

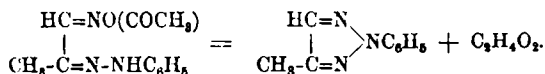
5) Die außerordentliche *Beständigkeit* der Gruppe C_2N_3 spricht schliesslich ebenfalls für eine ringförmige Gruppierung der darin enthaltenen Atome.

Zweite Abhandlung.

Das Methyl-n-phenylosotriazol und seine Derivate.

von A. Jonas und H. v. Pechmann.

Die ersten Untersuchungen über diesen Körper wurden von dem Einen von uns vor 2 Jahren in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2760 veröffentlicht. Das Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung bildet der *Acetessigäther*. Derselbe wurde damals in das Osazon des Methylglyoxals verwandelt, letzteres zu Tetrazon oxydirt und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Triazol übergeführt. Das Verfahren liefert nur 20 pC. Ausbeute. Eine bessere Darstellungsmethode beruht darauf, dass man die Acetylverbindung des Methylglyoxalphenylhydrazoxims durch Kochen mit Sodalösung in Essigsäure und Methylphenyltriazol spaltet nach der Gleichung:

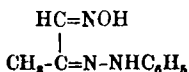


Da diese Darstellungsmethode eine allgemeine ist, und

sich zur Gewinnung anderer Triazolderivate bewährt hat, wird sie genauer beschrieben.

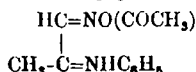
Darstellung des Methyl-n-phenylosotriazols.

Methylglyoxal-phenylhydrazoxim.



Darstellung aus Acetessigäther siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2755. Gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 134°. Näheres daselbst **21**, 2996.

Acetylverbindung des Methylglyoxal-phenylhydrazoxims.



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nur bei genauer Einhaltung gewisser Vorsichtsmafsregeln. 1 Theil (höchstens 50 g auf einmal) exsiccatorrocknes und fein gepulvertes Hydrazoxim wird auf einmal in 3 Theile in einem geräumigen Becherglase auf 50° erhitztes Essigsäureanhydrid eingetragen. Bei fleifsigem Umrühren löst sich das Hydrazoxim schnell und vollständig auf, bis plötzlich, nach ungefähr einer Minute, unter starker Erwärmung der Reactionsflüssigkeit die Ausscheidung des Acetates erfolgt. Sobald dieses stattfindet, stellt man das Glas in eine Kältemischung und sorgt durch Umrühren mit einem Glasstabe dafür, dafs die Temperatur der Reactionsmasse nicht über 70 bis 80° steigt. Nach ungefähr zehn Minuten ist der Inhalt des Becherglases zu einem steifen gelben Brei erstarrt. Man versetzt dann mit Wasser, läfst bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids stehen, saugt ab und wäscht die Essigsäure mit Wasser aus. Die Acetylverbindung stellt so erhalten ein gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver dar, welches zur Ueberführung in Osotriazol direct weiter verarbeitet werden kann.

Zur Analyse wurde der Körper dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in Form von stark glänzenden, langen, flachen, farblosen Nadeln erhalten, die bei 163° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte, dafs die Monoacetylverbindung vorlag.

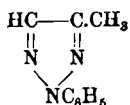
0,2103 g gaben 35,8 cbem Stickgas bei 11,5° und 712 mm.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{11}N_3O_2$	
N	19,2	19,2.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, ebenso in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger leicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

Beim Erhitzen für sich und mit Essigsäureanhydrid geht sie in Methylphenyltriazol über, jedoch eignet sich dieses Verhalten zur Darstellung des letzteren nicht. In kalter verdünnter Natronlauge ist sie unlöslich; daraus kann man schliessen, dafs der Acetylrest in die Oximidogruppe getreten ist, wie es obige Formel veranschaulicht.

Methyl-n-phenylosotriazol.



100 g Acetylverbindung werden in einem geräumigen Kolben mit 50 g krystallisirtem kohlensaurem Natron und der 15 fachen Menge Wasser vierundzwanzig Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die dabei auftretenden Erscheinungen sind folgende: Nach fünf bis zehn Minuten fängt die Acetylverbindung an, sich zu verflüssigen und im Kühler verdichten sich farblose Oeltröpfchen. Nach zwölf Stunden ist die ganze Masse in ein gelbbraunes Oel verwandelt, welches nach dem Erkalten noch zähflüssig ist. Nach 24 Stunden bleibt das Oel auch in der Kälte dünnflüssig, und durch weiteres Erhitzen

tritt keine wesentliche Veränderung mehr ein. Während der ganzen Operation kann im Kühler Ammoniak, ein Product von Nebenreactionen, nachgewiesen werden.

Das entstandene gelbbraune Oel besteht zum größten Theil aus der gesuchten Verbindung. Zur Reinigung treibt man dasselbe aus der mit etwas Natronlauge versetzten Reactionsflüssigkeit durch einen kräftigen Dampfstrom über, macht das Destillat alkalisch und versetzt darauf in der Kälte so oft mit kleinen Portionen gesättigter Permanganatlösung, bis bleibende Rothfärbung eintritt. Durch Zusatz von Natriumdisulfit und Schwefelsäure bringt man das Manganhyperoxyd in Lösung und treibt aus der sauren Lösung abermals mit Wasserdampf über. Mit Aether dem Destillat entzogen und im Vacuum fractionirt wird das Azol als gelbliches Oel erhalten, welches nur noch geringe Mengen Verunreinigungen enthält. Nach nochmaliger Rectification ist es analysenrein.

Die Verbindung besitzt die früher angegebenen Eigenschaften. Der Siedepunkt liegt unter 60 mm Druck bei 149 bei 150°, unter Luftdruck bei 242°. Das specifische Gewicht beträgt $d_{4}^{17} = 1,1071$. Die Analyse bestätigte die früheren Resultate.

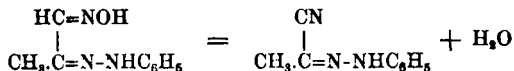
I. 0,2100 g gaben 0,5227 CO_2 und 0,1079 H_2O .

II. 0,1547 g „ 36,3 cbem Stickgas bei 8,5° und 708 mm.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,9	67,8	—
H	5,7	5,7	—
N	26,4	—	26,5.

Nebenproducte. Bei der ersten Destillation mit Wasserdampf bleibt eine erhebliche Menge eines dunklen Harzes zurück. Filtrirt man von demselben ab, so enthält das Filtrat zwei Körper: *Hydrazoxim*, welches aus dem Acetat durch Verseifung zurückgebildet wurde und *Brenztraubensäure-*

phenylhydrazon. Ersteres wird durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, letzteres wird aus dem Filtrat durch Salzsäure abgeschieden. Die Entstehung des Hydrazons der Brenztraubensäure erklärt sich sehr einfach dadurch, daß das Hydrazoxim nach Art der Aldoxime gemäß der Gleichung :



Wasser oder das Acetat auf analoge Weise Essigsäure verliert und so in ein Nitril übergehen kann, welches dann weiter zu dem genannten Derivat der Brenztraubensäure verseift wird.

Die *Ausbeute* an Triazol beträgt nach diesem Verfahren circa 50 pC. des Ausgangsmaterials. Daneben entstehen etwa 10 pC. Brenztraubensäurehydrazon und 10 pC. Hydrazoxim werden wieder gewonnen.

Trinitro-methyl-n-phenylosotriazol.

Mit rauchender Salpetersäure bildet das Methylphenylosotriazol ein schön krystallisirendes Nitroproduct, welches ein bequemes Mittel an die Hand gibt, das wenig charakteristische Azol zu identificiren.

Zur Darstellung trägt man in 5 Theile rauchende concentrirte Salpetersäure 1 Theil Osotriazol unter Kühlung ein, fügt dann 5 Theile concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzu und erhält so lange auf 70 bis 80°, bis eine Probe, mit Wasser versetzt, sofort erstarrt. Ist dieser Punkt eingetreten, so gießt man das Ganze in Wasser, saugt das abgeschiedene Nitroproduct ab und krystallisirt es einmal aus verdünnter Essigsäure und einmal aus Alkohol um. Man erhält so lange, stark glänzende farblose Nadeln, die bei 138° schmelzen.

Die Analyse zeigte, daß ein Trinitroproduct vorlag.

1. 0,2787 g gaben 0,3776 CO₂ und 0,0536 H₂O.

II. 0,2095 g gaben 53,2 cbcm N bei 10° und 705 mm.

	Berechnet für $C_9H_6N_3(NO_2)_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	36,7	36,9	—
H	2,0	2,2	—
N	28,6	—	28,6.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Eisessig, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin.

Methyl-n-phenylosotriazolsulfosäure.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Methylphenylosotriazol selbst bei 100° nicht verändert. Dagegen löst es sich in rauchender Schwefelsäure unter starker Erwärmung auf unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen Sulfosäure. Das *Baryumsalz* derselben ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; das *Natriumsalz* krystallisirt beim Abdunsten seiner wässerigen Lösung in stark glänzenden, farblosen, sechsseitigen Blättchen.

Durch Reduction der Säure mit Natriumamalgam in wässriger Lösung bildet sich Sulfanilsäure; es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Verbindung eine Monosulfosäure ist. Siehe auch weiter unten.

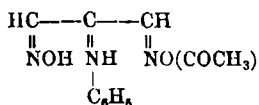
Directe Darstellung sauerstoffhaltiger Derivate des n-Phenylosotriazols.

Das erste sauerstoffhaltige Derivat des n-Phenylosotriazols, die *n-Phenylosotriazolcarbonsäure*, ist schon früher aus Methyl-n-phenylosotriazol durch Oxydation mittels Permanganat dargestellt worden *). Da das Azol nur schwierig angegriffen wird, so ist die Gewinnung größerer Mengen der Säure auf diesem

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2761.

Wege eine höchst zeitraubende Arbeit. Weit bequemer erhält man die genannte Säure und derselben nahestehende Verbindungen, wenn man, wie schon in der I. Abhandlung auseinandergesetzt ist, vom *Phenylhydrazon des Dinitrosoacetons* ausgeht.

Das Ausgangsmaterial bildet demnach das in beliebigen Mengen zugängliche *Dinitrosoaceton*, welches in sein *Phenylhydrazon* und dann in dessen *Monacetylverbindung* *), die nach Analogie mit dem Acetat der Methylglyoxalhydrazoxims die Zusammensetzung



besitzt, übergeführt wird. Bei der Darstellung des letzteren verfährt man genau nach dem oben bei dem Methylglyoxalhydrazoxim beschriebenen Verfahren; es ist nicht zweckmäßig, mehr als 50 g auf einmal zu acetylire.

Das aus 100 g Dinitrosoacetonhydrazon dargestellte Acetat bringt man, nachdem es gut mit Wasser ausgewaschen ist, in einen geräumigen Kolben, fügt 1 Liter zehnpcentige Natriumcarbonatlösung hinzu und erhitzt bei aufgesetztem Kühler 24 Stunden lang zum Sieden. Hierbei löst sich zunächst ein Theil der Acetylverbindung mit dunkelgelber Farbe auf, alsdann verflüssigt sich unter gleichzeitigem Auftreten von Ammoniak nach und nach der ungelöste Theil und im Kühler verdichten sich farblose Oeltröpfchen, welche das in der Einleitung erwähnte Nitril darstellen. Gegen Ende der Reaction wird die Farbe der Lösung heller und nach 24 stündigem Kochen ist sie ganz farblos geworden. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, kühlt man ab. Das Oel erstarrt dann zu einem festen Kuchen, und die über demselben stehende

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2992.

Flüssigkeit gesteht alsbald zu einem steifen Brei langer, fast farbloser Nadeln.

Wie schon in der Einleitung angegeben wurde, erhält man bei dieser Reaction vier verschiedene Körper, und zwar in den durch die beigesetzten Zahlen bezeichneten Mengen :

- 1) n-Phenylosotriazaldoxim, 10 g.
- 2) n-Phenylosotriazolcarbonsäurenitril, wenig.
- 3) n-Phenylosotriazolcarbonsäureamid, 50 g.
- 4) n-Phenylosotriazolcarbonsäure 20 g.

Die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes gestaltet sich von jetzt an verschieden, je nachdem man die genannten Körper isoliren oder ausschliesslich Säure darstellen will.

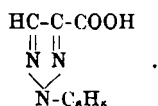
1) *Isolirung der Reactionsproducte.* Man saugt den nach dem Abkühlen erhaltenen Krystallbrei ab. Im Filtrat befindet sich alsdann das Natronsalz der *Phenylosotriazolcarbonsäure*, welches am besten durch Zusatz von Permanganat bis zu bleibender Rothfärbung von anhaftenden Verunreinigungen befreit wird. Durch Zusatz von Natriumdisulfitlösung und Ansäuern mit Schwefelsäure löst sich das ausgeschiedene Manganhyperoxyd auf, während sich die Säure als eine weisse, sehr voluminöse Masse ausscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie rein in Form von weissen glänzenden Nadeln.

Der Rückstand, welcher die drei anderen Reactionsproducte enthält, wird sorgfältig mit verdünnter Natronlauge verrieben. Das *Aldoxim* geht in Lösung und kann nach dem Abfiltriren aus dem Filtrat durch Kohlensäure abgeschieden werden.

Die in Natronlauge unlösliche Portion besteht zum grössten Theil aus *Amid* neben geringen Mengen *Nitril*. Zur Trennung dieser Körper wird in kochendem Benzol gelöst, woraus sich das Amid fast vollständig wieder abscheidet, während das Nitril in der Mutterlauge bleibt.

2) *Verarbeitung auf Säure.* Die Trennung der einzelnen Producte ist überflüssig. Die Reactionsflüssigkeit wird, sobald sie farblos geworden ist, ohne Weiteres heiß mit etwas concentrirter Natronlauge versetzt und dann noch so lange gekocht, als Ammoniak entweicht, was einige Stunden in Anspruch nimmt. Nitril und Amid werden dadurch zu Säure verseift, das Oxim bleibt theilweise unverändert. Man läßt dann erkalten, sättigt die Lösung mit Kohlensäure, filtrirt von dem ausgeschiedenen Oxim ab, oxydirt das Filtrat mit Permanganat und scheidet die Säure wie oben angegeben aus. Man erhält so 65 g Säure *) und 8 g Oxim.

n-Phenylosotriazolcarbonsäure,



Die nach der geschilderten Methode gewonnene Säure ist identisch mit der aus Methylphenyltriazol durch Oxydation dargestellten. Aus heißem Wasser umkrystallisirt schmilzt sie bei 191 bis 192°.

I. 0,1840 g gaben 0,3850 CO₂ und 0,0655 H₂O.

II. 0,1959 g „ 39 cbcm Stickgas bei 9° und 704 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₇ N ₃ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	57,1	57,1	—
H	3,8	3,9	—
N	22,2	—	22,4.

Die frühere Beschreibung der Säure und ihrer Salze (a. a. O.) wird durch folgende Beobachtungen ergänzt.

Kaliumsalz, (C₂N₃).C₆H₅.H.COOK + H₂O. — Es fällt als weißer Niederschlag aus, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Kali versetzt. Aus 90 procentigem

*) 1 Kilo Citronensäure lieferte einmal 230 g Säure.

Alkohol krystallisirt es in glänzenden Tafelchen, die an der Luft in einigen Minuten ihren Glanz verlieren und in ein weißes Pulver zerfallen. Es scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten.

0,2365 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0142 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₆ KN ₃ O ₄ + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	7,3	6,0.
I.	0,2223 g bei 110° getrocknetes Salz gaben	0,0836 K ₂ SO ₄ .
II.	0,2248 g derselben Substanz gaben	0,0856 K ₂ SO ₄ .

	Berechnet für C ₉ H ₆ KN ₃ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
K	17,2	16,9	17,1.

Baryumsalz, (C₂N₃)C₆H₅.H.COOba + 2 H₂O. — Die ammoniakalische Lösung der Säure wird mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Durchsichtige, federartig gruppirte Tafelchen.

- I. 0,3158 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0383 H₂O.
 II. 0,1591 g derselben Substanz gaben 0,0631 BaSO₄.

	Berechnet für C ₉ H ₆ baN ₃ O ₄ + 2 H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	12,3	12,2	—
Ba	23,4	—	23,3.

Cadmiumsalsz, (C₂N₃)C₆H₅.H.COOCd + 2 H₂O. — Lange farblose Nadeln aus heissem Wasser.

0,3955 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,0512 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₆ cdN ₃ O ₄ + 2 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	12,9	12,9.
0,1573 g bei 110° getrocknetes Salz gaben		0,0112 CdO.
	Berechnet für C ₉ H ₆ cdN ₃ O ₄	Gefunden
Cd	22,9	22,9.

Methyläther, (C₂N₃)C₆H₄.H.COOCCH₃. — Leitet man durch eine Lösung der Säure in Holzgeist, ohne zu kühlen, so lange trockenes Salzsäuregas, bis von Natriumcarbonat nichts mehr aufgenommen wird, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten

zu einem steifen Krystallbrei. Wird dieselbe mit Wasser und Soda gewaschen und einmal aus Holzgeist umkrystallisirt, so erhält man den Methyläther in Form langer, glänzender, farbloser Nadeln.

I. 0,2280 g gaben 0,4959 CO₂ und 0,1353 H₂O.

II. 0,1907 g „ 35,5 cbcm Stickgas bei 12,5° und 704 mm.

	Berechnet für C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	59,1	59,3	—
H	4,4	4,5	—
N	20,7	—	20,7.

Der Methyläther schmilzt bei 89 bis 90° und siedet unzersetzt bei 285 bis 286°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln. Von Natronlauge wird er leicht zur Säure verseift.

Aethyläther, (C₂N₃)C₆H₅.H.COOC₂H₅. — Wie der Methyläther dargestellt und gereinigt. Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 59°, Siedepunkt 305 bis 307°.

I. 0,2037 g gaben 0,4546 CO₂ und 0,0956 H₂O.

II. 0,1938 g „ 32,2 cbcm Stickgas bei 7° und 721 mm.

III. 0,1955 g „ 33,6 „ „ „ 10° „ 720 „

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60,8	60,9	—	—
H	5,1	5,0	—	—
N	19,4	—	19,6	19,7.

Einige weitere Derivate der n-Phenylosotriazolcarbonsäure sind in der vierten Abhandlung beschrieben.

Verhalten der Osotriazolderivate gegen Reductionsmittel. Spaltung der Carbonsäure.

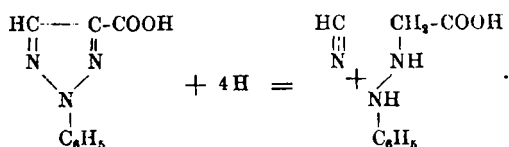
Das Verhalten des n-Phenylosotriazols und einiger Säureabkömmlinge gegen Reductionsmittel ist untersucht worden, weil, wie in der ersten Publication über diesen Gegenstand ausgeführt wurde, anzunehmen war, daß diese Verbindungen dadurch in Anilin und aliphatische Diamine gespalten werden

könnten, in ähnlicher Weise wie dies Tafel bei den Phenylhydrazonen und Osazonen nachgewiesen hat. Diese Reaction würde im Einklang mit der Fünfringformel stehen und als ein weiteres Argument für dieselbe gelten können. Diese Voraussicht hat sich indessen nicht bestätigt, indem der Osotriazolring durch reducirende Agentien, deren Angriff im Allgemeinen ziemlich schwierig erfolgt, entweder gar nicht oder in anderem Sinne gesprengt wird.

Das *n*-Phenylsotriazol und dessen Homologe werden durch Erhitzen mit Alkohol und Natrium verändert. Der Hauptsache nach scheinen hydrirte Producte zu entstehen, daneben konnten Spuren Anilin und Ammoniak, aber kein aliphatisches Diamin nachgewiesen werden.

Die *n*-Phenylsotriazolsulfosäure liefert beim Kochen mit Natriumamalgam Sulfanilsäure und Ammoniak. Die farblose, alkalische Lösung wird beim Zutritt der Luft schön fuchsinroth. Nachdem die Abwesenheit aliphatischer Diamine erkannt war, wurde die Reaction nicht weiter verfolgt.

Eingehender ist das Verhalten der *n*-Phenylsotriazolcarbonsäure studirt worden, welche durch Natriumamalgam in Cyanwasserstoff und Phenylhydrazidoessigsäure gespalten wird. Folgende Gleichung veranschaulicht diesen Vorgang :



Phenylhydrazidoessigsäure.

Nach folgendem Verfahren erhält man 50 pC. der angewandten Säure an Hydrazidoessigsäure.

10 g Säure übergießt man in einem geräumigen Kolben mit 130 g Wasser, bringt sie durch Zusatz von Natronlauge

(1 : 5) in Lösung und fügt zum Schlufs 280 g 4 procentiges Natriumamalgam hinzu. Die Flüssigkeit erwärmt sich schnell von selbst, ohne dafs Wasserstoff entwickelt wird. Nach 10 Minuten setzt man den Kolben an einen abwärts gerichteten Kühler und leitet während einer halben Stunde einen kräftigen Dampfstrom durch die Flüssigkeit, wobei Anilin und Ammoniak übergehen. Der Inhalt des Kolbens wird dann vom Quecksilber abgegossen, mit Salzsäure versetzt, bis Tropäolinpapier eben violett wird, wobei die Flüssigkeit den Geruch nach Blausäure annimmt, und mit etwas essigsäurem Natrium und 15 bis 20 g Eis versetzt. Nach einstündigem Stehen scheidet sich ein weifses krystallinisches Pulver aus, welches nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser am besten aus heifsem Sprit umkrystallisirt wird. Man erhält die Verbindung so in kleinen sechsseitigen Täfelchen, die bei 159° schmelzen.

I. 0,2034 g gaben 0,4274 CO₂ und 0,1130 H₂O.

II. 0,2961 g " 0,6255 "

III. 0,1846 g " 28,3 cbcm Stickgas bei 19° und 713 mm.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57,8	57,3	57,6	—
H	6,0	6,2	—	—
N	16,9	—	—	16,9.

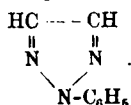
Die Verbindung ist löslich in Alkalien und Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte sofort, Fehling'sche Lösung in der Kälte allmählich, in der Wärme sehr schnell.

Ein Vergleich mit der von Elbers*) aus Glyoxylsäurehydrazon durch Einwirkung von Natriumamalgam erhaltenen Hydrazidoessigsäure ergibt die Identität beider Körper. Auch konnte die hier beschriebene Verbindung nach den Angaben

*) Diese Annalen **227**, 353.

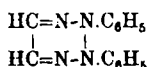
von Elbers mit ammoniakalischer Kupferlösung zu *Glyoxylsäure-phenylhydrazon* oxydirt werden. Zu diesem Zwecke wurde sie in Ammoniak gelöst und so lange mit dem angegebenen Oxydationsmittel versetzt, bis Entfärbung eintrat. Durch Ansäuern mit Salzsäure fiel eine gelb gefärbte Verbindung aus, die aus Wasser in Nadeln krystallisirte und nach dreimaligem Umkrystallisiren mit zum Vergleich dargestellter Hydrazonglyoxylsäure gleichzeitig unter Zersetzung, wie von Elbers angegeben, schmolz.

n-Phenylosotriazol,



Die Phenyltriazolcarbonsäure verflüchtigt sich beim Erhitzen unzersetzt. Erhitzt man sie mit Natronkalk, so wird sie unter Bildung reichlicher Mengen Anilin vollständig zerstört, unterwirft man aber ihr Silbersalz der trockenen Destillation, so wird sie ziemlich glatt in *n*-Phenylosotriazol und Kohlendioxyd gespalten.

Derselbe Körper muß aus dem früher flüchtig erwähnten Glyoxalosotetrazon *) :



beim Kochen mit Säuren entstehen. Zur Controlle wurde er auf diesem Wege dargestellt und erwies sich als identisch mit dem Spaltungsproduct der Säure.

1) *Darstellung aus der Säure.* — 15 g Silbersalz, erhalten aus 10 g Säure, wurden in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen. Unter Auftreten von Blausäuredämpfen ging ein gelb gefärbtes Oel über, welches mit Chlor-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2756.

kalk die Anilinreaction gab. Nach der Zerstörung des Anilins mit Kaliumpermanganat und darauf folgender Destillation mit Wasserdampf resultirten 3 g fast farbloses Oel, welches nach zweimaligem Fractioniren den Siedepunkt 223 bis 224° unter 716 mm Druck besafs.

2) *Darstellung aus Glyoxalosotetrazon.* — Das aus Glyoxalosazon schon früher dargestellte *Tetrazon* bildet aus Alkohol umkrystallisirt, dunkelrothe glänzende Blättchen, die bei 152° schmelzen. Ihre Zusammensetzung wird durch die Analyse bestätigt :

0,2123 g gaben 44,9 cbcm Stickgas bei 14,5° und 718 mm.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{12}N_4$	
N	23,7	23,8.

20 g rohes Tetrazon wurden nach dem früheren Verfahren*) mit Eisenchlorid und Salzsäure so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles in ein braunes Oel verwandelt war. Das gebildete Triazol wurde dann mit Dampf abgetrieben, durch Oxydation mit Permanganat gereinigt und zweimal im Vacuum destillirt. Die Ausbeute betrug 3,5 g bei 223 bis 224° siedendes Oel.

Die nach den beiden Methoden dargestellten Verbindungen zeigten in allen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung, beide gaben das nämliche unten angeführte Nitroproduct und sind somit als identisch nachgewiesen.

I. 0,2086 g aus dem Silbersalz gewonnenes Oel gaben 0,5075 CO_2 und 0,0923 H_2O .

II. 0,1167 g gaben 30,9 cbcm Stickgas bei 13,5° und 700 mm.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_7N_3$	I.	II.
C	66,2	66,3	—
H	4,8	4,9	—
N	29,0	—	29,1.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2759.

Das n-Phenylosotriazol ist seinem Homologen ganz ähnlich. Es verflüchtigt sich wie dieses mit Wasserdämpfen und seine Dämpfe verursachen bei längerer Einwirkung einen brennenden Schmerz in der Nase. Es löst sich schwer in Wasser, leicht dagegen in fast allen anderen Lösungsmitteln. In verdünnten Säuren und Alkalien ist es eben so wenig löslich wie in Wasser. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich leicht, fällt auf Zusatz von Wasser aber wieder unverändert aus. Von Kaliumpermanganatlösung wird es nicht angegriffen. Kocht man die alkoholische Lösung mit Natrium, so färbt sie sich nach dem Erkalten von oben nach unten roth; diese Reaction giebt, wie früher erwähnt, auch das Methyl-, nicht aber das Dimethyl-n-phenylosotriazol.

Mononitro-n-phenylosotriazol.

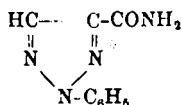
1 Th. Phenylosotriazol wird in 3 Th. rauchende Salpetersäure unter Kühlung eingetragen. Zuletzt wird einige Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt und in Wasser gegossen. Der ausfallende feste weisse Körper wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1662 g gaben 0,3062 CO_2 und 0,0506 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3(\text{NO}_2)$	Gefunden
C	50,5	50,3
H	3,2	3,4.

Schmelzpunkt 183 bis 184°. Aus Alkohol glänzende, farblose Nadeln. Leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol.

Man benutzt dieses auch in kleinen Mengen leicht darstellbare und zu reinigende Nitroproduct zweckmäfsig zur *Idenfication* des n-Phenylosotriazols.

Amid der n-Phenylosotriazolcarbonsäure,

Diese Verbindung bildet das Hauptproduct beim Kochen der Acetylverbindung des Dinitrosoaceton-phenylhydrazons mit kohlelsauren Alkalien; ihre Gewinnung daraus ist oben beschrieben worden. Sie kann ferner, aber viel weniger vortheilhaft, durch Verseifung des unten beschriebenen Cyantriazols durch mehrwöchentliches Stehenlassen mit concentrirter Schwefelsäure, welche 2 bis 3 pC. Wasser enthält, dargestellt werden.

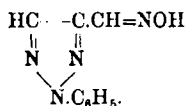
Zur Analyse wurde die Verbindung aus Wasser umkry-
stallisirt.

Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 143,5°.

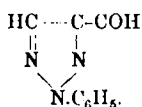
- I. 0,2333 g gaben 0,4898 CO₂ und 0,0936 H₂O.
 II. 0,2614 g „ 0,5500 „ „ 0,1020 „
 III. 0,1926 g „ 51 cbcm Stickgas bei 10° und 711 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₈ N ₄ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57,4	57,3	57,4	—
H	4,3	4,4	4,3	—
N	29,8	—	—	30,0.

Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, heißem Wasser und heißem Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Benzol und in Li-
groin. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Von ver-
dünnten Alkalien wird es beim Kochen unter Ammoniakent-
wicklung gelöst; Säuren scheiden aus dieser Lösung die bei
191 bis 192° schmelzende Phenylosotriazolcarbonsäure ab. Bei
der Destillation mit Zinkstaub spaltet es sich in Wasser und
Cyantriazol (Phenylosotriazolcarbonsäurenitril).

n-Phenylosotriazaldoxim,

Dieses Oxim befindet sich ebenfalls unter den Körpern, welche bei der Einwirkung von Alkalien auf das Acetat des Dinitrosoaceton-phenylhydrazons entstehen, dessen primäres Condensationsproduct es bildet. Seine Isolirung daraus ist oben beschrieben worden. Die Entstehung der Verbindung auf diesem Wege ist schon früher von v. Pechmann und Wehsarg *) beobachtet worden, welche auch seine Zusammensetzung feststellten, ohne jedoch sichere Angaben über seine Constitution machen zu können. Auf Grund seiner genetischen Beziehungen zur Phenyltriazolcarbonsäure muß ihm jetzt obige Formel zuertheilt werden. Nachzutragen ist, daß die Verbindung bei 115° schmilzt. Als Aldoxim wird sie durch Hydrolyse in Aldehyd und Hydroxylamin gespalten:

$$(\text{C}_2\text{N}_3)\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H} \cdot \text{CH}(\text{NOH}) + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_2\text{N}_3)\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H} \cdot \text{COH} + \text{NH}_3\text{O}.$$
n-Phenylosotriazaldehyd,

Das eben beschriebene Oxim wird mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und dann der entstandene Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Zur Reinigung versetzt man das Destillat, welches den Aldehyd als weißse flockige Masse suspendirt enthält, so lange mit Natriumdisulfitlösung, bis der Aldehyd vollständig gelöst ist, schüttelt

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2992.

alsdann einige Male mit Aether aus, macht mit Natriumcarbonat stark alkalisch und treibt den Aldehyd abermals mit Dampf über.

Nach dem Abfiltriren und Trocknen im Exsiccator wurde die Verbindung analysirt.

I. 0,2218 g gaben 0,5057 CO₂ und 0,0807 H₂O.

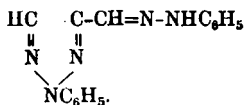
II. 0,1544 g „ 33,4 cbcm Stickgas bei 13° und 715 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₇ N ₃ O	Gefunden	
		I.	II.
C	62,4	62,2	—
H	4,1	4,1	—
N	24,3	—	24,4.

Der Aldehyd schmilzt bei 70° und destillirt ohne Zersetzung. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser. Er besitzt einen stechenden, süßlichen Geruch und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reducirt. Fuchsin-schweiflige Säure wird roth, dieselbe Färbung entsteht mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam. Eisenchlorid giebt keine Reaction. Beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und gewöhnlichem Benzol tritt eine violettrothe Färbung ein. In verdünnten Alkalien löst er sich ohne Veränderung; dieser Lösung kann er durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Concentrirte Alkalien verwandeln ihn in Alkohol und Säure.

Hydroxylamin bildet das Aldoxim zurück. *Phenylhydrazin* verwandelt ihn in ein Hydrazon.

n-Phenylosotriazaldehyd-phenylhydrazon,



Diese Verbindung fällt aus der wässerig-alkoholischen Lösung des Aldehyds auf Zusatz vom Phenylhydrazin aus und

krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen. Bei schnellem Erhitzen sintert die Verbindung scharf bei 109 bis 110° zusammen und schmilzt dann, je nach der Art des Erhitzens zwischen 118 und 140°.

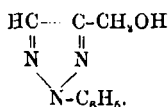
0,1547 g gaben 0,3880 CO₂ und 0,0709 H₂O.

0,1565 g „ 36,6 cbcm Stickgas bei 8,5° und 711 mm.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ N ₅	Gefunden	
		I.	II.
C	68,4	68,4	—
H	4,9	5,1	—
N	26,6	—	26,6.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerlöslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verdünnter Natronlauge. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbrother Farbe; Eisenchlorid färbt diese Lösung dunkelblau.

n-Phenylosotriazylalkohol,



Er bildet sich, wie erwähnt, neben der Carbonsäure durch Einwirkung concentrirter Alkalien auf den Aldehyd, eine Reaction, die der Verwandlung des Benzaldehyds in Benzylalkohol und Benzoësäure entspricht.

Man übergießt den Aldehyd mit der doppelten Menge Wasser, bringt denselben durch concentrirte Natronlauge (1 : 5) in Lösung, fügt dann ebensoviel Natronlauge hinzu, wie zur Lösung erforderlich war, und läßt bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen. Alsdann sättigt man mit Kohlensäure, hebt das ausgeschiedene Oel ab und extrahirt den Rest desselben mit Aether. Den mit dem Oel vereinigten ätherischen Auszug schüttelt man, um etwa unverändert gebliebenen Aldehyd zu entfernen, mit Natriumdisulfitlösung und

darauf mit Wasser kräftig durch und trocknet mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein schwach röthlich gefärbtes Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroin erhält man kleine, farblose, zu schönen Drusen verwachsene Prismen, die bei 67° ohne Zersetzung schmelzen.

0,2192 g gaben 0,4962 CO₂ und 0,1017 H₂O.

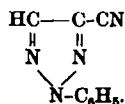
0,1613 g „ 35 chem Stickgas bei 8,5° und 700 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₅ N ₃ O	Gefunden	
		I.	II.
C	61,7	61,7	—
H	5,1	5,1	—
N	24,0	—	24,3.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton und heissem Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol, etwas löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schwach gelber Farbe auf. Eisenchlorid giebt keine Reaction, ebenso Phenylhydrazin.

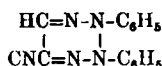
Der Phenylsotriazylalkohol ist in verdünnter Natronlauge besonders bei gelindem Erwärmen leicht löslich. Durch Zusatz von Säuren, sowie durch Sättigen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure wird er unverändert wieder ausgeschieden. Auch durch Schütteln mit Aether wird er der alkalischen Lösung entzogen.

Cyan-*n*-phenylsotriazol (*n*-Phenylsotriazolcarbonsäurenitril),



Diese Verbindung befindet sich, wie oben erwähnt, in geringer Menge unter den Producten, die bei der Zersetzung der Acetylverbindung des Dinitrosoaceton-phenylhydrazons

durch kochende Sodalösung entstehen. Es sind folgende Bildungsweisen beobachtet worden: 1) Aus dem eben genannten Acetat durch Kochen mit Soda; 2) aus Dinitrosoaceton-phenylhydrazon oder seinem Acetat beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid; 3) aus dem Amid der Phenyltriazolcarbonsäure durch Destillation mit Zinkstaub; 4) aus Glyoxylcyanid-osotetrazon *)



durch Spaltung mit Säuren.

Zur *Darstellung* verfährt man folgendermaßen: In einem nicht zu kleinen Fractionirkolben mit angeschmolzener Vorlage mischt man auf dem Wasserbad getrocknetes, rohes Dinitrosoacetonphenylhydrazon mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und erhitzt, sobald das unter spontaner Temperaturerhöhung sich vorübergehend ausscheidende Acetat wieder in Lösung gegangen ist, zwei Stunden lang zum gelinden Sieden. Dann kocht man Essigsäure und Essigsäureanhydrid weg und destilliert im Vacuum weiter. Unter 60 mm Druck geht bei 190 bis 192° ein gelbes Oel über, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aus Sprit erhält man farblose Blättchen, die bei 94,5° schmelzen. Ausbeute 60 pC. der Theorie.

- I. 0,2206 gaben 0,5130 CO₂ und 0,0730 H₂O.
 II. 0,1602 „ 0,3727 CO₂ und 0,0551 H₂O.
 III. 0,1681 „ 48,4 cbem Stickgas bei 5° und 712 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₆ N ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	63,5	63,4	63,4	—
H	3,5	3,7	3,8	—
N	32,9	—	—	33,2.

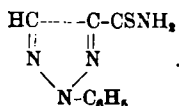
Das Cyanid besitzt ein charakteristischen, stechenden Geruch, der an Benzonitril erinnert. Mit Wasserdämpfen ist es

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3000.

leicht flüchtig. Leicht löslich in Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, etwas löslich in heifsem, unlöslich in kaltem Wasser.

Durch concentrirte, kalte Säuren wird das Nitril in das beschriebene Säureamid, durch kochende Alkalien in die Carbonsäure verwandelt. In kalten verdünnten Alkalien ist es unlöslich. Es addirt Schwefelwasserstoff unter Bildung der folgenden Verbindung.

n-Phenylosotriazolthioamid,



In eine heifse, aus 5 Thl. Nitril, 30 Thl. Alkohol und 1 Thl. concentrirtem Ammoniak bereitete Lösung wird so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis beim Kochen einer mit Wasser versetzten Probe keine Nitrildämpfe mehr entweichen. Ist dieser Punkt eingetreten, so versetzt man mit heifsem Wasser bis zur Trübung und kühlt ab. Das Thioamid krystallisirt dann fast rein in langen, verfilzten, gelb gefärbten Nadeln aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man es analysenrein in schwach gelben, beim Liegen an der Luft sich etwas dunkler färbenden Nadeln, die bei 131 bis 132° schmelzen.

I. 0,1932 g gaben 45,6 cbcm Stickgas bei 3,5° und 716 mm.

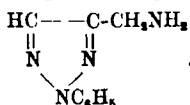
II. 0,2748 „ „ 0,3127 BaSO₄.

	Berechnet für C ₉ H ₈ N ₄ S	Gefunden	
		I.	II.
N	27,5	27,5	—
S	15,7	—	15,6.

Das Thioamid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Ligroin und heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

In kalter verdünnter Natronlauge löst es sich langsam aber vollständig auf und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus. Durch Zink und Salzsäure wird es in alkoholischer Lösung zu Phenylsotriazylamin reducirt.

n-Phenylsotriazylamin,



In eine Lösung des Thioamides in der zehnfachen Menge Alkohol trägt man so lange granulirtcs Zink und concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen ein, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser nur noch ganz wenig getrübt wird. Dieser Punkt tritt ein, wenn ungefähr sechs Theile Zink verbraucht sind. Man filtrirt dann ab, dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und filtrirt wieder. Das Filtrat enthält Chlorzink und das salzsaure Salz der Base. Man scheidet letztere durch überschüssige, concentrirteste Natronlauge aus, hebt das Oel ab und extrahirt die mit Wasser verdünnte alkalische Flüssigkeit dreimal mit Aether. Oel und Auszüge werden vereinigt, mit Aetzkali durchgeschüttelt und mit feuchtem Kohlendioxyd behandelt, wodurch das

Normale Carbonat des n-Phenylsotriazylamins als weisse, voluminöse Masse ausgefällt wird. Eine Kohlensäurebestimmung des exsiccatorgetrockneten Salzes ergab :

0,4981 verloren im Bunsen'schen Kohlensäureapparat 0,0522 CO₂.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₉ H ₁₀ N ₄) ₄ H ₂ CO ₃	
CO ₂	10,5	10,7

die Ausbeute an Carbonat betrug 33 pC. des angewandten Thioamides.

Die *freie Base* wurde aus der Lösung des Carbonates in wenig Salzsäure durch Natronlauge abgeschieden, durch

dreimaliges Schütteln mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Aetzkali im Vacuum destillirt. Sie geht bei einem Druck von 100 mm bei 222 bis 223° als farbloses Oel über, welches beim Stehen an der Luft begierig Kohlensäure anzieht und in das feste Carbonat übergeht.

0,2477 g gaben 0,5620 CO₂ und 0,1322 H₂O.

0,1243 g „ 36,6 cbcm Stickgas bei 19° und 713 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₁₀ N ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	62,1	61,9	—
H	5,7	5,9	—
N	32,2	—	32,4.

Leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, schwer in Wasser und in Ligroin löslich.

Das *Hydrochlorat* erhält man beim Uebergießen der Base mit concentrirter Salzsäure als weißse Krystallmasse. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und scheidet sich beim Eindunsten der wässerigen Lösung in durchsichtigen, farblosen, zu schönen Drusen zusammengewachsenen Tafeln aus, die bei 228 bis 229° schmelzen.

0,0900 exsiccatorrocknes Salz erforderten bei einer Titration nach dem Volhard'schen Verfahren 42,7 $\frac{1}{100}$ -Normalsilberlösung entsprechend 0,0152 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₀ N ₄ .HCl	
Cl	16,9	16,9.

Platindoppelsalz. Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt Platinchlorid ein in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht lösliches gelbes Platindoppelsalz, welches daraus in langen, schief abgestumpften Prismen krystallisirt.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₉ H ₁₀ N ₄) ₂ .H ₂ PtCl ₆	
Pt	25,7	25,5.

Die Lösung des salzsauren Salzes wird ferner gefällt durch *Quecksilberchlorid* und *Chlorzink*.

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.

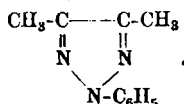
Salpetrige Säure verwandelt die Base in den oben beschriebenen Alkohol.

Dritte Abhandlung.

Ueber einige Homologe des n-Phenylosotriazols;

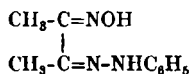
von Otto Baltzer und H. v. Pechmann.

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: