

sich das Silberhydroxyd rasch in feinflockiges, weisses Dimethyltriazensilber. Da dies schlecht filtrirbar ist, wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung rasch mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und im Exsiccator über Paraffin verdunsten gelassen. Man erhält dann seidenglänzende, haarfeine, lange, farblose Nadeln. Dimethyltriazensilber ist sehr leicht löslich in Chloroform, mässig löslich in Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroin. Man krystallisiert es am besten aus Chloroform-Ligroin-Gemisch. Beim Erhitzen zersetzt es sich über 150° allmählich unter Schwärzung und ohne Schmelzpunkt. Am Licht färbt es sich allmählich grau. Während die frisch gefällte Substanz in Ammoniak sehr leicht löslich ist, lässt sich die krystallisierte Form nur schwer in Lösung bringen.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt und mit Salzsäure gefällt.

0,2240 g Sbst.: 0,1772 g AgCl.

$C_2H_6N_3Ag$. Ber. Ag 59,93. Gef. Ag 59,55.

Dimethyltriazen und Phenylisocyanat. Dimethyltriazen vereinigt sich in ätherischer Lösung leicht mit Phenylisocyanat zu dem Harnstoff $CH_3.N:N.N(CH_3).CO.NH.C_6H_5$. Derselbe krystallisiert aus Petroläther in Nadeln oder auch in Täfelchen vom Schmp. 62° und ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

0,1250 g Sbst.: 32,4 ccm N(15°, 722 mm).

$C_9H_{12}N_4O$. Ber. N 29,20. Gef. N 29,19.

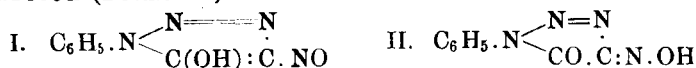
Hrn. Dr. Taub, der mich bei dieser Arbeit mit ebenso viel Eifer wie Geschick unterstützt hat, spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

626. Otto Dimroth und Ludwig Taub:

Aufspaltung des 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolons zu Derivaten der Oxanilhydroxamsäure.

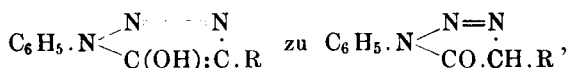
(Eingegangen am 8. November 1906.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das früher beschriebene¹⁾ 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol oder auf die 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-4-carbonsäure entsteht — in letzterem Fall unter Loslösung der Carboxylgruppe — eine gelbe, sehr labile, wenig haltbare Substanz, die als 1-Phenyl-4-nitroso-5-oxy-triazol (Formel I) oder wahrscheinlicher als 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon (Formel II) aufzufassen ist.



¹⁾ Diese Berichte 35, 4041 [1902] u. Ann. d. Chem. 335, 1 [1901].

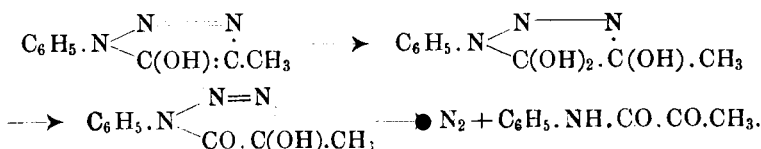
erwägt man ferner, dass dieses Phenyloxytriazol und ebenso das 1-Phenyl-4-methyl-5-oxotriazol und das 1,4-Diphenyl-5-oxotriazol beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln, welche Ketisierung begünstigen, unter Stickstoff-Entwicklung in Bruchstücke zerfallen¹⁾, so kommt man zu dem Schluss, dass der Grund, warum im Gegensatz zu den eigentlichen Triazolen das Ringgefüge in den erwähnten Triazolonen ein so lockeres ist, in den veränderten Bindungsverhältnissen, in der desmotropen Umlagerung von



zu suchen ist.

In manchen Gebilden der zweiten Art sind die Stickstoffatome nicht fester gebunden als in den Diazoaminoverbindungen mit offener Kette. In der That lassen sich die besprochenen Spaltungsreactionen durchaus mit den typischen Reactionen der Diazoaminokörper vergleichen.

Auch die Oxydationsspaltung²⁾, welche das Phenyloxytriazol und das Phenylmethoxytriazol mit Kaliumpermanganat erleidet, und welche zur Oxanilsäure, beziehungsweise zum Brenztraubensäureanilid, führt, kann man auf dieselbe Ursache zurückführen, indem man annimmt, dass dabei zunächst unter Addition zweier Hydroxylgruppen an die Kohlenstoffdoppelbindung Triazolonderivate gebildet werden, die dann erst weiter zerfallen. Beispielsweise:



Diese Auffassung des Mechanismus der Ringsprengung ist auch einer der Gründe, das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure nicht als Nitrosooxytriazol, sondern als Isonitrosotriazol zu formuliren.

Erhitzt man diese Isonitrosoverbindung mit Wasser, so erhält man neben Oxanilhydroxamsäure in untergeordneter Menge zwei gut krystallisirende, farblose Isomere $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$, die man sich aus der Oxanilhydroxamsäure durch Austritt von Wasser und Zusammentritt zweier Moleküle abgeleitet denken kann:

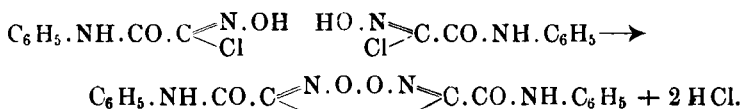


Die Constitutionsbestimmung dieser beiden Körper ist noch Gegenstand weiterer Untersuchungen. Einstweilen sei Folgendes gesagt:

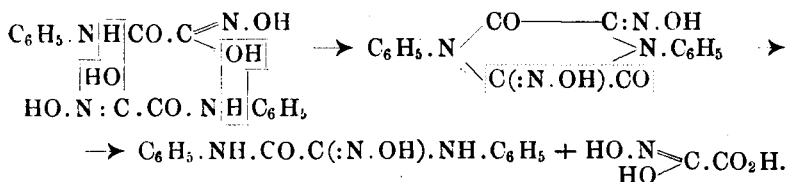
¹⁾ Ann. d. Chem. 335, 89, 100 u. 104.

²⁾ Ann. d. Chem. 335, 88: diese Berichte 35, 4056.

Der eine (Schmp. 187°) entsteht in reichlicher Menge aus der Isonitrosoverbindung beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und ferner aus Oxanilhydroxamsäurechlorid mit heisser Natriumacetatlösung. Dabei tritt ein intensiv stechend riechendes Zwischenproduct auf, ähnlich wie es von Werner und Buss¹⁾ bei der Bildung von Diphenylglyoximperoxyd aus Benzhydroxamsäurechlorid beobachtet wurde. Es ist zu vermuthen, dass auch unsere Substanz in die Gruppe der Glyoximperoxyde gehört und als Glyoximperoxyd-dicarbon-säureanilid anzusprechen ist, entstanden nach dem Schema:



Das zweite Isomere (Zersetzungspunkt 195°) wird besser aus der Isonitrosoverbindung durch kochenden Alkohol erhalten und ist dadurch charakterisirt, dass es von Alkalien schon in der Kälte leicht und glatt unter Bildung von Oxanilhydroxamsäureanilid gespalten wird. Diese Reaction lässt sich gut erklären, wenn man die Verbindung als Diphenyl-dioximido-diketopiperazin auffasst, dessen Bildung leicht verständlich ist und in der Synthese des 1.4-Diphenyl-2.5-diketopiperazins aus Phenylglycin ihr Analogon hat. Man hätte dann folgende Vorgänge anzunehmen:



Nach der Oxalhydroxamsäure, die als zweites Spaltungsproduct des Piperazins erhalten werden müsste, soll noch gefahndet werden.

Experimenteller Theil.

1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon.

Man geht zur Darstellung zweckmässig nicht vom Phenyloxy-triazol, sondern von der viel bequemer zugänglichen Phenyloxytriazol-carbonsäure, beziehungsweise dem Phenyl-triazolon-carbonsäure-ester aus. 10 g dieses Esters werden durch Kochen mit 8 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Wasser verseift und enolisirt²⁾. Man verdünnt auf

¹⁾ Diese Berichte 27, 2199 [1894].

²⁾ Diese Berichte 35, 4051 [1902].

100 ccm, giebt 3,5 g Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung zu und hierauf unter Eiskühlung und stetem Rühren die nöthige Menge verdünnter Salzsäure. Das Isonitrosotriazoln löst sich zuerst in der noch alkalischen Lösung mit rothblauer Farbe auf und scheidet sich schliesslich unter kräftigem Schäumen (CO_2) als feinpulveriger gelber Niederschlag aus. Ein grösserer Ueberschuss von Säure ist zu vermeiden, da sich das Isonitrosotriazoln darin unter Zersetzung löst. Vor der Filtration lässt man zwei Stunden in der Kälte im dunkeln Raum stehen; das Reactionsproduct wird mit wenig Wasser ausgewaschen und vor Licht geschützt im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Analysensubstanz wurde in wenig Aether gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Kleine, seidenglänzende, citronengelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, etwas löslich in Wasser. Beim Erwärmen färbt sich das Präparat bald dunkel und ist bei 195° völlig zersetzt, ohne scharfen Schmelzpunkt. Unter Licht- und Luft-Abschluss ist es einige Tage haltbar; das zersetzte Präparat ist dunkler und nicht mehr völlig in Aether löslich. Zur Verarbeitung wurde stets frisch dargestelltes Material verwendet.

0.2134 g Sbst.: 0.3928 g CO_2 , 0.0565 g H_2O . — 0.1020 g Sbst.: 26.4 ccm N (19° , 740 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 50.47, H 3.17, N 29.53.

Gef. » 50.20, » 2.96, » 29.46.

Das Ammoniumsalz scheidet sich aus der ätherischen Lösung beim Einleiten von Ammoniak in Form violetter Täfelchen ab; es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

0.0834 g Sbst.: 24.2 ccm N (15° , 729 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. N 33.85. Gef. N 33.11.

Die Lösung des Isonitrosotriazolons in Kali- oder Natron-Lauge ist nur wenige Secunden haltbar, die ursprünglich rothblaue Farbe geht dabei unter Auftreten von Isonitrilgeruch in Grau über.

Oxanilhydroxamsäure-chlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CO.C(:N.OH).Cl}$.

30 g Phenylisonitrosotriazoln werden allmählich in 200 g 36-procentige Salzsäure eingetragen. Anfänglich erfolgt Lösung, dann beginnt unter starkem Schäumen die Bildung des Chlorids, die ohne Wärmezufuhr vor sich geht und beendet ist, wenn die gelbe Masse nach einem anfänglichen Farbenumschlag in Roth wieder nahezu farblos geworden ist. Man lässt über Nacht stehen, saugt die abgetrennten Krystalle auf Glaswolle ab und trocknet sie im Vacuum. Die Ausbeute beträgt 30 g = 95 pCt. der Theorie. Für Analysen-

zwecke löst man die getrockneten Krystalle in Aether und versetzt mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Chlorid in Form langer, nach mehrmaliger Krystallisation völlig farbloser, harter Nadeln aus. Es löst sich in Alkohol, Aether, concentrirter Salzsäure; bei längerer Aufbewahrung verliert der Stoff Salzsäure; an feuchter Luft zerfließt er zu einer grünlichen, schmierigen Masse. Oxanilhydroxamsäurechlorid erleidet bei ca. 160° eine Zersetzung, die bei 180° beendet ist.

0.1562 g Sbst.: 0.2758 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 20.4 ccm N (20°, 730 mm) — 0.5734 g Sbst.: 0.4060 g AgCl (durch Zersetzen mit methylalkoholischer Silbernitratlösung).

C₈H₇O₂N₂Cl. Ber. C 48.36, H 3.55, N 14.15, Cl 17.86.
Gef. » 48.15, » 3.81, » 14.23, » 17.51.

Oxanilhydroxamsäure-anilid, C₆H₅.NH.CO.C(:N.OH).NH.C₆H₅ wird aus dem Chlorid durch Umsetzen mit zwei Mol.-Gew. Anilin in ätherischer Lösung erhalten. Man digerirt mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt den Rückstand aus heissem Alkohol. Farblose Nadeln, löslich in Aether, Aceton, Alkohol und Benzol, löslich auch in Alkalien und daraus mit Säuren wieder fällbar. Schmp. 180°.

0.1550 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1150 g Sbst.: 17.2 ccm N (16°, 724 mm).

C₁₄H₁₃O₂N₃. Ber. C 65.83, H 5.13, N 16.50.
Gef. » 65.83, » 5.29, » 16.83.

Bei mehrstündigem Kochen mit rauchender Salzsäure und Alkohol wird das Oxanilhydroxamsäureanilid in Oxanilid und Hydroxylamin gespalten; ersteres wurde durch Schmelzpunkt und Analyse, letzteres durch Ueberführung in α-Oximidopropionsäure identificirt.

Oxanilhydroxamsäure, C₆H₅.NH.CO.C(:N.OH).OH.

30 g Oxanilhydroxamsäurechlorid werden mit ca. 1 L heissem Wasser übergossen und eine halbe Stunde im Kochen erhalten. Hierauf filtrirt man heiss von nebenbei entstandenem Glyoximperoxydicarbonsäureanilid ab. Das Filtrat erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen Gallerte, in die gut ausgebildete Krystalle eingebettet sind. Durch kräftiges Schütteln mit wenig Aether im Scheidetrichter lässt sich eine Trennung erreichen, wobei die Krystalle ungelöst bleiben. Die so erhaltene Säure ist analysenrein; sie lässt sich aus wenig Alkohol gut umkrystallisiren. Die Ausbeute beträgt etwa 6 g.

Oxanilhydroxamsäure krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich bei 163° unter Gasentwicklung zersetzen; sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether oder Benzol und scheidet sich

aus ihren Lösungen meist in Form einer Gallerte aus. Mit Eisenchlorid giebt sie die für Hydroxamsäuren charakteristische, tiefrothe Färbung und mit Kupferacetat ein sattgrün gefärbtes Kupfersalz.

0.1968 g Sbst.: 0.3870 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 734 mm).

C₈H₈O₃N₂. Ber. C 53.30, H 4.47, N 15.59.

Gef. » 53.62, » 4.58, » 15.58.

Beim Erhitzen im Vacuum auf höhere Temperatur zerfällt die Oxanilhydroxamsäure unter Bildung von Diphenylharnstoff, Kohlendioxyd und Ammoniak, eine Reaction, die jedenfalls so zu verstehen ist, dass sich in erster Linie infolge einer Beckmann'schen Umlagerung, wie sie auch bei der Benzhydroxamsäure bekannt ist, Monophenylharnstoff und Kohlendioxyd bilden. Bei hoher Temperatur entstehen dann weiter aus dem Monophenylharnstoff Diphenylharnstoff, Kohlendioxyd und Ammoniak¹⁾.

Glyoximperoxyd-dicarbonensäureanilid. Diese Verbindung, deren Constitution, wie schon erwähnt, noch nicht als sicher feststehend angesehen werden kann, kann man nach zwei Methoden in grösserer Menge gewinnen. Entweder man erwärmt frisch dargestelltes Phenylisonitrosotriazolol mit der 10-fachen Menge 10-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis sich nach dem Aufhören der Gasentwicklung ein gelblicher, pulvriger Niederschlag abgesetzt hat. Man filtrirt heiss, wäscht mit warmem Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie. Oder man geht von dem Oxanilhydroxamsäurechlorid aus und kocht dies mit 1½ Mol.-Gew. Natriumacetat in wässriger Lösung, bis der anfängliche stechende Geruch verschwunden ist, und behandelt dann wie oben. Die Substanz stellt nach der Krystallisation aus Alkohol derbe, stark lichtbrechende Prismen dar, die bei 187° schmelzen. Sie ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel, wird dagegen von Reductionsmitteln leicht angegriffen.

0.1436 g Sbst.: 0.3118 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 19.6 ccm (22°, 743 mm). — 0.1694 g Sbst.: 26.4 ccm N (25°, 736 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₄. Ber. C 59.22, H 3.73, N 17.32.

Gef. » 59.22, 59.10, » 4.08, 4.09, » 17.59, 17.33.

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol-Lösung:

0.0878 g Sbst. in 23.03 g Phenol: $\Delta = 0.090$. — 0.1738 g Sbst. in 23.03 g Phenol: $\Delta = 0.190$.

C₁₆H₁₂O₄N₄. Ber. Mol.-Gew. 324.2. Gef. Mol.-Gew. 318, 305.

¹⁾ Vergl. Steiner, diese Berichte 8, 519 [1875].

3.6-Dioximido-2.5-diketo-1.4-diphenyl-piperazin.

Die zweite Verbindung $C_{16}H_{12}O_4N_4$, die unter allem Vorbehalt als Piperazinderivat registriert werden soll, entsteht aus Phenylisonitrosotriazolol mit heissem Wasser in geringer Menge, im Höchsfalle zu 6 pCt. des Ausgangsmaterials. Weit besser gewinnt man sie, indem man das Isonitrosotriazolol mit wenig Alkohol erwärmt. Nach wenigen Minuten vollzieht sich unter Selbsterhitzung und Stickstoffentwicklung die Reaction in lebhafter Weise. Es tritt Geruch nach Isonitril auf, und aus der Lösung scheiden sich glänzende, farblose Blättchen aus, die man filtrirt, mit Aceton zunächst in der Kälte digerirt und dann zur Analyse nochmals aus sehr viel siedendem Aceton umkrystallisirt. Man erhält 40 pCt. des Ausgangsmaterials an reinem Product. Es ist in Aceton, Essigester und Alkohol schwer löslich, unlöslich in Wasser und Aether. Es zersetzt sich bei 195° . Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

0.2082 g Sbst.: 0.4516 g CO_2 , 0.0714 g H_2O . — 0.1282 g Sbst.: 19.6 ccm N (16° , 735 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_4$. Ber. C 59.22, H 3.73, N 17.32.

Gef. » 59.16, » 3.83, » 17.46.

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol-Lösung:

0.1874 g Sbst. in 22.98 g Phenol: $A = 0.200$. — 0.2838 g Sbst. in 22.98 g Phenol: $A = 0.300$.

$C_{16}H_{12}O_4N_4$. Ber. Mol.-Gew. 324.2. Gef. Mol.-Gew. 306, 309.

Während diese Verbindung von wässriger rauchender Salzsäure selbst bei mehrstündigem Kochen nicht verändert wird, wirkt alkoholische Salzsäure leicht ein. 6.4 g Substanz wurden mit einer Lösung von 1 ccm concentrirter Salzsäure in 25 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Sie löst sich rasch auf, und nach kurzer Zeit scheidet sich unter Aufkochen der neugebildete Stoff ab (2.5 g), der aus sehr viel Alkohol umkrystallisirt wurde. Silberweisse Täfelchen vom Schmp. 239° . Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether oder Benzol. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchlorid-Reaction. Löst sich langsam in concentrirter Natronlauge und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Die Analyse gab Zahlen, welche zwischen der Formel $C_{16}H_{10}O_3N_4$ und $C_{16}H_{12}O_3N_4$ die Wahl lassen. Die neue Substanz ist also entweder durch Abspaltung von Wasser gebildet, oder sie ist ein Reductionsproduct. Die Annäherung an die letzte Formel ist erheblich besser.

0.3026 g Sbst.: 0.6914 g CO_2 , 0.1086 g H_2O . — 0.1574 g Sbst.: 0.3624 g CO_2 , 0.0564 g H_2O . — 0.2246 g Sbst.: 0.5118 g CO_2 , 0.0796 g H_2O . — 0.2940 g Sbst.: 0.6718 g CO_2 , 0.1140 g H_2O . — 0.2382 g Sbst.: 38.6 ccm N (16° , 728 mm). — 0.1164 g Sbst.: 19.2 ccm N (24° , 731 mm).

$C_{16}H_{10}O_3N_4$.		
Ber. C 62.70,	H 3.29,	N 18.34.
$C_{16}H_{12}O_3N_4$.		
Ber. C 62.30,	» 3.92,	» 18.22.
Gef. » 62.31, 62.79, 62.15, 62.32,	» 4.01, 4.00, 3.96, 4.14,	» 18.33, 18.23.

Denselben Körper erhält man auch aus dem Dioximidodiketodiphenylpiperazin mit alkoholischer Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid und merkwürdiger Weise auch mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung und zwar in letzterem Fall schon in der Kälte. Ueber die Constitution kann einstweilen noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Behandelt man das Dioximinodiketodiphenylpiperazin mit verdünnter Natronlauge, so löst es sich schon in der Kälte mit heftigem Isonitrilgeruch auf, und aus der Lösung fällt Essigsäure das schon oben beschriebene Oxanilhydroximsäureanilid aus, das durch Vergleich der Eigenschaften und Analyse identificirt wurde. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

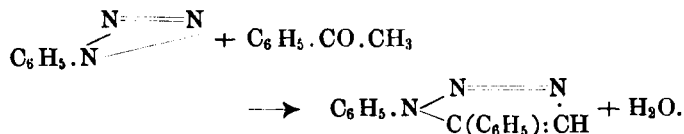
627. Otto Dimroth, Erich Frisoni und Joseph Marshall: Condensation von Diazobenzolimid mit Ketonen.

[VI. Mittheilung über Synthesen mit Aziden.]

(Eingegangen am 8. November 1906.)

I. Condensation mit Acetophenon.

Nachdem sich ergeben hatte, dass Diazobenzolimid mit Säureestern, β -Ketoestern etc. bei Gegenwart von Natriumäthylat leicht in Reaction zu bringen ist, wobei verschiedenartige Derivate des 1.2.3-Triazols entstehen, durfte man vermuthen, dass dieses Azid auch mit Ketonen sich würde condensiren lassen. Der Versuch wurde zunächst mit Acetophenon ausgeführt und man konnte nach Analogie erwarten, dass dabei das 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol resultirte:



Es zeigte sich, dass zwar unter dem Einfluss von Natriumäthylat eine lebhafte Reaction erfolgt, dass diese aber in viel verwickelterer Weise verläuft, und es hat erheblicher Mühe bedurft, um die Constitution des Endproductes aufzuklären.

Man erhält ein ziegelroth gefärbtes, leicht hydrolytisch spaltbares Natriumsalz, dem ein gelber, relativ hoch schmelzender (176°), gut