

Kocht man das Reaktionsgemisch II + Hydrazin + Eisessig 4 Stdn., so entsteht in 33-proz. Ausbeute unter Stickstoffabspaltung das bei 237° schmelzende, farblose 3-Phenyl-pyrazolon-(5).

4-Hydrazono-3-phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (VI): Eine Mischung von 0.5 g II, 0.5 g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 10 ccm Eisessig wird tropfenweise mit soviel Wasser versetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nach 12 Stdn. filtriert man das abgeschiedene VI ab und kristallisiert aus Eisessig um. Goldbraune Kristalle, Ausb. 0.16 g (29% d. Th.), Schmp. 221° (Zers.).

$C_{10}H_9O_2N_5$ (231.2) Ber. C 51.94 H 3.93 N 30.31 Gef. C 51.56 H 4.12 N 29.62

4-Phenylhydrazono-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5): Eine Lösung von 0.5 g I in 5 ccm Eisessig wird mit einer Lösung von 5 Tropfen *Phenylhydrazin* in 2 ccm Eisessig versetzt und einige Min. zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende Pyrazolon kristallisiert aus Essig-ester in roten, verfilzten Nadeln, Ausb. 0.62 g (75% d. Th.), Schmp. 173–174°.

ROBERT PFLEGER und HEINZ-GÜNTER HAHN¹⁾

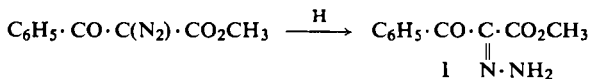
ÜBER DIE INTERMOLEKULARE KONDENSATION DES α -HYDRAZONS DER BENZOYL-GLYOXYLSÄURE

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 19. Juli 1957)

Aus dem α -Hydrazon der Benzoyl-glyoxylsäure wird ein Kondensationsprodukt erhalten, dem die Struktur des 3.7-Diphenyl-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraens zugeordnet wird. Der Methylester läßt sich zu 3.7-Diphenyl-4.8-dicarbomethoxy-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraen kondensieren.

Wie bereits mitgeteilt²⁾, entsteht bei der partiellen Reduktion des Benzoyl-diazo-essigsäure-methylesters das α -Hydrazon des Benzoyl-glyoxylsäure-methylesters (I).



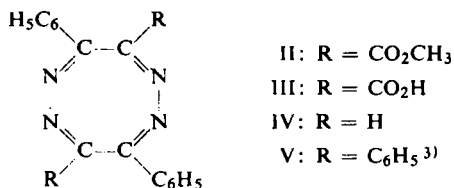
Bei der Einwirkung von Säuren auf I findet in geringem Ausmaß eine Kondensation zwischen zwei Molekülen statt, die unter Austritt von zwei Moll. Wasser in ca. 15-proz. Ausbeute eine bei 247–248° schmelzende, farblose Verbindung $C_{20}H_{16}O_4N_4$ (II) liefert. In ihr liegt ein Dimethylester vor, der sich alkalisch leicht zur entsprechenden Dicarbonsäure (III) verseifen läßt; die letztere wird bereits durch mäßiges Erwärmen in konz. Schwefelsäure zum carboxylfreien Grundkörper $C_{16}H_{12}N_4$ (IV) (Schmp. 257° (Zers.)) decarboxyliert. In besserer Ausbeute (35% d. Th.) erhält man IV durch Erhitzen des α -Hydrazons der freien Benzoyl-glyoxylsäure auf 120–130°, während sich IV aus I auf diesem Wege nicht darstellen läßt.

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. H.-G. HAHN, Univ. Erlangen 1956.

²⁾ R. PFLEGER, F. REINHARDT und H.-G. HAHN, *Angew. Chem.* **68**, 680 [1956]; R. PFLEGER und F. REINHARDT, *Chem. Ber.* **90**, 2404 [1957], vorstehend.

R. METZE³⁾ hat die Beobachtung gemacht, daß das Monohydrizon des Benzils durch Erhitzen in Formamid auf 150° zu etwa 10 % eine Verbindung C₂₈H₂₀N₄ (V) liefert, die zwei Phenylgruppen mehr enthält als IV.

Die Verbindungen II und IV sind recht beständig. Sie lassen sich etwas unterhalb ihres Schmelzpunktes bei 0.05 Torr unersetzt sublimieren. II bleibt selbst bei ein-stündigem Erhitzen auf 300° unverändert. II, IV und V besitzen untereinander ähnliche Eigenschaften; sie sind farblose Substanzen von relativ hohem Schmelzpunkt. IV und V zeigen im UV-Licht starke Fluoreszenz, nicht dagegen der Diester II. Nach ihrer Bildungsweise kann man ihnen die Struktur von Derivaten des 1.2.5.6-Tetraaza-cyclooctatetraens zuschreiben.



METZE konnte diese Auffassung für seine Verbindung durch hydrolytischen Abbau zu Benzil und Hydrazin stützen.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen weichen erheblich von denen des Cyclooctatetraens⁴⁾ und seiner Phenylderivate⁵⁾ ab, die wesentlich niedriger schmelzen, intensiv gelb sind und ausgesprochen ungesättigten Charakter besitzen. In den erwähnten Tetraazaverbindungen II und IV lassen sich Doppelbindungen chemisch nicht nachweisen. Die Hydrierung bereitet große Schwierigkeiten. Der Diester II nimmt bei 90° und 90 at in Gegenwart von Palladium sehr langsam 3 Moll. Wasserstoff auf. Das Reduktionsprodukt läßt sich wie das Ausgangsmaterial verseifen und zu einer bei 177.5° schmelzenden Verbindung C₁₆H₁₈N₄ decarboxylieren.

Im Gegensatz zum Cyclooctatetraen lassen sich II und IV nicht mit Chinon umsetzen. Brom wirkt auf II selbst in der Wärme nicht ein, während IV in Tetrachlorkohlenstoff bereits in der Kälte unter HBr-Entwicklung bromiert wird. Demnach müssen in IV die beiden nicht an Benzolringe gebundenen Wasserstoffatome durch Brom substituiert worden sein. In der entstehenden Verbindung C₁₆H₁₀N₄Br₂ haften die Bromatome so fest, daß sie selbst durch Kochen mit methanolischer Natrium-methylatlösung nicht abgespalten werden.

Bei milder Oxydation nimmt IV zwei Sauerstoffatome auf. Wie die potentiometrische Titration zeigt, bildet sich dabei eine einbasige Säure. Durch stärkere Oxydation erfolgt Abbau zu Benzoesäure.

Aus den genannten Reaktionen ergibt sich der erhebliche Unterschied zum Cyclooctatetraen, man kann aber nicht ohne weiteres aus ihnen auf einen aromatischen Charakter des Systems schließen. Gelänge es, die Bromatome der Verbindung C₁₆H₁₀N₄Br₂ durch Aminogruppen zu ersetzen und aus der diazotierten Diaminoverbindung mit kupplungsfähigen

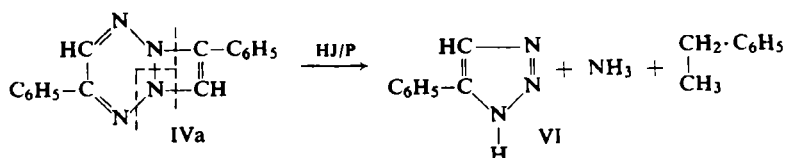
³⁾ Angew. Chem. **68**, 580 [1956].

⁴⁾ W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLÄGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 [1948].

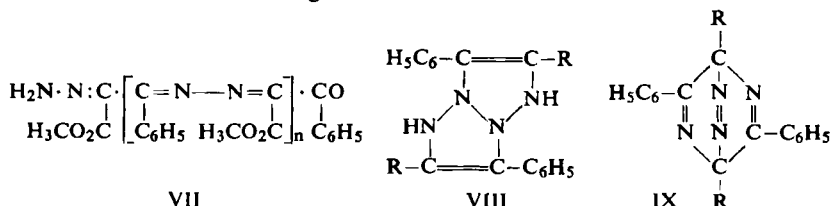
⁵⁾ A. C. COPE und D. S. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5136 [1952].

Komponenten Azokörper herzustellen, so würde dies ein Beweis für ein weitgehend resonanzstabilisiertes System sein. Die Diaminoverbindung läßt sich jedoch weder aus der Dibromverbindung noch aus dem Diamid von III, das sich über das Säurechlorid gewinnen läßt, herstellen.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf II in Acetanhydrid wird unter Verseifung und Decarboxylierung zu IV neben Ammoniak und einem Benzolhomologen – vermutlich Äthylbenzol – 5-Phenyl-1.2.3-triazol (VI) gebildet. Die Bildung dieser Reaktionsprodukte stützt die Formulierung von II als Tetraaza-cyclooctatetraen-Derivat, wenn man für II bzw. das daraus entstehende IV eine Struktur IVa berücksichtigt, die der bicyclischen Form des Cyclooctatetraens entspricht.



Durch die Ergebnisse der Elementaranalyse und der optischen Analyse (IR- und UV-Spektren) lassen sich andere mögliche Formulierungen ausschließen. B. G. ZIMMERMAN und H. L. LOCHTE⁶⁾ haben nachgewiesen, daß das Umsetzungsprodukt von Hydrazin und Dimethylglyoxal, das CURTIUS⁷⁾ für 3.4-Dimethyl-diaza-cyclobutadien (Dimethylazimethan) hielt, in Wirklichkeit ein Polyazin ist. Das Kondensationsprodukt von I könnte in Analogie dazu die Struktur VII besitzen.



Die Zahl n könnte aber nicht groß sein, da sonst die gute Kristallisierbarkeit und die Sublimierbarkeit nicht erklärlich wären. Für eine Gliedzahl $n < 5$ wird das Vorhandensein derartiger Endgruppen bereits durch die Elementaranalyse widerlegt. Das IR-Spektrum läßt auch bei höherer Gliedzahl eine Entscheidung zu, da die CO-Bande bei 5.8μ noch auftreten müßte. Durch das Fehlen dieser Bande kann eine kettenförmige Struktur für II ausgeschlossen werden.

In der Formulierung eines bicyclischen Triazolinderivates (VIII) wäre das bei der Jodwasserstoffreduktion entstehende 5-Phenyl-1.2.3-triazol-Gerüst vorgebildet. Diese Formeln enthalten zwei Wasserstoffatome mehr als die entsprechenden Tetraaza-cyclooctatetraen-Derivate, was einer Differenz im Wasserstoffwert von 0.51 % (bei II) bzw. 0.74 % (bei IV) entspricht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Verbindungen sprechen ebenso wie die Spektren eindeutig gegen die bicyclische Formulierung VIII.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **58**, 948 [1936].

⁷⁾ TH. CURTIUS und K. THUN, J. prakt. Chem. [2] **44**, 175 [1891].

Eine andere bicyclische Formulierung IX in der Art des „Trimidins“ von J. v. ALPHEN⁸⁾ würde zwar den Summenformeln der Verbindungen II und IV entsprechen, die Entstehung einer solchen Verbindung aus I wäre aber schwer deutbar.

Das IR-Spektrum der Verbindungen deutet mit den Banden $6.5-6.7\mu$ für II und $6.8-6.9\mu$ für IV darauf hin, daß in ihnen ein vollkonjugiertes cyclisches System mit Kohlenstoff-Stickstoff- bzw. Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen vorliegt. Der Abfall des UV-Spektrums bei $325-340m\mu$ für II und ab $340m\mu$ für IV läßt darauf schließen, daß die Benzolkerne in diesen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen konjugiert sind. Diese Befunde stimmen nicht mit der trimidin-ähnlichen Struktur überein, wohl aber treffen sie für die Formulierung der 1.2.5.6-Tetraaza-cyclooctatetraen-Derivate zu, so daß dieser die größte Wahrscheinlichkeit der diskutierten Strukturen zukommt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.7-Diphenyl-4.8-dicarbomethoxy-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraen (II): a) 10 g ¹²⁾ werden in 100 ccm Eisessig 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen läßt man 12 Stdn. stehen, filtriert die auskristallisierten Nadeln ab und wäscht gut mit Äther nach. Umkristallisation aus Eisessig. Ausb. 1–1.4 g (11.5–15.5 % d. Th.), Schmp. 247–248°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig löslich in Benzol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Äther. Die Verbindung wird durch 1 stdg. Erhitzen auf 300° nicht zersetzt. Sie läßt sich bei 210° Badtemp. i. Vak. (0.05 Torr) sublimieren.

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ (376.4) Ber. C 63.81 H 4.29 N 14.88 OCH_3 16.49
Gef. C 63.98 H 4.31 N 14.82 OCH_3 16.17 Mol.-Gew. 379 (R_{AST})

b) 10 g I werden in einem Gemisch aus 50 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure 15 Min. gekocht. Die aus der abgekühlten Lösung nach mehrstündigem Aufbewahren abgeschiedenen Kristalle werden wie oben behandelt. Ausb. 1.5 g (16.5 % d. Th.), Schmp. 247°.

Verseifung von II zur Dicarbonsäure III: 1 g II wird durch $1/2$ stdg. Kochen in einem Gemisch aus 80 ccm Methanol und 40 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst. Das beim Abkühlen sich geförmig abscheidende Natriumsalz wird ohne vorherige Abtrennung mit Salzsäure in die in Wasser schwerlösliche freie Säure übergeführt. Durch Waschen mit Wasser erhält man die mit 1 Mol. Wasser kristallisierende Verbindung in analysenreiner Form. Man kann die Säure aus Eisessig umkristallisieren, wobei aber durch partielle Decarboxylierung unreinere Produkte erhalten werden. Ausb. 0.95 g (98 % d. Th.), Schmp. 270° (Zers.).

$C_{18}H_{12}O_4N_4 \cdot H_2O$ (366.3) Ber. C 59.02 H 3.86 N 15.29
Gef. C 58.68 H 3.71 N 15.34

3.7-Diphenyl-1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraen (IV): a) Eine Suspension von 1 g III in 8 ccm konz. Schwefelsäure wird auf 80° erwärmt, wobei unter anfänglich starker CO_2 -Entwicklung Lösung erfolgt. Nachdem nach ca. 20 Min. die Gasentwicklung beendet ist, kühlt man ab und fällt das Reaktionsprodukt durch Eingießen in Eiswasser, wäscht den Niederschlag gut mit Wasser aus und trocknet bei 110°. Umkristallisation aus Toluol-Eisessig (4:1). Ausb. 0.66 g (93 % d. Th.). Blättchen vom Schmp. 257° (Zers.). In der Kälte wenig löslich

⁸⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, ([4] 13) 47 [1933].

in den meisten Lösungsmitteln. Die essigsäure Lösung färbt sich bei längerem Stehenlassen blau. Bei 210–220° Badtemp. ist die Verbindung i. Vak. (0.05 Torr) unzersetzt sublimierbar.

$C_{16}H_{12}N_4$ (260.3) Ber. C 73.82 H 4.64 N 21.53 Gef. C 73.68 H 4.67 N 21.44

Die Decarboxylierung der Dicarbonsäure erfolgt auch durch $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen in der etwa zwanzigfachen Menge Acetanhydrid. Beim Erkalten kristallisiert *IV* in farblosen Nadeln.

b) 5 g α -Hydrazon der Benzoyl-glyoxyssäure werden auf 120–130° erhitzt, wobei starkes Aufschäumen erfolgt. Die erkaltete braune Schmelze wird mehrmals mit Methanol und zweimal mit wenigen ccm Toluol ausgekocht, wobei *IV* ungelöst zurückbleibt. Ausb. 1.22 g (36 % d. Th.).

Katalytische Hydrierung von II: 1 g *II* wird in 1 l Eisessig nach Zusatz von 1 g $PdCl_2$ in einem Magnet-Rührautoklaven bei 90° und 90 at 6 Stdn. hydriert. Der beim Abdestillieren des Eisessigs erhaltene Rückstand wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert, wobei ein großer Anteil (ca. 65 %) Ausgangsmaterial zurückbleibt.

Beim Einengen der methanol. Mutterlauge fällt zunächst noch etwas Ausgangsmaterial aus. Beim völligen Eindampfen der restlichen Mutterlauge hinterbleibt ein Rückstand, der aus Methanol (30 ccm) in feinen Nadeln vom Schmp. 183° kristallisiert. Ausb. 130 mg (12.7 % d. Th.).

$C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382.4) Ber. C 62.82 H 5.80 N 14.65 Gef. C 62.61 H 6.00 N 14.85

Verseifung und Decarboxylierung des Diesters $C_{20}H_{22}O_4N_4$: 100 mg des hydrierten Diesters werden mit 10 ccm Methanol und 5 ccm 5-proz. Natronlauge 20 Min. gekocht. Aus der noch warmen Lösung wird die Säure mit Salzsäure gefällt. Ausb. 84 mg (90 % d. Th.).

60 mg des bei 100° getrockneten, verseiften Produktes werden in 2 ccm konz. Schwefelsäure ca. 10 Min. auf 80° erwärmt. Durch Eingießen in Eiswasser erhält man die decarboxylierte Verbindung in einer Ausbeute von 40 mg (90 % d. Th.), Schmp. 177.5°.

$C_{16}H_{18}N_4$ (266.4) Ber. C 72.13 H 6.81 N 21.03

Gef. C 72.00 H 6.72 N 21.28 Mol.-Gew. 229 (RAST)

Diamid von III: 1 g *III* wird mit 20 ccm Thionylchlorid 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei die Säure sich allmählich löst. Der beim Abdestillieren des Thionylchlorids erhaltene Rückstand wird mit wenig Äther eluiert. Der in Äther ungelöst gebliebene Anteil wird in 100 ccm Benzol durch Erwärmen gelöst. Beim Einleiten von *Ammoniak* in die filtrierte benzolische Lösung fällt das Diamid sofort aus, das aus Toluol-Eisessig (1:1) umkristallisiert wird. Ausb. 0.61 g (64 % d. Th.), Schmp. 314° (Zers.).

$C_{18}H_{14}O_2N_6$ (346.4) Ber. C 62.41 H 4.08 N 24.26 Gef. C 62.19 H 4.34 N 24.13

Verbindung $C_{16}H_{10}N_4Br_2$: a) 100 mg *Diamid* werden mit 0.2 ccm *Brom* verrieben und darauf mit 4 ccm einer Natriummethylatlösung (4 g Natrium in 100 ccm Methanol) versetzt. Das nicht in Lösung gehende Reaktionsprodukt wird mit Methanol gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 81 mg (67 % d. Th.), farblose Blättchen vom Schmp. 243–244° (Zers.).

$C_{16}H_{10}N_4Br_2$ (418.1) Ber. C 45.96 H 2.41 N 13.40 Br 38.23

Gef. C 46.26 H 2.59 N 13.08 Br 37.88

Die Verbindung läßt sich bei 220–225° Badtemp. bei 0.05 Torr unzersetzt sublimieren.

b) Eine Suspension von 104 mg *IV* in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird mit 1.3 ccm einer 10-proz. *Bromlösung* in Tetrachlorkohlenstoff allmählich versetzt, wobei die Substanz zunächst völlig in Lösung geht. Am Schluß der Bromzugabe fällt unter Entfärbung der Lösung die Dibromverbindung aus, wobei reichliche Mengen Bromwasserstoff entweichen. Umkristallisation aus Benzol, Ausb. 114 mg (68 % d. Th.), Schmp. 243–244° (Zers.).

Oxydation von IV zur Säure C₁₆H₁₂O₂N₄: Eine Suspension von 0.26 g IV in 50 ccm Eisessig wird unter Rühren mit 1.4 ccm einer 5-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung versetzt. Unter weiterem Rühren löst sich IV im Verlauf von 1–2 Stdn. auf. Nach Zusatz von 2.5 ccm 10-proz. Natronlauge wird i. Vak. zur Trockene gedampft. Der Rückstand wird mit Hydrogencarbonatlösung ausgezogen. Die beim Ansäuern der Lösung mit verd. Salzsäure erhaltene Fällung wird abfiltriert und mehrmals aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.17 g (58 % d. Th.), Schmp. 171 – 172° (Zers.).

C₁₆H₁₂O₂N₄ (292.3) Ber. C 65.74 H 4.14 N 19.17 Gef. C 65.53 H 4.19 N 18.90

Führt man dieselbe Reaktion in der Siedehitze durch, so wird die Verbindung zu Benzoesäure abgebaut.

Spaltung von II: 700 mg II und 1 g roter Phosphor werden 9 Stdn. in einem Gemisch aus 20 ccm Acetanhydrid-Jodwasserstoffsäure (d 1.7) (1:1) gekocht. Nach Abfiltrieren des Phosphors werden die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in einigen ccm verd. Salzsäure aufgenommen. Die salzsaure Lösung wird zur Entfernung öligter Anteile von benzolartigem Geruch mit Äther ausgeschüttelt und darauf mit festem NaHCO₃ bis *p*_H 6 versetzt, wobei 5-Phenyl-1.2.3-triazol ausfällt. Ausb. 89 mg (33 % d. Th.). Das aus Wasser umkristallisierte Triazol schmilzt bei 145° und gibt mit auf anderem Wege erhaltenem Produkt⁹⁾ keine Schmelzpunktsdepression.

C₈H₇N₃ (145.2) Ber. C 66.17 H 4.86 N 28.94 Gef. C 65.96 H 5.07 N 28.89

In dem beim Abtrennen dieser Verbindung erhaltenen Filtrat läßt sich durch Zusatz von Lauge Ammoniak nachweisen.

WOLFGANG GRASSMANN, HORST ENDRES, RUDOLF BROCKHAUS und KURT MERKLE

Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde, V^{1,2)}

OXYDATIVE SPALTUNG DES GLUCOSIDES „E“

Aus dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München
(Eingegangen am 10. Juli 1957)

In dem Glucosid „E“ aus Fichtenrindengerbstoff wird die Lage der zwei Glucosemoleküle weitgehend geklärt. Beide Moleküle sind als Monosen an zwei der fünf aromatischen Hydroxylgruppen gebunden, und zwar an zwei verschiedenen, durch die Stilbendoppelbindung getrennten aromatischen Ringen. In der einen Hälfte des Hydroxystilben-Gerüsts, die den Protocatechusäure-Rest enthält, muß die Glucose an der 3-ständigen Hydroxylgruppe angeordnet sein.

Aus dem Bast frisch gefällter Fichten kann durch Extraktion mit Essigester ein niedermolekulares, vollkommen farbloses Gerbstoffgemisch mit Anteilzahlen von

⁹⁾ E. OLIVERI-MANDALÀ und A. COPPOLA, *Gazz. chim. ital.* **40** II, 440 [1910].

¹⁾ III. Mittel.: W. GRASSMANN, H. ENDRES, W. PAUCKNER und H. MATHES, *Chem. Ber.* **90**, 1125 [1957].

²⁾ IV. Mittel.: H. ENDRES, *Das Leder* **8**, 222 [1957].