester	—CO ₂ C ₂ H ₅	Äthanol	151	C ₇ H ₁₃ O ₂ N ₂ (171.2) Ber. C 49.11 H 7.65 N 24.55 O 18.69 Gef. C 49.14 H 7.40 N 24.82 O 19.20	kurzes Kochen in 1,2-Dichlorbenzol
4. Isonicotinsäurehydrazid	—CO—	Methanol	227	C ₁₀ H ₁₂ ON ₂ (204.2) Ber. C 58.81 H 5.92 N 27.44 O 7.82 Gef. C 58.40 H 5.90 N 26.95 O 7.90	30 Min. Kochen in Eisessig
5. Essigsäurehydrazid	—COCH ₃	Methanol	177	C ₆ H ₁₅ ON ₂ (169.2) Ber. C 56.78 H 8.94 N 24.83 Gef. C 57.10 H 9.10 N 25.25	15 Stdn. Kochen in Methanol
6. Propionsäurehydrazid	—COC ₂ H ₅	Methanol	169	C ₉ H ₁₇ ON ₂ (183.3) Ber. C 58.98 H 9.35 N 22.93 O 8.73 Gef. C 59.01 H 9.41 N 23.26 O 8.92	15 Stdn. Kochen in Methanol
7. Hydrazincarbonsäure- äthylester	—CO ₂ C ₂ H ₅	Äthanol	122	C ₉ H ₁₇ O ₂ N ₂ (199.3) Ber. C 54.23 H 8.60 N 21.09 O 16.06 Gef. C 54.35 H 8.73 N 20.95 O 16.21	15 Stdn. Kochen in Äthanol
8. 4-Nitro-benzoesäure- hydrazid	—CO—	mit Methanol gewaschen	188	C ₁₃ H ₁₆ O ₃ N ₄ (276.3) Ber. N 17.37 O 20.28 Gef. N 17.56 O 20.34	Erhitzen in Eisessig bzw. katalyt. Reduktion
9. 3-Hydroxy-naphthoe- säure-(2)-hydrazid	—CO—	Tetrahydrofuran	309*)	C ₁₇ H ₁₉ O ₂ N ₂ (297.4) Ber. C 68.66 H 6.44 N 14.13 O 10.76 Gef. C 68.63 H 6.62 N 14.05 O 11.40	kurzes Kochen in Eisessig
10. Nicotinsäurehydrazid	—CO—	Glykollmono- methylätheracetat	108	C ₁₂ H ₁₆ ON ₂ (232.3) Ber. N 24.12 O 6.89 Gef. N 23.76 O 6.73	30 Min. Kochen in Eisessig
11. Isonicotinsäurehydrazid	—CO—	mit Methanol gewaschen	210	C ₁₂ H ₁₆ ON ₂ (232.3) Ber. C 62.05 H 6.94 N 24.12 Gef. C 61.95 H 6.85 N 24.04	5 Min. Kochen in Eisessig
12. Hydrazincarbonsäure- äthylester	—CO ₂ C ₂ H ₅	Äthanol	132	C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N ₂ (277.3) Ber. C 58.12 H 9.31 N 18.49 O 14.08 Gef. C 58.54 H 9.30 N 18.50 O 14.37	15 Stdn. Kochen in Äthanol

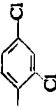

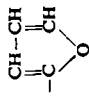
*) ist der Schmp. des entsprechenden Triazols.



Tab. B. Triazole

Ausgangsmaterial	R =	umkrist. aus	Sdp. ^o /Toir	Schmp. ^o	Analyse	Bemerkungen
$x = 3$ 1. Ameisensäurehydrazid	-H	als Hydrochlorid aus Wasser		196*)	$C_3H_7N_3 \cdot HCl$ (145,6) Ber. N 28,87 HCl 25,17 Gef. N 29,15 HCl 25,70	freie Base ist hygroskopisch
2. Essigsäurehydrazid	-CH ₃	als Hydrochlorid aus Wasser		200*)	$C_5H_9N_3 \cdot HCl$ (159,6) Ber. C 45,28 H 6,29 N 26,41 HCl 22,88 Gef. C 44,98 H 6,42 N 26,32 HCl 23,35	freie Base ist hygroskopisch
3. Hydrazincarbonsäure-äthylester	-OH	Äthanol		179	$C_3H_7ON_3$ (125,1) Ber. C 47,99 H 5,64 N 33,58 Gef. C 48,21 H 5,93 N 33,70	
4. Oxalsäureamidhydrazid	-CO · NH ₂	Wasser		181	$C_6H_{10}N_4 \cdot 2H_2O$ (188,2) Ber. C 38,29 H 6,43 N 29,77 Gef. C 37,80 H 6,32 N 30,51	krist. mit 2 Moll. Wasser
5. Isonicotinsäurehydrazid	γ -Pyridyl-	Glykolmonomethyl-ätheracetat		186	$C_{10}H_{10}N_4$ (186,2) Ber. C 64,50 H 5,41 N 30,09 Gef. C 64,10 H 5,30 N 30,13	
6. Adipinsäuredihydrazid	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	Wasser		247	$C_{14}H_{20}N_4 \cdot 3H_2O$ (326,4) Ber. C 51,51 H 8,03 N 25,75 Gef. C 51,48 H 7,88 N 26,28	krist. mit 3 Moll. Wasser
$x = 4$ 7. Essigsäurehydrazid	-CH ₃	Glykolmonomethyl-ätheracetat	224/14	86	$C_7H_{11}N_3$ (137,2) Ber. C 61,28 H 8,08 N 30,63 Gef. C 61,15 H 7,60 N 29,82	
8. Hydrazincarbonsäure-äthylester	-OH	Glykolmonomethyl-ätheracetat		131	$C_6H_9ON_3$ (139,2) Ber. C 51,78 H 6,52 N 30,20 Gef. C 51,90 H 6,50 N 30,34	
9. Isonicotinsäurehydrazid	γ -Pyridyl-	Glykolmonomethyl-ätheracetat		166	$C_{11}H_{12}N_4$ (200,2) Ber. C 65,98 H 6,04 N 27,98 Gef. C 65,98 H 6,00 N 28,40	
10. Adipinsäuredihydrazid	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	Glykolmonomethyl-ätheracetat		184	$C_{16}H_{24}N_6$ (300,4) Ber. C 63,97 H 8,05 N 27,98 Gef. C 63,60 H 7,79 N 28,30	
$x = 5$ 11. Ameisensäurehydrazid	-H	als Hydrochlorid aus Wasser	181/0,2	65 { 230*)	$C_5H_{11}N_3 \cdot HCl$ (173,9) Ber. C 48,32 H 6,92 N 24,21 HCl 21,37 Gef. C 48,21 H 6,76 N 23,99 HCl 21,00	freie Base ist hygroskopisch
12. Essigsäurehydrazid	-CH ₃	als Hydrochlorid aus Wasser	236/15	108 { 214*)	$C_7H_{13}N_3 \cdot HCl$ (187,9) Ber. C 51,20 H 7,46 N 22,35 HCl 19,46 Gef. C 51,50 H 7,55 N 22,50 HCl 19,35	freie Base ist hygroskopisch

*) ist der Schmelzpunkt des Hydrochlorids.

Ausgangsmaterial	R =	umkrist. aus	Sdp. ° / Torr	Schmp. °	Analyse	Bemerkungen
13. Propionsäurehydrazid	—C ₂ H ₅	—	164/0.05	41	C ₉ H ₁₇ N ₃ (165.2) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43 Gef. C 65.62 H 9.10 N 25.85	Base ist hyroskopisch
14. Hydrazincarbon säure-äthylester	—OH	Äthanol		183	C ₉ H ₁₁ ON ₃ (153.2) Ber. C 54.88 H 7.24 N 27.43 Gef. C 54.75 H 7.18 N 27.24	
15. Oxalsäureamidhydrazid	—CO·NH ₂	Wasser		191	C ₈ H ₁₂ ON ₄ (180.2) Ber. C 53.32 H 6.71 N 31.09 Gef. C 52.85 H 6.30 N 30.94	
16. Methoxyessigsäurehydrazid	—CH ₂ ·OCH ₃	als Hydrochlorid aus Äthanol-Äther	226/15	fl. { 157* }	C ₈ H ₁₃ ON ₃ ·HCl (217.7) Ber. C 49.65 H 6.90 N 19.31 Gef. C 49.15 H 7.21 N 19.20	HCl 17.05
17. Cyanoessigsäurehydrazid	—CH ₂ ·CN	als Hydrochlorid aus Wasser	111 { 244* }	111 { 244* }	C ₈ H ₁₂ N ₄ ·HCl (214.7) Ber. C 50.82 H 6.12 N 26.35 Gef. C 50.60 H 5.90 N 26.00	HCl 17.22
18. Benzoesäurehydrazid	—C ₆ H ₅	Essigester		133	C ₉ H ₁₅ N ₃ (197.0) Ber. N 19.70 Gef. N 19.68	HCl 17.60
19. 4-Chlor-benzoesäurehydrazid	—C ₆ H ₄ ·Cl (p)	Glykolmonomethyl-äthylacetat		171	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ Cl (247.7) Ber. N 16.97 Cl 14.31 Gef. N 16.82 Cl 14.20	
20. 2,4-Dichlor-benzoesäurehydrazid		Essigester		131	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ Cl ₂ (282.1) Ber. Cl 25.12 Gef. Cl 24.90	
21. 2-Hydroxy-benzoesäurehydrazid	—C ₆ H ₄ ·OH (o)	Dimethylformamid		260—265	C ₁₃ H ₁₅ ON ₃ (229.3) Ber. N 18.33 Gef. N 18.55	
22. 2-Methoxy-benzoesäurehydrazid	—C ₆ H ₄ ·OCH ₃ (o)	Glykolmonomethyl-äthylacetat		161	C ₁₄ H ₁₇ ON ₃ (243.3) Ber. C 69.11 H 7.04 N 17.27 Gef. C 69.01 H 6.95 N 17.45	
23. 4-Methoxy-benzoesäurehydrazid	—C ₆ H ₄ ·OCH ₃ (p)	wenig Alkohol		158	C ₁₄ H ₁₇ ON ₃ (243.3) Ber. N 17.27 Gef. N 17.43	
24. 4-Nitro-benzoesäurehydrazid	—C ₆ H ₄ ·NO ₂ (p)	Glykolmonomethyl-äthylacetat		184	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ N ₃ (258.3) Ber. C 60.45 H 5.46 N 21.70 Gef. C 59.80 H 5.15 N 21.16	
25. desgl. reduziert	—C ₆ H ₄ ·NH ₂ (p)	Tetrahydrofuran		211	C ₁₃ H ₁₆ N ₃ (228.3) Ber. C 68.39 H 7.06 N 24.54 Gef. C 68.50 H 7.15 N 24.44	aus der vorigen Verb. oder dem „Amidrazon“ Tab. A, 8, durch katalyt. Reduktion
26. 3-Hydroxy-naphthoesäurehydrazid		Dimethylformamid		309	C ₁₇ H ₁₇ ON ₃ (279.3) Ber. N 15.04 O 5.73 Gef. N 15.35 O 5.95	
27. Brenzschleimsäurehydrazid		Glykolmonomethyl-äthylacetat		152	C ₁₁ H ₁₃ ON ₃ (203.2) Ber. N 20.68 O 7.87 Gef. N 20.73 O 8.04	

* ist der Schmelzpunkt des Hydrochlorids.

Ausgangsmaterial	R =	umkrist. aus	Sdp. °/Torr	Schmp. °	Analyse	Bemerkungen
28. Nicotinsäurehydrazid	β -Pyridyl-	Glykolmonomethyl-ätheracetat		81	$C_{12}H_{14}N_4$ (214.3) Ber. C 67.26 H 6.59 N 26.15 Gef. C 67.10 H 6.45 N 26.05	
29. Isonicotinsäurehydrazid	γ -Pyridyl-	Hydrochlorid aus Alkohol u. konz. HCl		248—255*)	$C_{12}H_{14}N_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$ (305.2) Ber. C 47.22 H 5.95 N 18.36 HCl 24.26 Gef. C 47.45 H 5.85 N 18.60 HCl 23.80	
30. Adipinsäurehydrazid	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	Wasser oder Dimethylformamid		140	$C_{10}H_{18}N_2$ (328.5) Ber. C 65.82 H 8.59 N 25.59 Gef. C 65.85 H 8.30 N 25.88	
$x = 7$						
31. Ameisensäurehydrazid	$-\text{H}$	—	167/0.1	fl.	$C_9H_{13}N_3$ (165.2) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43 Gef. C 65.69 H 8.76 N 25.08	
32. Essigsäurehydrazid	$-\text{CH}_3$	—	172/0.6	40 { 168*)	$C_{10}H_{17}N_3$ (179.3) Ber. C 66.99 H 9.57 N 23.44 Gef. C 66.71 H 9.56 N 23.20	
33. Hydrazincarbonsäureäthylester	$-\text{OH}$	Glykolmonomethyl-ätheracetat		112	$C_9H_{15}ON_3$ (181.2) Ber. C 59.64 H 8.34 N 23.19 Gef. C 59.27 H 8.32 N 23.20	
34. Oxalsäureamidhydrazid	$-\text{CO}-\text{NH}_2$	Wasser		177	$C_{10}H_{19}ON_4$ (208.3) Ber. C 57.67 H 7.74 N 26.90 O 7.68 Gef. C 57.62 H 7.62 N 27.06 O 7.97	
35. Methoxyessigsäurehydrazid	$-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	—	188/0.2	fl.	$C_{11}H_{19}ON_3$ (209.3) Ber. C 63.12 H 9.15 N 20.08 Gef. C 62.77 H 8.82 N 20.01	
36. Benzoesäurehydrazid	$-\text{C}_6\text{H}_5$	Glykolmonomethyl-ätheracetat		113	$C_{15}H_{19}N_3$ (241.3) Ber. C 74.65 H 7.94 N 17.41 Gef. C 74.56 H 7.99 N 17.73	
37. Nicotinsäurehydrazid	β -Pyridyl-	Glykolmonomethyl-ätheracetat		104	$C_{14}H_{18}N_4$ (242.3) Ber. C 69.39 H 7.49 N 23.12 Gef. C 69.38 H 7.22 N 23.10	
38. Isonicotinsäurehydrazid	γ -Pyridyl-	als Hydrochlorid aus Wasser		{ 119 { 216*)	$C_{14}H_{18}N_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$ (333.4) Ber. C 50.45 H 6.61 N 16.82 HCl 21.92 Gef. C 50.43 H 6.72 N 16.85 HCl 21.70	
39. Adipinsäurehydrazid	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	Wasser		112	$C_{12}H_{18}N_2 \cdot 2H_2O$ (420.6) Ber. C 62.82 H 9.59 N 19.98 H ₂ O 8.57 Gef. C 62.31 H 9.64 N 19.82 H ₂ O 8.50	Krist. mit 2 Moll. Wasser

*) ist der Schmelzpunkt des Hydrochlorids.

2-[Tetrazolyl-(5)-hydrazino]-1-aza- Δ^1 -cyclohepten (IV): Zu einer Suspension von 20 g 5-Hydrazino-tetrazol-in 250 ccm Alkohol wurden bei 50° 30 g Caprolactim-methyläther (I) hinzugegeben. Es trat kurzzeitig Lösung ein; die neue Verbindung fiel wenig später aus. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Sieden auf dem Wasserbad wurde heiß abgesaugt und das graue Kondensationsprodukt aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 31 g, Zers.-P. 225°.

$C_7H_{13}N_7 \cdot 2H_2O$ (231.3) Ber. C 36.34 H 7.41 Gef. C 36.40 H 7.25

2-[Pseudosaccharin-hydrazino]-1-aza- Δ^1 -cyclohepten (V): 39.4 g Pseudosaccharinhydrazid wurden in eine 60° warme Lösung von 30 g I in 300 ccm Alkohol eingerührt. Das Kondensationsprodukt schied sich in kurzer Zeit gelblich ab und wurde nach 2 stdg. Kochen heiß abgesaugt. Es wurde warm in Dimethylformamid gelöst und kam nach Zugabe von Wasser kristallin wieder. Ausb. 26 g, Schmp. 197–198°.

$C_{13}H_{16}O_2N_4S \cdot H_2O$ (310.4) Ber. C 50.32 H 5.20 N 18.07 S 10.32
Gef. C 50.93 H 5.28 N 18.04 S 10.50

2-[1.2.4-Triazolyl-(4)-amino]-1-aza- Δ^1 -cyclohepten (VI): Eine Mischung von 30 g I, 32.8 g 4-Amino-1.2.4-triazol und 250 ccm Alkohol wurde 10 Stdn. im Autoklaven auf 140° erhitzt (10 atü). In dem erkalteten Ansatz fanden sich helle, hochschmelzende Kristalle, die aus 500 ccm Alkohol umkristallisiert wurden. Ausb. 35 g, Schmp. 242°.

$C_8H_{13}N_5$ (179.2) Ber. C 53.61 H 7.31 Gef. C 53.05 H 6.90

4.5-Pentamethylen-1.2.4-triazol (Tab. B, 11): Zu einer Lösung von 60 g Ameisensäurehydrazid in 400 ccm Methanol wurden in 30 Min. bei 20° 140 g I (10% Überschuß) tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur auf 55° stieg. Nach Abklingen der Reaktion wurde 15 Stdn. rückfließend gekocht und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das verbleibende Öl destillierte einheitlich bei 239–241°/16 Torr. Es erstarrt zu einer hygroskopischen Kristallmasse (Schmp. etwa 65°), die sich sehr leicht in Wasser mit alkalischer Reaktion löst. Ausb. 129 g = 94% d. Th.

Wenn man die mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzte Lösung einengt, erhält man ein gut kristallisierendes Hydrochlorid vom Schmp. 228–230°.

Caprolactim-methyläther (I) und Essigsäurehydrazid

a) „Amidrazon“: 2- β -Acetylhydrazino-1-aza- Δ^1 -cyclohepten (Tab. A, 5): 50.8 g I ließ man innerhalb 1 Stde. in eine auf 0–5° gekühlte Lösung von 29.6 g Essigsäurehydrazid in 200 ccm Methanol unter Rühren eintropfen. Der eiskalt gehaltene Ansatz schied bald Kristalle ab, die nach 15 Stdn. abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen wurden. Ausb. 45 g = 67% d. Th., Schmp. 176–177° unter Gasentwicklung. Das Kondensationsprodukt löst sich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. Mit der äquivalenten Menge HCl kristallisiert aus Wasser ein Hydrochlorid vom Schmp. 181°.

b) Ringschluß: 3-Methyl-4.5-pentamethylen-1.2.4-triazol¹¹⁾ (Tab. B, 12): 74 g Essigsäurehydrazid in 500 ccm Methanol und 140 g I wurden rasch und ohne Kühlung zusammengegeben, wobei die Temperatur von 22° auf 47° anstieg. Das beim Abkühlen des Ansatzes ausgefallene „Amidrazon“ ging beim Erhitzen klar in Lösung. Nach 15 stdg. Kochen unter Rückfluß wurde i. Vak. destilliert. Das Triazol, welches in der Vorlage kristallin erstarrte, ging bei 235–237°/16 Torr über; Schmp. 108°. Ausb. 133 g = 88% d. Th. — Die gleiche Verbindung wurde durch 15 stdg. Kochen einer methanol. Lösung des oben beschriebenen „Amidrazons“ (Tab. A, 5) erhalten. Die hygroskopische, leicht wasserlösliche Base ergibt mit der äquivalenten Menge HCl ein nicht hygroskopisches Hydrochlorid vom Schmp. 213–215°.

¹¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 541700, C. H. BOEHRINGER SOHN AG. (Erfinder: G. SCHEUING und B. WALACH); Frdl. 18, 3055.

Caprolactim-methyläther (I) und 4-Nitro-benzoesäurehydrazid

a) „Amidrazon“: 2-[β -(4-Nitro-benzoyl)-hydrazino]-1-aza- Δ^1 -cyclohepten (Tab. A, 8): Zu einer 60° warmen Suspension von 48.3 g 4-Nitro-benzoesäurehydrazid in 500 ccm Methanol wurden 45 g I zugegeben. Ehe noch das Ausgangsmaterial ganz in Lösung gegangen war, schied sich das Kondensationsprodukt mit orangeroter Farbe ab. Die schwerlösliche Verbindung wurde nach 1 stdg. Kochen abgesaugt und zur Reinigung nochmals mit Alkohol ausgekocht. Ausb. 65 g, Schmp. 188°, auf der Kofler-Bank zunächst wesentlich höher, ca. 240–250°, dann schnell fallend.

b) Ringschluß: 3-[4-Nitro-phenyl]-4.5-pentamethylen-1.2.4-triazol (Tab. B, 24): 50 g des beschriebenen „Amidrazons“ wurden in 200 ccm Eisessig 5 Min. zum Sieden erhitzt, wobei die orangefarbene Verbindung fast farblos in Lösung ging. Nach dem Abkühlen auf 80° wurden 200 ccm Wasser zugegeben, wobei sich das Triazol grünlichweiß ausschied. Zur Analyse wurde es aus wenig Glykolmonomethylätheracetat umkristallisiert. Ausb. 40 g, Schmp. 184°.

c) Reduktion des „Amidrazons“: 3-[4-Amino-phenyl]-4.5-pentamethylen-1.2.4-triazol (Tab. B, 25)¹²⁾: Eine Mischung von 50 g des „Amidrazons“, 200 ccm Methanol und 20 g Raney-Nickel wurde bei 100 atü und 35–37° katalytisch hydriert, wobei der Wasserstoffdruck um 25 atü abnahm. Die vom Katalysator befreite grünliche Lösung hinterließ beim Eindampfen i. Vak. 45 g einer Kristallmasse, die aus 500 ccm Wasser umkristallisiert wurde. — Zu dem gleichen, bei 211° schmelzenden Triazol gelangten wir durch katalytische Reduktion des 3-[4-Nitro-phenyl]-4.5-pentamethylen-1.2.4-triazols (Tab. B, 24).

3.3'-Tetramethylen-bis-[4.5-pentamethylen-1.2.4-triazol] (XI) (Tab. B, 30): Eine Mischung von 34.8 g Adipinsäuredihydrazid, 60 g I und 400 ccm Methanol wurde 6 Stdn. rückfließend gekocht, wobei das Hydrazid bis auf eine kleine Trübung in Lösung ging. Das mit Tierkohle geklärte Filtrat wurde i. Vak. eingedampft; der zurückbleibende Sirup kristallisierte beim Anreiben mit Essigester. Zur Analyse wurde die leicht alkohollösliche Verbindung erst aus Glykolmonomethylätheracetat und dann aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 140°.

Caprolactim-methyläther (I) und Hydrazincarbonsäure-äthylester

a) „Amidrazon“: 2-[β -Carbäthoxy-hydrazino]-1-aza- Δ^1 -cyclohepten (XII) (Tab. A, 7): Zu einer Lösung von 20.8 g Hydrazincarbonsäure-äthylester in 100 g Äthanol wurden unter Kühlung bei 0–5° 28 g I gegeben und die Lösung 20 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Die klare, farblose Lösung wurde i. Vak. bei 10–20° eingeeengt. Die ausgeschiedenen Kristalle, roh 38 g, wurden scharf getrocknet und in 10 Tln. Benzol gelöst; nach Zugabe von Leichtbenzin kristallisierte die obige Verbindung (31 g) aus, die bei 121–123° unter Gasentwicklung schmolz, bei 130° wieder erstarrte und dann den Schmp. des ringgeschlossenen Triazols (180–181°) zeigte. Beim Lagern wandelte sich das „Amidrazon“ binnen 8 Monaten bei Zimmertemperatur quantitativ in das Triazol um.

Mit Hydrazincarbonsäure-methylester war der entsprechende Methylester nicht faßbar; es bildete sich sofort das Triazol (s. unten).

b) Ringschluß: 3-Hydroxy-4.5-pentamethylen-1.2.4-triazol (XIII) (Tab. B, 14): Zu einer Lösung von 156 g Hydrazincarbonsäure-äthylester in 750 g Äthanol wurden in Portionen unter Rühren bei 25° 210 g I gegeben. Die Reaktionslösung blieb 15 Stdn. bei 25° stehen und wurde dann 20 Stdn. rückfließend gekocht. Beim langsamen Abkühlen auf 0° schied sich das Triazol vom Schmp. 182–183° rein und sehr reichlich in derben Kristallen aus, die abge-

¹²⁾ Die katalytischen Hydrierungen wurden entgegenkommenderweise von Herrn Dr. RUDOLF SCHRÖTER in unserem Laboratorium ausgeführt.

saugt, mit wenig Äthanol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet wurden. Ausb. 217 g = 95% d. Th. Die Verbindung kristallisiert gut aus 5 Tln. Äthanol. Sie ist in Wasser leicht löslich. Hydrazincarbonsäure-methylester liefert unter den angegebenen Bedingungen das gleiche 3-Hydroxy-triazol.

XIV aus Caprolactim-methyläther (1) und Thiosemicarbazid: Die Komponenten wurden in molaren Mengen in Methanol bis zur Lösung des Thiosemicarbazids gekocht. Beim Abkühlen kristallisierte zunächst etwas Ausgangsmaterial aus; die neue Verbindung wurde durch Einengen und Stehenlassen im Eisschrank gewonnen. Sie zersetzt sich, aus Wasser umkristallisiert, zwischen 240 und 250°.

$C_7H_{14}N_4S$ (186.3) Ber. C 45.14 H 7.57 S 17.22 Gef. C 45.18 H 7.60 S 16.85

Thiocarbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-äthylester: 160 g Kaliumäthylxanthogenat wurden in 300 ccm Wasser gelöst und bei 10° die Lösung von 125 g chloressigsäurem Natrium in 300 ccm Wasser hinzugegeben. Die nach 1 Stde. klar filtrierte Lösung wurde über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Sodann wurden 45 g Thiocarbohydrazid, gelöst in 600 ccm Wasser, zugefügt. Nach kurzer Zeit schieden sich Kristalle aus, die, aus Methanol umkristallisiert, bei 158° schmolzen. Ausb. 39 g.

$C_4H_{10}ON_4S_2$ (194.3) Ber. N 28.85 S 33.02 Gef. N 28.88 S 32.80

XV aus Caprolactim-methyläther (1) und Thiocarbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-äthylester: Durch Istdg. Kochen der Komponenten in Methanol und Verdampfen des Lösungsmittels. Der etwas schmierige Rückstand wurde mit Alkohol verrieben und dann aus ziemlich viel Alkohol umkristallisiert. Nadeln. Schmp. 198–200°.

$C_{10}H_{17}ON_5S$ (255.3) Ber. C 47.02 H 6.71 N 27.44 S 12.52
Gef. C 47.15 H 6.50 N 27.68 S 12.70

2-[β -Benzolsulfonyl-hydrazino]-1-aza- Δ^1 -cyclohepten (XVI): In eine Lösung von 51.6 g Benzolsulfonsäurehydrazid in 200 g Methanol ließ man bei 35° unter Rühren 38.1 g I eintropfen. Zur Beendigung der Umsetzung wurde 10 Stdn. bei 25° gerührt, wobei sich das Kondensationsprodukt als dicker Kristallbrei abschied. Die mit Methanol gewaschenen Kristalle wurden bei 70° getrocknet. Ausb. 65 g = 81% d. Th., Schmp. 190–191°.

$C_{12}H_{17}O_2N_3S$ (267.2) Ber. C 53.94 H 6.37 N 15.73 Gef. C 54.42 H 6.80 N 15.55

Butyrolactim-methyläther: In eine Lösung von 170 g γ -Butyrolactam (α -Pyrrolidon) in 700 ccm Benzol ließ man unter Rühren bei 60–70° in 2 Stdn. 252 g Dimethylsulfat eintropfen. Anschließend wurde während 8 Stdn. rückfließend zum Sieden erhitzt. Zu der auf 5° gekühlten Lösung wurden auf einmal 150 g Kaliumcarbonat gegeben. Hierzu ließ man unter Rühren und Kühlen in 1 Stde. 100 ccm Wasser tropfen. Es entwich Kohlensäure; die Lösung reagierte schließlich stark alkalisch. Die Temperatur stieg auf 20° an. Die Benzollösung wurde vom Salz dekantiert und über frischem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols über eine Kolonne i. Vak. ging der Butyrolactim-methyläther zwischen 118 und 121°/760 Torr über. Ausb. 95 g = 48% d. Th.

C_5H_9ON (99.1) Ber. C 60.58 H 9.15 N 14.13 Gef. C 60.20 H 8.95 N 13.72

Der Äther ist sehr leicht flüchtig, von unangenehmem, basischem Geruch und mit Wasser mischbar. Erhitzt man ihn 1–2 Stdn. auf 120–125°, so erfolgt eine exotherme Umlagerung, bei der die Methylgruppe vom Sauerstoff an den Stickstoff wandert; man erhält das *N*-Methyl-butylolactam (*N*-Methyl- α -pyrrolidon) vom Sdp.₁₂ 82–83°, Sdp.₇₆₀ 198–200°, als farbloses, in Wasser lösliches Öl von schwachem Geruch.

Capryllactim-methyläther (XVII): Die Herstellung und Aufarbeitung erfolgt, ausgehend von *Capryllactam*, in der vorherbeschriebenen Weise. Ausb. etwa 75%, Sdp._{0.1} 61–62°, Sdp.₁₄ 89°.

C₉H₁₇ON (155.2) Ber. C 69.63 H 11.04 O 10.31 N 9.02
Gef. C 69.27 H 10.76 O 10.44 N 9.37

Der Äther besitzt charakteristischen, etwas basischen Geruch und ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Erhitzen auf 120–140° tritt auch hier quantitative Umlagerung in das isomere leicht wasserlösliche *N*-Methyl-capryllactam (XVIII) vom Sdp.₁₄ 140° ein.

FRANZ HEIN und RUDOLF BURKHARDT

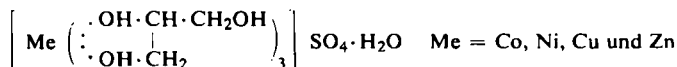
I. ÜBER KOMPLEXVERBINDUNGEN DES 1.1.1-TRIS-HYDROXYMETHYL-PROPANS

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena
(Eingegangen am 18. Januar 1957)

Herrn Prof. Dr. B. Helferich in alter Verbundenheit zum 70. Geburtstag gewidmet

Es werden erstmalig kristallisierte Komplexverbindungen des Trimethylolpropans (trl) beschrieben, in welchen dieses zweifellos koordinativ 3-zählig fungiert. Beim Co und Ni bildete sich der Komplexotyp $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{trl})_2]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0$ bzw. 1), beim Cu entsprechend seiner 4-Zähligkeit dagegen die Verbindung $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cu trl}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus Chromchlorid entsteht vorzugsweise der Komplex-Nichtelektrolyt $[\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot \text{trl}]$.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob und welche Anlagerungskomplexe aus dem 1.1.1-Tris-hydroxymethyl-propan (Trimethylolpropan), $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, und Schwermetallsalzen gebildet werden^{*)}. Zum Vergleich wurden ähnliche Untersuchungen über Glycerinkomplexe herangezogen. Wie A. GRÜN und F. BOCKISCH¹⁾ fanden, reagieren 3 Moll. Glycerin mit 1 Mol. Metallsulfat unter Bildung von Verbindungen des Typs



Von den drei Hydroxylgruppen des Glycerins werden also nur zwei koordinativ gebunden. Nach M. CHATELET²⁾ existieren aber auch noch Additionsverbindungen anderer Mol.-Verhältnisse, wie $(\text{CoSO}_4)_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ und $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Die genannten Substanzen konnten bis auf die letzte nicht kristallin erhalten werden, sondern sind von zäher bis glasartiger Beschaffenheit.

^{*)} Handelsname „Trilol S“; in den Komplexverbindungen abgekürzt „trl“. Trilol S wurde von den Leunawerken freundlicherweise für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt, wofür auch hier bestens gedankt sei.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3467 [1908].

²⁾ C. **1935** II, 26 (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **200**, 62 [1935]).