

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

20. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in hetero-  
cyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

1. Abhandlung:  $bb_1$  Diazole.<sup>1)</sup>

Die von Curtius<sup>2)</sup> entdeckten sekundären symmetrischen Säurehydrazide von der allgemeinen Formel

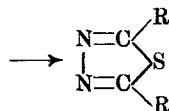
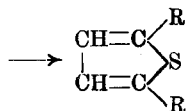
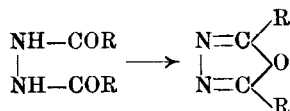
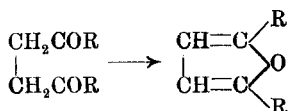


entsprechen in ihrer Zusammensetzung den 1,4 oder  $\gamma$ -Diketonen



wenn man sich die beiden mittelständigen  $CH_2$ -Gruppen durch  $NH$ -Gruppen ersetzt denkt.

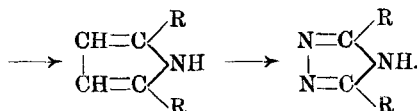
Der Überführung der 1,4 Diketone in Abkömmlinge des Furfurans, Thiophens und Pyrrols, wie sie von Paal<sup>3)</sup> festgestellt worden ist, entspricht die Überführung der sekundären symmetrischen Säurehydrazide in Abkömmlinge des Furodiazols, Thiodiazols und Pyrrodiazols.



<sup>1)</sup> Vgl. Ber. **32**, 797 (1899) u. Stollé, Habilitationsschrift. Studien mit Hydrazin, Heidelberg 1899.

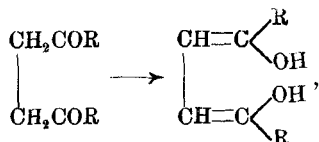
<sup>2)</sup> Ber. **23**, 3029 (1890).

<sup>3)</sup> Ber. **18**, 58, 367, 2251. Vgl. auch Paal, „Furfuran-, Thiophen und Pyrrolsynthesen aus  $\gamma$ -Diketonen und  $\gamma$ -Ketonsäuren.“ Habilitationsschrift, Würzburg 1890.



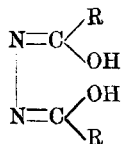
Denkt man sich die  $\beta$ -ständigen Methingruppen des Furfurans, Thiophens und Pyrrols durch Stickstoff ersetzt, so tritt die Analogie der aus 1,4 Diketonen und sekundären symmetrischen Säurehydraziden entstehenden Verbindungen, wie dies auch die Namen besagen, deutlich hervor. Um die Stellung der Stickstoffatome zu kennzeichnen, müssen die in Frage stehenden Verbindungen als Furo ( $bb_1$ ) diazole, Thio ( $bb_1$ ) diazole und Pyrro ( $bb_1$ ) diazole bezeichnet werden<sup>1)</sup>. Die ersteren werden häufig noch mit den älteren Namen als Oxybiazole oder Diazoxole, die letzteren als Triazole angeführt.

Man kann annehmen, daß die 1,4 Diketone zunächst aus der Diketonform in die Pseudoform eines ungesättigten Diglykols übergehen,



aus welcher dann durch Ersatz der beiden Hydroxylgruppen durch Sauerstoff, Schwefel und die Imidogruppe Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolverbindungen entstehen.

Ein gleiches gilt für die sek. sym. Säurehydrazide, die bei den vorliegenden Umwandlungen in der tautomeren Form



zu reagieren scheinen.

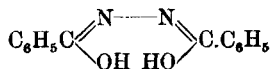
Daß den sek. sym. Säurehydraziden diese Form nicht zukommt, scheint mir durch den von Pinner<sup>2)</sup> beobachteten Übergang des Dibenzenylhydrazidins in Diphenylfurodiazol bei

<sup>1)</sup> Richter-Anschütz, „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ II, S. 516.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 297, 252 (1897).

## 132 Stollé: Überführung von Hydrazinderivaten etc.

der Einwirkung von salpetriger Säure bewiesen. Während dieser Übergang, wobei als Zwischenprodukt

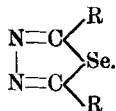


angenommen werden kann, schon bei gewöhnlicher Temperatur statt hat, zerfällt Dibenzhydrazid erst, wenn über 200° erhitzt, in Diphenylfurodiazol und Wasser.

Durch Erhitzen oder unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel werden die sek. sym. Säurehydrazide in Furo(bb<sub>1</sub>)-Diazolabkömmlinge<sup>1)</sup>, durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid in Thio(bb<sub>1</sub>)diazolabkömmlinge und durch Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak in Pyrro(bb<sub>1</sub>)diazolabkömmlinge übergeführt. Auch die Darstellungsweise dieser Verbindungen entspricht also der der Furfuran, Thiophen- und Pyrrolderivate aus 1,4-Diketonen.

Es fehlen dagegen die so charakteristischen Farbreaktionen, wie sie Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolkörper bei der Einwirkung von Isatin oder Phenanthrenchinon und Schwefelsäure zeigen.

Die Einwirkung von Selenphosphor auf sek. sym. Säurehydrazide führt zu Abkömmlingen des dem Selenophen entsprechenden Seleno(bb<sub>1</sub>)diazols

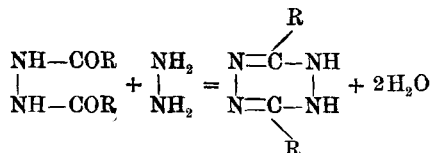


In einigen Fällen gelang es nicht, für die 1,4-Diketone gültige Reaktionen auf die sek. sym. Säurehydrazide, wohl wegen der geringeren Beständigkeit derselben, auszudehnen.

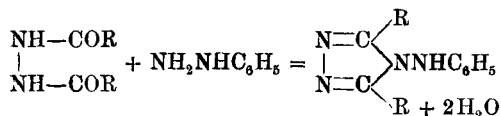
Hydrazinhydrat sollte die sek. sym. Säurehydrazide in Dihydrotetrazinderivate<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ausnahmen bilden bis zu einem gewissen Grade Diformhydrazid und Diacethydrazid, indem dieselben in der Hitze unter Zusammentritt zweier Moleküle und Austritt von Wasser in Dihydrotetrazinabkömmlinge übergehen. Vgl. Pellizzari, Centr. 1899, I, 1240.

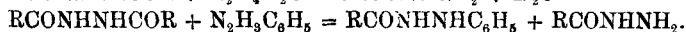
<sup>2)</sup> 1,4 Diketone geben bei Einwirkung von Hydrazin bezw. Phenylhydrazin Dihydropyridazine bezw. Anilidopyrrole.



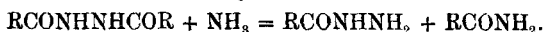
Phenylhydrazin in n-Anilidopyrro(b b<sub>1</sub>) diazole



überführen<sup>1)</sup>. In beiden Fällen tritt aber — zum wenigsten unter den gewählten Versuchsbedingungen — Spaltung der sek. Säurehydrazide und Bildung von Monoacidylhydrazinen ein.

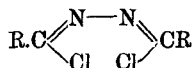


Dieselbe Unbeständigkeit der sek. sym. Säurehydrazide zeigt sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, wobei je ein Molekül Säurehydrazid und Säureamid sich bilden.

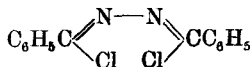


Chlorzinkammoniak führt dagegen, wie oben erwähnt, zu den gewünschten Pyrrodiazolderivaten.

Wie die sek. sym. Säurehydrazide, dürften auch die entsprechenden Chloride



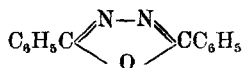
zur Darstellung von b b<sub>1</sub> Diazolen geeignet sein, zum wenigsten ist die Überführung des Chlorids



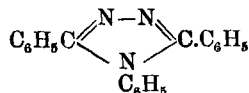
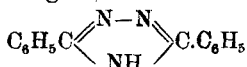
in Diphenylfurodiazol<sup>2)</sup> durch Einwirkung alkoholischer Silbernitratlösung

<sup>1)</sup> Versuche zur Gewinnung dieser Verbindungen aus den Chloriden der sek. Säurehydrazide und Hydrazin bezw. Phenylhydrazin sind in Angriff genommen.

<sup>2)</sup> Günther, Ann. Chem. 252, 58 (1889).

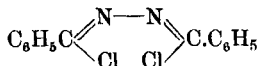


und in Diphenylpyrrodiazol bzw. Triphenylpyrrodiazol durch Einwirkung von Ammoniak bzw. Anilin



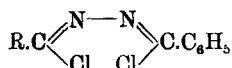
gelungen.

Das Chlorid



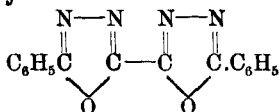
ist zuerst von Günther (a. a. O.) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf  $\alpha$ -Benzildioxim erhalten worden.

Die Chloride

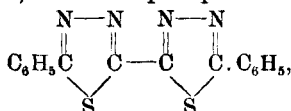


werden allgemein durch Behandlung der sek. sym. Säurehydrazide<sup>1)</sup> mit Phosphorpentachlorid gewonnen.

Bis-Diazolabkömmlinge entstehen, wenn man von Säurederivaten des Oxalhydrazids ausgeht. Dibenzoyloxalhydrazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNHCOC}_6\text{H}_5$  liefert beim Erhitzen mit Phosphorpenutoxyd



Diphenylbisfurodiazol, mit Phosphorpentasulfid



Diphenylbisthiodiazol.

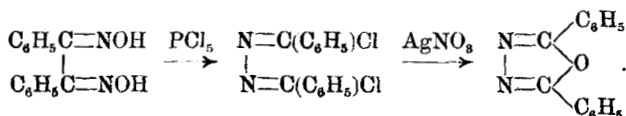
Furo(bb<sub>1</sub>) diazole.

Als ersten Abkömmling dieser Körperklasse hat Günther<sup>2)</sup> aus dem bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf

<sup>1)</sup> Versuche, durch Einwirkung von Phosphorchloriden auf prim. Säurehydrazide die den Imidechloriden entsprechenden Hydrazidchloride darzustellen, werden von Herrn Weindel zur Zeit ausgeführt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 252, 58 (1889).

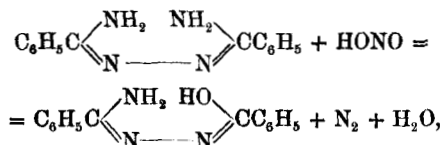
$\alpha$ -Benzildioxim entstehenden Chlorid durch Behandeln desselben mit salpetersaurem Silber Diphenylfurodiazol bzw. dessen Doppelverbindung mit Silbernitrat gewonnen.



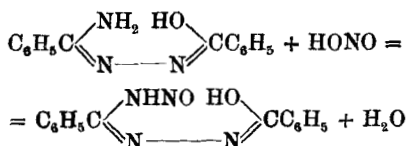
Er hat den so gewonnenen Körper auch als Isodibenzylazoxim bezeichnet.

Pinner hat Diphenylfurodiazol oder, wie er es nennt, Diphenyldiazoxol durch Einwirkung einmal von salpetriger Säure auf Dibenzylhydrazidin<sup>1)</sup> und dann von Salzsäure auf Diphenyldihydropyrazin<sup>2)</sup> erhalten.

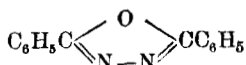
Im ersten Falle entsteht zunächst Benzoylbenzylhydrazin



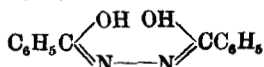
welches unter Bildung einer Nitrosoverbindung als Zwischenprodukt



unter Entwicklung von Stickstoff und Wasserabspaltung in Diphenylfurodiazol



übergeht, wobei als Zwischenprodukt ein nicht beständiges Isomeres des Dibenzoylhydrazins



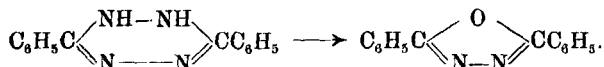
angenommen werden kann.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 297, 252 (1897).

<sup>2)</sup> Das. 297, 261.

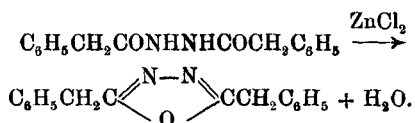
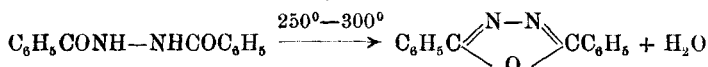
# 136 Stollé: Überführung von Hydrazinderivaten etc.

Beim Erhitzen von Diphenyldihydrotetrazin mit 25 Prozent. Salzsäure erhielt Pinner in der Hauptsache Diphenylisodihydrotetrazin, daneben aber durch Abspaltung der Hydrazogruppe und Ersatz derselben durch Sauerstoff Diphenylfurodiazol.

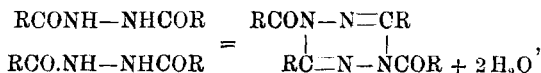


Entsprechend hat Pinner durch Erhitzen von Ditolyl-dihydrotetrazin mit alkoholischer Kalilauge, wie auch durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Toluyltolenylhydrazidin Ditolylfurodiazol<sup>1)</sup> erhalten.

Allgemein entstehen nun Furo(bb<sub>1</sub>)diazole aus den sek. sym. Säurehydraziden beim Erhitzen derselben oder durch Einwirkung wasserentziehender Mittel. Erhitzen genügt gewöhnlich bei den sek. Hydraziden der Benzoësäure und der substituierten Benzoësäuren, wie auch der höheren Fettsäuren; anderenfalls führt Erhitzen der sek. Hydrazide mit Chlorzink zum Ziel, wie beim Di-Phenylelessigsäurehydrazid.



Diformhydrazid<sup>2)</sup> und Diacethydrazid<sup>3)</sup> spalten beim Erhitzen nicht in dem entsprechenden Sinne Wasser ab, sondern es treten zwei Moleküle unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und Bildung von Isodihydrotetrazinderivaten zusammen



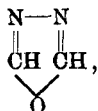
wobei gleichzeitig eine oder beide Acidylgruppen abgespalten werden.

Auch durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Diformhydrazid ist es bis jetzt nicht gelungen, den Grundkörper, Furo(bb<sub>1</sub>)diazol,

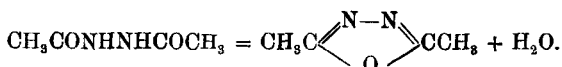
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 298, 16 (1897).

<sup>2)</sup> Pellizzari, Centr. 1899, I, 1240; Stollé, Habilitationsschrift.

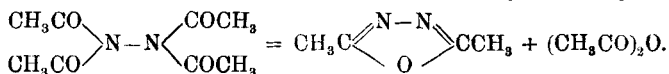
<sup>3)</sup> Pellizzari, Centr. 1899, I, 1240.



darzustellen. Erhitzen von Diacethydrazid mit Phosphorpentoxyd führt dagegen, wenn auch in schlechter Ausbeute, zum Dimethylfurodiazol.

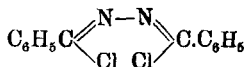


Tetraacetylhydrazin zerfällt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck — unter vermindertem Druck siedet dasselbe unzersetzt — in Dimethylfurodiazol und Essigsäureanhydrid.



Außerdem wird Dimethylfurodiazol als Nebenprodukt bei der Darstellung der Acetylhydrazine, wo wohl überschüssiges Essigsäureanhydrid die gewünschte Wasserabspaltung aus zunächst gebildetem Diacethydrazid bewirkt, erhalten.

Eingangs ist erwähnt worden, daß Günther (a. a. O.) aus dem Chlorid

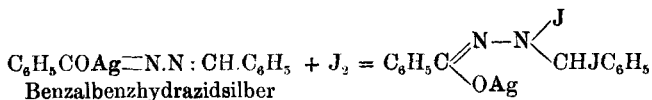


durch Behandeln mit alkoholischer Sibernitratlösung Diphenylfurodiazol, in Form der Sibernitratdoppelverbindung, erhalten hat. Der weitere Verlauf der Untersuchungen muß lehren, ob die Darstellung der entsprechenden Chloride als Zwischenprodukte zur Gewinnung von Furodiazolabkömmlingen zweckmäßig ist.

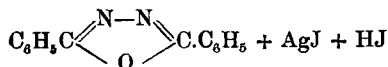
Furodiazole entstehen ferner bei der Einwirkung von Jod auf die Metallverbindungen der Aldehyd-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide. Die Versuche waren in der Hoffnung unternommen worden, Stickstoff an Stickstoff zu ketten, ähnlich wie eine derartige Verkettung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bei der Einwirkung von Jod auf Natracetessigester, Natriumbenzoylessigester u. s. w. gelingt unter Bildung von Diacetylbernsteinsäureester bzw. Dibenzoylbernsteinsäureester.

Die Erklärung für den unerwarteten Reaktionsverlauf ist wohl darin zu suchen, daß zunächst intermediäre Bildung eines Dijodadditionsproduktes statt hat,



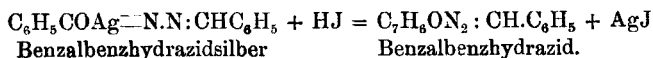


dann unter Abspaltung von Jodsilber und Jodwasserstoff Ringschließung eintritt,

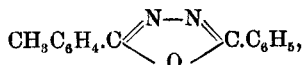


Diphenylfurodiazol

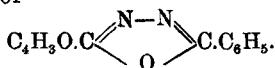
während aus einem weiteren Molekül der Metallverbindung durch den entstandenen Jodwasserstoff Säurehydrazon zurückgebildet wird.



Bei der Einwirkung von Jod auf p-Tolylalbenzhydrazidsilber,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OAg} : \text{N.N} : \text{CH.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ , entstand so p-Tolylphenylfurodiazol,

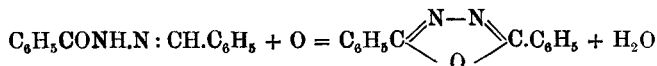


auf Furfuralbenzhydrazidsilber,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OAg} : \text{N.N} : \text{CH.C}_4\text{H}_3\text{O}$ , Furylphenylfurodiazol

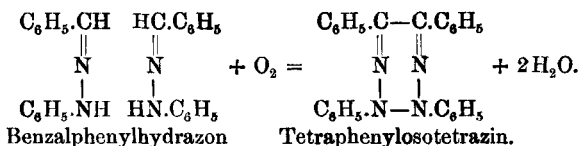


Auch die Aldehydsäurehydrazone selbst zeigen eine gewisse Neigung zur Furodiazolbildung.

So entsteht Diphenylfurodiazol durch Oxydation einer alkalischen Benzalbenzhydrazidlösung mit Kaliumferricyanid

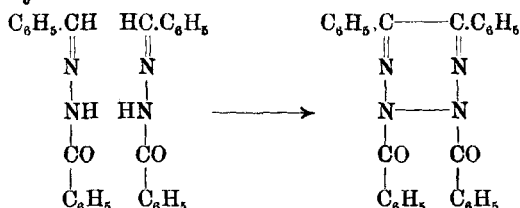


v. Pechmann<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Amylnitrit auf die Phenylhydrazone der aromatischen Aldehyde Osotetrazine erhalten.



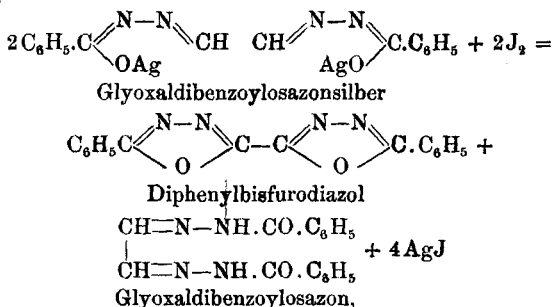
<sup>1)</sup> Ber. 26, 1045 (1893).

Ein in dieser Richtung unternommener Versuch, aus Benzalbenzhydrazid durch Oxydation mit Amylnitrit Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin



auch auf diese Weise darzustellen, verlief ebenfalls unter Bildung von Diphenylfurodiazol.

Bisfurodiazole werden durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Diacidylloxalhydrazid gewonnen. Dibenzoyloxalhydrazid liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd Diphenylbisfurodiazol. Dasselbe Produkt entsteht bei der Einwirkung von Jod auf die Silberverbindung des Glyoxaldibenzoylosazons,



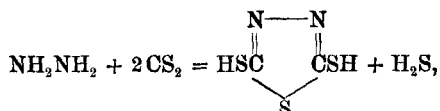
wobei die Reaktion wie bei den Säurehydrazonen der Aldehyde unter Bildung eines Furodiazolderivates, in diesem Fall eines Bisfurodiazols, verläuft.<sup>1)</sup>

### Thio(bb<sub>1</sub>)diazole.

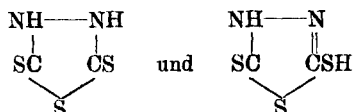
Busch<sup>2)</sup> schreibt einer Verbindung, die er durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazin erhalten hat, die Formel eines Thio(bb<sub>1</sub>)diazolabkömmlings zu,

<sup>1)</sup> Durch Oxydation von Glyoxaldibenzoylosazon in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium hat dagegen von Pechmann unter Abspaltung einer Benzoylgruppe Benzoyldihydrotetrazin erhalten, vgl. Chem. Zeitg. 1901, S. 267.

<sup>2)</sup> Ber. 27, 2518 (1894).



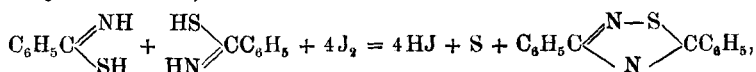
zieht allerdings auch die beiden tautomeren Formen



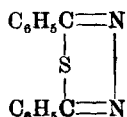
in Erwägung und behandelt im übrigen die Frage als eine offene.

Abgesehen hiervon sind Abkömmlinge des Thio(bb<sub>1</sub>)diazols meines Wissens nicht bekannt geworden.

Versuche zur Darstellung solcher haben schon vor längerer Zeit A. W. Hoffmann und Gabriel<sup>1)</sup> gemacht, um die Konstitution des von A. W. Hofmann durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Thiobenzamid erhaltenen Dibenzenylazosulfims<sup>2)</sup>

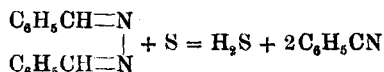


welches sein Entdecker zunächst für ein Diphenylthio(bb<sub>1</sub>)diazol



gehalten hatte, durch eine neue Synthese desselben aufzuklären.

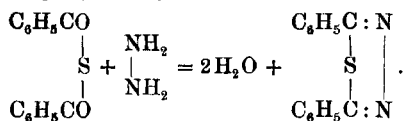
Die genannten Forscher hofften, durch Einwirkung von Schwefel auf Benzalazin zum Ziele zu gelangen und erhitzen drei Teile Benzalazin mit einem Teile Schwefel, wobei reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat. Aus dem Produkt wurde mit Wasserdampf Benzonitril übergetrieben, während in dem bräunlichen, nicht flüchtigen Anteil die gesuchte Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S nicht aufzufinden war. Die Reaktion war also nicht im gewünschten Sinne, sondern größtenteils gemäß der Gleichung



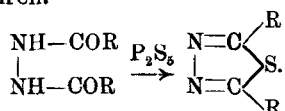
<sup>1)</sup> Ber. 25, 1579 (1892).

<sup>2)</sup> Das. 2, 645.

verlaufen. Ebensovienig führte die Einwirkung von Hydrazin auf Thiobenzoësäureanhydrid in alkoholischer Lösung zu dem erwarteten Reaktionsverlauf.

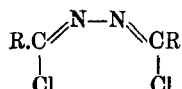


Die sek. sym. Säurehydrazide lassen sich nun leicht durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Abkömmlinge des Thio(bb<sub>1</sub>)diazols überführen.



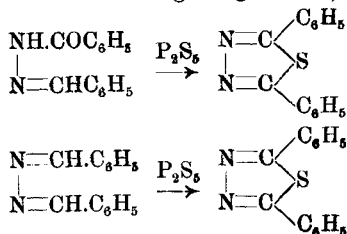
Auch hier macht Diformhydrazid eine Ausnahme, indem auch bei vorsichtigem Erhitzen desselben mit Phosphorpentasulfid nur die Bildung von Schwefelkohlenstoff festgestellt werden konnte.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden auf die Chloride,



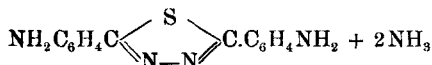
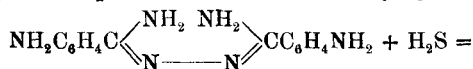
die zu Thiohydraziden oder Thio(bb<sub>1</sub>)diazolen führen sollte, wird den Gegenstand weiterer Versuche bilden.

Wie es nun gelungen ist, aus den Aldehydsäurehydrazonen durch Oxydation Furodiazole zu erhalten, so lassen sich Thiodiazole aus Aldehydsäurehydrazonen und sogar aus Aldazinen durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid gewinnen. Benzalbenzhydrazid und Benzalazin liefern beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Diphenylthiodiazol, dessen Darstellung durch Erhitzen von Benzalazin mit Schwefel nicht gelungen ist.<sup>1)</sup>

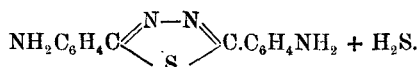
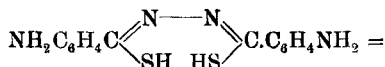
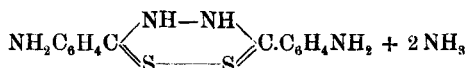
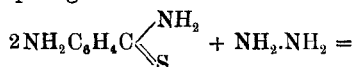


<sup>1)</sup> Ber. 25, 1579.

Junghahn und Bunimowicz<sup>1)</sup> haben durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf m-Amidothiobenzamid neben Di-m-amidodiphenyldihydrotetrazin einen schwefelhaltigen Körper von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}N_4S$  erhalten, dessen Bildung durch Einwirkung von  $H_2S$  auf Diamidodibenzylhydrazidin



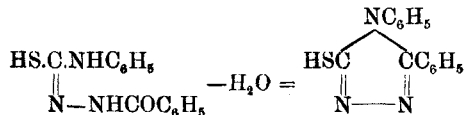
sie für wahrscheinlich halten. Es könnte sich wohl auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf m-Amidothiobenzamid als Zwischenprodukt der den sek. Säurehydraziden entsprechende geschwefelte Körper gebildet haben:



### Pyrro(bb<sub>1</sub>) diazole.

Einen Abkömmling des Pyrro(bb<sub>1</sub>) diazols haben Marckwald und Bott<sup>2)</sup> in dem einen der beiden von Pulvermacher<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 4-Phenylthiosemikarbazid erhalten, aber nicht näher untersuchten Körper erkannt.

Aus dem zunächst gebildeten Benzoylphenylthiosemikarbazid entsteht durch Wasseraustritt das von Marckwald und Bott als Diphenylimidobiazolylmerkaptan bezeichnete Pyrro(bb<sub>1</sub>)-diazolderivat

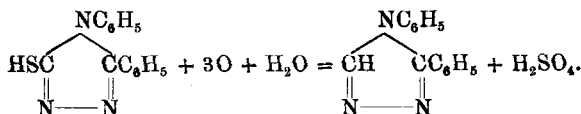


<sup>1)</sup> Ber. 35, 3935 (1902).

<sup>2)</sup> Ber. 29, 2914 (1896).

<sup>3)</sup> Das. 25, 621 (1892).

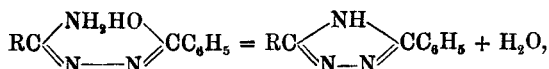
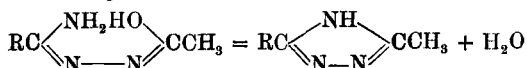
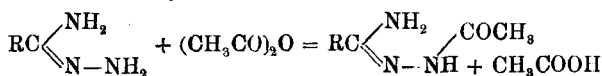
Durch Nachweis der Hydrosulfürgruppe haben die genannten Forscher die Konstitution dieser Verbindung sicher gestellt, da alsdann keine andere Formel in Betracht kommen kann. Es gelang denselben dann auch, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Diphenylimidobiazol d. i. Diphenylpyrro-(bb<sub>1</sub>) diazol zu erhalten.



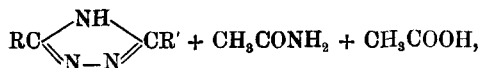
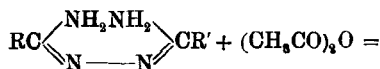
Entsprechende Pyrro-(bb<sub>1</sub>) diazolakkömmlinge hat Freund<sup>1)</sup> aus den Säurederivaten des Thiosemikarbazids und der 4. Alkylsubstitutionsprodukte desselben gewonnen.

Pinner gibt den zahlreichen von ihm bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther dargestellten Pyrrodiazolderivaten in den letzten diesbezüglichen ausführlichen Mitteilungen<sup>2)</sup> die Konstitution von Pyrro-(bb<sub>1</sub>) diazolderivaten, während er denselben in früheren Mitteilungen<sup>3)</sup> den Pyrro-(ab<sub>1</sub>) diazolkern zu grunde legte. Dieselben wurden gewonnen

1. aus den Monohydrazidinen durch Säureanhydride und beim Erhitzen der Acylderivate:



2. aus den Dihydrazidinen durch Säuren bzw. Essigsäureanhydrid:



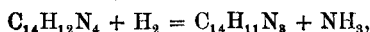
<sup>1)</sup> Ber. 29, 2488 (1896).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 297, 221 (1897); 298, 1 flg.

<sup>3)</sup> Ber. 27, 989 und 3275 (1894); 28, 469 (1895).

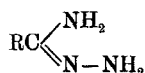
# 144 Stollé: Überführung von Hydrazinderivaten etc.

3. aus den Dihydotetrazinen durch Reduktionsmittel,



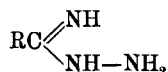
4. aus den Isodihydotetrazinen durch salpetrige Säure.

Geht man von den unter 1. gegebenen Konstitutionsformeln für die Monohydrazidine und deren Acylverbindungen aus, so erscheint die den Triazolen gegebene Konstitution als naturgemäße Folgerung. Man darf aber nicht außer Acht lassen, wie Pinner<sup>1)</sup> dies auch auseinandersetzt, daß das Verhalten der Monohydrazidine zwar für die Konstitution



spricht, „doch wird man gleichwohl hier allenfalls auch Tautomerie anzunehmen haben, so daß vielleicht die Körper auch als Amidoverbindungen zu reagieren imstande sind, obwohl derartige Reaktionen bisher nicht bekannt geworden sind.“

Legt man die tautomere Form der Hydrazidine



den erwähnten Gleichungen zu grunde, so werden sich auch für die Triazole andere Bildungsverhältnisse ergeben.

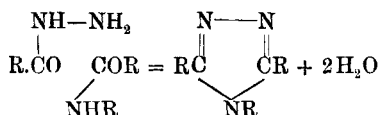
Aus dem Dibenzhydrazid habe ich nun mit Chlorzinkammoniak ein Diphenylpyrrodiazol<sup>2)</sup> erhalten, welches mit dem von Pinner dargestellten identisch ist. Ich glaube dem ersteren schon, weil seine Darstellung der der Furo (bb<sub>1</sub>) diazole und Thio (bb<sub>1</sub>) diazole entspricht, die Konstitution eines Pyrro (bb<sub>1</sub>) diazols zusprechen zu können, so daß die Identität der von Pinner und mir dargestellten Verbindungen des weiteren für die Richtigkeit der von ersterem gegebenen Triazolformeln sprechen würde.

Pellizzari<sup>3)</sup> fand eine neue Methode zur Darstellung von Triazolabkömmlingen, indem er Säureamide auf Säurehydrazide einwirken ließ. Diese Synthese muß bei Einwirkung von substituierten Säureamiden auf Säureabkömmlinge des Hydrazins zu Pyrro (bb<sub>1</sub>) diazolen führen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 297, 224 (1897).

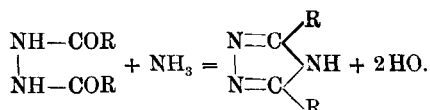
<sup>2)</sup> Ber. 32, 798 (1899).

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 24, II, 222 (1894).

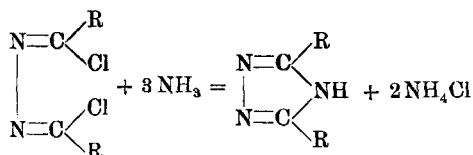


und ebenso dürfte den entsprechend dargestellten am Stickstoff nicht substituierten Triazolen die Konstitution als Pyrro(bb<sub>1</sub>)-diazole zuzuschreiben sein.

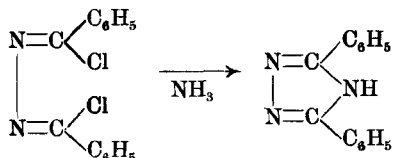
Die Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf sek. sym. Säurehydrazide verläuft im Sinne der Gleichung



Pyrro(bb<sub>1</sub>)diazole werden ferner erhalten, ausgehend von den Säureazichloriden<sup>1)</sup> bei Einwirkung von Ammoniak bzw. primären Aminen im Sinne der Gleichung

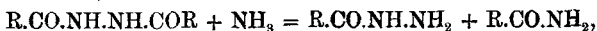


und es ist damit, da das durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid



gewonnene Diphenylpyrrodiazol mit dem von Pinner und dem aus Dibenzhydrazid und Chlorzinkammoniak gewonnenen identisch ist, zugleich auch der Beweis für die Konstitution dieses als Pyrro(bb<sub>1</sub>)diazol erbracht, da zunächst kein Grund vorliegt, mit einer Oszillation des Wasserstoffatoms zu rechnen.

Ob bei der Einwirkung von Chlorzinkammoniak das sek. Säurehydrazid vielleicht in primäres Hydrazid und Säureamid gespalten wird,

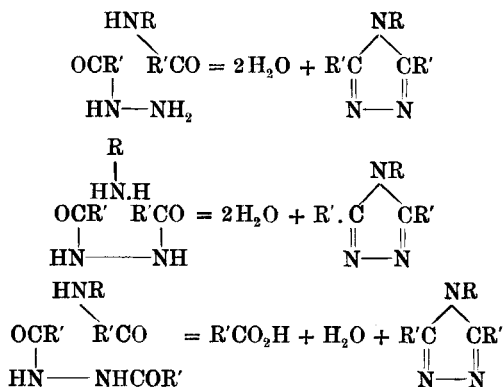


<sup>1)</sup> So sollen die den sek. sym. Säurehydraziden entsprechenden Chloride nach dem Vorschlag von Th. Curtius bezeichnet werden.



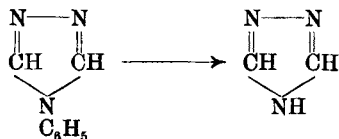
welche dann entsprechend der Pellizzari'schen Synthese auf einander einwirken würden, wird nicht ohne weiteres bestritten werden können, sich andererseits auch kaum mit Bestimmtheit nachweisen lassen.

Pellizzari<sup>1)</sup> erhielt Abkömmlinge des Pyrro (bb<sub>1</sub>) diazols im Sinne der Gleichungen



und sagt dann: Questi tre procedimenti apparente mente un pó diversi, poi in sostanza non sono che modificazioni di uno stesso meccanismo di reazione.

Was die Konstitution des Grundkörpers, des nicht substituierten Triazols<sup>2)</sup> anbelangt, so ist es Pellizzari<sup>3)</sup> in neuester Zeit gelungen, aus dem 1-Phenylpyrro (bb<sub>1</sub>) diazol durch Wegoxydation der Phenylgruppe



ein Triazol zu erhalten, dem nach der Art seiner Gewinnung die Konstitution als Pyrro (bb<sub>1</sub>) diazol zukommen müßte, welches andererseits aber identisch mit dem von Andreocci<sup>4)</sup> und Bladin<sup>5)</sup> gewonnenen Triazol

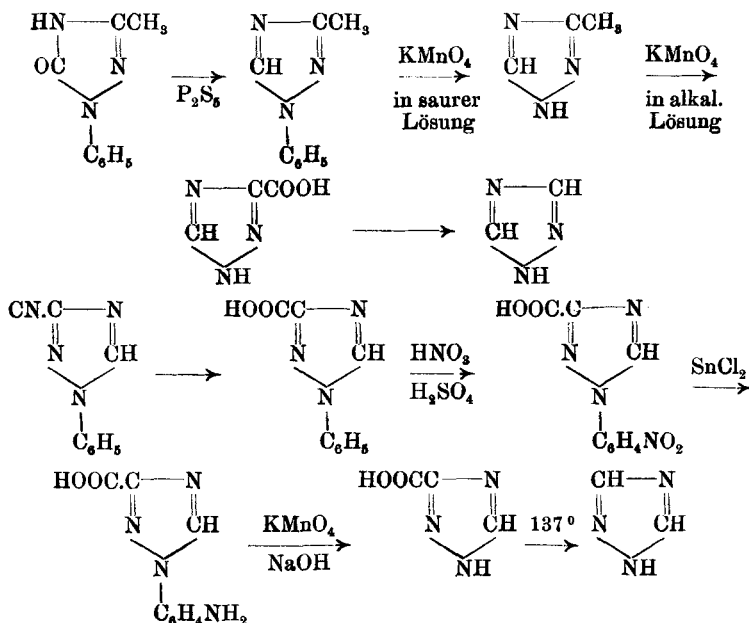
<sup>1)</sup> Centr. 1901, II, 124.

<sup>2)</sup> Vgl. Stollé, Habilitationsschrift 1899, S. 96—102.

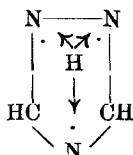
<sup>3)</sup> Centr. 1902, I, 426, 668, 1164.

<sup>4)</sup> Ber. 25, 225 (1892).

<sup>5)</sup> Ber. 25, 741 (1892).



ist, dem seinerseits die Konstitution als Pyrro(ab<sub>1</sub>) diazol zu geben wäre. Pellizzari schlägt demgemäß die „oszillatorische Formel“



für das Triazol vor.

Thiele und Manchot<sup>1)</sup> haben übrigens dieser Ansicht schon früher Ausdruck gegeben, indem sie bei der Darstellung des Triazols aus Diazotriazolkarbonsäure sagen:

„Über den Ort des Imidwasserstoffs im Triazolring soll durch die hier angewandte Formulierung nichts ausgesagt werden, nachdem mehrfach, besonders durch Knorr, nachgewiesen ist, daß die Stellung der Doppelbindungen in den Azolringen erst durch Substitution des Imidwasserstoffs festgelegt wird“.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 303, 34, Fußnote (1898).