

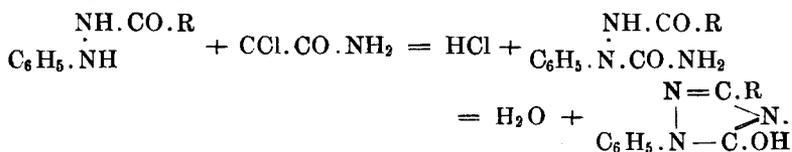
geführt werden musste. Das Trinitroproduct ergibt bei der Reduction mittels Zinkstaub, ähnlich wie das Tetranitroproduct, eine fuchsinfarbene Lösung, die anscheinend dasselbe Absorptionsspectrum zeigt, wie der aus Triphenylmethan dargestellte Farbstoff.

Ann Arbor, Mich., March 1903.

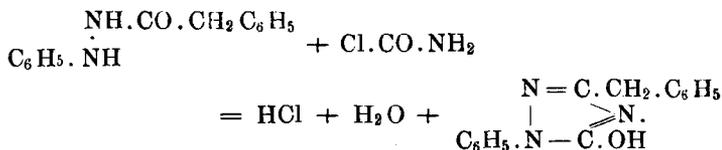
212. Hans Rupe und Gustav Metz: Ueber die Synthese von Phenyl-oxytriazolen und über sterische Hinderung.

(Eingegangen am 28. März 1903.)

Vor drei Jahren kamen Rupe und Labhardt¹⁾ zu einer neuen Synthese von Phenyl-oxytriazolen, indem sie Harnstoffchlorid auf β -Acidylphenylhydrazine einwirken liessen.



Auffallender Weise versagte diese allgemeine Methode, als für R ein rein aromatischer Rest angewandt, d. h. als β -Benzoylphenylhydrazin mit Harnstoffchlorid in Wechselwirkung gebracht wurde. In diesem Falle entstand keine Spur eines Diphenyl-oxytriazoles, ja das Chlorid reagirte überhaupt nicht mit dem Phenylhydrazid. Rupe und Labhardt stellten es damals als wahrscheinlich hin, dass hier ein Fall von sterischer Hinderung vorliege, indem sie annahmen, dass der Benzolrest in Folge seiner Raumerfüllung einen Ringschluss verhindere. Diese Anschauung schien darin eine Stütze zu finden, dass die Bildung eines Oxytriazolderivates sich mit dem β -Phenylacetylphenylhydrazin glatt vollzog, weil nun offenbar der sterisch hindernde Benzolkern durch das Dazwischentreten einer Alkylgruppe in grössere Entfernung gerückt wurde:



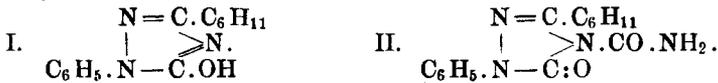
Es schien uns aber doch von Interesse zu sein, diese Erscheinung weiter zu verfolgen, um ein für alle Mal festzustellen, ob es sich

¹⁾ Rupe und Labhardt, diese Berichte 33, 233 [1900].

hier wirklich um eine durch räumliche Ursachen bedingte Hemmung handelt. Denn es ist in der letzten Zeit von dem Begriffe der sterischen Hinderung eine etwas zu weitgehende Anwendung gemacht worden, eine Thatsache, auf welche vor Kurzem auch E. Fischer hingewiesen hat¹⁾.

Es galt zunächst festzustellen, welchen Verlauf diese Synthese nimmt, wenn ein vollständig hydrirter Benzolring für R genommen wird; tritt in diesem Falle eine Ringbildung ein, so kann der negative Ausgang dieser Reaction mit dem Benzoylphenylhydrazin nicht auf sterischer Hinderung beruhen. Denn in dem einen wie dem anderen Falle ist das Phenylhydrazin mit einem ringförmigen Systeme verbunden. Es wurde deshalb die Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Hexahydrobenzoylphenylhydrazin studirt. Nach Analogie hätte man erwarten dürfen, dass sich das Hexahydrobenzoylderivat genau so wie das Benzoylderivat selbst verhalten würde. Denn von V. Meyer und Scharvin²⁾ ist die interessante Entdeckung gemacht worden, dass, während die gemischt aliphatisch-aromatischen Ketone nur ein Oxim liefern, und die rein aromatischen, im Gegensatz dazu, zwei stereoisomere Oxime, das Hexahydrobenzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_{11}$, ebenfalls zwei Oxime bildet; der Rest C_6H_{11} verhält sich hier also gerade so wie der Benzolrest selbst³⁾.

Das Phenylhydrazid der Hexahydrobenzoësäure reagirte nun mit Harnstoffchlorid genau so, wie dasjenige einer aliphatischen Säure, und es entstand glatt das 1-Phenyl-3-hexahydrophenyl-5-oxytriazol (I):



Aber die Analogie mit den aliphatischen Säureresten geht noch weiter; genau so, wie mit den von Rupe und Labhardt untersuchten Phenylhydraziden aliphatischer Säuren bildet sich auch in diesem Falle zunächst ein Derivat II des Triazolons mit der Gruppe $\cdot\text{CO} \cdot \text{NH}_2$, aus welchem sich durch Behandeln mit Alkalien der Harnstoffrest leicht entfernen lässt.

Diese Thatsachen beweisen zur Genüge, dass nicht die Raumerfüllung des Benzolkernes sterisch hindernd auf den Verlauf der Oxytriazolsynthese in dem oben erwähnten Falle einwirkte, sondern dass es lediglich der negative, ungesättigte Charakter des Benzols ist,

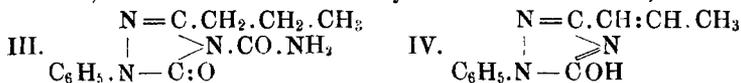
¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 35, 845 [1902].

²⁾ V. Meyer und Scharvin, diese Berichte 30, 1940, 2862 [1897].

³⁾ Im vergangenen Jahre hat Scharvin (diese Berichte 35, 2511 [1902]) die gleiche Beobachtung mit dem Tetrahydronaphtyl-phenylketon, $C_6H_5.CO.C_{10}H_{11}$, gemacht.

der sich hier störend bemerkbar machte. Wird dieser negative Einfluss durch Hydrirung aufgehoben, oder dadurch, dass der Benzolkern durch das Dazwischentreten einer CH_2 -Gruppe entfernt wird, so vollzieht sich der Ringschluss zum Oxytriazol ohne Weiteres.

Um diese Behauptungen durch einen ferneren Beweis zu erhärten untersuchten wir den Einfluss einer anderen, stark negativen Gruppe auf den Verlauf dieser Oxytriazolsynthese, nämlich denjenigen einer Kohlenstoffdoppelbindung. Es wurden neben einander mit Harnstoffchlorid in Wechselwirkung gebracht: *n*-Butyrylphenylhydrazin und Crotonylphenylhydrazin, Hydrocinnamoylphenylhydrazin und Cinnamoylphenylhydrazin. Es zeigte sich nun deutlich, wie mit der Zunahme des ungesättigten Charakters des Säurerestes auch die Ausbeute an Oxytriazol sich verschlechterte. Butyrylphenylhydrazin liefert glatt das 1-Phenyl-2-propyl-5-triazolon-4-carbonamid, III woraus dann das Oxytriazol selbst entsteht; mit Cro-



tonylphenylhydrazin dagegen bildet sich in nur schlechter Ausbeute (sie beträgt nur ein Viertel der normalen) das gesuchte 1-Phenyl-3-propenyl-5-oxytriazol (IV), ohne dass zuerst ein Harnstoffderivat entsteht — das System ist eben schon zu negativ. Bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Hydrocinnamoylphenylhydrazin erhält man das 1-Phenyl-3-phenyläthyl-5-oxytriazol ebenfalls in geringerer Ausbeute¹⁾ als das Propyloxytriazol, und ohne dass der entsprechende Harnstoff sich gebildet hätte. Dagegen erzeugt Carbaminsäurechlorid mit Cinnamoylphenylhydrazin überhaupt kein Oxytriazol, das Ausgangsmaterial wird so gut wie vollständig zurückgewonnen. Die Wirkungen der Gruppen: $\cdot\text{CH}:\text{CH}$. und $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ addieren sich, sodass trotz der grösseren Entfernung des Benzolkernes das Ergebniss dasselbe ist, als wenn dieser unmittelbar mit dem Phenylhydrazin verbunden wäre²⁾. Die Hemmung der chemischen Umsetzung

¹⁾ Leider wurde seinerzeit versäumt, die Ausbeute bei der Bildung des 1-Phenyl-3-benzyl-5-oxytriazols (aus Phenacylphenylhydrazin) zu bestimmen, sodass jetzt nicht mehr festgestellt werden kann, ob sie besser war, als diejenige an dem Phenyläthylderivat.

²⁾ Es ergibt sich hier ein vollständiger Parallelismus mit dem von Tschugaeff (diese Berichte 31, 1777 [1898]) beobachteten Einflüsse des Phenylrestes und dem von Rupe (diese Arbeit wird demnächst erscheinen) untersuchten Einflüsse der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch activer Substanzen. Dem Maximum der Ausbeute an Oxytriazol entspricht dort ein Minimum der specifischen Drehung; je grösser die Entfernung des Phenyls oder der Doppelbindung vom asymm. Kohlenstoff, um so geringer die optische Activität.

ist in allen diesen Fällen ausschliesslich auf den Einfluss negativer Atomgruppen zurückzuführen¹⁾. Sterische Hinderung ist bei der Hemmung von Reactionen nur dann anzunehmen, wenn diese durch positive und negative Gruppen in gleicher Weise verursacht wird²⁾.

Experimenteller Theil.

β -Hexahydrobenzoyl-phenylhydrazin, C₆H₅.NH.NH.CO.C₆H₁₁.

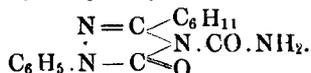
Die Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in dem doppelten Volumen Aether wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben unter guter Kühlung vorsichtig mit der ätherischen Lösung des Chlorides der Hexahydrobenzoësäure³⁾ (1 Mol.-Gew.) versetzt. Nach beendigter Reaction wurde vom ausgefallenen salzsauren Phenylhydrazin scharf abgesogen und das Salz gut mit Aether nachgewaschen. Das ätherische Filtrat wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit warmem Wasser durchgearbeitet, das fest gewordene Phenylhydrazid abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich drei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Der Körper bildet schöne, weisse Prismen vom Schmp. 164°.

0.1854 g Sbst.: 0.4861 g CO₂, 0.1410 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 0.4730 g CO₂, 0.1370 g H₂O.

C₁₃H₁₈ON₃. Ber. C 71.56, H 8.26.
Gef. » 71.47, 71.58, » 8.41, 8.43.

1-Phenyl-3-hexahydrophenyl-5-triazolon-3-carbonamid,



20 g β -Hexahydrobenzoylphenylhydrazin wurden in 800 g Benzol (natriumtrocken) unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten 17.5 g Harnstoffchlorid (= 2 Mol.-Gew. und ca. 20 pCt. Ueberschuss) dazu gefügt. Das Gemenge erwärmt sich schon von selbst etwas, färbt sich schwach roth und stösst Salzsäuredämpfe aus. Es musste nun 2½ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht werden.

¹⁾ Aehnliche Wirkungen von Doppelbindungen auf den Ringschluss bei der Synthese von Benzimidazolen sind unterdessen von F. Fichter gefunden worden. Verhdl. d. Basler Naturforsch.-Ges. 16, 245 [1903].

²⁾ Vielleicht liesse sich für derartige Hemmungen die Bezeichnung »Chemische Hinderung« einführen.

³⁾ Die Säure wurde nach Einhorn und Meyenberg (diese Berichte 27, 2833 [1894]) durch Reduction von *p*-Aminobenzoësäure mit Natrium und Amylalkohol dargestellt und mehrfach unter vermindertem Druck destillirt. Das Chlorid erhielten wir vermittelst Phosphoroxchlorid aus dem Natriumsalze.

Das Benzol wurde darauf unter vermindertem Druck abdestillirt, und der trockne, weisse Rückstand mit Alkohol ausgekocht, dabei blieben 1.5 g Salmiak ungelöst zurück. Aus dem alkoholischen Filtrate schieden sich nach dem Erkalten massenhaft weisse, seidenglänzende, lange Nadeln ab. Es hatte sich hier zunächst, wie die bei der Behandlung mit Natronlauge auftretende Ammoniakentwicklung zeigte, ein Carbamid gebildet. Das Product wurde deswegen zwei Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, der ursprünglich über 300° liegende Schmelzpunkt sank dabei auf 195°. Die Substanz gab aber bei der Analyse Zahlen, die nicht auf das erwartete Carbamid, sondern auf das *Phenyl-hexahydrophenyl-oxytriazol* stimmten:

0.1273 g Sbst.: 0.3222 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 23.6 ccm N (13°, 738.8 mm).

C₁₄H₁₇ON₃ (Oxytriazol). Ber. C 69.14, H 7.00, N 17.28.
Gef. » 69.02, » 7.14, » 17.23.

C₁₅H₁₈O₂N₄ (Carbamid). Ber. C 62.94, H 6.29, N 19.58.

Da demnach auch trockner Alkohol schon das Carbamid vollständig zu spalten im Stande ist, wurde bei einem anderen Versuche wasserfreies Aceton zum Umkrystallisiren des nach dem Abdestilliren des Benzols verbleibenden Rohproductes angewandt. Dies führte in der That zum Ziele; bei der ersten Krystallisation wurde eine Substanz erhalten, deren Schmelzpunkt über 300° lag und welche, wie die Analyse zeigt, bereits reines *Carbamid* war.

0.1371 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₂N₄. Ber. C 62.94, H 6.29.
Gef. » 63.16, » 6.05.

Der Körper bildet lange, weisse, in warmem Alkohol, Aceton und Essigester leicht, in Benzol schwieriger lösliche Nadeln.

Schon beim zweiten Umkrystallisiren aus Aceton scheint das Carbamid, wie die Analyse ergab, sich etwas zu zersetzen, obgleich der Schmelzpunkt nicht wesentlich herunterging.

0.1784 g Sbst.: 0.4156 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₂N₄. Ber. C 62.94, H 6.29.
Gef. » 63.50, » 6.44.

1-Phenyl-3-hexahydrophenyl-5-oxytriazol (I).

Das rohe Carbamid löst sich leicht beim vorsichtigen Erwärmen in verdünnter Natronlauge, während das nicht in Reaction getretene Phenylhydrazid zurückbleibt. Aus dem Filtrate fällt auf Zusatz einer Mineralsäure das Oxytriazol in Flocken aus.

Bei einem quantitativ verfolgten Versuche wurden erhalten, ausgehend von 20 g Hexahydrobenzoylphenylhydrazin:

Unverändertes Phenylhydrazid	7.6 g	}	19.4 g.
Oxytriazol	11.8 »		
Salmiak	2.8 »		

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigester bildet das Oxytriazol haarfeine, weisse, sternförmig gelagerte Nadelchen; der Schmelzpunkt liegt bei 196—197°.

0.1025 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1285 g Sbst.: 19.4 ccm N (14°, 744.6 mm).

C₁₄H₁₇ON₃. Ber. C 69.14, H 7.00, N 17.28.
Gef. » 69.07, » 7.20, » 17.38.

Die Substanz löst sich sehr leicht in warmem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in kochendem Benzol und Essigester, schwer in heissem Wasser, Ligroin und in Aether. Von verdünnter Natronlauge wird sie leicht aufgenommen, unvollständig dagegen und nur nach längerem Kochen von Sodalösung. In Ammoniak ist der Körper in der Kälte wenig löslich, wird aber nach längerem Erwärmen vollkommen davon gelöst. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung keine Färbung.

Acetylverbindung des 1-Phenyl 3-hexahydrophenyl-5-oxytriazols, (C₆H₅)(C₆H₁₁)C₂N₃(O.COCH₃).

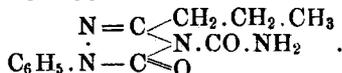
2 g des Oxytriazols wurden mit 2 g Natriumacetat und einer zur Lösung eben genügenden Menge Essigsäureanhydrid dreiviertel Stunden lang gekocht. Als nach dem Erkalten mit Eiswasser geschüttelt wurde, schieden sich sogleich lange, weisse Nadeln ab; rasch abgesogen, wurden sie mit Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Das Acetylderivat bildet lange, weisse, asbestartig verfilzte Nadeln; es schmilzt bei 107—108°.

0.1257 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 743.2 mm).

C₁₆H₁₉O₂N₃. Ber. N 14.70. Gef. N 14.83.

Die bis jetzt untersuchten Acetylderivate dieser Oxytriazole spalten alle mehr oder weniger leicht die Acetylgruppe — bereits beim Kochen mit Wasser — ab. Als 1/2 g der eben beschriebenen Substanz mit 20 ccm Wasser gekocht wurde, war nach einer halben Stunde etwa die Hälfte gelöst, und nach dem Filtriren krystallisirte aus der abgekühlten Flüssigkeit das Oxytriazol vom Schmp. 196° aus. Bis zur Verseifung des noch unveränderten Acetylproductes musste noch mehr als eine Stunde gekocht werden; es kann deswegen das vorliegende als das am schwersten verseifbare der von uns dargestellten Acetylphenyloxytriazole bezeichnet werden. Es hängt dies jedenfalls auch mit der geringeren Wasserlöslichkeit dieses Oxytriazols zusammen.

1-Phenyl-2-propyl-5-triazolon-4-carbonamid,



Das *n*-Butyrylphenylhydrazin ist zuerst von Michaelis und Schmidt¹⁾ aus Butyrylchlorid und Natrium-Phenylhydrazin dargestellt worden. Wir erhielten es durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol. in Aether gelöstes Buttersäureanhydrid. Perlmutterglänzende Schuppen vom Schmp. 103—104°.

25 g β -Butyrylphenylhydrazin wurden in Benzol mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Harnstoffchlorid 2 $\frac{1}{2}$ Stunden im Sieden gehalten. Nach dem Abdestilliren des Benzols unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, wobei 1.6 g einer weissen Masse ungelöst blieben.

Die alkoholische Lösung gestand nach dem Erkalten zu einem dicken Brei weisser Krystallnadeln des Carbonamides; das Rohproduct wog 11 g. Bei einem Versuche, den Körper aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, wurde er vollständig in das Oxytriazol verwandelt; er schmolz bei 135°, wurde aber zum Ueberfluss noch analysirt:

0.1207 g Sbst.: 0.2863 g CO₂, 0.0672 g H₂O.

C₁₂H₁₄N₄O₂ (Carbamid). Ber. C 58.54, H 5.69.

C₁₁H₁₃N₃O (Oxytriazol). Ber. C 65.03, H 6.40.

Gef. » 64.71, » 6.20.

Immerhin ist dieses Carbamid nicht so leicht zersetzlich wie dasjenige des 1-Phenyl-3-hexahydrophenyl-5-oxytriazols, da es durch Kochen mit absolutem Alkohol nicht verändert wird. Die Substanz wurde nun aus trockenem Benzol zwei Mal umkrystallisirt; sie bildet in reinem Zustande weisse Nadeln oder Prismen vom Schmp. 133°.

0.1188 g Sbst.: 0.2559 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 25.2 ccm N (16°, 746 mm).

C₁₂H₁₄O₃N₄. Ber. C 58.54, H 5.69.

Gef. » 58.75, » 5.84.

Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Essigester.

1-Phenyl-3-propyl-5-oxytriazol, (C₆H₅)(C₃H₇)C₃N₃.OH.

Die alkoholische Mutterlauge des rohen Carbamides wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt; dabei ging das Oxytriazol (4.2 g) in Lösung, während etwas unverändertes Butyrylphenylhydrazin zurückblieb (0.2 g). Nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit (unter Abkühlung) fiel das Oxytriazol in Flocken aus. Leicht ge-

¹⁾ Michaelis und Schmidt, Ann. d. Chem. 252, 308 [1888].

winnt man es auch aus dem Carbamid durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge. Zweimal aus heissem Essigester umkrystallisiert, bildet es lange, weisse Nadeln vom Schmp. 146° .

0.1414 g Sbst.: 0.3376 g CO_2 , 0.0831 g H_2O . — 0.1520 g Sbst.: 27.4 ccm N (12° , 742 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. C 65.03, H 6.40, N 20.69.

Gef. » 65.13, » 6.53, » 20.89.

Die Verbindung löst sich leicht beim Erwärmen in Benzol, Alkohol, Ligroin, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in kochendem Wasser. In kaustischen Alkalien sehr leicht löslich, wird sie von kochender Sodalösung nur schwierig, von Ammoniak dagegen theilweise schon in der Kälte, vollständig beim Erwärmen aufgenommen. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid schwach orange gefärbt.

Der oben erwähnte, in Alkohol unlösliche Rückstand (aus dem Producte der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Butyrylphenylhydrazin herrührend) konnte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in glitzernden Kryställchen erhalten werden. Die Substanz gab mit concentrirter Natronlauge ein weisses Natriumsalz, mit sehr verdünnter, ammoniakalischer Kupferlösung ein amethystfarbenes Kupfersalz¹⁾ und entwickelte beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe von Cyansäure; sie war also unzweifelhaft *Cyanursäure*²⁾.

Acetylderivat des 1-Phenyl-3-propyl-5-oxytriazols.

Die Acetylierung wurde wie oben beschrieben ausgeführt. Auf Zusatz von Eiswasser fiel ein weisses, schweres Oel aus. Da es auch

¹⁾ Wöhler, Ann. d. Chem. 62, 241 [1848].

²⁾ Was die Bildung von Cyanursäure aus Harnstoffchlorid betrifft, so können wir in der Literatur nur eine Angabe von Boucharlat (Ann. d. Chem. 154, 354) finden, nach welcher sie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen entsteht. Wenn auch angegeben wird, Harnstoffchlorid verwandle sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Salzsäure zu *Cyamelid*, so widersprechen dem unsere Beobachtungen. Wir liessen Harnstoffchlorid stehen; bei Sommer-temperatur wurde es sehr bald fest und krystallinisch, entwickelte dann etwa 24 Stunden lang Salzsäuredämpfe und bestand schliesslich fast ganz aus in Wasser löslicher *Cyanursäure*. Der Vorgang wäre also wie folgt zu formuliren: $3\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl} = 3\text{HCl} + \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$, und diese Reaction begleitet jedenfalls die Oxytriazolsynthese. Denn wir fanden nur bei einem einzigen Versuche mit dem Hexahydrobenzoylphenylhydrazin *Salmiak*, sonst immer (und wie unten gezeigt wird, in oft recht erheblichen Mengen) *Cyanursäure*. Auffallend ist, dass Rupe und Labhardt seiner Zeit niemals Cyanursäure, sondern immer Salmiak nachweisen konnten. Wie Herzig (diese Berichte 12, 175 [1879]) und Senier (ebenda 19, 1647 [1886]) richtig angeben, ist Cyanursäure in Alkohol schwer löslich; trotzdem findet man in Lehrbüchern die Bemerkung, sie sei in Alkohol leicht löslich.

nach längerem Schütteln nicht fest wurde, wurde es abgesogen; beim Auswaschen mit Wasser erstarrte es auf dem Filter. Die Verbindung bildet nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende, flache Prismen; sie zeigen den Schmp. 84° .

0.1808 g Sbst.: 27.4 ccm N (16° , 746 mm).

$C_{13}H_{15}N_3O_2$. Ber. N 17.14. Gef. N 17.32.

Kocht man dieses Acetylderivat mit Wasser, so wird es nach 15 Minuten vollständig zum Oxytriazol verseift.

β -Crotonylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.CO.CH:CH.CH_3$.

Die Crotonsäure wurde nach dem Phosphoroxychlorid-Verfahren in das Chlorid verwandelt; Letzteres wurde in Substanz nicht isolirt, sondern sogleich in Aetherlösung mit Phenylhydrazin in Wechselwirkung gebracht.

Das β -Crotonylphenylhydrazin krystallisirt aus Essigester in glänzenden, kleinen, bei 190° schmelzenden Blättchen oder Schuppen.

0.2360 g Sbst.: 33.6 ccm N (16° , 737.5 mm).

$C_{10}H_{12}ON_2$. Ber. N 15.91. Gef. N 16.09.

1-Phenyl-3-propenyl-5-oxytriazol,
 $(C_6H_5)(CH_3.CH:CH)C_2N_3(OH)$.

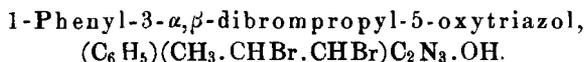
Die Einwirkung von Harnstoffchlorid auf β -Crotonylphenylhydrazin vollzieht sich wie in den schon beschriebenen Fällen; zur Lösung von 25 g des Hydrazides sind $1\frac{1}{2}$ L Benzol nöthig. Das schwammige Reactionsproduct wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei etwas Cyanursäure ungelöst zurückblieb. Die Lösung enthielt kein Carbonamid, sondern, wie sich bei einer fractionirten Krystallisation zeigte, neben unverändertem Ausgangsmaterial nur noch das neue Oxytriazol. Es wurde deswegen bei den folgenden Versuchen der Alkohol zur Hälfte abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge durchgerührt. Aus der filtrirten Lösung fällte Salzsäure das Oxytriazol aus, das Rohproduct wog 3.7 g, das in verdünnter Natronlauge unlösliche Crotonylphenylhydrazin (das nicht in Reaction getreten war) 10.5 g. Was aus dem Reste des Letzteren geworden ist, konnte nicht ermittelt werden.

Das aus Essigester mehrfach umkrystallisirte 1-Phenyl-3-propenyl-5-oxytriazol bildet kleine, glänzende, ganz schwach gelbliche Nadelchen. Schmp. 188° .

0.1608 g Sbst.: 0.3882 g CO_2 , 0.0786 g H_2O . — 0.1887 g Sbst.: 35.2 ccm N (18° , 744 mm).

$C_{11}H_{11}N_3O$. Ber. C 65.68, H 5.47, N 20.89.
Gef. » 65.84, » 5.43, » 21.07.

Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, in warmem Benzol und Essigester; ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwieriger in Ligroïn und in Aether. Von verdünnter Natronlauge wird sie sogleich gelöst, von Ammoniak, und ziemlich leicht auch von Sodalösung, erst beim Erwärmen. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung kaum merklich an.

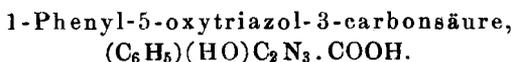


Lässt man zu einer Lösung von 2 g des oben beschriebenen Oxotriazols in 25 ccm Chloroform, 0.5 g Brom (1 Mol.-Gew.), ebenfalls in Chloroform gelöst, langsam zutropfen, so geht die Entfärbung des Broms im zerstreuten Lichte äusserst langsam vor sich, im Sonnenlichte dagegen fast augenblicklich. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das Bromadditionsproduct als krystallinische Masse zurück, man reinigt es durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Essigester. Es stellt mikroskopisch kleine, glitzernde, ganz schwach gelblich gefärbte Prismen vor, deren Schmelzpunkt bei 128° liegt.

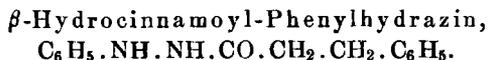
0.1544 g Sbst.: 0.1601 g Ag Br.

$C_{11}H_{11}ON_3Br_2.$ Ber. Br 44.32. Gef. Br 44.11.

Das Dibromid wird von den meisten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Dagegen ist es unlöslich in Natronlauge.



2 g des Propenylphenyloxytriazols wurden in Sodalösung bei Wasserbadtemperatur nach und nach mit 150 ccm Kaliumpermanganatlösung (4-procentig) oxydirt; das Filtrat vom Manganschlamm wurde zur Krystallisation eingedampft, angesäuert und mit Aether extrahirt. Der nach dem Verjagen des Aethers gebliebene Rückstand wurde aus Essigester umkrystallisirt. Die Säure zeigte den von Rupe und Labhardt¹⁾ angegebenen Schmp. von 179—180°. Andreocci²⁾, der sie zuerst darstellte, fand den Schmp. 166—167°.



Hydrozimmtsäurechlorid wurde durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Hydrozimmtsäure in Ligroïn gewonnen.

Das wie gewöhnlich dargestellte Phenylhydrazid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen Nadelchen und schmilzt bei 116—117°.

¹⁾ Rupe und Labhardt, l. c.

²⁾ Andreocci, Gazz. chim. 19, 448. Diese Berichte 20, Ref. 737 [1887].

0.1420 g Sbst.: 0.3911 g CO₂, 0.0867 g H₂O.

C₁₅H₁₆ON₂. Ber. C 75.00, H 6.67.

Gef. » 75.11, » 6.78.

1-Phenyl-3-phenyläthyl-5-oxotriazol,
(C₆H₅)(C₆H₅.CH₂.CH₂)C₂N₃.OH.

15 g Hydrocinnamoylphenylhydrazin brauchen zur Lösung 1 L trocknen Benzols. Die Reaction mit Harnstoffchlorid nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch. Nach dem Abdestilliren des Benzols unter vermindertem Druck hinterbleibt eine hellbraune, schmierige, dicke Masse; kochender Alkohol löste das Meiste, bis auf 1.7 g *Cyanursäure*. Da sich bei dieser Reaction ein Carbamid nicht gebildet hatte, so wurden die einzelnen Krystallfractionen sowie die letzten Mutterlaugen mit kalter, verdünnter Natronlauge behandelt, vom ungelösten Hydrozimmtsäure-Phenylhydrazid abfiltrirt und die aus den vereinigten alkalischen Filtraten gewonnene Flüssigkeit unter Eiskühlung mit Salzsäure versetzt. Die ausgefällte Substanz löste sich noch nicht vollkommen in verdünnter Natronlauge, sie musste deswegen noch einmal dadurch von unangegriffenem Phenylhydrazid getrennt werden.

Aus 15 g Hydrocinnamoylphenylhydrazin wurden erhalten:

Oxytriazol	5.6 g
Nicht in Reaction getretenes Ausgangsmaterial	8.5 g
Zu Versuchen verbraucht	0.7 g
	14.8 g.

Bei einem zweiten Versuche wurden 5.8 g Oxytriazol und 9 g unverändertes Phenylhydrazid erhalten (neben 2 g Cyanursäure).

Das 1-Phenyl-3-phenyläthyl-3-oxotriazol bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, sehr kleine, schwach gelbliche Nadelchen. Schmp. 182—183°.

0.1849 g Sbst.: 0.4905 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1794 g Sbst.: 0.4765 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1910 g Sbst.: 25.2 ccm N (7°, 759 mm). — 0.1937 g Sbst.: 24.4 ccm N (7°, 759 mm).

C₁₆H₁₅ON₃. Ber. C 72.45, H 5.66, N 15.85.

Gef. » 72.34, 72.40, » 5.78, 5.96, » 15.97, 15.87.

Der Körper löst sich leicht in heissem Alkohol, schwieriger in heissem Wasser und kochendem Benzol, schwer in kaltem Wasser und in Ligroin. In Ammoniak ist er schon in der Kälte beträchtlich löslich, leicht und vollständig beim Erwärmen.

Eisenchlorid färbt eine alkoholische Lösung dieses Oxytriazols tief rothorange.

Acetylverbindung des 1-Phenyl-3-phenyläthyl-5-oxotriazols, (C₆H₅)(C₆H₅.CH₂.CH₂)C₂N₃(O.COCH₃).

Die Acetylierung wurde wie bei den früher beschriebenen Fällen vorgenommen. Das Derivat scheidet sich erst nach längerem Schütteln

mit Eiswasser ölig ab; fest kam es erst aus einer alkoholischen Lösung heraus. In reinem Zustande bildet es lange, glänzende, asbestartig zäh an einander haftende Nadeln. Schmp. 109°.

0.1116 g Sbst.: 13.5 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 13.68. Gef. N 13.79.

Durch kochendes Wasser wird dieses Acetylderivat in 25 Minuten vollkommen gelöst und verseift; es steht also, was seine Beständigkeit betrifft, zwischen den Acetylverbindungen des Hexahydrophenyl- und des Propyl-Phenyloxytriazols.

Versuche zur Darstellung des 1-Phenyl-3-cinnamonyl-5-oxytriazols, $(C_6H_5)(C_6H_5.CH:CH)C_2N_3.OH$.

Das β -Cinnamoylphenylhydrazin stellten wir ans nach Wedekind's¹⁾ Methode gewonnenem Zimmtsäureanhydrid und Phenylhydrazin dar. Schmp. (übereinstimmend mit Wedekind's Angabe) 187°.

Das Einwirkungsproduct von Harnstoffchlorid auf β -Cinnamoylphenylhydrazin in Benzollösung (20 g Hydrazid, 1200 ccm Benzol) wurde genau so verarbeitet, wie bei der Darstellung des Phenyläthyl-oxytriazols beschrieben. Es wurde jedoch lediglich das unveränderte Ausgangsmaterial (Phenylhydrazid) zurückgewonnen; nur die letzten alkoholischen Mutterlaugen enthielten eine kleine Menge einer in verdünnter Natronlauge löslichen Substanz. Aus 70 g Cinnamoylphenylhydrazin konnten davon 0.6 g isolirt werden; nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol wurden kleine Prismen erhalten, die den Schmp. 185° zeigten, also vermuthlich Cinnamoylphenylhydrazin waren.

In der Erwartung, dass die Anwendung eines höher siedenden Lösungsmittels die Umsetzung zwischen Harnstoffchlorid und Cinnamoylphenylhydrazin begünstigen könnte, wurde die Réaction in Toluollösung vorgenommen.

In der That gelang es jetzt, aus 50 g Phenylhydrazid ca. 2 g eines alkalilöslichen Productes zu gewinnen; es war indessen schwierig zu reinigen, und nur nach mehrmaligem Auflösen in Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) und langsamem Verdunstenlassen des Lösungsmittels wurden kleine Prismen erhalten, deren Schmp. bei 187° lag. Es lag also Cinnamoylphenylhydrazin vor, denn auch das Gemisch von reinem Zimmtsäurephenylhydrazid und jener Substanz besass den gleichen Schmelzpunkt. Unter Umständen kann also unreines Cinnamoylphenylhydrazin sich in Alkalien lösen, das ganz reine dagegen nicht mehr²⁾.

¹⁾ Wedekind, diese Berichte 34, 2070 [1901].

²⁾ Bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf β -Benzoylphenylhydrazin entstand mit dem im Chlorid gelösten Phosgen etwas Diphenyloxybiazolon; wir konnten jedoch bei den Versuchen mit Cinnamoylphenylhydrazin das entsprechende Biazolon nicht auffinden.

Es seien hier noch, um den Einfluss des mit dem Phenylhydrazin verbundenen Säurerestes auf den Verlauf der Oxytriazolsynthese zu zeigen, die Ausbeuten an nicht in Reaction getretenem Phenylhydrazid und an Oxytriazol übersichtlich zusammengestellt:

Angewandtes Phenylhydrazid	Zurückgewonnenes Phenylhydrazid	Oxytriazol
Hexahydrobenzoyl .	37 pCt. ¹⁾	59 pCt.
Benzoyl	Konnte nicht aufgefunden werden, dafür etwas <i>Diphenyloxybiazolon</i>	0 »
Butyryl	ca. 1 pCt.	53 »
Crotonyl	42 »	14.8 »
Hydrocinnamoyl .	58.3 » (Mittel)	36.3 pCt. (Mittel)
Cinnamoyl	96 »	0 pCt.

Basel. Universitätslaboratorium II.

213. Hans Rupe und Hans Labhardt: Bemerkung zu vorstehender Abhandlung über Phenyloxytriazole.

(Eingegangen am 28. März 1908.)

Bezugnehmend auf die vorstehende Abhandlung möchten wir noch kurz auf eine vor einem Jahre erschienene Arbeit von F. S. Acree²⁾ zu sprechen kommen. Acree discutirt die Constitution des bekannten Phenylurazols von Pinner³⁾, dem er die Formel eines 1-Phenyl-3-oxy-5-triazols ertheilt. Zur Darstellung dieser Verbindung ging er von einem Phenylsemicarbazid-dicarbonsäure-diäthylester aus, den er durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Phenylsemicarbazid in Essigesterlösung erhielt. Wir haben die gleiche Substanz schon vor 4 Jahren beschrieben⁴⁾; sie war auch auf dieselbe Weise dargestellt worden (nur dass wir Benzol als Lösungsmittel nahmen) und zeigte alle von Acree erwähnten Eigenschaften. Sie ist jedoch kein Dicarbonsäurediäthylester, wie Acree annimmt, sondern der Harnstoff des Phenylhydrazidoameisensäureäthylesters, wie unsere genau stimmenden Analysen, sowie die Synthese aus einem Salze des Phenylhydrazidoameisensäureesters und Kaliumcyanat beweisen.

¹⁾ Gemeint sind Procente vom angewandten Ausgangsmaterial.

²⁾ Acree, diese Berichte 35, 533 [1902].

³⁾ Pinner, diese Berichte 20, 2360 [1887]; vergl. auch M. Busch, diese Berichte 35, 971 [1902].

⁴⁾ Rupe und Labhardt, diese Berichte 32, 12 [1899].