

Das Letztgenannte bestand aus mikroskopischen Nadeln, die in Methyl- und Aethyl-Alkohol leicht löslich, in Wasser, Aether und Benzol dagegen schwer löslich waren. Schmp. 189—190°.

0.1179 g Stbst.: 23.8 ccm N (17°, 760 mm).

$C_9H_{15}ON_3$. Ber. N 23.20. Gef. N 23.44.

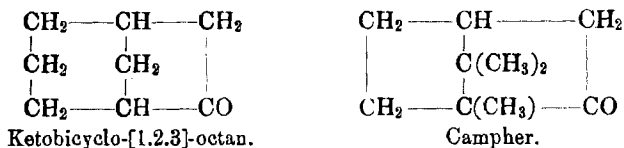
Das reine Semicarbazon wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destillirt. Die übergegangene, weisse, bröckelige und zähe Substanz hatte einen an Campher erinnernden Ketongeruch und schmolz bei 157—158°.

0.1808 g Stbst.: 0.5110 g CO_2 , 0.1525 g H_2O .

$C_8H_{12}O$. Ber. C 77.42, H 9.68.

Gef. » 77.08, » 9.37.

Die nahe Beziehung des neuen Ketons zum Campher sieht man deutlich aus folgenden Formeln:

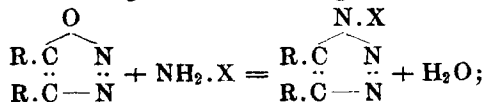


Helsingfors (Finland). Laboratorium des Polytechnicums.

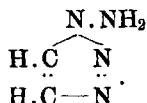
603. Ludwig Wolff und A. A. Hall: Ueber Diazoanhydride und 1-Amido-1.2.3-Triazole.

(Eingegangen am 15. October 1903.)

Die Diazoanhydride setzen sich, wie früher angegeben wurde, mit Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Semicarbazid leicht um, entsprechend der allgemeinen Gleichung¹⁾:



die mit Phenylhydrazin und Semicarbazid entstehenden Verbindungen sind also Abkömmlinge des 1-Amidotriazols,

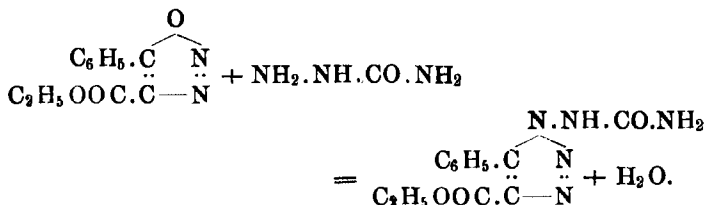


Zur Gewinnung derartiger primärer Triazolbasen haben wir das Verhalten von Hydrazin gegen das Diazoanhydrid des Acetessigesters

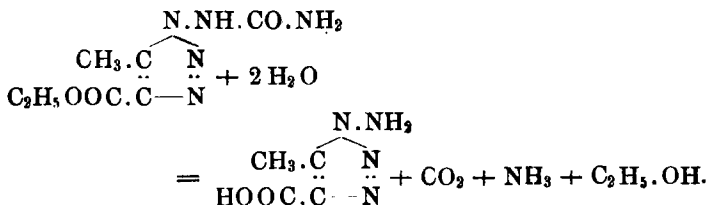
¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 129 [1902].

untersucht und gefunden, dass eine Umsetzung überhaupt nicht erfolgt bei Bedingungen, unter denen Phenylhydrazin oder Semicarbazid leicht einwirken.

Wir haben sodann versucht, die 1-Carbamidtriazole in 1-Amidotriazole überzuführen und stellten zu diesem Zwecke zunächst das bisher nicht bekannte Diazoanhydrid des Benzoylessigesters und daraus mittels Semicarbazid das Carbamidderivat dar:



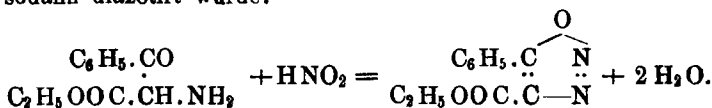
Da die Ausbeute an diesen Verbindungen sehr zu wünschen übrig liess, so wurde der leichter zugängliche Carbamidmethyltriazolcarbon säureester in den Kreis der Untersuchung gezogen und festgestellt, dass er beim Kochen mit Salzsäure sich in Amidomethyltriazolcarbon säure umwandeln lässt:



Diese Säure geht beim Erhitzen unter Verlust von Kohlensäure in 1-Amido-5-methyltriazol über, eine neutral reagirende Base, welche mit Mineralsäuren beständige Salze giebt und als Hydrazinabkömmling sich mit Aldehyden leicht condensirt; dagegen reducirt sie weder Fehling'sche noch ammoniakalische Silber-Lösung.



Als Ausgangsmaterial diente der von Perkin¹⁾ dargestellte Isosnitrosobenzoylessigester, welcher zum Amidobenzoylessigester reducirt und sodann diazotirt wurde:



¹⁾ Journ. chem. Soc. 47, 244.

Isonitrobenzoylessigester kann unter Benutzung der früher angegebenen Methode¹⁾ zur Gewinnung solcher Oxime sehr leicht in guter Ausbeute gewonnen werden:

Zu der auf 5—8° abgekühlten Lösung von 50 g Benzoylessigester in 125 g Eisessig lässt man 18.5 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, langsam eintropfen, wobei ein Theil des gebildeten Oxims auskrystallisirt; den Rest fällt man aus der Lösung, welche 2—3 Stunden bei 5—20° gestanden hat, mit Eiswasser aus und krystallisirt die Verbindung aus heissem Alkohol um. Grosse Tafeln vom Schmp. 120—121°. Ausbeute 52 g reines Oxim.

Die Reduction verläuft nicht glatt, weil das Oxim in Mineralsäuren nur wenig löslich ist und durch diese verhältnissmässig leicht zersetzt wird. Die besten Resultate erhielten wir bei folgendem Verfahren:

Zu einer in einem geräumigen Kolben befindlichen Mischung von 10 g fein gepulvertem Oxim und 11 g schwach amalgamirter Zinkfeile giebt man 50 ccm einer Lösung von 40 g concentrirter Schwefelsäure in 150 g Wasser und schüttelt das Gemisch, dessen Temperatur während der ganzen Dauer der Reduction 30° betragen soll, etwa eine Stunde tüchtig um, bis das Oxim in Lösung gegangen ist. Sodann giebt man den Rest der Schwefelsäure in Portionen hinzu, hält die Lösung ungefähr eine Stunde in lebhafter Bewegung, filtrirt und entzieht dem Filtrat mittels Aether etwas unverändertes Oxim.

Die angeschüttelte Flüssigkeit, welche den Amidobenzoylessigester enthält, wird nun auf 5° abgekühlt, mit einer Lösung von 3.6 g Natriumnitrit in 25 g Wasser tropfenweise versetzt und nach Ablauf einer Stunde mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird einige Male mit eiskalter, 5-procentiger Natronlauge geschüttelt, sofort abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz verdunstet. Das hinterbleibende Oel wiegt etwa 2 g und ist, wie die Analyse ergab, das reine Diazonhydrid.

0.2659 g Sbst.: 0.5872 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — 0.2940 g Sbst.: 34 ccm N (20°, 746 mm).

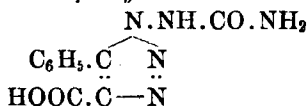
C₁₁ H₁₀ O₃ N₂. Ber. C 60.55, H 4.58, N 12.80.
Gef. » 60.23, » 4.45, » 12.97.

Die Verbindung bildet ein schwach gelbliches, in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliches Oel vom specifischen Gewicht 1.2138 bei 0°. Gegen kalte, verdünnte Säuren oder Jod recht beständig, wird sie durch heisse Salzsäure oder Natronlauge rasch unter Stickstoffentwicklung zersetzt; kalte Natronlauge führt sie lang-

¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 134.

sam in Benzoësäure und Diazoessigester über, welch' Letzterer dem mit Natronlauge gereinigten Diazoanhydrid häufig beigemischt ist und durch Stehenlassen des Oeles im Vacuum entfernt werden kann.

1-Carbamid-5-phenyltriazol-4-carbonsäure,



Aethylester. Der Ester dieser Säure bildet sich, wenn man gleiche Theile Benzoylessigesterdiazooanhydrids und salzsauren Semicarbazids in verdünnter, alkoholischer Lösung 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; er krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols aus, wird auf Thon von anhaftendem Oel befreit und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.0721 g Sbst.: 0.1390 g CO₂, 0.0311 g H₂O. — 0.0906 g Sbst.: 20.8 ccm N (22°, 748 mm).

C₁₂H₁₃O₃N₅. Ber. C 52.36, H 4.72, N 25.45.

Gef. » 52.56, » 4.78, » 25.58.

Der Ester stellt farblose, zu Büscheln oder Warzen vereinigte Nadeln vor, welche bei 208° schmelzen, in Wasser und Aether schwer, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Er ist bemerkenswerther Weise eine schwache Säure, löst sich leicht in Soda und fällt aus dieser Lösung beim Einleiten von Kohlensäure wieder unverändert aus.

Carbamidphenyltriazolcarbonsäure entsteht beim Verseifen des Esters mit Natronlauge und scheidet sich beim Ansäuern der Lösung aus. Zur Analyse wurde sie aus kochendem, 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt und in Form einer feinkörnigen Masse erhalten.

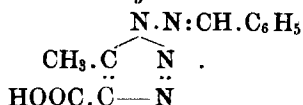
0.1229 g Sbst.: 0.2180 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.0934 g Sbst.: 23.6 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₀H₉O₃N₅. Ber. C 48.58, H 3.60, N 28.34.

Gef. » 48.37, » 3.50, » 28.24.

Die Säure schmilzt bei 208° unter Gasentwicklung, löst sich schwer in Aether, heissem Alkohol und Wasser, leichter in kochendem, 50-procentigem Alkohol; ihre verdünnte, alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen, flockigen Niederschlag.

Benzal-1-amido-5-methyltriazol-4-carbonsäure,



Wenn man den früher beschriebenen, aus Acetessigesterdiazooanhydrid und Semicarbazid erhältlichen Carbamidmethyltriazolcarbon-

säureester¹⁾ mit der 7-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure 4 Stunden unter Rückfluss kocht, so wird er nach der oben gegebenen Gleichung in Ammoniak, Kohlensäure und Amidomethyltriazolcarbonsäure gespalten; daneben entsteht etwas Hydrazin. Dampft man die salzsaure, braunroth gefärbte Lösung stark ein, so krystallisirt die Säure (Schmp. 190°) aus, doch ist es zweckmässiger, ihre Isolirung mit Hilfe ihrer Benzalverbindung zu bewirken, welche beim Schütteln der eingedampften, dann mit Wasser verdünnten Lösung mit Bittermandelöl ausfällt.

Die Benzalamidomethyltriazolcarbonsäure lässt sich mittels Soda-lösung von dem beigemengten Benzalazin abtrennen, das, nach der Filtration, aus Alkohol umkrystallisirt wurde, bei 93° schmolz und 13.46 pCt. Stickstoff enthielt; ber. 13.55 pCt.

Die Säure wurde aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. 9 g Ester lieferten 5 g der reinen Substanz.

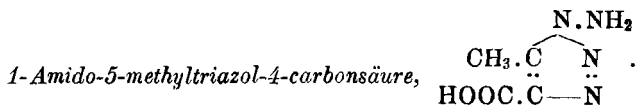
0.1631 g Sbst.: 0.3432 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.0787 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 748 mm).

C₁₁H₁₀O₃N₄. Ber. C 57.39, H 4.35, Cl 24.34.
Gef. » 57.38, » 4.5, » 24.4.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 170° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und dabei in Benzalamidomethyltriazol übergehen. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, am leichtesten löslich in siedendem Alkohol.

Das Natriumsalz bildet feine, in Wasser nicht besonders leicht lösliche Blättchen; aus seiner Lösung fällen Silbernitrat, Bleiacetat und Calciumchlorid weisse, auch in kochendem Wasser schwer lösliche Niederschläge aus. Das Baryumsalz ist ebenfalls schwer löslich und krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln.

Heisse Salzsäure oder Sodalösung spalten die Verbindung leicht in Bittermandelöl und die



Zur Gewinnung dieser Säure wurde die soeben beschriebene Benzalverbindung mit der 10-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure gekocht, bis vollkommene Lösung eingetreten und der Geruch nach Benzaldehyd nicht mehr wahrnehmbar war. Die beim Eindampfen der Lösung erhaltene Krystallmasse wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

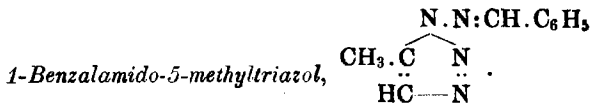
¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 161.

0.1546 g Sbst.: 0.1900 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.0990 g Sbst.: 34.5 ccm N (20°, 750 mm).

C₄H₆O₂N₄. Ber. C 33.80, H 4.22, N 39.43.
Gef. » 33.51, » 4.37, » 39.33.

Die Säure krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln oder Prismen, welche bei 190° in Kohlensäure und Amidomethyltriazol (Schmp. 70°) zerfallen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Die Alkalisalze reduciren in der Wärme weder Fehling'sche noch ammoniakalische Silber-Lösung; setzt man aber zur heissen, wässrigen Lösung der freien Säure einige Tropfen Fehling'scher Lösung oder Goldchlorid, so tritt unter Stickstoffentwicklung Reduction ein.

Die Säure verbindet sich mit Benzaldehyd zu der oben beschriebenen Benzalverbindung und giebt mit heisser Acetaldehydlösung ein in Nadeln krystallisirendes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Condensationsproduct, das bei 153° unter Gasentwicklung schmilzt.



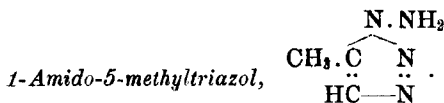
Diese Verbindung entsteht, wenn man die Benzalamidomethyltriazolcarbonsäure auf 170° und dann langsam gegen 200° erhitzt bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung. Der beim Erkalten erstarrende Rückstand wird am besten aus heissem Ligroïn umkrystallisirt.

0.1370 g Sbst.: 0.3228 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 49.6 ccm N (21°, 758 mm).

C₁₀H₁₀N₄. Ber. C 64.51, H 5.37, N 30.10.
Gef. » 64.25, » 5.40, » 30.24.

Farblose Prismen oder Täfelchen vom Schmp. 67—68°; leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser und kaltem Ligroïn. Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich leicht in concentrirter Salzsäure und wird daraus durch wenig Wasser in Form des in Nadeln krystallisirenden salzsauren Salzes gefällt, welches, über Schwefelsäure getrocknet, bei 135—140° unter Gasentwicklung schmilzt. Das Salz wird durch viel Wasser in die Componenten zerlegt.

Beim Kochen der Verbindung mit Sodalösung oder Salzsäure entsteht neben Benzaldehyd das



Dargestellt wurde diese Base durch Kochen der Benzalverbindung mit 5-procentiger Salzsäure; beim Eindampfen blieb das salzsaure Salz

zurück, dessen concentrirte Lösung, nach Zusatz von Kaliumcarbonat, mit Aether oder Chloroform extrahirt wurde. Die Base löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether und krystallisirt aus heissem Benzol in farblosen Blättern vom Schmp. 70°.

0.1573 g Sbst.: 0.2133 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.0915 g Sbst.: 45.8 ccm N (20°, 746 mm).

C₃H₆N₄. Ber. C 36.73, H 6.12, N 57.14.

Gef. » 36.93, » 6.0, » 57.2.

Die wässrige Lösung reagirt neutral und reducirt in der Wärme wohl Goldchlorid, nicht aber Fehling'sche oder ammoniakalische Silberlösung. Die Base verbindet sich in kalter wässriger Lösung mit Benzaldehyd zu der oben beschriebenen Benzalverbindung und giebt mit Salzsäure ein beständiges, an feuchter Luft zerfließliches

Hydrochlorat, C₃H₆N₄.HCl.

0.1798 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.1896 g AgCl.

C₃H₆N₄.HCl. Ber. Cl 26.12. Gef. Cl 25.9.

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und krystallisirt aus Letzterem in farblosen Nadeln, welche bei 138° unter Gasentwicklung schmelzen. Die wässrige Lösung reagirt sauer und giebt mit Platinchlorid einen hellgelben, feinkörnigen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Goldchlorid erzeugt eine ölige Fällung, welche beim Erwärmen sich unter Gasentwicklung zersetzt. Fügt man der heissen Lösung des Salzes einige Tropfen Fehling'scher Lösung zu, so findet Reduction statt.

Jena, October 1903.

604. A. Werner: Eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen.

(Eingegangen am 16. October 1903.)

Unter obigem Titel hat Hr. Houben¹⁾ im Ferienheft der Berichte einige vorläufige Versuche mitgetheilt, welche an den von Zilkens und mir beschriebenen Beispielen zeigen, dass durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Arylmagnesiumsalze homologe, aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Die einleitenden Worte der Mittheilung von Hrn. Houben könnten den Schein erwecken, als hätten wir berechnigte Prioritätsansprüche des Hrn. Houben durch unsere

¹⁾ Diese Berichte 36, 3083 [1903].