

gestellt worden ist, immer ein sehr beträchtliches Anwachsen der Dispersion und damit auch eine Erhöhung der Refraction statt ¹⁾. Demselben Umstande begegnen wir auch im vorliegenden Falle. Die Molekulardispersion ist bedeutend höher als die näherungsweise anwendbare Rechnung für die Formel $C_{10}H_{10}|^{\overline{4}}$ ergibt. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes darf der Grad der Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und Rechnung in Bezug auf die Molekularrefraction als ein genügender bezeichnet werden. Sowohl der Zahlenwert der Constante M_x als derjenige von M_{Na} bestätigen in unzweideutiger Weise, und soweit dies mit Berücksichtigung der erwähnten Atomgruppierung erwartet werden kann, die vorstehende Constitutionsformel des γ -Methylindens.

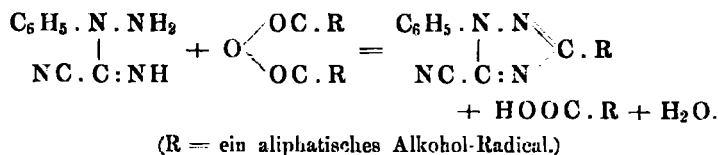
Heidelberg, im December 1891.

21. J. A. Bladin: Ueber Phenyläthyl-, Phenylpropyl- und Phenylisopropyltriazolverbindungen.

(Eingeg. am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe früher die Phenylmethyltriazolverbindungen beschrieben²⁾ und berichte im Folgenden über drei mit diesen homologe Reihen von Triazolverbindungen.

In gleicher Weise wie Essigsäureanhydrid³⁾ und Propionsäureanhydrid⁴⁾ wirken Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid auf Dicyanphenylhydrazin nach der Gleichung:



¹⁾ Man vergleiche diesbezüglich Zeitschr. physik. Chem. 7, 155 u. f. und 185 u. f. (1891).

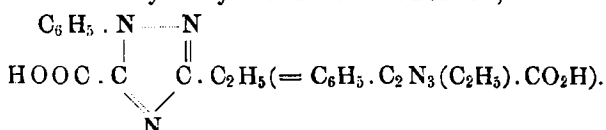
²⁾ Diese Berichte XVIII, 1544 u. XIX, 2598.

³⁾ Ich habe früher auch gezeigt (diese Berichte XIX, 2599), dass das Phenylmethylcyantriazol überraschend leicht durch Einwirkung der Brenztraubensäure auf das Dicyanphenylhydrazin gebildet wird. Ueber einige andere Bildungsarten dieser Verbindung werde ich in den folgenden Mittheilungen berichten.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 1548.

1. Phenyläthyltriazolverbindungen.

Phenyläthyltriazolcarbonsäure,



Weil das Nitril dieser Säure¹⁾ seines niedrigen Schmelzpunktes (37.5 — 38° C.) wegen schwierig zu reinigen ist, besonders da dasselbe mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, wurde für die Darstellung dieser Säure das Rohproduct direct verwendet. Es wurde in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit etwas überschüssiger Kalilauge versetzt und in offener Schale gekocht, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte und der Alkohol verdunstet war. Je nachdem der Alkohol abdampfte, wurde Wasser zugesetzt. Aus der nun stark braun gefärbten, nicht zu concentrirten Lösung werden durch tropfenweises Versetzen mit Salzsäure die farbigen Substanzen abgeschieden und nach weiterem Eindampfen das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt. Ein Ueberschuss an Salzsäure ist zu vermeiden, weil sich die ausgeschiedene Säure sonst wieder zum Theil auflöst. Auf diese Weise wird die Phenyläthyltriazolcarbonsäure als ein gelbes Oel erhalten, welches leicht, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, erstarrt. Hält man sich genau an die soeben gegebene Vorschrift, so ist die Ausbeute an der Carbonsäure sehr gut. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Bei 100° C. getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132	60.8	60.5 pCt.
H ₁₁	11	5.1	5.7 »
N ₃	42	19.4	19.7 »
O ₂	32	14.7	— »
	217	100.0	

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in Benzol und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Krystallen, leicht löslich in Alkohol, woraus sie in grossen, wohlausgebildeten Krystallen krystallisirt, in Wasser ziemlich löslich. Aus Benzol krystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 144 — 145° C. unter Gasentwicklung zu einem farblosen Oel, das wahrscheinlich Phenyläthyltriazol ist, aus Alkohol oder Wasser krystallisirt, dagegen bei ca. 122 — 123° C. schmilzt. Der niedrigere Schmelzpunkt hängt wahrscheinlich von einem Gehalt von Krystallwasser ab. Dieses entweicht indessen nicht im Exsiccator über Schwefelsäure, und bei 100° C. wird die Verbindung klebrig; nach dem Erstarren schmilzt sie aber nun bei 144 — 145° C.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1548.

Ester der Phenyläthyltriazolcarbonsäure.

Der Methylester wurde aus dem Silbersalze durch Kochen mit Methyljodid dargestellt und nach vollendeter Reaction durch Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren desselben blieb es als ein fast farbloses Oel zurück, welches nach mehreren Tagen zum Theil erstarrte. Eine vom Oel abgepresste Probe schmolz bei 41° C., aber wahrscheinlich liegt der wahre Schmelzpunkt einige Grade höher. Die Verbindung kann nicht umkrystallisirt werden weil sie sich aus den Lösungsmitteln als ein Oel abscheidet¹⁾.

Der Aethylester wurde auf dieselbe Weise dargestellt und ist ein farbloses Oel.

Salze der Phenyläthyltriazolcarbonsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Silbersalz bildet einen weissen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag.

Das Kupfersalz, $(C_6H_5 \cdot C_2N_3[C_2H_5] \cdot CO_2)_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$ wurde durch Zusatz einer Kupfersulfatlösung zu einer verdünnten, warmen Lösung des Ammoniumsalzes erhalten, wobei dasselbe beim Erkalten in glänzenden, blaugrünen Blättchen auskrystallisirte. Lufttrockenes Salz wurde analysirt.

	Berechnet	Gefunden	
für $(C_6H_5 \cdot C_2N_3[C_2H_5] \cdot CO_2)_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$			
Cu	11.3	11.3	11.2 pCt.
$3\frac{1}{2}H_2O$	11.3	11.2	11.5 »

Die Analysen des bei 120° C. getrockneten Salzes ergaben:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot C_2N_3[C_2H_5] \cdot CO_2)_2Cu$		
C	53.3	52.9 pCt.
H	4.0	4.3 »
Cu	12.8	12.8 »

Chlorhydrat der Phenyläthyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_2H_5) \cdot CO_2H \cdot HCl$.

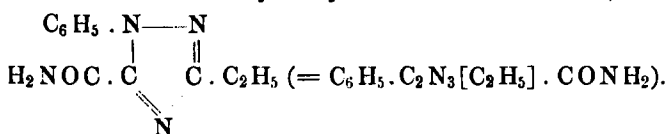
Die Säure zeigt, wie die homologen Triazolcarbonsäuren, auch basische Eigenschaften und giebt ein wohl krystallisirendes Chlor-

¹⁾ Der Methylester der Phenylmethyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2CH_3$, den ich nicht vorher in diesen Berichten beschrieben habe, schmilzt bei $101 - 105.5^{\circ}$ C. und ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether, schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet er farblose, harte, zu Bällchen vereinigte Nadeln. Gefunden wurden 60.8 pCt. Kohlenstoff, 5.5 pCt. Wasserstoff und 19.4 pCt. Stickstoff; berechnet resp. 60.8, 5.1 und 19.4 pCt.

hydrat. Sie löst sich leicht in kochender Salzsäure, und beim Abkühlen krystallisirt das Salz in kleinen farblosen Blättchen aus. Vom Wasser wird es zersetzt. Für die Analyse wurde dasselbe im Exsiccator über festem Kali getrocknet.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_2H_5) \cdot CO_2H \cdot HCl$		
HCl	14.4	14.6 pCt.

Amid der Phenyläthyltriazolcarbonsäure,

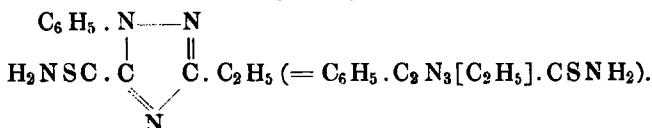


Eine Alkohollösung von nicht gereinigtem Nitrile wurde mit einigen Tropfen Kalilauge und dann mit einer 3-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung versetzt. Beim Erhitzen ging Sauerstoff weg, und die braune Lösung wurde bald rein gelb. Nach vollendeter Reaction wurde die Lösung durch Salzsäure neutralisirt und im Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten krystallisirte die Verbindung in gelblichen, harten Krystallen aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132	61.1	60.4 pCt.
H ₁₂	12	5.6	6.1 »
N ₄	56	25.9	26.1 »
O	16	7.4	— »
	216	100.0	

Die Verbindung ist in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus diesem letzten Lösungsmittel in farblosen Aggregaten kleiner Prismen. Schmelzpunkt 152—152.5° C. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird die Verbindung leicht in die Carbonsäure übergeführt.

Thiamid der Phenyläthyltriazolcarbonsäure,



In eine mit wenig Ammoniak versetzte, warme Alkohollösung des nicht gereinigten Nitrils wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wurde dann concentrirt, und beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, die wiederholt aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt wurden. Die Analysen ergaben:

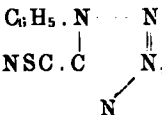
C ₁₁	132	56.9	—	pCt.
H ₁₂	12	5.2	—	„
N ₄	56	24.1	24.5	„
S	32	13.8	13.4—13.6	„
	232	100.0		

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in harten, schwefelgelben, prismatischen Krystallen; ziemlich leicht löslich in Benzol. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 149.5—150° C. ¹⁾

2. Phenylpropyltriazolverbindungen.

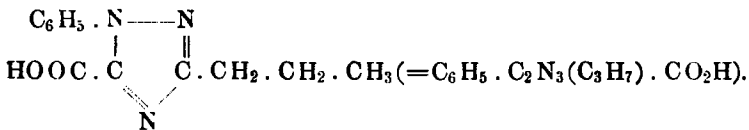
Erhitzt man Dicyanphenylhydrazin mit 1¹/₂ Gewichtstheilen Buttersäureanhydrid einige Minuten zum Sieden, so entsteht mit Leichtigkeit Phenylpropylcyantriazol. Die braune Flüssigkeit wurde in Sodaauslösung gegossen um die Buttersäure zu entfernen. Da das Oel nicht erstarrte, wurde das Nitril nicht isolirt, sondern in die entsprechende Carbonsäure durch Kochen mit alkoholischem Kali übergeführt.

¹⁾ Ich habe auch die Thiamide der Phenylmethyl- und Diphenyltriazolcarbonsäuren und der Phenyltetrazolcarbonsäure dargestellt. Sie wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme, mit Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung der resp. Nitrile erhalten. Das Thiamid der Phenylmethyltriazolcarbonsäure, C₆H₅.C₂N₃(CH₃).CSNH₂, bildet, aus Alkohol krystallisirt, schwefelgelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 182° C. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Gefunden wurden 55.5 pCt. C., 4.9 pCt. H., 25.8 pCt. N und 14.8 pCt. S; berechnet für C₆H₅.C₂N₃(CH₃).CSNH₂ resp. 55.0, 4.6, 25.7 und 14.7 pCt. Das Thiamid der Diphenyltriazolcarbonsäure, (C₆H₅)₂.C₂N₃.CSNH₂, bildet aus Alkohol oder Benzol krystallisirt schwefelgelbe Nadelchen, ist ziemlich löslich in Benzol, löslicher in Alkohol. Aus Benzol krystallisirt, enthält die Verbindung 1 Mol. Krystallbenzol, welches bei 110° entweicht. Gefunden 21.6 und 21.7 pCt. C₆H₆; berechnet für 1 C₆H₆ 21.8 pCt. Benzolfreie Substanz gab bei der Analyse: 20.1 pCt. N und 11.5 pCt. S; berechnet für (C₆H₅)₂.C₂N₃.CSNH₂ resp. 20.0 und 11.4 pCt. Schmp. 170.5—171.5° C. Das Thiamid der Phenyltetrazolcarbon-

säure, H₂NSC.C , krystallisirt aus Alkohol, worin der Körper leicht

löslich ist, in grossen, schwefelgelben Tafeln, schmilzt bei 168—169° C. unter völliger Zersetzung. Gefunden 34.6 pCt. N; berechnet für C₆H₅.CN₄.CSNH₂: 34.2 pCt. N.

Phenylpropyltriazolcarbonsäure,



Ihre Darstellung ist der Phenyläthyltriazolcarbonsäure analog. Zur Reinigung wurde sie wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Die Analysen der lufttrockenen Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₂	144	62.3	—	pCt.
H ₁₃	13	5.6	—	»
N ₃	42	18.2	18.0—18.7	»
O ₂	32	13.9	—	»
	231	100.0		

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols in schönen, farblosen, fast kubischen Krystallen. Aus Benzol, worin sie ziemlich löslich ist, krystallisirt sie in kleinen Prismen. Sie schmilzt bei 160.5—161° C. unter Gasentwicklung zu einem farblosen Oel, das wahrscheinlich Phenylpropyltriazol ist.

Die Säure löst sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure zu einem leicht löslichen Chlorhydrat, das von Wasser zersetzt wird.

Der Methyl- und Aethylester sind farblose Oele.

Salze der Phenylpropyltriazolcarbonsäure.

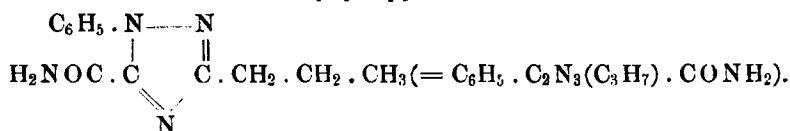
Die Kalium- und Ammoniums Salze sind sehr leicht löslich.

Das Silbersalz bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag, der leicht körnig wird. Beim Erhitzen mit Wasser wird es barzig.

Das Kupfersalz, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CO}_2)_2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Zu einer warmen, ziemlich concentrirten Lösung des Ammoniums Salzes wurde eine Kupfersulfatlösung zugesetzt, wobei das Salz sich sogleich in der Form eines feinen, voluminösen, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlages ausschied. Es besitzt eine hellblaue Farbe mit violetterm Anstrich. Lufttrocken, enthält es $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches bei 170° C. entweicht. Beim Erhitzen bis zur beginnenden Zersetzung bleibt die hellblaue Farbe unverändert (vergl. das Kupfersalz der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure).

	Berechnet		Gefunden	
für $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CO}_2)_2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$				
Cu	11.9		11.6—11.8	pCt.
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1.7		1.5	»

Amid der Phenylpropyltriazolcarbonsäure,

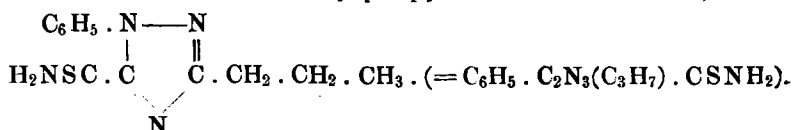


Dieses bekommt man leicht durch 24-stündiges Stehenlassen einer Mischung von einer alkoholischen Lösung des Aethyl- (oder Methyl-) Esters und starkem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung wird darauf stark concentrirt, wobei sich ein Oel ausscheidet, welches leicht erstarrt. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	62.6	62.6 pCt.
H ₁₄	14	6.1	6.5 »
N ₄	56	24.3	24.7 »
O	16	7.0	— »
	230	100.0.	

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Wasser. Aus Benzol krystallisirt dieselbe in zu Bällchen vereinigten, farblosen Prismen. Schmelzpunkt 122 bis 122.5° C.

Thiamid der Phenylpropyltriazolcarbonsäure,



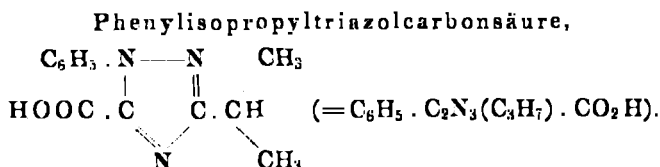
In eine warme, mit Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung des nicht gereinigten Phenylpropylcyantriazols wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, und die Lösung darauf concentrirt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit etwas Alkohol gewaschen und aus Benzol wiederholt umkrystallisirt. Die Analysen ergaben:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	58.5	— pCt.
H ₁₄	14	5.7	— »
N ₄	56	22.8	22.9 »
S	32	13.0	12.6 »
	246	100.0.	

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol, worin sie leicht löslich ist, in glänzenden, gelben zu Ballen vereinigten Prismen. Schmelzpunkt 130—130.5° C.

3. Phenylisopropyltriazolverbindungen.

Die Darstellung des Phenylisopropylcyantriazols geschah nach bekanntem Muster aus Isobuttersäureanhydrid und Dicyanphenylhydrazin. Es konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.



Ueber die Darstellung dieser Säure siehe die beiden vorigen homologen Carbonsäuren. Aus 10 g Dicyanphenylhydrazin wurden in einem Versuche 6 g nicht umkrystallisirter Säure erhalten. Die Verbindung wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So erhalten, enthält dieselbe Krystallbenzol, welches bei 100° C. völlig entweicht; beim Liegen bei gewöhnlicher Temperatur verwittert sie allmählich. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	18.2	18.1 pCt.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser. Aus Benzol krystallisirt er in kleinen farblosen Prismen, die Krystallbenzol enthalten. Benzolfrei, schmilzt derselbe bei 135° C. unter Gasentwicklung zu einem fast farblosen Oel, das wahrscheinlich Phenylisopropyltriazol ist.

Die Phenylisopropyltriazolcarbonsäure löst sich leicht schon in der Kälte in gewöhnlicher Salzsäure und giebt dabei ein leicht lösliches, in farblosen Nadelchen krystallisirendes Chlorhydrat, welches von Wasser zersetzt wird.

Ester der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure.

Der Methylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, aus dem Silber-salze und Methyljodid dargestellt, bildet ein farbloses Oel, das allmählich zum grössten Theil erstarrt. Er ist schwierig zu reinigen, weil er sich aus den Lösungsmitteln als Oel abscheidet. Wird er jedoch in Benzol aufgelöst, und die Lösung mit Ligroin versetzt, bis eine schwache Trübung eintritt, so krystallisirt er nach freiwilligem völligem Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, farblosen, zu drusenförmigen Aggregaten vereinigten Krystallen aus.

	Berechnet	Gefunden
N	17.1	17.5 pCt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Schmelzpunkt 75—76° C.

Der Aethylester ist ein farbloses Oel.

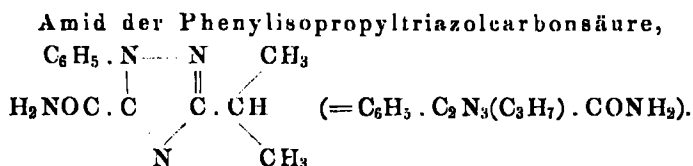
Salze der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag, der aus mikroskopischen Täfelchen besteht; es wird leicht harzig beim Kochen mit Wasser.

Das Kupfersalz, $(C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_3H_7) \cdot CO_2)_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$. Aus dem Ammoniumsalz und Kupfersulfat dargestellt, bildet es himmelblaue, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die oft mit einander nach der Länge zu federigen, grossen Aggregaten vereinigt sind. Es enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, die zuerst bei 170° C. vollständig entweichen. Bei 185° C. fängt das Salz sich zu zersetzen und nimmt dabei eine schön smaragdgrüne Farbe an; bei 170° C. bleibt die blaue Farbe unverändert.

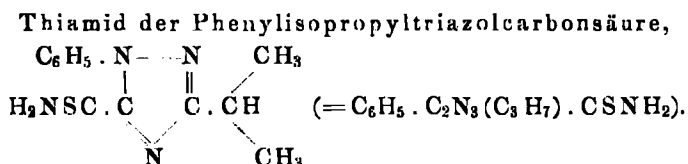
Berechnet		Gefunden
für $(C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_3H_7) \cdot CO_2)_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$		
Cu	11.2	11.0—11.1—11.0 pCt.
$2\frac{1}{2} H_2O$	7.9	7.9—7.7 „



Es wurde durch 24-stündiges Stehen einer mit starkem Ammoniak versetzten, alkoholischen Lösung des Aethylesters dargestellt. Die Lösung wurde dann concentrirt, wobei beim Erkalten der Körper auskrystallisirte. Er wurde aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Berechnet		Gefunden
N	24.3	24.5 pCt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt dieselbe in farblosen Nadelchen. Schmelzpunkt 127.5—128° C.



Dieses wurde durch Einleitung von Schwefelwasserstoff in eine warme, mit etwas Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung des nicht

gereinigten Nitriles dargestellt. Die Lösung wurde dann stark concentrirt, und die ausgeschiedenen, gelben Krystalle wiederholt aus verdünntem Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
S	13.0	13.6 pCt.

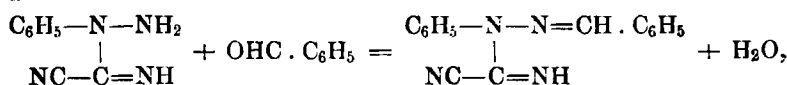
Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, in der Wärme auch leicht löslich in 50-procentigem Alkohol, woraus zuerst kleine Oeltropfen sich abscheiden, welche bald in schwefelgelbe Nadeln übergehen; auch leicht löslich in Benzol und krystallisirt daraus in schwefelgelben Prismen. Schmelzpunkt 147—148° C.

Upsala, im December 1891. Universitäts-Laboratorium.

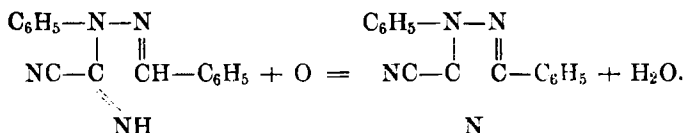
22. J. A. Bladin: Ueber die Condensationsproducte des Dicyanphenylhydrazins mit aliphatischen Aldehyden.

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Ich habe gezeigt¹⁾, dass der Benzaldehyd auf das Dicyanphenylhydrazin reagirt, so dass ein Benzylidenderivat unter Wasserabspaltung gebildet wird:



und dass dieses Condensationsproduct leicht durch Einwirkung von gelinden Oxydationsmitteln in das Diphenylcyantriazol übergeführt werden kann:



Auf meine Anregung hat dann Holmquist²⁾ im hiesigen Laboratorium einige andere aromatische Aldehyde, z. B. Zimmtaldehyd, *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd, auf das Dicyanphenylhydrazin einwirken lassen und dabei gefunden, dass diese, gleichwie der Benzaldehyd, auf diese Verbindung reagieren, und dass die zuerst unter Wasserabspaltung gebildeten Condensationsproducte durch Einwirkung von

¹⁾ Diese Berichte XXII, 796.

²⁾ Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1891, No. 6, S. 429.