

71. O. Widman und Astrid Cleve: Ueber das 3-Oxy-1,2,4-triazol und einige Acidylsemicarbazide.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor mehreren Jahren hat der Eine von uns das 1-Phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol durch Kochen des Phenylsemicarbazids mit Ameisensäure erhalten¹⁾, und später gelang es ihm auch, eine Reihe Acidylphenylsemicarbazide durch Einwirkung von verdünnter Alkalilauge zu homologen Phenylxytriazolen zu condensiren. Nachdem das einfache Semicarbazid von Thiele²⁾, Thiele und Stange³⁾, Curtius und Heidenreich⁴⁾ entdeckt und näher studirt worden war, war eine Möglichkeit gegeben, in ähnlicher Weise zu dem Triazol selbst nebst dessen Homologen zu gelangen. Thiele und Stange stellten auch in dieser Richtung einige Versuche an, welche aber vorerst nicht zum gewünschten Resultate führten⁵⁾. Schon vor ein paar Jahren begann auch der Eine von uns eine ähnliche Untersuchung, unterbrach sie aber in Erwartung weiterer Mittheilungen von den genannten Forschern. Nachdem indessen Professor J. Thiele uns freundlichst unterrichtet hat, dass er den Gegenstand nicht weiter verfolgt hat, haben wir die Versuche wieder aufgenommen und theilen hier die dabei erhaltenen Resultate mit.

Beim Kochen des Acetonsemicarbazons mit stärkster Ameisensäure erhält man je nach der Dauer des Kochens Diformylsemicarbazid oder Oxytriazol. Zuerst wird die Diformylverbindung erzeugt, dann geht diese in Oxytriazol über. Dieses ist ein sehr beständiger Körper, schmilzt ohne Zersetzung bei 234° und enthält zwei Wasserstoffatome, die sowohl durch Metallradicale (Ag) als durch Acetylgruppen ersetzbar sind.

Für die Darstellung von anderen Acidylsemicarbaziden eignet sich nicht die Acetonverbindung als Ausgangsmaterial, sondern hierbei muss man von dem freien Semicarbazid ausgehen. Behandelt man dieses vorsichtig mit Säureanhydriden, so erhält man die Acidylverbindungen. Wir haben die Acetyl-, Isobutyryl- und Benzoyl-Derivate dargestellt. Alle Versuche, aus diesen Verbindungen Oxytriazole zu gewinnen, sind aber an ihrer grossen Verseifbarkeit gescheitert. Die Acetylverbindung wird schon durch Kochen mit Wasser, alle Acidylverbindungen werden beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien verseift.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2612; 29, 1946.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 5.

³⁾ Ann. d. Chem. 283, 1; diese Berichte 27, 31.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 55.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 283, 10.

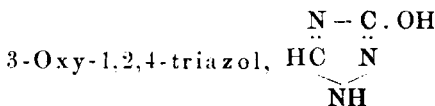
Diformylsemicarbazid, $(\text{CHO})_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$,

wird erhalten, wenn man das Acetonsemicarbazon mit einer grösseren Menge stärkster Ameisensäure (spec. Gewicht 1.23) etwa 4 Stunden kocht. Nach dem Abdestilliren der Ameisensäure krystallisirt die Verbindung aus Alkohol in farblosen, schief abgeschnittenen Prismen, die ohne Zersetzung bei 158° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt nicht die Fehling'sche Lösung, giebt aber damit einen flockigen, blaugrünen Niederschlag.

Dauert das Kochen mit Ameisensäure zu lange, so erhält man eine Mischung von Diformylsemicarbazid und Oxytriazol. Diese können durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 27.48, H 3.82, N 32.07.

Gef. » 27.70, » 4.17, » 32.44.



Das Acetonsemicarbazon wurde unter Rückfluss mit einer kleineren Menge stärkster Ameisensäure 6 bis 8 Stunden gekocht, worauf die grösste Menge Ameisensäure weggekocht und der schwach gelb gefärbte Rückstand durch Zusatz von Alkohol, Abkühlung und Reiben zum Krystallisiren gebracht wurde. Hierbei schied sich fast reines Oxytriazol in kleinen, harten, derben, aus schief abgeschnittenen Tafeln bestehenden Krystallwarzen ab. Der Körper schmilzt in reinem Zustande ohne Zersetzung bei 234° und erstarrt wieder mit unverändertem Schmelzpunkt. In Wasser oder Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 28.23, H 3.53, N 49.41.

Gef. » 27.83, » 3.57, » 49.20.

Das Oxytriazol hat saure, aber nicht basische Eigenschaften; röthet sogar Lakmuspapier. In Salzsäure ist es zwar löslich, krystallisirt aber daraus in freiem Zustande. Die Fehling'sche Lösung reducirt es auch nicht beim Kochen. Mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht giebt es ohne Reduction das Silbersalz als einen weissen, flockigen Niederschlag. Mit neutralen Kupferlösungen giebt es ein Kupfersalz, das auch unlöslich ist. Von Eisenchlorid wird es nicht gefärbt.

Das Silbersalz, $\text{C}_2\text{HN}_3\text{O} \cdot \text{Ag}_2$,

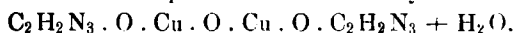
wird als ein in Wasser unlöslicher, farbloser, gallertartiger oder käsig-er Niederschlag erhalten, wenn man eine wässrige Lösung des Oxytriazols mit einer warmen Lösung von Silberacetat oder besser mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat versetzt. Es wird nur unbedeutend von warmem, verdünntem Ammoniak gelöst und

weder am Licht noch beim Kochen geschwärzt. Durch Trocknen bei 100° wird es ein wenig gelblich und verpufft schwach oberhalb 150°.

Eine Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

$C_2H_2N_3OAg_2$. Ber. Ag 72.22. Gef. Ag 71.59.

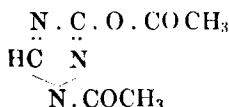
Basisches Kupfersalz des Oxytriazols:



Dieses Salz scheidet sich als eine blaugrüne, gallertartige Fällung ab, wenn eine wässrige Lösung von Oxytriazol mit Kupferacetatlösung vermischt wird. In trockenem Zustande stellt es ein dunkel blaugrünes, in Wasser oder Alkohol unlösliches Pulver dar. Der Wassergehalt entweicht beim Trocknen bei 100° (H_2O , ber. 5.47, gef. 5.02 pCt.).

$C_4H_4N_6O_3Cu_2$. Ber. Cu 40.81. Gef. Cu 41.33.

Das Diacetyloxytriazol:

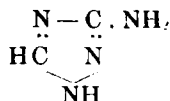


wird erhalten, wenn man das fein gepulverte Oxytriazol in heissem Essigsäureanhydrid löst und die Lösung mit Alkohol verdampft. Die Verbindung ist in Wasser oder Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in dünnen, platten, stumpf zugespitzten, bei 137° schmelzenden Nadeln. Reducirt auch nicht beim Kochen die Fehling'sche Lösung.

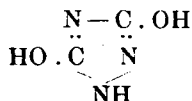
$C_6H_7N_3O_3$. Ber. C 42.60, H 4.14, N 24.85

Gef. » 42.57, » 4.30, » 24.84.

Das oben beschriebene Oxytriazol steht in nahem Verhältniss zu zwei schon bekannten Verbindungen: zu W. Manchot's. unter Thiele's Leitung dargestelltem Amidotriazol:



und zu Pellizzari's und G. Cuneo's »Urazol«:



Jene Verbindung hat Manchot¹⁾ durch Erwärmen einer wässrigen Lösung von Formylamidoguanidinnitrat mit $\frac{1}{2}$ Molekül Natrium-

¹⁾ Triazolverbindungen aus Amidoguanidin. Inaugural - Dissertation München 1895.

carbonat erhalten. Auffallender Weise konnte weder das Amidotriazol, noch das Amidomethyltriazol durch die Diazoreaction in entsprechende Oxytriazole übergeführt werden. Das Urazol (Dioxytriazol) haben Pellizzari und Cuneo ¹⁾ theils durch Erhitzen des Hydrazodicarbonamids auf etwa 250°, theils durch Erwärmen einer Mischung von Biuret und Hydrazinsalzen bekommen. Das Dioxytriazol ist wie das Monoxyderivat in Wasser löslich, schmilzt aber 10° höher, bei 244°.

Acetylsemicarbazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Erwärmt man im Wasserbade fein gepulvertes, freies Semicarbazid mit Essigsäureanhydrid, bis alles gelöst worden ist, und setzt Alkohol hinzu, so krystallisirt das Acetylderivat in farblosen, schweren, harten Krystallwarzen, die bei 165° ohne Zersetzung schmelzen. In Wasser und warmem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich; Ausbeute gut.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 30.77, H 5.98, N 35.90.

Gef. 30.19, » 5.65, » 35.50.

Isobutyrylsemicarbazid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in kleinen, harten, bei 163° ohne Zersetzung schmelzenden Krystallen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich sind.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 28.96. Gef. N 29.07.

Benzoylsemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Wenn das freie Semicarbazid mit Benzoesäureanhydrid in geringem Ueberschuss zusammengerieben und im Wasserbade erwärmt wird, so schmilzt die Mischung sogleich zu einem zähflüssigen, bald erstarrenden Syrop. Aus Aether-Alkohol scheidet sich die Verbindung in rhombischen, bei 225° schmelzenden Tafeln ab. Uebrigens kann sie auch aus Wasser, worin sie schwer löslich ist, krystallisirt werden.

Der Körper wird weder beim Kochen mit Wasser, noch beim Erhitzen auf 180° verändert.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.43.

Upsala. Universitätslaboratorium, Januar 1898.

¹⁾ Ann. di Chim. e di Farmac. 1894, 260–273.