

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.

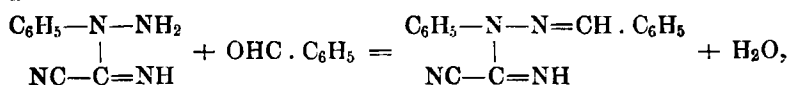
Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, in der Wärme auch leicht löslich in 50-procentigem Alkohol, woraus zuerst kleine Oeltropfen sich abscheiden, welche bald in schwefelgelbe Nadeln übergehen; auch leicht löslich in Benzol und krystallisirt daraus in schwefelgelben Prismen. Schmelzpunkt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

Upsala, im December 1891. Universitäts-Laboratorium.

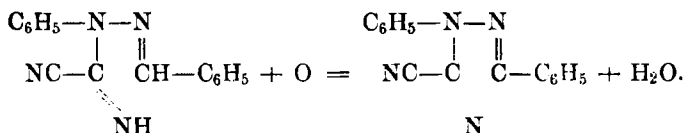
## 22. J. A. Bladin: Ueber die Condensationsproducte des Dicyanphenylhydrazins mit aliphatischen Aldehyden.

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

Ich habe gezeigt<sup>1)</sup>, 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 Holmquist<sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 796.

<sup>2)</sup> Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1891, No. 6, S. 429.

Oxydationsmitteln ebenso leicht, wie das Benzylidendicyanphenylhydrazin, in Triazolderivate übergeführt werden können. In der Einwirkung aromatischer Aldehyde auf das Dicyanphenylhydrazin besitzt man also eine bequeme Methode Triazolverbindungen mit guter Ausbeute zu erhalten, welcher ausser der Phenylgruppe ein anderes aromatisches Radical enthalten, welches Wasserstoff in dem Triazolkerne substituirt.

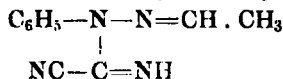
Ich habe nun gefunden, dass die Aldehyde der aliphatischen Reihe auf das Dicyanphenylhydrazin auf dieselbe Weise wie die aromatischen einwirken, und dass die gebildeten Condensationsproducte leicht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln in Triazolderivate übergeführt werden können.

Man führt die Versuche auf folgende Weise aus:

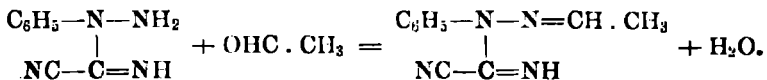
Das Dicyanphenylhydrazin wird in Alkohol (ca. 1 Th. Dicyanphenylhydrazin und 3—4 Theile Alkohol) aufgelöst, und die Lösung mit der berechneten Menge Aldehyd (oder etwas mehr, wenn der Aldehyd leicht flüchtig ist) versetzt, worauf die Mischung aufgeköcht und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt wird. Gewöhnlich findet dabei sogleich vollständige Reaction statt. Man kann prüfen, ob die Lösung noch unangegriffenes Dicyanphenylhydrazin enthält, dadurch, dass man einige Tropfen auf ein Uhrglas giesst, etwas Alkohol zusetzt und darauf einige Tropfen Kalilauge; ist noch unangegriffenes Dicyanphenylhydrazin vorhanden, so wird die Lösung schön violett gefärbt, besonders wenn man auf dieselbe bläst. Meistens braucht man nicht die gebildeten Condensationsproducte zu isoliren, sondern man versetzt die Lösung nach vollendeter Reaction sogleich mit alkoholischer Eisenchloridlösung, am besten in einigem Ueberschusse, und kocht eine Weile. Der Alkohol wird darauf abgedunstet und durch Wasser ersetzt, wobei sich die Triazolverbindung abscheidet und kann, wenn sie fest ist, durch Umkrystallisiren aus passenden Lösungsmitteln gereinigt werden oder durch Kochen mit alkoholischem Kali direct in die entsprechende Carbonsäure übergeführt werden. Die Ausbeute ist gut.

Einwirkung des Acetaldehyds (oder Paraldehyds) auf das Dicyanphenylhydrazin.

Aethylidendicyanphenylhydrazin,



Der Acetaldehyd reagirt leicht mit Dicyanphenylhydrazin in alkoholischer Lösung nach der Gleichung:



Man braucht nur zu einer warmen Alkohollösung des Dicyanphenylhydrazins etwas mehr als die berechnete Menge des Acetaldehydes und einige Tropfen Salzsäure zuzusetzen, wobei sogleich vollständige Reaction erfolgt. Statt Acetaldehyds kann Paraldehyd angewandt werden; die Reaction scheint nur etwas träger zu verlaufen. Die Lösung wird dann concentrirt und mit Wasser verdünnt, wobei sich ein mehr oder weniger gefärbtes Oel ausscheidet, welches jedoch bald krystallinisch erstarrt. Auch bei directem Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit überschüssigem Paraldehyd findet Reaction statt; nach Verdünnung mit Wasser scheidet sich ein braungefärbtes Oel aus, das leicht beim Umrühren erstarrt. Die Verbindung wird durch Auskochen und Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	64.5	64.9 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.4	5.9 „
N <sub>4</sub>	56	30.1	30.5 „
	186	100.0	

Der Körper ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus Ligroin krystallisirt derselbe in blassgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 95.5—96.5° C.

#### Phenylmethylecyantriazol aus Aethylidendicyanphenylhydrazin.

Aethylidendicyanphenylhydrazin wird durch Oxydationsmittel (z. B. Silbernitrat, Eisenchlorid) leicht in Phenylmethylecyantriazol, übergeführt. Wird es nämlich in Alkohollösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Silbernitratlösung versetzt, und nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Silbers mit Wasser versetzt, so fällt das Phenylmethylecyantriazol aus und kann durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt werden. Ein so erhaltenes Präparat bildete farblose Prismen vom Schmelzpunkt 108—109° C. und gab bei der Analyse Zahlen, die für das Phenylmethylecyantriazol stimmen.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	65.2	65.6 pCt.
H <sub>8</sub>	8	4.4	4.8 „
N <sub>4</sub>	56	30.4	— „
	184	100.0	

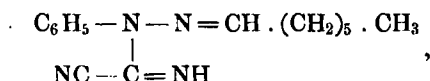
Wie Silbernitrat wirkt Eisenchlorid. Eine Alkohollösung des Aethylidendicyanphenylhydrazins wurde eine Weile mit einer concentrirten, alkoholischen Eisenchloridlösung in einigem Ueberschusse erwärmt. Der Alkohol wurde dann verdunstet und durch Wasser ersetzt, wobei sich ein Oel abschied, welches bald erstarrte. Beim

Umkrystallisiren aus Alkohol wurden bei 108.5—109° C. schmelzende Prismen erhalten. Diese Methode eignet sich besonders für die Darstellung des Phenylmethylcyantriazols, und die Ausbeute ist besser, als bei der Anwendung des Essigsäureanhydrides.

Einwirkung des Oenanthols auf das Dicyanphenylhydrazin.

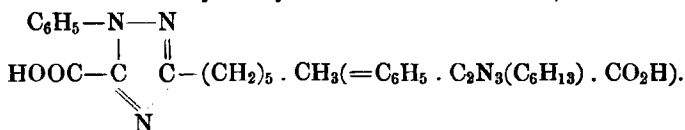
In gleicher Weise wie Acetaldehyd wirkt Oenanthol auf Dicyanphenylhydrazin.

Eine warme Alkohollösung des Dicyanphenylhydrazins wurde mit der berechneten Menge Oenanthols und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Reaction fand dabei sogleich statt. Ohne Zusatz der Salzsäure wirken beide nicht auf einander ein. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein braungefärbtes Oel zurück, welches nicht erstarrte. Dieses besteht zweifellos aus der Verbindung



aber, weil dieselbe nicht erstarrte, konnte sie nicht rein dargestellt werden, sondern wurde sogleich in das Phenylhexylcyantriazol übergeführt. Das Oel wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Eisenchlorid in einer offenen Schale gekocht. Der abgedunstete Alkohol wurde durch Wasser ersetzt. Ein dunkelbraunes Oel schied sich dabei aus, welches durch Aether ausgezogen wurde. Nach Abdestilliren des Aethers blieb das dunkelgefärbte Oel zurück, welches nicht erstarrte. Dieses besteht zweifellos aus Phenylhexylcyantriazol, aber da es nicht erstarrte, konnte es nicht rein erhalten werden.

Phenylhexyltriazolcarbonsäure,



Diese wurde aus dem rohen Phenylhexylcyantriazol durch Kochen mit alkoholischem Kali dargestellt. Ueber die Darstellung dieser Säure siehe die Phenyläthyltriazolcarbonsäure in der vorigen Abhandlung. Sie wurde durch Zusatz von Ligroïn zu einer Benzollösung derselben gereinigt. Bei 100° C. getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>15</sub>	180	65.9	66.1 pCt.
H <sub>19</sub>	19	7.0	7.4 >
N <sub>3</sub>	42	15.4	15.7 >
O <sub>2</sub>	32	11.7	— >
	273	100.0	

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Aus Wasser krystallisirt dieselbe in silberglänzenden Blättern; durch Fällen vermittels Ligroins aus Benzollösung erhalten, bildet sie farblose, blätterige Krystalle. Sie schmilzt bei 126° C. unter geringer Gasentwicklung; bei höherem Erhitzen wird diese stärker.

Der Methyl- und Aethylester sind farblose Oele.

#### Salze der Phenylhexyltriazolcarbonsäure.

Die Kalium- und Ammoniumsalsze sind in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz bildet einen weissen, fast unlöslichen Niederschlag.

Das Kupfersalz,  $(C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_6H_{13}) \cdot CO_2)_2Cu + H_2O$ , durch Zusatz einer warmen Lösung von Kupfersulfat zu einer siedenden, völlig neutralen Lösung des Ammoniumsalszes erhalten, bildet einen hellblauen mikrokrystallinischen Niederschlag. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Berechnet		Gefunden
für $(C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_6H_{13}) \cdot CO_2)_2Cu + H_2O$		
Cu	10.1	10.1—10.0—10.1 pCt.
H <sub>2</sub> O	2.9	3.0—2.9

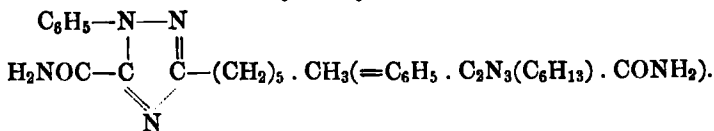
#### Chlorhydrat der Phenyltriazolcarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_6H_{13}) \cdot CO_2H \cdot HCl$ .

Diese Säure zeigt, gleichwie die homologen Säuren, auch basische Eigenschaften und giebt ein wohl krystallisirendes Chlorhydrat. Sie löst sich leicht in warmer, gewöhnlicher Salzsäure, und beim Erkalten krystallisirt das Salz in farblosen, verfilzten Nadelchen aus.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_6H_{13}) \cdot CO_2H \cdot HCl$		
HCl	11.8	11.6 pCt.

Das Salz wird von Wasser zersetzt, ebenso beim Stehen im Exsiccator über festem Kali. Eine Probe, die während ca. einer Woche im Exsiccator über festem Kali gestanden hatte, gab nach Verbrennen mit Calciumoxyd nur eine schwache Opalescenz mit Silbernitrat.

#### Amid der Phenylhexyltriazolcarbonsäure,



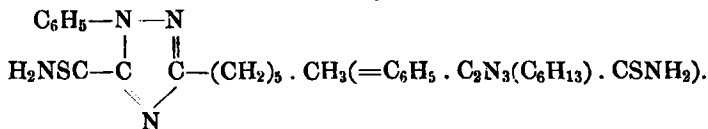
Dieses wurde durch ca. 18-stündiges Stehenlassen einer Mischung von einer alkoholischen Lösung des Aethylesters und starkem Ammo-

niak erhalten. Nach Verdunsten des Alkohols blieb ein schwach gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisch erstarrte. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt, enthält sie Krystallbenzol (wahrscheinlich  $\frac{1}{2}$  Mol.), welches erst beim Schmelzen entweicht.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>15</sub>	180	66.2	— pCt.
H <sub>20</sub>	20	7.3	— »
N <sub>4</sub>	56	20.6	20.7 »
O	16	5.9	— »
	272	100.0	

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol, worin sie leicht löslich ist, in rein weissen, glänzenden Blättchen; sie ist auch leicht löslich in Alkohol. Benzolfrei, schmilzt sie bei 82—82.5° C.

Thiamid der Phenylhexyltriaazolcarbonsäure,



Eine warme, mit Ammoniak versetzte Alkohollösung von nicht gereinigtem Nitril wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann concentrirt. Beim Erkalten schied sich ein braunes Oel aus, welches abfiltrirt wurde. Das gelbe Filtrat wurde dann mit Wasser verdünnt, wobei ein rein gelbes Oel ausfiel, welches leicht erstarrte. Die Verbindung wurde durch Auflösen in Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der abgekühlten Lösung gereinigt, wobei sich erst kleine Oeltropfen ausschieden, welche bald in schwefelgelbe Blättchen übergingen.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>15</sub>	180	62.5	— pCt.
H <sub>20</sub>	20	6.9	— »
N <sub>4</sub>	56	19.5	19.3 »
S	32	11.1	10.8 »
	288	100.0	

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln und scheidet sich daraus als ein Oel ab. Schmelzpunkt 76—77°.

Upsala. Universitätslaboratorium im December 1891.