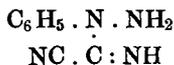


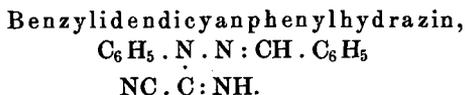
162. J. A. Bladin: Ueber Verbindungen, welche sich vom Dicyanphenylhydrazin ableiten. IV.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 25. März.)

Weil das Dicyanphenylhydrazin die Formel



hat, d. h. eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe enthält, muss es mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung geben, nämlich



Eine alkoholische Lösung des Dicyanphenylhydrazins wurde mit einem Ueberschusse von Benzaldehyd eine Weile gekocht und darauf der Alkohol im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand bestand aus einer braunen, etwas schmierigen Masse. Derselbe wurde mehrmals mit Alkohol versetzt und zur Trockne verdampft, um überschüssigen Benzaldehyd und Benzoëssäure zu verjagen. Die erhaltene Krystallmasse enthält zwei verschiedene Verbindungen, eine gelbe vom Schmelzpunkt  $129-129.5^\circ \text{C}$ ., nämlich das erwartete Benzylidendicyanphenylhydrazin, und eine farblose vom Schmelzpunkt  $156-156.5^\circ \text{C}$ . Es ist jedoch mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, diese von einander zu trennen, weil sie ungefähr dieselbe Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln besitzen. Endlich fand ich, dass aus der alkoholischen Lösung der Mischung beim Abdunsten bei gewöhnlicher Temperatur die gelbe Benzylidenverbindung sich in harten Bällen abscheidet, während der andere Körper dabei in mehr oder weniger farbigen Nadeln auskrystallisirt, und dass aus der Benzollösung Ligroïn hauptsächlich das Benzylidendicyanphenylhydrazin niederschlägt, während der farblose Körper sich zum grössten Theile in der Mutterlauge befindet. Durch wiederholtes Fällen der Benzollösung mit Ligroïn, Umkrystallisiren aus Alkohol und Auslesen der gelben Bälle ist es mir gelungen, das Benzylidenderivat völlig rein zu erhalten. Die Analysen ergaben:

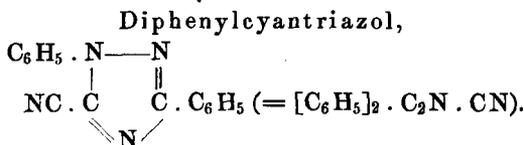
	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_{15}$	180	72.6	72.6 pCt.
$\text{H}_{12}$	12	4.8	4.9 «
$\text{N}_4$	56	22.6	22.6 «
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>		
	248	100.0	

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1544 und 2907; XIX, 2598.

Der Körper ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in reinem Zustande in hellgelben, prismatischen Nadelchen; in Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich, in Wasser unlöslich. Aus der Benzollösung wird derselbe durch Ligroin in der Form hübscher, gelber Bällchen gefällt, die aus mikroskopischen, äusserst feinen Nadelchen bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 129—129.5 ° C. Aus der Benzollösung vermittelt Ligroins gefällt, zeigt sich die Verbindung nach dem Trocknen stark elektrisch.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird Benzaldehyd abgespalten. Zufolge dessen und der gelben Farbe wegen unterliegt es keinem Zweifel, dass die Verbindung wirklich Benzylidendicyanphenylhydrazin ist. Durch Einwirkung schwacher Oxydationsmittel geht sie in Triazolverbindungen über (siehe unten).

Der gleichzeitig mit der Benzylidenverbindung gebildete, farblose Körper enthält 2 Wasserstoffatome weniger als diese und ist



Dieser Körper befindet sich grösstentheils in den Mutterlaugen von dem Fällen des Benzylidendicyanphenylhydrazins aus Benzollösung vermittelt Ligroins. Wenn diese concentrirt werden und das Lösungsmittel dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, scheiden sich mehr oder weniger farbige Krystalle aus, die abfiltrirt werden. Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Fällen aus Benzollösung durch Zusatz der doppelten Menge Ligroin gereinigt.

Die Verbindung kann auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. Eisenchlorid, Silbernitrat, auf das Benzylidendicyanphenylhydrazin erhalten werden. Eine alkoholische Lösung dieser Verbindung wird mit Eisenchlorid, in Alkohol gleichfalls aufgelöst, gekocht, darauf mit Wasser verdünnt und der Alkohol verdunstet, wobei das Triazolderivat sich in farblosen Krystallen abscheidet und auf die angezeigte Weise gereinigt werden kann. Die Ausbeute ist quantitativ.

Bei 100° C. getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>15</sub>	180	73.2	73.1	73.3 pCt.
H <sub>10</sub>	10	4.1	4.3	4.4 «
N <sub>4</sub>	56	22.7	22.8	— «
	246	100.0		

Die Verbindung ist in Benzol, Aether und Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslich, in Wasser unlöslich. Aus der Benzollösung



der Einwirkung des Benzaldehyds auf das Dicyanphenylhydrazin erhält, wird, ohne dass es vorher gereinigt worden ist, mit alkoholischem Kali auf die angeführte Weise behandelt. Beim Neutralisiren der Lösung nach dem Verjagen des Alkohols fällt zwar die Säure sehr unrein, aber die farbigen Producte können leicht weggeschafft werden, wenn man die ausgefällte, harzige Masse in Alkohol auflöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt, mit Wasser verdünnt und den Alkohol im Wasserbade verdunstet. Die färbenden Producte scheiden sich dann zum grössten Theile aus und können abfiltrirt werden. Aus dem nunmehr nur wenig gefärbten Filtrate wird die Säure gefällt und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man eine gute Ausbeute an Diphenyltriazolcarbonsäure.

Aus Alkohol krystallisirt, enthält der Körper 1 Molekül Krystallalkohol, welches nicht im Exsiccator über Schwefelsäure, wohl aber bei 100° C. entweicht.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>15</sub>	180	67.9	67.9	67.9 pCt.
H <sub>11</sub>	11	4.2	4.4	4.3 »
N <sub>3</sub>	42	15.8	16.0	15.6 »
O <sub>2</sub>	32	12.1	_____ »	
	265	100.0		

Analyse der lufttrockenen Substanz:

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		Gefunden		
C	65.6	—	65.5	—	pCt.
H	5.5	—	5.8	—	»
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	14.8	—	14.8	14.9	14.9 »

Die Säure ist in Alkohol leicht, in Aether ziemlich löslich und in Wasser fast unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in harten, farblosen, alkoholhaltigen Krystallen. Der Schmelzpunkt kann nicht sicher bestimmt werden, weil der Körper unter starker Gasentwicklung schmilzt. Bei verschiedenen Versuchen trat die Zersetzung bei Temperaturen zwischen 172 und 182° C. ein.

#### Ester der Diphenyltriazolcarbonsäure.

Der Methylester, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · CO<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>, wurde aus dem Silbersalz dargestellt. Bei 100° C. getrocknetes Silbersalz wurde mit Jodmethyl im Ueberschusse versetzt, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction unter Wärmeentwicklung eintrat. Die Mischung wurde dann weiter gekocht, der Ester durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether ausgezogen und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>16</sub>	192	68.8	68.7 pCt.
H <sub>13</sub>	13	4.7	5.0 »
N <sub>3</sub>	42	15.0	— »
O <sub>2</sub>	32	11.5	— »
	279	100.0	

Die Verbindung ist in Methylalkohol leicht, in Aether ziemlich löslich, in Wasser unlöslich. Aus Methylalkohol krystallisirt dieselbe in farblosen Nadelchen, die bei 159° C. ohne Zersetzung schmelzen.

Der Aethylester, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · CO<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, wurde auf dieselbe Weise wie der Methylester aus dem Silbersalze und Jodäthyl dargestellt. Auch hier tritt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung ein. Der Ester wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether extrahirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>17</sub>	204	69.6	69.6 pCt.
H <sub>15</sub>	15	5.1	5.6 »
N <sub>3</sub>	42	14.4	— »
O <sub>2</sub>	32	10.9	— »
	293	100.0	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt, bildet er farblose Nadelchen, die bei 164 — 165° C. ohne sich zu zersetzen schmelzen.

#### Salze der Diphenyltriazolcarbonsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser äusserst leicht löslich.

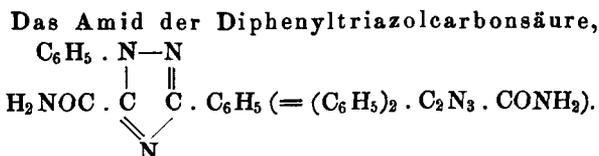
Die Calcium- und Baryumsalze bilden weisse, amorphe, nicht sonderlich schwer lösliche Niederschläge.

Das Silbersalz, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · CO<sub>2</sub>Ag, entsteht als weisser, voluminöser, amorpher Niederschlag beim Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes. Es ist in Wasser schwer löslich und verändert sich nicht im Sonnenlichte. Trocken ist es stark elektrisch. Im Exsiccator getrocknetes Salz wurde analysirt.

Ber. für (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> · C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> · CO <sub>2</sub> Ag	Gefunden	
Ag	29.0	28.9 29.4 pCt.

Das Kupfersalz, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cu, ist ebenfalls amorph. Es wurde als ein blaugrüner Niederschlag beim Zusatz einer Kupfersulfatlösung zu dem Ammoniumsalz erhalten. Es ist in Wasser schwer löslich. Beim Trocknen bei 120° C. verändert es nicht seine Farbe und enthält dann kein Wasser.

Ber. für [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> · C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> · CO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cu	Gefunden	
Cu	10.7	10.6 pCt.



Diphenylcyantriazol wurde in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit einer 3 procentigen Wasserstoffsperoxydlösung und einigen Tropfen Kalilauge versetzt und während  $\frac{1}{4}$  Stunde erhitzt, jedoch nicht zum Sieden. Dieselbe wurde dann durch Salzsäure neutralisirt, mit Ammoniak versetzt, um möglicherweise gebildete Carbonsäure in das leicht lösliche Ammoniumsalz überzuführen, und der Alkohol im Wasserbade abgedampft. Das Amid scheidet sich dabei in der Form fast farbloser, blättriger Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Da nun das Benzylidencyanphenylhydrazin durch Kalilauge unter gleichzeitiger Verseifung zu einer Triazolcarbonsäure oxydirt wird, so muss es auch durch Wasserstoffsperoxyd oxydirt werden, und man konnte dann erwarten, dass dabei das Amid der Säure erhalten werden könne. In der That geht die Benzylidenverbindung durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung quantitativ in das genannte Amid über. Darum kann man, wenn man dieses darstellen will, die Mischung der beiden Verbindungen mit Wasserstoffsperoxyd und Kalilauge auf die angeführte Weise behandeln.

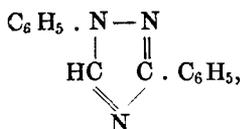
	Berechnet		Gefunden
C <sub>15</sub>	180	68.2	68.2 pCt.
H <sub>12</sub>	12	4.5	4.9 »
N <sub>4</sub>	56	21.2	21.3 »
O	16	6.1	— »
	<hr/>	<hr/>	
	264	100.0	

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, woraus sie in farblosen, blättrigen Krystallen krystallisirt, schwer löslich in Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadelchen. Sie schmilzt bei 195—196° C., ohne sich zu zersetzen.

### Diphenyltriazol.

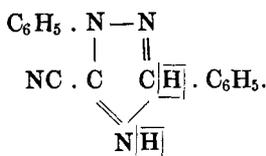
Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt schmilzt die Diphenyltriazolcarbonsäure unter starker Kohlensäureentwicklung. Die dabei zurückbleibende Masse bildet nach dem Erkalten ein gelbliches, hartes Glas. Die Verbindung hat jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden können, weil dieselbe weder allein noch mit Wasserdämpfen destillirt und auch nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann; sie scheidet sich nämlich aus den Lösungsmitteln als ein Oel ab.

Aus seiner Benzollösung wird der Körper durch Ligroïn als ein weisses Harz niedergeschlagen. Auch auf diese Weise habe ich denselben nicht in reinem Zustande erhalten können. Es leidet jedoch keinen Zweifel, dass hier wirklich das Diphenyltriazol,

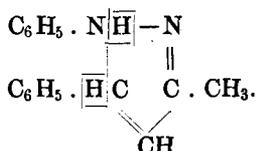


vorliegt, obgleich der Kohlenstoffgehalt bei den Analysen  $1\frac{1}{2}$ —2 pCt. zu niedrig gefunden wurde. Die Verbindung ist eine äusserst schwache Base. Sie löst sich leicht in Benzol und Alkohol, schwerer in Aether, ist in Wasser unlöslich.

Wie wir oben gesehen haben, wird das Benzylidencyanphenylhydrazin leicht zu Triazolverbindungen oxydirt, z. B.:



Man kennt in Knorr's »Pyrazolreihe« Thatsachen, die an diese Reaction erinnern, in der That stehen auch die Pyrazol- und Triazolverbindungen in mancherlei Hinsichten einander sehr nahe. So giebt Benzalacetophenylhydrazin bei der Destillation Diphenylmethylpyrazol<sup>1)</sup>:



Eine gewisse Analogie bietet auch die Verwandlung des Hydrazides der Zimmtsäure in das Diphenylpyrazolon.

Upsala, Universitätslaboratorium, im März 1889.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 137.