48. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

XVII. Abhandlung: Diphenylosotetrazin und Diphenylosotriazol;

von

W. Münch¹⁾ und W. Kind.²⁾

Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin,

I. Aus Benzildibenzoylosazonsilber und Jod.

10 g in Tetrachlorkohlenstoff suspendiertes Monosilbersalz des Benzildibenzoylosazons wurden mit etwas weniger als der berechneten Menge (2,1 g statt 2,3 g) Jodlösung einige Stunden lang bis zum Verschwinden der Jodfärbung geschüttelt.

Der von der Tetrachlorkohlenstofflösung getrennte Rückstand wurde im Soxhletischen Apparat mit heißem Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die durch Eindunsten der vereinigten Lösungen gewonnenen 6,8 g eines Gemisches von Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin und zurückgebildetem Benzildibenzoylosazon durch fraktionierte Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff zerlegt.

Zuerst schied sich Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin mit 1 Mol. Kristalltetrachlorkohlenstoff als weiße, schwammige Masse aus, welche beim langsamen Erhitzen bei 185° schmolz.

Ausbeute 2,7 g.

¹⁾ Vgl. Ed. Münch: Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1903. Druck von J. Hörning.

²⁾ Vgl. W. Kind: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in die Bisfuro-bb₁-diazole und Osotetrazine Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von J. Hörning, und dies. Journ. [2] 68, 469 (1903).

434 Stollé: Überführung von Hydrazinabkömmlingen etc.

0,1247 g Substanz gaben 10,25 ccm N bei 17° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{20}O_2N_4 \cdot CCl_4$:		Gefunden:
N	9,36	9,54 %.

Nach mehrstündigem Trocknen bei 100° wurden für Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin annähernd stimmende Werte erhalten.

0,1412 g Substanz gaben 15 ccm N bei 17° und 764 mm Druck.

0,0896 g Substanz gaben 0,0418 g H_2O und 0,2498 g CO_2 .

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_4$:		Gefunden:
C	75,67	76,0 %
H	4,50	5,1 „
N	12,61	12,4 „.

Benzildibenzoylosazon vom Schmelzp. 206° kristallisierte beim Eindampfen der Mutterlauge in einer Menge von 3,5 g aus.¹⁾

II. Aus der $HgCl$ -Verbindung des Benzildibenzoylosazons und Jod.

Die in Äther suspendierte $HgCl$ -Verbindung des Benzildibenzoylosazons wurde mit der berechneten Menge ätherischer Jodlösung bis zur Entfärbung der letzteren geschüttelt.

Nach dem Auswaschen mit Äther wurde der schwammige Masse mit wäßriger Jodkaliumlösung das gebildete Quecksilberchlorid und -Jodid entzogen und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute etwa 75 %.

Im lufttrockenen Zustande analysiert, wurden Werte erhalten, welche auf Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin mit einem Molekül Kristallalkohol stimmen.

0,1023 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 15,5° und 758 mm Druck.

0,1586 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 17,2° und 758 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{20}O_2N_4 \cdot C_2H_5OH$:		Gefunden:	
N	11,48	11,40	11,36 %.

Die Analyse der nach mehrstündigem Trocknen bei 100° von Alkohol befreiten Substanz ergab für Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin stimmende Werte.

0,1550 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 14,5° und 755 mm Druck.

0,1690 g Substanz gaben 0,0704 g H_2O und 0,4678 g CO_2 .

¹⁾ Vgl. Dies. Journ. [2] 68, 470 (1903).

	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_4$:	Gefunden:
C	75,67	75,49 %
H	4,50	4,62 „
N	12,61	12,86 „

Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin bildet getrocknet ein weißes, voluminöses Pulver, welches bei 189° schmilzt, leicht in Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, sehr schwer in Äther und nicht in Wasser löslich ist.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird eine Benzoylgruppe leicht, die zweite schwieriger abgespalten.

III. Durch Oxydation von Benzildibenzoylosazon mit Ferricyankalium.

2 g Benzildibenzoylosazon wurden in wäßriger Natronlauge gelöst und mit Ferricyankaliumlösung vermischt. Unter Gasentwicklung begann sich eine weiße, flockige Masse auszuscheiden, welche abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Die weißen, weichen Kristalle schmolzen getrocknet bei 189° und waren mit dem aus der $HgCl$ -Verbindung des Benzildibenzoylosazons mit Jod gewonnenen Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin identisch.

Ausbeute 0,3 g, so daß die Reaktion nur zum Teil im Sinne der Gleichung:

verlaufen zu sein scheint.

Monobenzoyldiphenylosotetrazin,

20 g fein verriebenes Dibenzoyldiphenylosotetrazin wurden mit 400 g verdünnter Salzsäure (1:1) und 50 g Alkohol $1\frac{1}{2}$ Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen strahlig angeordneten Kristalle wurden mit verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgewaschen und

436 Stollé: Überführung von Hydrazinabkömmlingen etc.

aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute etwa 11 g (theoretisch 15,2 g).

Monobenzoyldiphenylosotetrazin stellt farblose, feine Nadeln vom Schmelzp. 248° dar, ist leicht in Alkohol, schwer in Äther, wenig in Wasser, dagegen in verdünnter Natronlauge und in Ammoniak löslich.

0,2335 g Substanz gaben 34,2 ccm N bei 19° und 755 mm Druck.

0,1874 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 19° und 755 mm Druck.

0,1765 g Substanz gaben 0,0807 g H₂O und 0,4786 g CO₂.

0,1743 g Substanz gaben 0,0796 g H₂O und 0,4729 g CO₂.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₃ ON ₄ :	Gefunden:	
C	74,1	73,95	73,99 %
H	4,7	5,08	5,07 „
N	16,54	16,73	16,64 „.

Monobenzoyldiphenylosotetrazinsilber,

wurde durch Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung zu einer mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten alkoholischen Lösung von Monobenzoyldiphenylosotetrazin als weißer Niederschlag erhalten, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

Das Silbersalz stellt ein ziemlich lichtbeständiges amorphes, gelblich weißes Pulver dar, das unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther ist und durch Kochen mit Ammoniak nicht verändert wird.

0,2430 g Substanz gaben 0,0579 g Silber.

0,1982 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 19° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₃ ON ₄ Ag:	Gefunden:
Ag	24,14	23,83 %
N	12,55	12,70 „.

Quecksilberchloridverbindung des Monobenzoyldiphenylosotetrazins,

Eine mit der berechneten Menge Natriumalkoholat bereitete Lösung von Monobenzoyldiphenylosotetrazin wurde mit

Quecksilberchloridlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen und bildete nach dem Trocknen ein weißes Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war und sich durch Zusatz von Natronlauge gelbbrot färbte. Das Pulver war chlorhaltig und die N-Bestimmung ergab einen für die HgCl -Verbindung stimmenden Wert.

0,4024 g Substanz gaben 37,5 ccm N bei 19° und 748,5 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{HgCl}$:	Gefunden:
N	9,76	10,09 %.

Diphenylosotetrazin,

20 g Dibenzoyldiphenylosotetrazin wurden mit 200 g konzentrierter Salzsäure und 100 g Alkohol mehrere Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zurückbleibende Masse wurde zur Neutralisation nicht verflüchtigter Benzoësäure und Salzsäure mit Ammoniumkarbonat versetzt und mit sehr viel Wasser wiederholt ausgekocht.

Das aus heißem Wasser sich flockig abscheidende Diphenylosotetrazin kristallisiert aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzp. 135°. Dieselben sind sehr leicht in Alkohol, leicht in Äther und nur schwer in heißem Wasser löslich.

0,1994 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 20° und 753 mm Druck.

0,1886 g Substanz gaben 28,8 ccm N bei 16,5° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$:	Gefunden:
N	23,72	23,66 23,91 %.

Diphenylosotetrazin reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat nicht und gibt mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt. Quecksilberoxyd wird durch die ätherische oder Tetrachlorkohlenstofflösung nicht verändert, Kaliumpermanganat wird jedoch entfärbt. Wurde eine Mischung von Diphenylosotetrazin und Bleisuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so ließ sich aus dem ätherischen Auszuge nicht das erwartete Benzyl in reiner Form isolieren,

sondern es wurden nur gelbe Schmierer erhalten, die nach dem Trocknen auf Ton keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten.

Versuche, Diphenylosotetrazin durch Erhitzen im Rohr mit Salzsäure zu spalten, erwiesen die große Beständigkeit des Tetrazins. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 125° bildete sich nur das salzsaure Salz der Base, bei höherem und anhaltendem Erhitzen entstand ein zähes gelbes Öl, aus dem sich charakteristische Einwirkungsprodukte nicht isolieren ließen, während die davon getrennte salzsaure Flüssigkeit mit Benzaldehyd eine geringe Menge Benzalazin lieferte.

Diphenylosotetrazin gab in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Silbernitrat einen rein weißen Niederschlag, der sich sehr leicht in Ammoniak löste. Füge man zur alkoholischen Lösung des Tetrazins etwas weniger als die für ein H-Atom in einem Moleküle berechnete Menge Natriumalkoholat, so entstand durch Silbernitrat ein hellgelber Niederschlag, der jedoch bald eine schmutzig graue Farbe annahm und getrocknet ein braunes Pulver bildete. Dasselbe verpuffte beim Erhitzen unter Aufleuchten und zersetzte sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber, während das heiße Filtrat beim Erkalten einen Körper abschied, der roh zwischen 75°–85° schmolz und noch nicht näher untersucht wurde.

Salzsaures Diphenylosotetrazin,

wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Tetrazin in quantitativer Ausbeute erhalten. Es fällt als weißes Pulver aus, das mit Äther gewaschen und über Kali getrocknet bei 183°–185° schmilzt.

Das salzsaure Salz löst sich in Alkohol leicht, ebenso in heißem Wasser, doch kristallisiert aus der wäßrigen Lösung die freie Base vom Schmelzp. 135°.

0,3334 g Substanz gaben 0,1797 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot\text{HCl}$:		Gefunden:
Cl	13,01	13,33 %.

Benzaldiphenylosotetrazin,

entsteht beim Schütteln der salzsauren Lösung von Diphenylosotetrazin mit Benzaldehyd. Es bildet, aus Alkohol kristallisiert, filzige Nadelchen vom Schmelzp. 184° , die sich beim Erwärmen in Alkohol, Benzol oder Eisessig lösen. Gegen Säuren ist die Verbindung sehr beständig, während Benzaldehyd aus Benzaldimethylosotetrazin nach v. Pechmann leicht abgespalten wird. Nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:1) unter Zufügen von etwas Alkohol bildeten sich in einer vorgelegten Hydrazinsulfatlösung nur Spuren von Benzalazin.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung ergab folgende Werte:

Angewandt:	Prozentgehalt der Lösung	Siedepunkt des Benzols	Siedepunkt der Lösung	Erhöhung des Siedepunkts
0,3024 g in 18,468 g Benzol	1,64 %	80,680°	80,828°	0,148°

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4$:

M:

324

Gefunden:

296.

0,0899 g Substanz gaben 13,7 ccm N bei 19° und 758 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4$:

N

17,28

Gefunden:

17,48 %.

 α -Tolandibromid,

4 g Diphenylosotetrazin wurden in heißer alkoholischer Lösung mit so viel Bromwasser versetzt, bis die braune Farbe, die zunächst unter Gasentwicklung verschwand, bestehen blieb. Der gebildete käsiges Niederschlag wurde nach kurzem Aufkochen abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 3 g.

α -Tolandibromid bildete perlmutterglänzende Schüppchen, die sich nur schwer in heißem Alkohol und Äther lösten. Es

zeigte den von Battenberg¹⁾ angegebenen Schmelzp. 205° bis 206°, während Limpricht und Schwanert²⁾ 200°—205° angeben.

0,1421 g Substanz gaben 0,1588 g AgBr.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ :		Gefunden:
Br	47,31	47,56 %.

Diphenylosotriazol,

I. In eine gekühlte ätherische Lösung von Diphenylosotetrazin wurden die aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten nitrosen Gase eingeleitet; der nach Verdunsten des Äthers verbleibende weiße Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder gefällt, wobei sich ein Öl abschied, das erst nach längerer Zeit fest wurde. Zur Reinigung mußte die Verbindung verschiedene Male unter Zusatz von Tierkohle aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

Diphenylosotriazol bildet feine weiße Nadelchen vom Schmelzp. 138°, die in heißem Wasser schwer, in Alkohol, Äther, Benzol sehr leicht löslich sind und sich auch in verdünnten Säuren und Alkalien beim Erwärmen lösen.

0,2280 g Substanz gaben 38,3 ccm N bei 22° und 754,5 mm Druck.

0,1591 g Substanz gaben 0,0742 g H₂O und 0,4427 g CO₂.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N ₃ :		Gefunden:
C	75,94	75,89 %
H	5,02	5,23 „
N	19,04	18,91 „

II. Beim Übergießen von Diphenylosotetrazin mit Amylnitrit trat bei schwachem Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung Lösung ein. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Nitrits hinterblieb ein nach längerem Stehen zu

¹⁾ Ann. Chem. 279, 329 (1894).

²⁾ Ann. Chem. 145, 348; Ber. 4, 379 (1871).

einer weißen Masse erstarrendes Öl. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde Diphenylosotriazol vom Schmelzp. 139° erhalten. Ausbeute aus 1,5 g Diphenylosotetrazin 0,5 g Triazol.

Diphenylosotriazolsilber,

Eine alkoholische Lösung von Diphenylosotriazol wurde mit Silbernitrat versetzt, wodurch ein weißer gelatinöser Niederschlag entstand. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen verblieb eine hornartige Masse, die verrieben ein lichtempfindliches Pulver gab. Dasselbe war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, schwer löslich in Ammoniak, beim Kochen damit sich nicht verändernd, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure.

0,3212 g Substanz gaben 0,1060 g Silber.

0,2020 g Substanz gaben 23,2 ccm N bei 24° und 752,5 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Ag}$:		Gefunden:
Ag	32,89	33,02 %
N	12,84	12,74 „