

Mittheilungen.

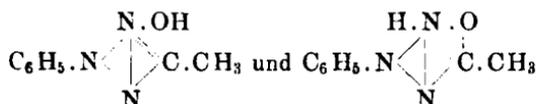
452. Hugo Voswinckel: Ueber Derivate des Triazans.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Theoretisches.

Diese Berichte 32, 2481 u. ff. ¹⁾ wurde über ein Condensationsproduct aus Phenylnitrosohydrazin und Aldehydammoniak von der Zusammensetzung $C_8H_9N_3O$ berichtet. Dieses Condensationsproduct erlangt dadurch ein erhöhtes Interesse, dass es sich, wie gezeigt, durch Reduction in den Aethyläther des lange gesuchten Phenyltriazans überführen lässt. Da sich nun auch gezeigt hat, dass die erwähnte Reaction eine viel allgemeinere ist als ursprünglich angenommen wurde, indem sich nicht nur die aromatische, sondern auch die aliphatische Componente derselben variiren lässt, so wurde versucht, die Constitution des ursprünglichen Condensationsproductes weiter aufzuklären. Von den loc. cit. angeführten, möglichen, tautomeren Constitutionsformeln, denen sich noch andere hinzufügen liessen, erklären die beiden Formen:



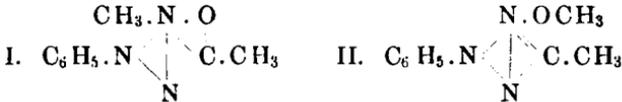
alle bisher aufgefundenen Reactionen der Substanz in befriedigender Weise und sollen daher der weiteren Untersuchung einstweilen zu Grunde gelegt werden.

Zur Klärung der vorliegenden Verhältnisse war zunächst zu versuchen, für die Tautomerie überhaupt, resp. die Fähigkeit der Substanz, nach tautomeren Formen zu reagiren, experimentelle Anhaltspunkte zu gewinnen.

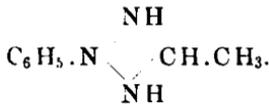
Was den letzteren Punkt anbelangt, so hat sich in der That für die Reactionsfähigkeit des Körpers nach tautomeren Formen der Beweis durch die Darstellung eines zweiten, dem bereits beschriebenen Methyläther structurisomeren Methylirungsproductes erbringen lassen. Während der Erstere durch Behandlung des Natriumsalzes mit Jodmethylen tsteht und eine dunkelorangefarbene, krystallinische Substanz ist, erhält man das Zweite durch die gleiche Behandlung des Silberosalzes als ein röthlich gefärbtes Oel.

¹⁾ Siehe auch diese Berichte 32, 2770 (Berichtigung.)

Für den krystallinischen Aether wurde bereits durch die Reduc-tion desselben zu einer sauerstofffreien, die Methylgruppe noch enthaltenden Base der Beweis erbracht, dass derselbe kein Sauerstoff-äther ist. Da es ausserdem unwahrscheinlich ist, dass die Methyli-rung am Kohlenstoffatom des Vierringes vor sich gegangen sein sollte, so ist derselbe zunächst als Stickstoffäther (Formel I) aufzufassen; dagegen stellt das zweite Methylierungsproduct einen Sauerstoffäther (Formel II) dar, der sich nicht ohne gleichzeitige Abspaltung der Methyl-



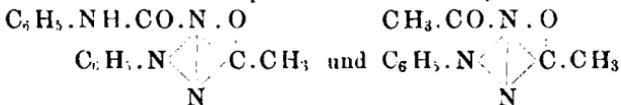
gruppe zu einer sauerstofffreien Base reduciren lässt. Behandelt man ihn nämlich in gleicher Weise wie den ersten Aether mit Reduc-tionsmitteln, so gelangt man zwar auch zu einer sauerstofffreien Base, dieselbe enthält aber die neu eingetretene Methylgruppe nicht mehr und ist nichts Anderes als das beschriebene Phenylmethylocyclomethylen-triazan:



Weiterhin wurde das Verhalten des ursprünglichen Condensations-productes gegen Ammoniak, Phenylcyanat, Acetylchlorid und Phosphoroxchlorid in nicht ionisirenden Lösungsmitteln untersucht.

Während der Körper nun wohlcharakterisirte Kalium- und Natrium-Salze bildet, welche sich mit Leichtigkeit mit anderen Metall-salzen zu schön krystallisirenden neuen Salzen, über welche demnächst berichtet werden soll, umsetzen, während er sich in wässrigem Ammoniak leicht löst (das Ammoniumsalz selbst konnte nicht isolirt werden), giebt derselbe in Benzol- oder Aether-Lösung mit trockenem Ammoniak behandelt kein Additionsproduct. Hieraus sowie aus seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und seiner vollkommen neutralen Reaction lässt sich auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der in ionisirenden Lösungsmitteln gelösten Substanz, dagegen auf das Nichtvorhandensein einer solchen in der reellen Substanz schliessen. Dieselbe kann demnach als eine sogen. Pseudosäure betrachtet werden.

Hiermit in Einklang steht die Fähigkeit des Körpers, sowohl mit Phenylcyanat, als auch mit Acetylchlorid in benzolischer Lösung schön krystallisirende Additionsproducte zu bilden, denen die Formeln:



zuzuschreiben sind. Mit Phosphoroxchlorid reagirt der Körper in Benzollösung ebenfalls, doch konnte kein greifbares Reactionsproduct

erhalten werden. Mit zahlreichen Säurechloriden wurden schön krystallisierende Verbindungen erhalten, die noch nicht näher untersucht wurden. Schliesslich wurde noch eine Pikrylverbindung dargestellt.

Experimentelles.



fällt aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als voluminöse, orangefarbene Masse aus. Es ist vollkommen lichtbeständig, verpufft beim Erwärmen auf etwa 80° , giebt durch Umkrystallisiren aus wässrigem Ammoniak oder Alkohol krystallinische Producte, welche aber nur die Hälfte bis ein Viertel des berechneten Silbergehaltes aufweisen. Zwei fractionirte Krystallisationen ergaben 18.5 bezw. 10 pCt. Ag, während $C_8H_8N_3OAg$ 40 pCt. Ag erfordert. Das einfach gefällte, mit Wasser gut ausgewaschene, im Vacuum getrocknete Salz stellt ein äusserst feinkörniges, hellbraunes Pulver dar und ergab 37.5 pCt. Ag. Schliesslich wurde noch das frisch gefällte, mit Wasser ausgewaschene, vacuumtrockne und mit Aether extrahirte Salz analysirt. Dasselbe ergab 57 pCt. Ag. Der Aether hatte beträchtliche Mengen der Muttersubstanz aufgenommen, enthielt aber auch Silbersalz. Das Salz wird demnach schon durch Aether zerlegt. In Benzol ist es vollkommen löslich und hieraus durch Ligroin wieder fällbar. Nach Vorstehendem wurde von einer weiteren analytischen Untersuchung des Salzes Abstand genommen, da ausserdem über seine Zusammensetzung im Hinblick auf seine fast in theoretischer Menge erfolgende Bildung aus der Muttersubstanz und seine ebenso erfolgende Umwandlung in den nachstehend beschriebenen Methyläther kein Zweifel sein kann.

Phenyläthyloxy-cyclotriazanmethyläther,



Das vorstehend beschriebene Silbersalz wurde in Wasser suspendirt und mit einer ätherischen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Abdunsten des Aethers und überschüssigen Jodmethyls der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 135° und 14 mm Druck destillirte so ziemlich die gesammte Menge (8 g) des Reactionproductes als röthlich gefärbtes Oel über.

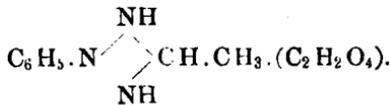
Dasselbe ist indifferent, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, dagegen so gut wie unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es dieselben intensiven Färbungen wie das ursprüngliche Condensationsproduct. Durch Abkühlen auf -6° , sowie durch Animpfen mit einem Krystall des Letzteren oder des isomeren Aethers war dasselbe nicht zum Erstarren zu bringen. Um festzustellen, ob es nicht dennoch Beimengungen des Letzteren enthielte, wurde es mittels einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether zum Erstarren gebracht und alsdann die beim Aufthauen sich verflüssigenden Antheile successive abgetrennt. Eine Beimengung des isomeren, bei 90° schmelzenden Aethers hätte hierbei in fester Form zurückbleiben müssen. Statt dessen verflüssigte sich die gesammte Menge der Substanz schon weit unter 0° , ohne einen festen Rückstand zu hinterlassen.

0.2072 g Sbst.: 43 ccm N (20.5° , 762.5 mm). — 0.1955 g Sbst.: 0.4383 g CO_2 , 0.1150 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 61.02, H 6.23, N 23.73.
Gef. » 61.14, » 6.56, » 23.87.

Das Oel stellt ein Structurisomeres des früher beschriebenen krystallinischen Methyläthers dar und enthält, wie sich aus der Ueberführung in die nachstehende Substanz ergibt, die Methylgruppe an Sauerstoff gebunden.

Phenylmethylcyclomethylentriazanbioxalat,



Zu der alkoholischen Lösung von 10 g des vorstehend beschriebenen Methyläthers wurde eine ebenfalls alkoholische Lösung von Zinnchlorür, der die berechnete Menge Salzsäure zugesetzt war, tropfenweise so lange hinzugefügt, bis die ursprünglich braunrotbe Färbung des Reaktionsgemisches in Hellgelb umschlug. Die Lösung, welche sich hierbei lebhaft erwärmt hatte, wurde abgekühlt, in mit Eis gekühlte überschüssige Kalilauge eingetragen und mit Aether extrahirt. Aus der durch einmaliges Durchschütteln mit gepulvertem Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung wurde auf Zusatz von überschüssiger ätherischer Oxalsäure das saure oxalsaurer Salz einer Base gefällt, welche nichts Anderes ist, als das bereits früher beschriebene Phenylmethylcyclomethylentriazan. Das Salz fällt sofort als wasserhelle, voluminöse Krystallmasse aus, die beim Trocknen zu einem grobkörnigen Krystallpulver zusammensintert. In Aether ist es unlöslich, in absolutem Alkohol schwer löslich, in Wasser dagegen ziemlich leicht löslich. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallirt,

stellt es ein wasserhelles, grobkörniges Krystallpulver dar, welches, bei 105° getrocknet, den Schmp. 200° zeigte.

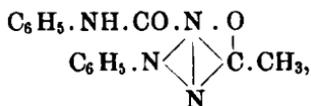
0.1789 g Sbst.: 27.6 ccm N (17°, 762 mm).

$C_8H_{11}N(C_2O_4H_2)$. Ber. N 17.57. Gef. N 18.02.

Zur weiteren Identificirung der Base wurde das oxalsaure Salz in das bereits beschriebene salzsaure Salz übergeführt. Dasselbe zeigte die beiden scharfen und charakteristischen Schmelzpunkte 140° (krystallwasserhaltig) und 205° (wasserfrei).

Der Aether hat hiernach unter dem Einfluss des Reductionsmittels die Oxymethylgruppe abgespalten.

Carbanilphenyläthylidenoxycyclotriazan,



entsteht in theoretischer Ausbeute beim Vermischen äquimolekularer Mengen von in Benzol gelöstem Phenyläthylidenoxycyclotriazan und Phenylcyanat. Nach einigem Stehen in einer offenen Schale scheidet das Reactionsgemisch beim Abdunsten des Lösungsmittels den neuen Körper in dunkelorange-farbenen Nadeln oder Prismen ab, die in der Regel zu warzenartigen Krystallaggregaten vereint an den Gefässwänden angewachsen sind. In ähnlicher Form erhält man ihn durch Fällen der Benzollösung mittels Ligroïn. In Wasser und verdünnten Alkalien ist die Substanz unlöslich, dagegen ziemlich leicht löslich in heissem, absolutem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sie sich beim Erkalten oder beim Zufügen von Wasser in feinen, orange-farbenen Nadelchen vom Schmp. 127° ab.

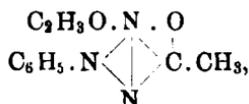
Die vacuumtrockne Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1538 g Sbst.: 26.79 ccm N (15.6°, 757 mm). — 0.1897 g Sbst.: 0.4450 g CO_2 , 0.0883 g H_2O .

$C_{15}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 63.83, H 4.96, N 19.86.

Gef. » 64.04, » 5.17, » 20.32.

Acetylphenyläthylidenoxycyclotriazan,



entsteht sowohl aus dem Natrium- wie aus dem Silber-Salz des Phenyläthylidenoxycyclotriazans durch Behandeln desselben mit Essigsäureanhydrid und kann schliesslich auch direct aus Phenyl-

