Weinsäure bildet ein aus der concentrirten Lösung sich in gut ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen abscheidendes Tartrat.

Schwefelkohlenstoff fällt aus der ätherischen Lösung der Base sofort ein voluminöses Dithiocarbaminat, das aus heissem Wasser in bei 122 bis 123° schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Salpetrige Säure verwandelt die Base in den oben beschriebenen Alkohol.

Dritte Abhandlung.

Ueber einige Homologe des n-Phenylosotriazols;

von Otto Baltzer und H. v. Pechmann.

Dimethyl-n-phenylosotriazol,

Diese Verbindung ist schon früher in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2758 ff. beschrieben worden. Zweckmäßiger als die beiden dort angegebenen Darstellungsmethoden aus dem Tetrazon oder dem Hydrazoxim des Diacetyls ist das in der zweiten Abhandlung für die Gewinnung des Methyl-n-phenylosotriazols geschilderte Verfahren.

Ausgangsmaterial ist der *Methylacetessigäther*, welcher in bekannter Weise (a. a. O.) in das *Phenylhydrazoxim* des *Diacetyls*:

übergeführt wird. Letzteres wird acetylirt und durch Kochen mit verdünnter Sodalösung zu *Triazol* condensirt. Der Process verläuft nach der Gleichung:

Acetat des Diacetyl-phenylhydrazoxims,

Die Acetylierung wird mit Portionen von 50 g unter den früher beschriebenen Cautelen vorgenommen. Eine zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisierte Portion bildete schwach gelbliche Blättchen. Schmelzpunkt 171°.

I. 0,1378 g gaben 0,3123 CO₂ und 0,0854 H₂O.

II. 0,2144 g „ 34,0 cbcm Stickgas bei 10° und 725 mm.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₆ N ₃ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	61,8	61,8	—
H	6,5	6,9	—
N	18,0	—	18,2.

Die Condensation zu *Triazol* geschieht durch viertägiges Kochen mit der gleichen Menge krystallisierter Soda und der 15 fachen Menge Wasser. Es werden nicht unerhebliche Quantitäten Hydrazoxim zurückgewonnen. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei der einfach methylierten Verbindung. Ausbeute 30 pC. vom Hydrazoxim.

Zu einer weiteren, theoretisch wichtigen Bildungsweise eines Osotriazolderivates, welche alle Zweifel über die Constitution dieser Verbindungen beseitigen dürfte, führte folgende Betrachtung.

Dimethyl-n-phenylosotriazol aus dem Methylphenylhydrazoxim des Diacetyls.

Entsprechen die bisherigen Annahmen über die Bildungsweise und Constitution der Osotriazole der Wahrheit, so muß ein Phenylhydrazoxim, in welchem der Imidwasserstoff durch ein Kohlenwasserstoffradical vertreten ist, entweder überhaupt

kein Osotriazol liefern können, oder es muß, wenn doch ein solches entsteht, das genannte Kohlenwasserstoffradical zusammen mit dem Hydroxyl der Oximidogruppe austreten und sich die gleichzeitige Entstehung eines Alkohols oder Phenols nachweisen lassen. Es wurden das *Diphenylhydrazoxim* :

ein in kleinen, farblosen Prismen krystallisirender und bei 126 bis 127° schmelzender Körper, und das *Methylphenylhydrazoxim* des Diacetyls :

einer diesbezüglichen Prüfung unterworfen, welche ergab, daß ersteres unter keinen Umständen, letzteres dagegen über alle Erwartung leicht in ein Osotriazolderivat übergeht, während gleichzeitig Methylalkohol abgespalten wird. Der Proceß erfolgt unter allen für die Osotriazolbildung bekannten Bedingungen, am glattesten unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid, was durch folgende Gleichung veranschaulicht wird :

Vermuthlich erfolgt die Reaction bei allen Phenylhydrazo-

ximen, in welchen der Imidwasserstoff durch ein Radical der aliphatischen Reihe vertreten ist.

Wir erhielten gleich bei der ersten Darstellung nach diesem Verfahren eine Ausbeute, welche über 80 pC. der Theorie betrug. Die Leichtigkeit, mit welcher hier die Abtrennung der Methylgruppe vom Stickstoff erfolgt, ist nicht ohne Analogie, indem ähnliche Erscheinungen, namentlich bei Ringschließungen, ja schon öfter beobachtet wurden.

Methylphenylhydrazoxim des Diacetyls,

34 g Methylphenylhydrazinsulfat werden in 200 bis 250 cbcm Wasser gelöst, mit einer Auflösung von 55 g Natriumacetat in der doppelten Menge Wasser versetzt und die hierdurch verursachte Ausscheidung von Methylphenylhydrazin durch Zusatz von 20 g Eisessig wieder gelöst. Diese Mischung wird in eine Auflösung von 20 g Methylnitrosoaceton in 120 cbcm Wasser gegossen, worauf sofort eine milchige Trübung eintritt, und die neue Verbindung nach kurzer Zeit in Form eines schweren, gelben Oeles ausfällt, welches beim Stehen über Nacht krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Reinigung krystallisirt man das getrocknete Product zuerst aus kochendem Ligroin und dann aus verdünntem Alkohol um. Die Analyse bestätigte die oben gegebene Zusammensetzung.

I. 0,1937 g gaben 0,4578 CO₂ und 0,1298 H₂O.

II. 0,1687 g „ 30,9 cbcm Stickgas bei 16,5° und 723 mm.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O	Gefunden	
		I.	II.
C	64,39	64,45	—
H	7,32	7,45	—
N	20,49	—	20,7.

Die Verbindung bildet schöne, gelbe Nadeln, welche bei 105,5° schmelzen und in den üblichen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich sind; auch heiss es Wasser nimmt etwas auf. In Alkalien und Säuren ist das Hydrazoxim mit gelber Farbe löslich. Kocht man die Lösung in verdünnter Schwefelsäure, so wird sie entfärbt und riecht nach Diacetyl. Versetzt man sie mit etwas Natriumnitrit, so wird sie schön kirschroth gefärbt; diese Reactionen gaben alle mit Methylphenylhydrazin dargestellten Hydrazoxime, nicht diejenigen aus Phenylhydrazin oder Diphenylhydrazin. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Essigsäureanhydrid liefert ein flüssiges Acetat.

Dimethyl-n-phenylosotriazol entsteht aus dem beschriebenen Hydrazoxim mit grösster Leichtigkeit. Zur Darstellung wurden 20 g der Verbindung in 50 g Essigsäureanhydrid aufgelöst und mit aufgesetztem Kühler eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde behufs Gewinnung des gebildeten *Methylacetats* etwa ein Sechstel des Reactionsproductes abdestillirt, das Destillat mit Alkali verseift und hierauf wiederholt fractionirt destillirt. Das alkoholreiche Destillat wurde nun mit Jodphosphor erwärmt und das gebildete Jodmethyl abdestillirt, welches bei 43 bis 45° übergang und circa 8 g betrug. Zur Identificirung des *Methylalkohols* wurde das Jodid endlich durch Erhitzen mit Silberoxalat in den bei 54°*) schmelzenden *Oxalsäuremethylether* übergeführt.

Der nach der Entfernung des Methylacetates gebliebene Rückstand wurde in der üblichen Weise auf *Ostotriazol* verarbeitet. Es wurde mit Wasser gefällt, das abgeschiedene Oel mit kalter alkalischer Permanganatlösung geschüttelt, bis die rothe Farbe stehen blieb, dann mit Wasserdämpfen übergetrieben und rectificirt. Die Gesamtmenge, deren Gewicht

*) Vgl. Wagner, diese Annalen **221**, 86.

14 g betrug, destillierte bei 253 bis 255° und erstarrte zu einer farblosen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 35° lag. Eine Probe wurde durch Auflösen in einer Mischung von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure nitriert und lieferte das unten beschriebene Dinitroproduct, welches seidenglänzende, bei 139° schmelzende Nadeln bildet; durch Erwärmen mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure entstand der bei 227° schmelzende Nitrokörper. Aus diesen Angaben folgt, daß die Verbindung thatsächlich Dimethyl-n-phenylosotriazol ist. Eine weitere Bestätigung liefern die folgenden analytischen Belege :

- I. 0,2970 g gaben 0,7574 CO₂ und 0,1700 H₂O.
 II. 0,1543 g " 0,3930 " " 0,0891 "
 III. 0,1470 g " 31,5 cbcm Stickgas bei 15° und 722 mm.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ N ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	69,36	69,55	69,47	—
H	6,36	6,35	6,42	—
N	24,27	—	—	24,2.

Dinitrodimethyl-n-phenylosotriazol.

Während rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure das Triazol in der Wärme in ein bei 227° schmelzendes Product, vermuthlich eine Trinitroverbindung, verwandeln, erhält man obigen Körper sehr leicht bei Anwendung gewöhnlicher Salpetersäure. Er eignet sich zur Identificirung des Dimethyl-n-phenyltriazols.

1 Th. Triazol wird in 6 Th. concentrirter Salpetersäure gelöst und dann mit 9 Th. concentrirter Schwefelsäure versetzt. Wasser fällt ein nach einiger Zeit erstarrendes Product, welches aus Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 139° krystallisirt.

- I. 0,2018 g gaben 0,3380 CO₂ und 0,0668 H₂O.
 II. 0,2042 g " 47,4 cbcm Stickgas bei 10° und 724 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_3(NO_2)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	45,6	45,6	—
H	3,4	3,7	—
N	26,5	—	26,6.

Oxydation des Dimethyl-n-phenylosotriazols.

Durch Kochen mit alkalischer Permanganatlösung erhält man ein Gemenge zweier Säuren: *Methyl-n-phenylosotriazolcarbonsäure* und *n-Phenylosotriazoldicarbonsäure*. Das Dimethylphenyltriazol verhält sich demnach gegen das angeführte Oxydationsmittel, wie das ihr bezüglich der Stellung der beiden Methyle verwandte o-Xylol, welches dadurch bekanntlich zu einem Gemenge von o-Toluylsäure und Phtalsäure oxydirt wird. Während aber o-Xylol von verdünnter Salpetersäure in o-Toluylsäure übergeführt wird, blieb das Triazol selbst bei tagelangem Kochen mit diesem Oxydationsmittel so gut wie unverändert. Die der o-Toluylsäure entsprechende einbasische Methylphenyltriazolcarbonsäure erhält man aber ausschließlich, wenn man mit Permanganat in essigsaurer Lösung oxydirt.

10 g reines Dimethylphenylosotriazol, 40 g Permanganat, 500 bis 600 g Wasser und 10 g Natronlauge 1 : 5 werden auf dem Wasserbad unter Rückfluß und häufigem Umschütteln etwa 12 Stunden lang erhitzt. Nachdem das Oel nahezu verschwunden ist, wird mit Alkohol entfärbt, das Manganhyperoxyd abfiltrirt und zweimal mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden dann auf ca. 50 cbcm eingedampft und mit rauchender Salzsäure übersättigt, wodurch ein Gemenge der beiden Säuren als weißse flockige Masse ausfällt. Dasselbe wird abgesaugt und unausgewaschen auf dem Wasserbad getrocknet.

Die *Trennung* der beiden Säuren beruht auf der ver-

schiedenen Löslichkeit ihrer Natronsalze in Alkohol. Das Säuregemisch wird in Soda aufgenommen, die Lösung zur Trockne verdampft und der fein zerriebene Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Das Salz der einbasischen Säure wird dadurch gelöst, das der zweibaschen Säure bildet den Rückstand. Die alkoholischen Auszüge bleiben einige Stunden stehen und werden dann von den ausgeschiedenen Flocken des schwerlöslichen Salzes, welche mit dem unlöslichen Rückstand zu vereinigen sind, abfiltrirt. Die zur Trockne verdampfte alkoholische Lösung liefert nach dem Aufnehmen in Wasser beim Ansäuern reine einbasische, der alkoholunlösliche Theil ebenso reine zweibasische Säure. Von der ersteren wurden 5 g, von der letzteren nur 2 g gewonnen.

Methyl-n-phenylosotriazolcarbonsäure,

Die Rohsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen dünnen Nadeln, welche bei 198° schmelzen.

- I. 0,1088 g gaben 0,2350 CO₂ und 0,0463 H₂O.
 II. 0,2115 g „ 38,2 cbem Stickgas bei 11° und 724 mm.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ N ₃ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	59,2	58,9	—
H	4,4	4,7	—
N	20,7	—	20,8.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Aus kochendem Wasser scheidet sie sich in langen, dünnen Fäden ab.

Das *Silbersalz*, C₁₀H₈AgN₃O₂, aus der ammoniakalischen Lösung der Säure und Silbernitrat gefällt, ist ein weißer, in heißem Wasser etwas löslicher Niederschlag.

0,2184 g des exsiccatorgetrockneten Salzes gaben 0,0756 Ag.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Ag	34,8	34,6.

Calcium- und *Baryumsalz* krystallisiren aus heissem Wasser in Nadelchen, *Zink-, Mangan- und Cadmiumsalz* sind auch in kochendem Wasser schwer löslich.

Methyl-n-phenylosotriazolcarbonsäure aus Acetessigäther.

In der ersten Abhandlung ist bereits ausgeführt worden, dafs es nicht gelungen ist, aus einem der beiden Phenylhydrazoxime der Acetylgyoxylsäure die eben beschriebene Säure darzustellen, weil statt derselben entweder ein Pyrazol- oder ein Isoxazolderivat entsteht; ferner aber wurde mitgetheilt, dafs die directe Synthese der Säure möglich ist, wenn man vom *Methylphenylhydrazoxim des Acetylgyoxylsäureäthers*

ausgeht. Diese durch Vereinigung von Nitrosoacetessigäther und Methylphenylhydrazin dargestellte Verbindung scheidet sich aus ihrer Lösung in Chloroform auf Zusatz von Ligroin als schwefelgelbes Krystallpulver aus, welches zwischen 77 und 80° schmilzt. Es wurde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und das Reactionsproduct ohne Weiteres mit überschüssiger Natronlauge verseift, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Ansäuern fiel die Säure in Form farbloser Nadelchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol Schmelzpunkt und Eigenschaften der Methylphenyltriazolcarbonsäure besaßen.

Die Reaction verläuft so gut wie quantitativ, indem 1 g des Hydrazoxims fast 0,8 g der auf anderem Wege so schwer zugänglichen Säure lieferte.

n-Phenylosotriazoldicarbonsäure,

Man erhält sie als pulverigen Niederschlag, wenn man ihr Natronsalz in wenig Wasser löst und mit rauchender Salzsäure im Ueberschuß versetzt; ein Ueberschuß ist nöthig, weil die Säure in kaltem Wasser ziemlich löslich ist, nicht dagegen in starker Salzsäure. Aus der gesättigten Lösung in kochendem Wasser scheidet sie sich als weißes Krystallpulver ab. Für die Analyse ist sie aus 30 procentiger Essigsäure umkrystallisirt worden.

I. 0,1284 gaben 0,2424 CO_2 und 0,0382 H_2O .

II. 0,1829 „ 29,0 cbcm Stickgas bei 11° und 724 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	51,5	51,5	—
H	3,0	3,3	—
N	18,0	—	18,2.

Die reine Dicarbonsäure schmilzt bei 255 bis 256° unter Aufschäumen. Nach dem Erstarren liegt der Schmelzpunkt bei 184° . Erhitzt man sie im Reagenzrohr, so entweicht Wasser, der Rückstand kann destillirt werden und zeigt natürlich ebenfalls den niederen Schmelzpunkt. Die Verbindung ist demnach, wie auch zu erwarten war, die Phtalsäure des Osotriazols und bildet als Orthodicarbonsäure ein Anhydrid. Die Analogie geht noch weiter, indem sie mit Resorcin zusammengesmolzen ein Fluorescein bildet.

Das *Silbersalz* $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Ag}_2\text{N}_3\text{O}_4$ ist in kochendem Wasser etwas löslich und krystallisirt daraus in dünnen Fäden.

0,1450 g gaben 0,0700 Ag.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Ag	48,2	48,3.

Das *Calciumsalz* krystallisirt in feinen, schwer löslichen

siedendes Oel, welches in der Kältemischung erstarrt, aber schon unter 0° wieder schmilzt. Ausbeute 20 bis 25 pC. vom Hyrazoxim.

I. 0,1711 g gaben 0,4430 CO₂ und 0,1088 H₂O.

II. 0,2098 g „ 41,9 cbcm Stickgas bei 16° und 719 mm.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ N ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	70,6	70,6	—
H	6,9	7,0	—
N	22,5	—	22,9.

Dinitro-methyläthyl-n-phenylosotriazol.

Mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure dargestellt. Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 113°.

I. 0,1679 g gaben 0,2925 CO₂ und 0,0630 H₂O.

II. 0,2073 g „ 46,0 cbcm Stickgas bei 11° und 724 mm.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N ₃ (NO ₂) ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	47,6	47,4	—
H	4,0	4,2	—
N	25,3	—	25,5.

Oxydation.

Durch Oxydation des Methyläthyl-n-phenyltriazols mittels alkalischer Permanganatlösung, welche sehr rasch verlief, entstand die oben beschriebene *Methylphenyltriazolcarbonsäure*, welcher eine geringe Menge der Dicarbonsäure beigemengt war. Schmelzpunkt 198°.

0,1248 g gaben 0,2702 CO₂ und 0,0547 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂	Gefunden
C	59,1	59,0
H	4,4	4,8.