

5. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HH. H. Landolt, C. Liebermann, H. Wichelhaus und W. Will, zum Vorstands-Delegirten für die Angelegenheiten der Redaction der »Berichte« Hr. A. Pinner für das Jahr 1900 gewählt.

6. Pro 1900 werden

für den Gehülfen der Redaction des Handbuchs	
der organischen Chemie	M. 2100
für den Gehülfen der Redaction der »Berichte«	> 1500
» » » des Schatzmeisters	> 1500
» » » der Geschäftsstelle	> 1200

bewilligt. Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

8. Zur Ergänzung von Lücken der Bibliothek werden dem Bibliothekar pro 1900 wiederum M. 300 zur Verfügung gestellt.

13. Hr. Siermann hat in der Sitzung der Gesellschaft vom 8. Januar 1900 in Anregung gebracht, dass über Todesfälle, welche im Kreise der Berliner Mitglieder eintreten, seitens der Geschäftsstelle den Berliner Mitgliedern Nachrichten zugehen sollen. Der Vorstand hält es nicht für angezeigt, dieser Anregung Folge zu geben.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

29. Hans Rupe und Hans Labhardt: Eine neue Synthese von Phenyloxytriazolen.

(Eingeg. am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 8. Januar von Hrn. R. Stelzner.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ursprünglich, das Amid der α -Phenylhydrazidoameisensäure darzustellen, deren Ester vor einiger Zeit von uns beschrieben wurde¹⁾. Dieses Amid hätte das noch unbekannte Isomere des Phenylsemicarbazids, das

β -Phenylsemicarbazid:
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$$

$$\quad \quad \quad |$$

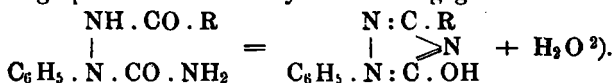
$$\quad \quad \quad \text{NH}_2$$
, vorgestellt. Aber

der Versuch, im Phenylhydrazidoameisensäureester selbst den Alkoholrest durch die Gruppe $\cdot\text{NH}_2$ zu ersetzen, gelang ebensowenig, wie

¹⁾ Diese Berichte 32, 10.

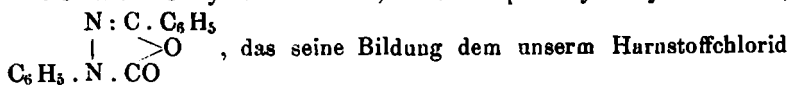
mit den acidylirten Derivaten desselben, das ganze Carboxäthyl wurde jedesmal abgespalten¹⁾!

Wir liessen deswegen auf β -Acidylphenylhydrazine Harnstoffchlorid einwirken; auf diesem Wege wird nun allerdings die Gruppe .CO.NH₂ in das Phenylhydrazin eingeführt, aber die Reaction bleibt hierbei nicht stehen, sondern es wird sogleich noch ein Molekül Wasser abgespalten und ein Oxytriazolring gebildet:



Wir gelangten damit zu einer ganz allgemeinen Methode zur Darstellung von 1-Phenyl-5-oxytriazolverbindungen. Aber wir lernten sehr bald einen Fall kennen, wo dieselbe gänzlich versagt, wenn nämlich R ein rein aromatischer Rest ist, z. B. wenn β -Benzoylphenylhydrazin zur Anwendung gelangt, so findet ein solcher Ringschluss nicht statt, ja das Harnstoffchlorid wirkt überhaupt nicht ein. Diese Thatsache dürfte wohl nicht anders zu erklären sein, als durch die Annahme, dass hier eine Art von sterischer Hinderung vorliegt, bedingt durch die räumliche Ausdehnung des Phenylrestes. Es dürfte diese Anschauung darin eine Stütze finden, dass, sowie statt eines rein aromatischen Säureradicals, ein solches einer aromatisch substituirtten Fettsäure in das Phenylhydrazin eingetreten ist, also beispielsweise das der Phenylessigsäure, der Ringschluss anstandslos sich vollzieht, ebenso gut wie beim Formyl- oder Acetyl-Phenylhydrazin³⁾.

Während Harnstoffchlorid demnach auf Benzoylphenylhydrazin garnicht einwirkte, entstand bei diesem Versuche eines jener von Freund zuerst entdeckten, von M. Busch in neuester Zeit⁴⁾ weiter untersuchten Oxybiazolon, das Diphenyloxybiazolon,



¹⁾ Auch M. Busch ist es nicht gelungen, mit dem von ihm dargestellten Chloride des Phenylhydrazin- α,β -dicarbonsäuremonoäthylesters (Journ. für prakt. Chem. 60, 25) das Amid darzustellen (freundliche Privatmittheilung). Substituirtte Derivate dieses Amides lassen sich dagegen mit Dialkyl- oder Diphenyl-Harnstoffchloriden erhalten (vgl. die folgende Abhandlung).

²⁾ Widmann (diese Berichte 26, 2612) konnte aus der Verbindung

$$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
kein Wasser abspalten und daraus zu einem 1-Phenyl-3-oxytriazol gelangen, wahrscheinlich weil in diesem Falle eine die Condensation ermöglichende desmotrope Form nicht entstehen kann.

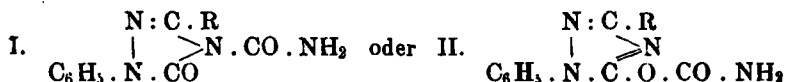
³⁾ Arbeiten zur weiteren Verfolgung solcher Fälle von sterischer Hinderung sind im Gange.

⁴⁾ loc. cit.

stets beigemengten Chlorkohlenoxyd verdankt. So also konnte ein Ring sich bilden, aber es ist ein Sauerstoffatom, das in diesem Falle den Ringschluss bewerkstelligt, und wenn wir auch im Allgemeinen über diese Dinge noch sehr wenig wissen, so darf doch wohl angenommen werden, dass das Sauerstoffatom weniger Raum beansprucht, als dasjenige des Stickstoffs.

Bei den durch aliphatische Säuren substituirten Phenylhydrazinen ist das erste Einwirkungsproduct des Harnstoffchlorids nicht das entsprechende Phenyloxytriazol, sondern ein Derivat desselben mit der Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. Wenn auch beim einfachen (aus Formylphenylhydrazin entstehenden) 1-Phenyl-5-oxytriazol ein solches zwar nicht im reinen Zustande isolirt, sein Vorhandensein im Reactionsproducte aber nachgewiesen werden konnte, so sind diese primär entstehenden Derivate beim 1-Phenyl-3-methyl- und -äthyl-5-oxytriazol wohl charakterisirte, gut krystallisirende Verbindungen.

Ueber ihre Constitution sich jetzt schon bestimmt auszusprechen, dürfte schwierig sein, doch scheinen alle uns bisher bekannten Reactionen zu beweisen, dass bei diesen Phenyloxytriazolen die Existenz verschiedener desmotroper Formen wahrscheinlich ist. Jene Körper können entweder die Constitution:



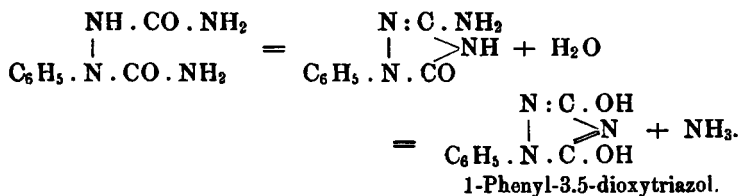
haben, sind also entweder Harnstoffderivate oder Urethane. Sie spalten die Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ äusserst leicht beim Behandeln mit Alkalicarbonaten, ja schon beim Kochen mit Wasser, ab; die daraus gebildeten Oxytriazole lassen sich aber nicht mehr durch Behandeln mit Harnstoffchlorid in jene Verbindungen überführen, was, wenn man den stark sauren Charakter der Oxytriazole berücksichtigt, wohl zu verstehen ist¹⁾. Vielleicht ist die Annahme die richtigste, dass zunächst Körper von der Formel I entstehen, nach der Abspaltung von $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ findet dann die tautomere Umlagerung in die Enolform des Phenyloxytriazols statt. Für diese letztere nehmen wir, in Uebereinstimmung mit anderen Chemikern, die Oxyform an, obwohl nicht verhehlt werden kann, dass die Reactionen, welche zur Erkennung der desmotropen Formen in der Reihe dieser Ringe führen, noch recht mangelhaft sind.

Das Phenyloxytriazol liefert ein Monoacetylderivat, das schon beim Kochen mit Alkohol den Acetylrest verliert, woraus man einen Beweis für die »Enolformel« ableiten könnte; im Uebrigen haben

¹⁾ Ist in R ein Benzolrest enthalten, so entstehen solche Harnstoff- oder Urethan-Abkömmlinge nicht — wohl wegen der stark sauren Eigenschaften des Ringes.

wir uns mit dem Studium dieser Reactionen nicht weiter abgeben, da kürzlich von Gerolamo Cuneo¹⁾ ähnliche Untersuchungen in der Urazolreihe veröffentlicht worden sind.

Bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Phenylsemicarbazid entsteht das schon von Pinner²⁾ vor längerer Zeit dargestellte 1-Phenyl-3.5-dioxytriazol. Wir nehmen an — das primäre Reactionsproduct konnte nicht isolirt werden, sondern nur die Zersetzungsproducte desselben mit Säuren oder Alkalien — dass dieser Vorgang folgendermaassen verläuft:



Experimenteller Theil.

Carbaminsäurechlorid und β -Acidylphenylhydrazine.

A. β -Acetylphenylhydrazin.

Die für das Acetylphenylhydrazin angewandte Arbeitsmethode kann in gleicher Weise auch für die übrigen β -Acidylphenylhydrazine benützt werden, sie sei deshalb für diesen Fall etwas ausführlicher beschrieben.

Als geeignetstes Lösungs- und Verdünnungs-Mittel für das Harnstoffchlorid³⁾ erwies sich natriumtrockenes Benzol. Dasselbe löst zwar von den β -Acidylphenylhydrazinen selbst bei Siedehitze nur wenig auf; dieser Umstand ist jedoch für die in Frage stehenden Reactionen ohne Nachtheil; es genügt, die Phenylhydrazide fein zu pulverisiren und im Benzol zu suspendiren.

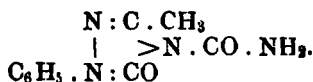
20 g β -Acetylphenylhydrazin werden in ca. 200 ccm Benzol aufgeschlemmt und die Mischung mit der für 2 Moleküle berechneten Menge rohen Harnstoffchlorids versetzt. (Da das Harnstoffchlorid immer etwas Phosgen aufgelöst und Chlorammonium suspendirt enthält, wurde jeweilen ein Ueberschuss von 20 pCt. zum Ausgleich

¹⁾ Chem. Centralbl. 1898, I, 33. ²⁾ Diese Berichte 20, 2358; 21, 1225.

³⁾ Die Darstellung des Harnstoffchlorids erfolgte nach der Vorschrift von Gattermann (Ann. d. Chem. 244, 34) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Chlorammonium bei etwa 400°. Leichter und in besserer Ausbeute erhält man diesen Körper, wenn man statt Salmiak, Ammoniakgas bei ungefähr derselben Temperatur auf Phosgen reagiren lässt. Diese neue Darstellungsmethode, welche in einzelnen Punkten noch nicht genau ausgearbeitet ist, soll später publicirt werden.

dieser Fremdkörper zugefügt.) Es ist im Allgemeinen nicht empfehlenswerth, mehr als 20 g Acetylphenylhydrazin auf einmal in Arbeit zu nehmen, da sonst die spätere Behandlung grösserer Mengen der Reactionsproducte zu sehr erschwert wird. — In der Kälte tritt keine Reaction ein. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade am Rückflusskühler; Letzterer wird zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen. Sobald die Temperatur zu steigen beginnt, stellt sich Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ein. Das anfangs feste Acetylphenylhydrazin verwandelt sich in eine weiche, schwammähnliche Masse, welche auf dem Benzol schwimmt. Letzteres und auch das Reactionsproduct nehmen manchmal eine schwach violette Färbung an. Nach ca. 1½–2-stündigem Erhitzen hört die Salzsäurebildung auf: die Reaction ist beendet. Man giesst das Benzol von dem entstandenen Körper, welcher einen zusammenhängenden Klumpen bildet, ab. Der Letztere wird 2 bis 3 Mal mit Alkohol ausgekocht und die Flüssigkeit von unlöslichen Antheilen heiss abfiltrirt. Dieser meist nur geringe Rückstand besteht grösstentheils aus Chlorammonium, welches aus dem Harnstoffchlorid stammt. Aus der oft roth gefärbten, alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten ein nahezu farbloser Körper in feinen Nadeln aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man ihn vollkommen rein. Sein Schmelzpunkt liegt alsdann bei 154–155°.

Der Analyse zufolge kommt der Verbindung die Zusammensetzung eines 1-Phenyl-3-methyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamids zu:



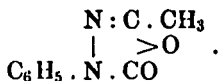
0.1734 g Sbst.: 0.3516 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.170 g Sbst.: 39.3 ccm N (21°, 746 mm.)

C₁₀H₁₀N₄O₂. Ber. C 55.05, H 4.59, N 25.68.
Gef. » 55.27, » 4.84, » 25.85.

Die abfiltrirten Benzolmutterlaugen des Rohproductes hinterlassen beim Abdampfen einen geringen Rückstand, der zum grössten Theile aus Salmiak besteht und nur wenig vom eigentlichen Reactionsproducte enthält.

Die Ausbeute an oben genanntem Körper entspricht nahezu der theoretischen. Unverändertes Acetylphenylhydrazin konnte nie nachgewiesen werden, wohl aber bildet sich neben dem Triazol ein zweiter Körper, allerdings nur in sehr untergeordneter Menge. Obwohl die geringe Quantität desselben zu einer Analyse nicht ausreichend war, konnte in ihm unschwer das Phenylmethyloxybiazolon, welches

zuerst von M. Freund¹⁾ aus Acetylphenylhydrazin und Chlorkohlenoxyd dargestellt wurde, nachgewiesen werden:



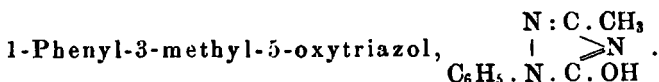
Schmp. 93—94°, lange weisse Nadeln.

Wahrscheinlich verdankt dieses Derivat seine Entstehung in unserer Reaction der Gegenwart des im Harnstoffchlorid gelösten Phosgens. Auf die näheren Bedingungen seiner Bildung werden wir am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen. Da es in Alkohol sehr viel leichter löslich ist als das Triazol, kann es von diesem ohne Schwierigkeit getrennt werden.

1-Phenyl-3-methyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid.

Farblose Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird von Aceton und heissem Alkohol leicht aufgenommen und kann durch langsames Verdunsten dieser Lösungen in flächenreichen messbaren Krystallen erhalten werden.

Bei der Behandlung mit Aetzalkalien, Alkalicarbonaten oder verdünnten Säuren in der Hitze, ja selbst schon beim längeren Kochen mit Wasser wird die Gruppe .CO.NH₂ in Form von Ammoniak und Kohlendioxyd abgespalten und man erhält



Farblose Blättchen. Schmp. 163—164°. Leicht löslich in heissem Weingeist, Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Aether und Benzol, garnicht in Ligroïn und Petroleumäther.

Von caustischen und kohlen-sauren Alkalien wird diese Verbindung leicht aufgenommen, nicht aber von Bicarbonatlösungen. Aus jenen alkalischen Lösungen fällt die Substanz auf Zusatz von Säuren unverändert wieder aus.

Mit Harnstoffchlorid und Chlorkohlensäureestern vermag diese Verbindung nicht zu reagiren (siehe Einleitung).

0.0967 g Sbst.: 0.2188 g CO₂, 0.049 g H₂O. — 0.2204 g Sbst.: 45.0 ccm N (15°, 758 mm.)

C₉H₉N₃O. Ber. C 61.71, H 5.14, N 24.0.

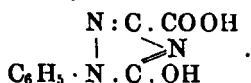
Gef. » 61.72, » 5.68, » 23.85.

Diese Verbindung ist identisch mit einem Phenylmethyloxytriazol, welches seinerzeit von Andreocci²⁾ durch Zusammenerhitzen von

¹⁾ M. Freund, diese Berichte 21, 2456; 23, 2821.

²⁾ Gazz. chim. 19, 448 und diese Berichte 20, Ref. 737.

Acety lurethan mit Phenylhydrazin dargestellt wurde. Andreocci giebt zwar für seine Substanz den Schmp. 166—167° an, indessen kann an der Identität der beiden Körper um so weniger gezweifelt werden, als beide durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in dieselbe 1-Phenyl-5-oxytriazol-3-carbonsäure übergehen:

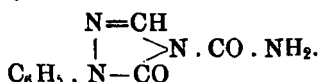


Schmp. 179—180°.

B) β -Formylphenylhydrazin.

Die Einwirkung von Carbaminsäurechlorid auf Formylphenylhydrazin wird in derselben Weise vorgenommen wie beim Acetylphenylphenylhydrazin. Das primäre Reactionsproduct besteht wahrscheinlich vorwiegend aus

1-Phenyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid,



Schmp. 163—164°. Diese Verbindung konnte jedoch nicht in genügender Menge in analysenreinem Zustande erhalten werden, da bereits beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus Alkohol der Harnstoffrest abgespalten wird.



Man gewinnt diesen Körper leicht, wenn man das Einwirkungsproduct von Harnstoffchlorid auf Formylphenylhydrazin nach dem Abdestilliren des Benzols mit Natriumcarbonatlösung kurze Zeit kocht. Nach dem Erkalten der filtrirten Lösung setzt man Salzsäure zu, wodurch das Oxytriazol ausgefällt wird. Der meist etwas grau oder schwach gelb gefärbte Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und in heissem Weingeist aufgelöst. Beim Erkalten erhält man die Verbindung meist in farblosen Nadeln oder Blättchen. Sollten die Krystalle schwach gefärbt sein, so löst man in viel heissem Wasser, kocht die Lösung mit wenig Thierkohle und lässt die heiss filtrirte Flüssigkeit kalt werden.

Im reinen Zustande stellt diese Substanz farblose Blättchen oder Prismen dar. Schmp. 179—181°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform und dergl., unlöslich in Petroleumkohlenwasserstoffen. Schon in der Kälte wird sie leicht von Alkalilaugen und Alkalicarbonatlösungen aufgenommen; Säuren scheiden sie daraus in flockigem Zustande ab.

Auf Fehling'sche Lösung wirkt der Körper weder in der Kälte noch beim Erhitzen ein. Mit Kupfer- und Baryum-Salzlösungen erhält man unter bestimmten Bedingungen blaugrüne bzw. weisse Fällungen, wahrscheinlich Salze dieses Oxytriazols.

0.2838 g Sbst.: 0.6194 g CO₂, 0.1156 g H₂O. — 0.4345 g Sbst.: 101.4 ccm N (24°, 743 mm).

C₈H₇N₃O. Ber. C 59.62, H 4.34, N 26.08.

Gef. » 59.52, » 4.52, » 25.89.

Acetyl-1-phenyl-5-oxytriazol,
$$\begin{array}{c} \text{N} : \text{CH} \\ | \quad \diagup \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3. \end{array}$$

Zur Bereitung dieses Körpers erhitzt man das 1-Phenyl-5-oxytriazol mit seinem 2—3-fachem Gewichte frischdestillirten Essigsäureanhydrids und dem gleichen Gewichte (bezogen auf das Triazol) wasserfreien Natriumacetats während einer Stunde am Rückflusskühler zum Sieden. Man lässt alsdann erkalten, giesst die Flüssigkeit in das gleiche Volum Wasser und schüttelt kräftig durch. Durch zeitweiliges Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser sorgt man dafür, dass das Gemenge sich nicht zu sehr erwärmt. Nach einiger Zeit tritt indessen doch plötzliche Erwärmung ein: das Acetanhydrid hat sich nun gänzlich in Essigsäure verwandelt und die Flüssigkeit ist von Krystallflocken durchsetzt. Man saugt dieselben ab und wäscht mit Eiswasser die anhängende Essigsäure weg. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol erhält man die Verbindung in farblosem Zustande.

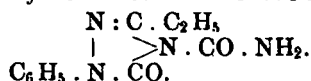
0.1175 g Sbst.: 24 ccm N (24.5°, 748 mm.).

C₁₀H₉N₃O₂. Ber. N 20.69. Gef. N 20.78.

Dieses Derivat bildet farblose Nadelchen. In Alkohol und Aether leicht löslich, wird es auch von Wasser in nicht unerheblicher Menge aufgenommen. Es ist indessen nur wenig beständig und spaltet seine Acetylgruppe sehr leicht ab. Wird bei seiner Bereitung das überschüssige Acetanhydrid anstatt durch Schütteln mit kaltem Wasser z. B. durch Abdunsten mit Alkohol entfernt, so findet bereits vollständige Entacetylirung statt. Kochen mit Wasser und schon während längerer Zeit fortgesetztes Sieden der weingeistigen Lösung bewirken Hydrolyse und liefern das bei 179—181° schmelzende Phenyl-oxytriazol.

C) β-Propionylphenylhydrazin.

1-Phenyl-3-äthyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid,



Man erhält dasselbe, wenn man Carbaminsäurechlorid unter denselben Bedingungen auf Propionylphenylhydrazin einwirken lässt, wie

auf Acetylphenylhydrazin. Das Benzol wird hier zweckmässig im druckverminderten Raume abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Aus der erkaltenden Lösung gewinnt man die Verbindung in feinen weissen Nadeln. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist werden die letzten Spuren von gefärbten Verunreinigungen entfernt. Schmp. 148°.

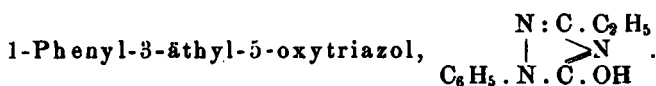
Von heissem Alkohol wird die Verbindung leicht aufgenommen; die Lösungen dürfen jedoch nicht lange auf einer höheren Temperatur erhalten werden, da sonst Abspaltung des Harnstoffrestes stattfindet. In Bezug auf die übrigen organischen Solventien verhält sich diese Substanz ähnlich wie das entsprechende Methylderivat.

In Alkalilaugen löst sich der Körper schon in der Kälte auf, von Alkalicarbonatlösungen wird er erst beim Erwärmen aufgenommen. Kocht man diese alkalischen Lösungen, so werden Kohlendioxyd und Ammoniak abgespalten; auf Zusatz von Säuren fällt das unten beschriebene Phenyläthyloxytriazol aus. Die gleiche Umwandlung erleidet die Verbindung beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren und beim längeren Sieden mit Wasser oder Alkohol.

0.1915 g Sbst.: 0.4009 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.0648 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 745.5 mm).

C₁₁H₁₂N₄O₂. Ber. C 56.89, H 5.17, N 24.13.

Gef. » 57.08, » 5.40, » 23.88.



Diese Verbindung wird aus der eben beschriebenen am besten durch Kochen mit verdünnten Alkalilaugen gewonnen. Sobald kein Ammoniak mehr entweicht, lässt man erkalten und versetzt die Flüssigkeit alsdann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Den entstandenen flockigen Niederschlag saugt man ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisirt aus Alkohol um. Auf diese Weise erhält man den Körper in feinen, weissen Nadeln.

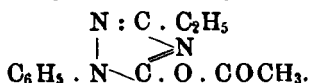
0.0897 g Sbst.: 0.2089 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1494 g Sbst.: 30 ccm N (21°, 742 mm).

C₁₀H₁₁N₃O. Ber. C 63.49, H 5.82, N 22.22.

Gef. » 63.47, » 6.20, » 22.30.

In Alkohol und Aether ist diese Substanz sehr leicht löslich und krystallisirt nur aus ganz concentrirten Lösungen. Auch von heissem Wasser wird ziemlich viel davon aufgenommen, beim Erkalten krystallisirt aber der grösste Theil wieder aus. In Alkalilaugen und Alkalicarbonatlösungen löst sie sich ebenfalls leicht auf und fällt auch nach längerem Kochen mit diesen Agentien auf Zusatz von Säuren unverändert aus.

Acetyl-1-phenyl-3-äthyl-5-oxytriazol,



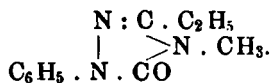
Dieses Derivat ist leicht zu erhalten, wenn man das Oxytriazol mit einem Ueberschuss von Acetanhydrid und soviel wasserfreiem Natriumacetat, dass sich beim Sieden nicht alles löst, während 1—2 Stunden kocht. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Schütteln mit kaltem Wasser zersetzt (siehe Acetylverbindung des 1-Phenyl-5-oxytriazols), wobei man einen krystallinischen Niederschlag erhält. Man saugt denselben ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisirt aus Alkohol um. Die Verbindung scheidet sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung in sehr langen, sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln ab. Schmp. 62—63°.

0.2498 g Sbst.: 40 ccm N (20°, 754.5 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 18.18. Gef. N 18.19.

Dieses Acetylderivat ist etwas beständiger, als das aus 1-Phenyl-5-oxytriazol gewonnene, es lässt sich aber immerhin noch sehr leicht verseifen. In verdünnter Kalilauge löst es sich schon in der Kälte nach einiger Zeit, und wenn man die Lösung während ca. 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt vollständige Abspaltung der Essigsäure ein. Das gleiche Resultat erzielt man auch durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit Wasser, welchem man eine Spur Alkohol zugesetzt hat. Ebenso bewirkt Sieden mit verdünnten Mineralsäuren eine rasche Verseifung.

1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-5-acitriazol,



Man gewinnt diese Verbindung durch 2-stündiges Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung des Phenyläthyltriazols mit 1 Mol.-Gewicht Natriummethylat und etwas mehr als 1 Mol.-Gewicht Jodmethyl im Rohr auf 100°. Das Jodmethyl und den grössten Theil des Holzgeistes destillirt man auf dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es fällt ein gelbes Oel aus, welches beim Reiben mit einem Glasstabe alsbald erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, welchem man einige Tropfen Bisulfit-Lösung zusetzt, wird der Körper rein erhalten. Schmp. 77—78°.

0.225 g Sbst.: 0.5358 g CO_2 , 0.1335 g H_2O . — 0.228 g Sbst.: 41.3 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 65.02, H 6.40, N 20.68.

Gef. » 64.95, » 6.59, » 20.49.

In Alkohol ist diese Substanz leicht löslich; beim langsamen Verdunsten einer wässrig-alkoholischen Lösung erhält man sie in dicken Prismen. In Alkalilaugen ist sie unlöslich. Die Methylgruppe lässt sich nur schwer wieder abspalten. Durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge wird die Verbindung nicht verändert, ebenso wenig beim Sieden mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure.

D) β -Benzoylphenylhydrazin.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, lässt sich durch Einwirkung von Carbaminsäurechlorid auf β -Benzoylphenylhydrazin kein Oxytriazol erhalten wie aus den Fettsäurephenylhydraziden. Die Versuche wurden zuerst in ähnlicher Weise wie mit den Letzteren ausgeführt und als hierbei keine Reaction eintrat, in verschiedenen Richtungen abgeändert. Weder die Anwendung von grossen Mengen Benzol zur vollständigen Auflösung des Ausgangsmaterials, noch diejenige von Toluol als Lösungsmittel zur Erzielung einer höheren Temperatur, führten zu einem fassbaren Resultate. In den meisten Fällen wurde selbst nach längerem Erhitzen noch eine grosse Menge unveränderten Harnstoffchlorids in dem Reaktionsgemische aufgefunden. Das einzige Einwirkungsproduct, welches isolirt werden konnte, war das Di-

phenyloxybiazolon,
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \begin{array}{c} \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{)} \\ | \quad \diagup \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$$
, dessen Reindarstellung

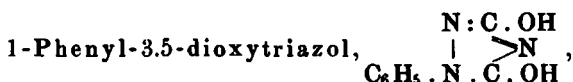
aber grosse Schwierigkeiten verursachte. Beim Abdestilliren der Lösungsmittel hinterblieben schmierige Substanzen, welche beim Erhitzen auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff entweichen liessen. Ausserdem enthielten sie immer beträchtliche Quantitäten von Benzoëssäure und Salmiak. Nur mit Hülfe einer wässrigen Lösung von neutralem Natriumsulfit gelang es, aus dem Rohproduct die gebundene Salzsäure zu entfernen, ohne zugleich eine tiefgreifende Zersetzung der Substanz zu verursachen.

Das Gemenge wird zuerst mit kaltem Wasser digerirt, um es vom Chlorammonium zu befreien und alsdann in heissem Alkohol suspendirt. Zu der Suspension wird nun eine heisse Lösung von Natriumsulfit gesetzt und diese Mischung etwa eine Minute lang gekocht. Man giesst nun auf Eis, nimmt die abgeschiedenen Flocken in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung der Benzoëssäure einige Male mit sehr verdünnter Sodalösung durch. Der Aether wird alsdann abgedunstet und der Rückstand mit wässrigem Alkohol und Thierkohle gekocht. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit krystallisiren aus derselben sehr schöne, farblose Nadeln, in welchen das erwähnte Oxybiazolon vorliegt. Schmp. 113—114°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.92.

¹⁾ M. Freund, diese Berichte 21, 2461.

löst es sich in derselben unter Ammoniakentwicklung auf. Nach dem Aufhören der letzteren wird die Flüssigkeit zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und heiss abfiltrirt. Das Filtrat lässt beim Erkalten bisweilen glänzende Blättchen eines Natriumsalzes fallen; durch Zugabe von mehr Wasser können dieselben wieder in Lösung gebracht werden. Säuert man an, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man den Körper in reinem Zustande in Form von glänzenden Blättchen, welche bei 261—263° schmelzen. Der Analyse zu Folge erwies sich diese Verbindung als identisch mit dem sogen. Phenylurazol oder



welches zuerst von Pinner¹⁾ aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Harnstoff erhalten wurde. Auch in ihren übrigen Eigenschaften erwies sich unsere Substanz als identisch mit jenem.

0.2192 g Sbst.: 0.437 g CO₂, 0.0841 g H₂O. — 0.2187 g Sbst.: 47 ccm N (23°, 746 mm).

C₈H₇N₃O₂. Ber. C 54.23, H 3.95, N 23.73.

Gef. » 54.43, » 4.26, » 23.76.

Zum Schlusse seien noch einige Bemerkungen über die

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf β-Acidylphenylhydrazine

angeführt. Bei dieser Reaction entstehen die schon mehrfach er-

wähnten Oxybiazalone: $\begin{array}{c} \text{N : C . R} \\ | \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 . \text{N} . \text{CO} \end{array}$, welche M. Freund zuerst

erhielt, indem er β-Acidylphenylhydrazine mit einer Lösung von Phosgen in Benzol im Rohre auf 100° erhitze. Wir fanden indessen, dass es nicht nothwendig ist, unter Druck zu arbeiten; es genügt, das betreffende Säurephenylhydrazid mit einer gesättigten Lösung von Chlorkohlenoxyd in Benzol während einer Stunde unter Rückfluss zum Sieden zu erhitzen, wobei eine glatte Umsetzung zu Oxybiazolon vor sich geht. Es wurden auf diese Weise dargestellt die Verbindungen aus Acetyl-, Benzoyl- und Phenylacetyl-Phenylhydrazin. Da die aus Letzterem entstehende Substanz, das



noch nicht bekannt ist, sei sie hier kurz beschrieben. Sie bildet schöne glänzende Blättchen vom Schmp. 68°. In Alkohol, Aether, Benzol,

¹⁾ Pinner, diese Berichte 20, 2358 und 21, 1225.

etc. sind dieselben leicht löslich. Nach kurzem Aufkochen mit verdünnter Salzsäure zeigt sich sehr deutlich der charakteristische Geruch der Phenyllessigsäure; in gleicher Weise bewirken Alkalien und deren Carbonate einen raschen Zerfall des Körpers in seine Componenten.

0.192 g Sbat.: 19 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 11.11. Gef. N 11.02.

Mülhausen i. Els. Städt. Chemieschule.

30. Hans Rupe und Hans Labhardt: Ueber unsymmetrische Phenylhydrazinderivate.

[VI. Mittheilung.]

(Eingeg. am 3. Januar, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf β -Acetylphenylhydrazin.

Nachdem wir nachgewiesen hatten, dass Harnstoffchlorid auf β -Acidylphenylhydrazine unter Bildung von Phenyloxytriazolen einwirkt (vorige Abhandlung), war es von Interesse zu sehen, wie sich ein disubstituirtes Carbaminsäurechlorid verhalten würde. Wir wählten hierzu das am leichtesten zugängliche Diphenylcarbaminsäurechlorid, das unschwer in grösseren Mengen aus Phosgen und Diphenylamin bereitet werden kann¹⁾.

Acetyl-diphenyl- β -phenylsemicarbazid,

NH.COCH₃

C₆H₅.N.CO.N(C₆H₅)₂.

Diphenylharnstoff und Essigsäurephenylhydrazid reagiren nicht mit einander, wenn sie, in Benzol gelöst, erhitzt werden. Wohl aber findet die Einwirkung statt, wenn diese Substanzen ohne Verdünnungsmittel auf höhere Temperatur gebracht werden. Von 128° an, dem Schmp. des Acetylphenylhydrazins, ist das Gemenge flüssig, und bereits bei 140° beginnt eine schwache Chlorwasserstoffentwicklung, die umso lebhafter wird, je höher die Temperatur steigt. Das anfangs hell gefärbte Gemenge wird immer dunkler; beim Erkalten erhält man ein dickflüssiges Oel, aus welchem sich kein einheitliches Product isoliren lässt. Wahrscheinlich zerstört das Salzsäuregas den grössten Theil der Substanzen. Es musste deshalb ein geeignetes Verdünnungsmittel gesucht werden, welches hoch genug siedet, um die Reaction vor sich gehen zu lassen. Als solches erwies sich am

¹⁾ Michler, diese Berichte, 8, 1665, 9, 396.