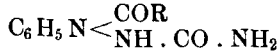


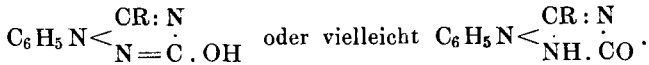
## 498. O. Widman: Neue Triazol- und Triazinderivate.

(Eingegangen am 26. October.)

Wie ich in einer vorläufigen Mittheilung über eine neue Methode unsymmetrische Derivate von Phenylhydrazin darzustellen<sup>1)</sup> erwähnt habe, können Verbindungen von dem Typus:



sehr leicht dargestellt werden, wenn man das Phenylsemicarbazid mit Säurechloriden in Benzollösung kocht, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. A priori könnte man erwarten, dass sich diese  $\alpha$ -substituirten Phenylsemicarbazide unter geeigneten Verhältnissen ohne Schwierigkeit condensiren lassen würden und zwar zu Triazolderivaten von dem Typus:

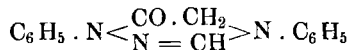


Trotz vielfachem Bemühen habe ich indessen bis jetzt in keinem dieser Fälle eine Wasserabspaltung constatiren können. Dagegen habe ich gefunden, dass eine derartige Condensation überaus leicht eintritt, wenn man das Phenylsemicarbazid selbst direct mit starker Ameisensäure kocht. Hierbei bildet sich ein 1. Phenyl. 3. oxy (aci). 1. 2. 4. triazol, welches ich übrigens durch Erhitzen mit Phosphor-pentasulfid in Phenyltriazol selbst übergeführt habe. Von allen bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Phenyltriazolderivaten dürfte diese die einfachste und bequemste sein.

Auch bei den in der erwähnten Mittheilung kurz skizzirten Verbindungen,  $\alpha$ -Phenylglycinyll- $\beta$ -acetphenylhydrazid und  $\beta$ -Acet- $\alpha$ -phenylhydrazidoacetanilid:



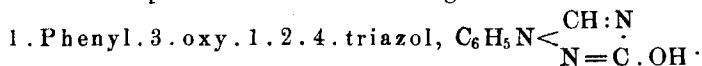
war eine Neigung zur Anhydridbildung vorauszusehen. Auch in diesen Fällen ist indessen die Erwartung nicht erfüllt worden. Bei dem Kochen des durch Verseifen erhaltenen  $\alpha$ -Phenylglycinyllphenylhydrazids mit Ameisensäure habe ich aber ohne Schwierigkeit das Triazinderivat:



erhalten und es erscheint wahrscheinlich, dass sich eine ähnliche Reaction auch bei der genannten isomeren Verbindung abspielen wird. Einen Versuch in dieser Richtung habe ich aber noch nicht ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 945.

In beiden Fällen gehen somit die Formylderivate sehr leicht in innere Anhydride über, während es fraglich ist, ob die übrigen Acidyl-derivate überhaupt einer Condensation fähig sind.



Nachdem man 1 Th. Phenylsemicarbazid <sup>1)</sup> unter dem Rückflusskühler mit 2.5 Th. stärkster Ameisensäure 7 Stunden gekocht hat (nach 4 Stunden enthält die Lösung noch unverändertes Semicarbazid), braucht man nur die Lösung ziemlich stark mit Wasser zu verdünnen, den dabei entstandenen dicken, krystallinischen Niederschlag mit kaltem Wasser zu waschen und bei 120° zu trocknen, um die Verbindung in fast reinem Zustande zu bekommen. Ehe man die Flüssigkeit verdünnt, ist es jedoch zweckmässig, einen Theil der Ameisensäure abzudampfen. Die Ausbeute von direct ausgefällttem Phenyl-oxytriazol beträgt ein Drittel bis zur Hälfte des angewendeten Phenylsemicarbazids. Aus der Mutterlauge kann man jedoch eine neue, allerdings nicht grosse Quantität gewinnen, wenn man jene mit starker Natronlauge übersättigt und dann mit Essigsäure ansäuert. Die herabgesetzte Ausbeute hängt davon ab, dass eine beträchtliche Menge des Phenylsemicarbazids Zersetzung erleidet, was daraus hervorgeht, dass die Mutterlauge beim Uebersättigen mit Natronlauge stark nach Ammoniak riecht und eine starke eosinähnliche Färbung annimmt.

Das so erhaltene Phenyl-oxytriazol ist in den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol auch beim Kochen unlöslich oder äusserst schwer löslich. Von kochendem Wasser wird es ein wenig aufgenommen und scheidet sich daraus in gekrümmten Nadeln ab. Am besten krystallisirt der Körper aus kochendem Eisessig, worin er ziemlich schwer löslich ist, und zwar in länglichen Blättern. Beim Erhitzen schmilzt er erst bei sehr hoher Temperatur, sublimirt aber schon vorher stark und zwar in grossen, irisirenden Blättern.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_3O$ .

Procente: C 59.63, H 4.35, N 26.09.

Gef. » » 59.61, » 4.40, » 26.26.

Die Verbindung giebt sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Sie löst sich nicht nur in Alkalien, sondern auch in Alkalicarbonaten und ist also eine ziemlich starke Säure. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich. Die Lösungen reduciren auch nicht bei längerem Kochen die Fehling'sche Lösung.

<sup>1)</sup> Die Darstellung des Phenylsemicarbazids gelingt nach meiner Erfahrung am besten, wenn man 50 g Phenylhydrazin mit 37 g 90procentiger Essigsäure und 250 g Wasser vermischt und dann eine Lösung von 45 g Kaliumcyanat in 150 g Wasser langsam unter Umrühren einführt. Auf diese Weise bekommt man leicht 55 g fast reines, getrocknetes Phenylsemicarbazid.

Das Hydrochlorat,  $C_8H_7N_3O \cdot HCl + H_2O$ , ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Die Base löst sich deshalb nicht in kalter Salzsäure, leicht aber in warmer. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in fächerförmig gruppirten, platten Nadeln aus. Im Exsiccator getrocknet, verliert es bei  $100^0$  gleichzeitig das Krystallwasser und den ganzen Chlorwasserstoffgehalt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_3O \cdot HCl + H_2O$ .

Procente: Cl 16.46,  $HCl + H_2O$  25.29.

Gef. » » 16.51, » 25.10.

Mit Platinchlorid versetzt, giebt die Lösung des Hydrochlorats keine Fällung, beim Concentriren wird sie dunkel gefärbt und scheint zersetzt zu werden.

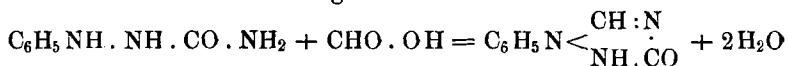
Das Silbersalz,  $C_8H_6N_3 \cdot OAg + H_2O$ , stellt einen amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar. Es enthält 1 Mol. Wasser, welches es noch bei  $100^0$  festhält, bei  $120^0$  aber verliert. Beim stärkeren Erhitzen sublimirt freies Phenyloxytriazol in schönen Blättern und metallisches Silber bleibt zurück.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_3O Ag + H_2O$ .

Procente: Ag 37.76,  $H_2O$  6.29.

Gef. » » 37.59, » 6.40.

Bezüglich der Constitution des neuen Triazolderivats ist es zunächst auf Grund der Bildungsweise:



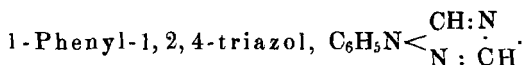
klar, dass das den Sauerstoff bindende Kohlenstoffatom mit dem  $\beta$ -Stickstoffatom des Phenylhydrazinrestes direct verbunden ist. Nur zwischen zwei Formeln, der eben angeführten Aciformel und der oben angegebenen Oxyformel, hat man deshalb zu wählen. Die bisher bekannten Thatsachen reichen freilich nicht aus, zwischen diesen mit Sicherheit zu entscheiden; mir scheint jedoch a priori die Oxyformel die wahrscheinlichere zu sein und zwar aus mehreren Gründen, namentlich auf Grund der scharf ausgeprägten, sauren Eigenschaften der Verbindung.

Ein Phenyloxytriazol (Phenylpyrrodiazolon) ist schon vorher von Andreocci<sup>1)</sup> beschrieben worden. Dieser Forscher liess Acetylurethan auf Phenylhydrazin einwirken und bekam so ein Phenylmethyloxytriazol (Phenylmethylpyrrodiazolon), welches durch successive Oxydation und Kohlensäureabspaltung in ein Phenyloxytriazol übergeführt wurde.

Dieses ist in kochendem Wasser, in Essigäther und in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in langen, bei  $182-183^0$

<sup>1)</sup> Regia Università degli Studi di Roma. Istituto chimico. Ricerche eseguite nell' Anno Scolastico 1890—1891, § 469.

schmelzenden Nadeln. Es ist somit von dem meinigen durchaus verschieden, muss infolgedessen mit demselben isomer sein und kann als 1-Phenyl-2-5-oxy-1, 2, 4-triazol bezeichnet werden. Andreocci nimmt auch eine ähnliche Constitution an, ohne jedoch für seine Auffassung einen einwurfsfreien Beweis liefern zu können. Nach der Bildungsweise könnte die Verbindung ebensowohl ein 3-Oxy- als 5-Oxytriazol sein.



Nach einer von Andreocci angewandten Methode ist es mir gelungen, das Phenyl-3-oxytriazol zu Phenyltriazol zu reduciren.

5 g Phenyl-oxytriazol wurde mit 10 g Phosphorpentasulfid innig zusammengerieben und die Mischung bei 230—260° 6 Stunden erhitzt. Während der Reaction entwich Schwefelwasserstoff. Nach dem Erkalten stellte das Product eine gelbbraune, glasige Masse dar. Diese wurde mit Kaliumcarbonatlösung ausgekocht und die von einem schwarzen Pulver abfiltrirte dunkelbraune Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die gelbliche Chloroformlösung ergab beim Verdampfen ein Oel, das leicht zu einem strahlig-krystallinischen Körper erstarrte. Zur Reinigung wurde er mit Wasserdämpfen destillirt und aus dem Destillate wieder mit Chloroform ausgezogen. Die Ausbeute ist gering.

Das so erhaltene Phenyltriazol krystallisirt in langen, bei 46—47° schmelzenden Nadeln. Es hat einen schwachen, süßlichen, angenehmen Geruch, ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in kaltem Wasser sehr leicht löslich und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur sehr schwer. Mit Quecksilberchlorid verbindet es sich zu einer in kaltem Wasser unlöslichen, aus kleinen Nadeln bestehenden Fällung.

Im Wesentlichen stimmen diese Eigenschaften mit den von Andreocci angegebenen überein. Der Schmelzpunkt liegt nach Andreocci bei 47°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N$ .

Procente: N 28.97.

Gef. » » 28.51.

Das Hydrochlorat krystallisirt in grossen, breiten Prismen oder Tafeln, die sich sehr leicht in kaltem Wasser lösen.

Andreocci hat die Platinchloriddoppelsalze des Phenyltriazols näher untersucht. Er fand, dass sich in saurer Lösung das Hydrochlorat mit Platinchlorid zu einem normalen Chloroplatinat verbindet, das mit 2 oder 3, bei 100° entweichenden Molekülen Krystallwasser krystallisirt. Erhitzt man das entwässerte Salz auf 150—180°, so verliert es 2 Moleküle Chlorwasserstoff und geht somit in ein Platindiphenyltriazolchlorid über. Dieses Salz entsteht ausserdem auch, wenn das normale Chloroplatinat längere Zeit mit kaltem oder einige Minuten mit kochendem Wasser behandelt wird.

Dieses charakteristische Verhalten habe ich bei meinem Präparate wiedergefunden.

Phenyltriazolchloroplatinat,  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$ .

Die mit rauchender Salzsäure versetzte Lösung des Hydrochlorats wurde mit Platinchlorid vermischt und dabei ein Salz in kleinen, glitzernden, gelben Krystallen erhalten. Nach Waschen mit Salzsäure wurde das Salz bei  $100^\circ$  getrocknet und analysirt. Beim Erhitzen auf  $180^\circ$  nahm die Substanz langsam an Gewicht ab, während die Farbe immer mehr ins Blassgelbe überging. Als das Gewicht constant geworden war, entsprach der Gewichtsverlust 2 Mol. Chlorwasserstoff.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 27.82, 2HCl — — — — — 10.42.

Gef. » » 28.38, » Gew.-Verl.(bei  $180^\circ$ ) 10.03.

Platindi-phenyltriazol-chlorid,  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3]_2 \text{PtCl}_4$ .

Diese Zusammensetzung hat also das auf  $180^\circ$  erhitze Chloroplatinat. Dasselbe Salz habe ich ausserdem nach dem anderen, von Andreocci benutzten Verfahren erhalten.

Beim Waschen des tiefgelben Salzes, welches beim Versetzen einer neutralen Lösung des Hydrochlorats mit Platinchlorid ausfällt, erwies sich, dass die Farbe allmählich theilweise bleicher wurde, während eine beträchtliche Menge Chlorwasserstoff in dem Filtrate mit Silbernitrat nachweisbar war. Das ausgepresste Salz wurde dann mit Wasser einige Minuten gekocht, wobei es zu einem voluminösen, blassgelben, krystallinischen Pulver aufschwoll. Nach dem Auspressen und Trocknen bei  $100^\circ$  enthielt indessen das Präparat noch dunkler gefärbte Theile, welche eine unvollständige Umsetzung anzeigten, und deshalb wurde es vor der Analyse noch bei  $180^\circ$  bis zum constanten Gewicht erhitzt. Die dabei eintretende Gewichtsabnahme war ziemlich gering und blieb weit hinter der des oben beschriebenen Chloroplatinats zurück.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{PtCl}_4$ .

Procente: C 30.67, H 2.24, Pt 31.05.

Gef. » » 30.62, » 2.52, » 31.23.

Die Untersuchung des Phenyl . 3 . oxytriazols und seiner Derivate wird fortgesetzt.

Diphenylacitetrahydrotriazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N} = \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Das  $\alpha$ -Phenylglycinyphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ , wurde unter dem Rückflusskühler 5 Stunden mit der etwa 6-fachen Menge »krystallisirter« Ameisensäure gekocht. Die Lösung, welche

beim Erkalten keine feste Substanz absetzte, wurde im Wasserbade etwas verdampft und dann mit Wasser verdünnt. Hierbei entstand ein dicker Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Verbindung ist in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus sehr schnell in kleinen, seidenglänzenden Blättern, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist, in welchem Falle sie ganz und gar erstarrt. In Aether ist die Verbindung unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 173—174°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3O$ .

Procente: C 71.71, H 5.18, N 16.73.

Gef. » » 72.55, » 5.28, » 16.61.

Die Verbindung wird von wässrigen Alkalien nicht aufgenommen; in starker Salzsäure löst sie sich, wird aber von Wasser gefällt. Sie ist demnach eine schwache Base, zeigt aber keine sauren Eigenschaften. Die Fehling'sche Lösung hat selbst beim Kochen keine Einwirkung.

Der Körper ist als Repräsentant einer neuen Klasse von Triazinverbindungen anzusehen, welche später einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden soll.

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

#### 499. O. Widman: Ueber die Constitution der von Bladin und der von Andreocci dargestellten Triazol- und Tetrazolverbindungen.

(Eingegangen am 26. October.)

Wie bekannt, hat J. A. Bladin aus dem von Emil Fischer zuerst beschriebenen Dicyanphenylhydrazin eine Reihe sehr interessanter Triazol- und Tetrazolderivate dargestellt.

Auffallender Weise ist indessen die Constitution des Dicyanphenylhydrazins noch nicht sicher bekannt. Das Cyan kann ebenso gut an der einen wie an der anderen von den Stickstoffgruppen des Phenylhydrazins gebunden sein, d. h. man hat zwischen den beiden Formeln:



zu wählen.

Je nachdem man von der einen oder der anderen Auffassungsweise ausgeht, gelangt man zu hinsichtlich der Plätze der Substituenten verschiedenen Formeln, sowohl der Tetrazol- als der Triazolverbindungen. Um dieses mit Beispielen zu beleuchten, wird das Phenyl-