

Mitteilungen.

631. Otto Dimroth und Oskar Dienstbach: Chromo-isomerie und Umlagerung des 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolons.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1908.)

Das von Dimroth und Taub beschriebene 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolon¹⁾, $C_6H_5.N \begin{matrix} N=N \\ \diagdown \\ CO.C:N.OH \end{matrix}$, weist bei der Salzbildung ähnliche Farbanomalien auf, wie sie in letzter Zeit vielfach von Hantzsch beobachtet und zum Gegenstand interessanter Abhandlungen gemacht wurden.

Die freie Oximidoverbindung ist gelb, sie löst sich in Alkalien mit blauroter Farbe; doch sind diese Lösungen äußerst zersetzlich, was die Untersuchung wesentlich erschwerte und die Anwendung exakter physikalischer Methoden — Leitfähigkeitsbestimmung usw. — ausschloß. Schon bei 0° entwickelt sich in kürzester Frist Geruch nach Isonitril, dabei schlägt die Farbe nach grau um.

In festem Zustand ist die Stabilität der Salze größer: sie existieren in drei verschiedenen gefärbten Reihen, einer gelben, roten und grünen. Nur in zwei Fällen konnten jedoch von einem und demselben Metall verschiedenfarbige Salze erhalten werden. Folgende Salze wurden hergestellt, die im experimentellen Teil näher beschrieben werden.

- I. Gelbe Reihe: Nur ein Vertreter, ein saures Kaliumsalz, wurde erhalten.
- II. Rote Reihe: Salze von Natrium, Ammonium, Calcium, Barium, Mercurosalz, labile Form des Silbersalzes.
- III. Grüne Reihe: Neutrales Kaliumsalz, stabile Form des Silbersalzes.

Von der Absicht geleitet, in die Konstitution dieser Salze Einblick zu erhalten, stellten wir einige Derivate des Phenyloximidotriazolons her, in der Hoffnung, unter den Äthern oder Säureestern vielleicht stabilere und zur Strukturbestimmung geeigneterer Repräsentanten der verschiedenfarbigen Gebilde zu finden.

Während die Methylierung versagte, war es leicht, durch Einwirkung von Säurechloriden auf das Silbersalz zu Acylderivaten zu

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3912 [1906].

kommen, und es gelang, bei dem Phenyl-benzoyl-oximido-triazolon eine gelbe und eine rote Form aufzufinden, die gut charakterisiert und völlig rein zu erhalten sind.

Kühlt man nämlich die heiße konzentrierte Lösung dieser Substanz in Alkohol oder Ligroin rasch ab, so erhält man sie in hellgelben, zu Warzen vereinigten Nadelchen, während aus weniger konzentrierten Lösungen bei langsamem Abkühlen lange, tiefrote Nadeln auskrystallisieren. Beide Formen lösen sich in beliebigen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur mit identischer Farbe und zwar in der Verdünnung gelb, bei größerer Konzentration orange. Unter 0° aber läßt sich die rote Modifikation in Chloroform im ersten Moment mit blutroter Farbe, die schon im Bruchteil einer Sekunde in gelb umschlägt.

Da demnach die rote Form auch in Lösung eine wenn auch vorübergehende selbständige Existenz besitzt, sind die beiden verschiedenfarbigen Stoffe als chemisch isomere, nicht als polymorphe Modifikationen anzusprechen, denn Polymorphie ist an den festen Zustand gebunden.

Es sind also zwei Isomere, die sich sehr leicht wechselseitig umlagern, mit so großer Geschwindigkeit leider, daß sie bei chemischen Reaktionen sich völlig gleich verhalten und dadurch die Absicht vereiteln, in die Bindungsverhältnisse tieferen Einblick zu erlangen.

Die orange gefärbte Lösung enthält jedenfalls beide Isomere im Gleichgewichtszustand, aus dem sich dann, je nach den Bedingungen, das eine oder andere ausscheidet. Impft man die rote Benzoylverbindung unter einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol mit einer Spur der gelben, so verwandelt sie sich im Laufe einiger Tage völlig in das gelbe Isomere. Dies repräsentiert also das stabilere, beziehungsweise schwerer lösliche Gebilde. Auch im Gleichgewichtszustand der Lösung herrscht, der Farbe nach zu urteilen, die gelbe Form erheblich vor.

Außer bei der Benzoylverbindung wurde das Auftreten eines gelben und roten Isomeren auch bei dem Acetylderivat des Phenyl-oximidotriazolons beobachtet; dagegen ließ sich bei dem *m*-Nitrobenzoylprodukt nur die gelbe Form auffinden, und auch bei dem durch Vereinigung mit Phenylisocyanat dargestellten Phenylharnstoff-Abkömmling fehlt die Isomerie. Eine Acylverbindung von grüner Farbe, die dem grünen Kalium- oder Silbersalz an die Seite zu stellen wäre, wurde niemals erhalten.

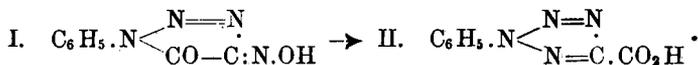
Die beiden verschiedenfarbigen isomeren Benzoylderivate zeigen keine Unterschiede im chemischen Verhalten. Dagegen ist bemerkenswert, daß zwischen Benzoyl- und Nitrobenzoylverbindung einerseits,

Acetyl- und Phenylisocyanatderivat andererseits ein fundamentaler Unterschied im Verhalten gegen alkalische Agenzien besteht.

Die beiden letzteren werden durch Alkalien und sogar schon durch alkoholisches Kaliumacetat fast momentan verseift unter Rückbildung von Salzen des Phenylloximidotriazolons.

Ganz anders ist das Verhalten des Benzoyl- und Nitrobenzoyl-derivates. Gegen Kaliumacetat sind diese beiden völlig beständig; sie erleiden aber durch wäßrige Natronlauge wie durch alkoholisches Natriumäthylat schon bei -10° eine merkwürdige und überraschende Veränderung:

Unter Abspaltung von Benzoesäure, beziehungsweise Nitrobenzoesäure entsteht das Salz einer farblosen, wohl krystallisierenden Säure, die isomer ist mit dem Phenylloximidotriazol (I) und sich als identisch erwies mit der von Bladin¹⁾ und später von Wedekind²⁾ beschriebenen 1-Phenyl-1.2.3.5-tetrazol-4-carbonsäure (II).



Wie später auseinander gesetzt werden wird, kam besonders in Frage, ob unsere Säure nicht etwa die Konstitution einer 1-Phenyl-

1.2.3.4-tetrazol-5-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}):\text{N} \\ \text{N}=\text{N}=\text{N} \end{array}$, besitzen könnte.

Diese Säure ist noch unbekannt, und es wäre nicht ausgeschlossen, daß eine weitgehende Ähnlichkeit der beiden Isomeren Anlaß zu einer Täuschung hätte geben können. Man kennt aber die den beiden Carbonsäuren zugrunde liegenden Phenyltetrazole,



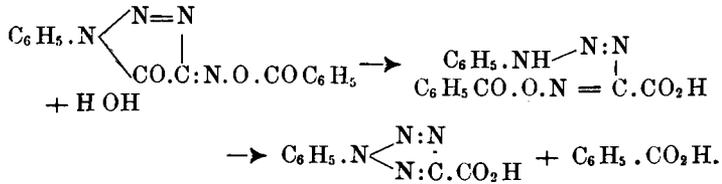
Das erste ist von Bladin und von Wedekind durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der zugehörigen Carbonsäure erhalten worden, während das zweite von Freund und Paradies³⁾ beschrieben wurde. Diese beiden Phenyltetrazole sind in ihren Eigenschaften grundverschieden und nicht zu verwechseln. Unsere Carbonsäure ergab nun durch Abspaltung von Kohlendioxyd das 1-Phenyl-1.2.3.5-tetrazol von Bladin, so daß ihre Konstitution sichersteht.

Die Reaktion, welche vom Phenylbenzoyloximidotriazol zur Phenyltetrazolcarbonsäure führt, könnte man sich bequem und übersichtlich so formulieren, daß man zunächst Ringsprengung durch Wasser-

¹⁾ Diese Berichte **18**, 2907 [1885]. ²⁾ Ebenda **31**, 942 [1898].

³⁾ Diese Berichte **34**, 3110 [1901].

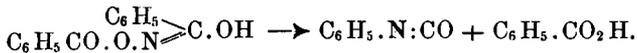
addition annimmt und in zweiter Phase Abspaltung von Benzoesäure und Schließung des Tetrazolringes im Sinne folgender Bilder:



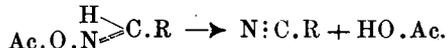
Diese Formulierung entspricht jedoch nicht dem tatsächlichen Mechanismus der Reaktion, denn man müßte sonst bei der Einwirkung von Natriumäthylat und bei Abwesenheit von Wasser durch Addition von Alkohol offenbar den Äthylester der Tetrazolcarbon-säure bekommen, während in Wirklichkeit auch unter diesen Um-ständen direkt das Natriumsalz dieser Säure entsteht. Da die Re-aktion schon unter 0° und fast momentan vor sich geht, ist an eine nachträgliche Verseifung des Esters nicht zu denken.

Man muß also versuchen, eine geeignetere Vorstellung von dem Verlauf dieser Reaktion zu gewinnen. Wenn man zu diesem Zweck nach Analogien Umschau hält, wird man sich sofort an das eigen-artige Verhalten acylierter Oximidoverbindungen erinnern, das Gegen-stand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist.

Acylierte Hydroxamsäuren¹⁾ erleiden in alkalischer Lösung eine Beckmannsche Umlagerung, die beispielsweise bei der Dibenzhy-droxamsäure zu Benzamid und Phenylisocyanat führt:



Acylderivate der *syn*-Aldoxime zerfallen²⁾ unter dem Einfluß von Sodalösung in Nitril und Säure:



Ferner sei noch die von Diels und Stern²⁾ beobachtete alkali-sche Aufspaltung der Benzoylverbindung des Diacetylmonoxims er-wähnt, die zu Acetonitril, Essigsäure und Benzoesäure führt:



Sie ist ein typisches Beispiel einer »Beckmannschen Um-lagerung zweiter Art«³⁾, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das

¹⁾ Lossen, Ann. d. Chem. **175**, 313 [1875]; Hantzsch, diese Be-richte **27**, 1256 [1894]; Thiele und Pickard, Ann. d. Chem. **309**, 189 [1899].

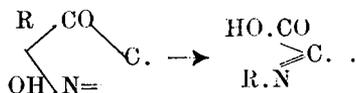
²⁾ Diese Berichte **40**, 1629 [1907].

³⁾ Werner und Piguet, diese Berichte **37**, 4295 [1904].

vom Stickstoff sich ablösende acylierte Hydroxyl nicht wie bei der Beckmannschen Umlagerung erster Art an das mit dem Stickstoffatom direkt verbundene Kohlenstoffatom wandert, sondern an das zweite Kohlenstoffatom.

Legt man nun die von Diels und Stern ausgesprochene Ansicht zugrunde, daß alle Beckmannschen Umlagerungen, die ja stets durch acylierende Agenzien erfolgen, auf die primäre Bildung von Oximestern zurückzuführen sind, und berücksichtigt man, daß das Phenyloximidotriazol selbst zur Umlagerung in die Tetrazolcarbonsäure nicht befähigt ist, so kommt man zu dem Schluß, daß diese eigenartige Umwandlung des Benzoyloximidotriazolons eine Art Beckmannscher Umlagerung repräsentiert.

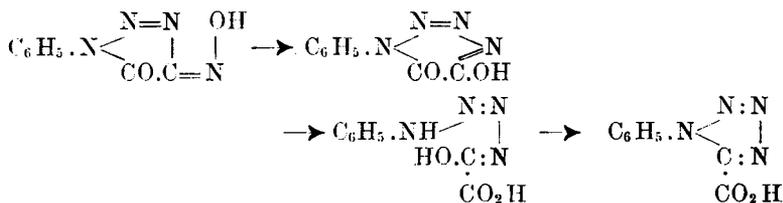
Man kann sich nun noch eine dritte Art Beckmannscher Umlagerung vorstellen¹⁾, die dadurch charakterisiert wäre, daß die (acylierte) Hydroxylgruppe mit dem an das zweite Kohlenstoff gebundenen Radikal den Platz tauscht:



Unter dieses Schema läßt sich die Umlagerung des Phenyloximidotriazolons bringen, wie es die folgende Formulierung deutlich macht:



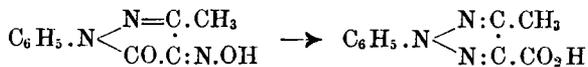
Würde das Phenyloximidotriazol einer Beckmannschen Umlagerung zweiter Art unterliegen, so wäre ein Nitril mit offener Kette, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$, zu erwarten, dessen Umwandlung in eine Tetrazolcarbonsäure unmöglich erscheint. Wohl aber könnte eine Beckmannsche Umlagerung erster Art indirekt zu einem Tetrazol führen:



¹⁾ Beispiele, die hierher gehören, sind unseres Wissens noch nicht bekannt; es sollen Versuche in dieser Richtung angestellt werden. Bei den folgenden Formulierungen ist der Kürze halber statt der acylierten die freie Oximidogruppe angeschrieben worden.

Aber dies wäre die 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrazol-5-carbonsäure, während wir nachgewiesen haben, daß die isomere 1-Phenyl-1.2.3.5-tetrazol-4-carbonsäure entsteht.

Wir versuchten, ob etwa die Acylderivate des 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-pyrazolons, die leichtest zugänglichen Analoga aus der Pyrazolreihe, einer ähnlichen Umlagerung fähig seien, die zu der von v. Pechmann beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-1.2.5-triazol-4-carbonsäure führen würde:



Das Benzoyl- und *m*-Nitrobenzoylderivat wurde in dieser Absicht untersucht, doch ohne Erfolg. Beide sind gegen kalte, wäßrige Natroulange beständig; Natriumäthylat bewirkt momentan Verseifung, die den Oximidokörper regeneriert.

Experimenteller Teil.

Salze des Phenyl-oximido-triazolons.

Saures Kaliumsalz, $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4 + \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Man stellt dieses Salz am besten dar durch Nitrosierung der Phenyl-oximido-triazolcarbonsäure, die als Dikaliumsalz mit der berechneten Menge Kaliumnitrit und dann unter Kühlung mit einem kleinen Überschuß von Essigsäure versetzt wird. Unter Abspaltung der Carboxylgruppe tritt die Oximidogruppe ein, und das schwer lösliche, in der Kälte gegen Essigsäure ganz beständige Kaliumsalz fällt aus. Wendet man statt der Essigsäure Salzsäure an, so entsteht das freie Phenyl-oximidotriazol¹⁾.

2.2 g Phenyltriazoloncarbonsäureester wurden durch Kochen mit einer Lösung von 1.4 g Ätzkali in 12 ccm Wasser verseift, die Lösung auf 20 ccm verdünnt, mit einer konzentrierten Lösung von 0.9 g Natriumnitrit versetzt und in einer Kältemischung bis zur reichlichen Eisabscheidung abgekühlt. Unter kräftigem Umschütteln gibt man hierauf in langen Pausen 20 ccm doppeltnormale Essigsäure zu und läßt ohne weitere Kühlung etwa eine Viertelstunde stehen, wobei die Temperatur auf einige Grade über 0° steigen darf. Die Lösung färbt sich unter Kohlensäureentwicklung rasch violett; das in Form eines gelben pulverigen Niederschlags ausfallende Salz wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen.

Das Salz bildet kurze, gelbe mikroskopische Nadeln. Im Schmelzpunktröhrchen verpufft es je nach der Schnelligkeit des Anheizens zwischen 80° und 100°. Eine größere Menge explodierte auf dem Wasserbad bei sehr langsamem Anwärmen schon bei etwa 75°

¹⁾ Dimroth und Taub, l. c.

mit großer Lebhaftigkeit. Berühren mit einem heißen Gegenstand, oder Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure veranlassen Verpuffung.

Wasser löst die Substanz schwer mit bräunlichroter Farbe. Alkohol oder Aceton lösen das Salz in geringer Menge zunächst teilweise unverändert, spalten es aber schließlich vollständig in freies Phenylloximidotriazol, das mit rein gelber Farbe gelöst bleibt, und in das grüne neutrale Salz, das als Bodenkörper zurückbleibt. Äther wirkt ebenso, nur bedeutend langsamer. Die entstandene gelbe Lösung hinterläßt beim Verdunsten reines Phenylloximidotriazol.

Das Salz ist sehr wenig haltbar, färbt sich rasch dunkler und ist nach einigen Wochen völlig zersetzt. Es gelingt nicht, im Exsiccator das Krystallwasser zu vertreiben, ohne gleichzeitige Zersetzung der Substanz, es kam deshalb das lufttrockne Salz zur Analyse.

Bei diesen und bei den folgenden Salzen muß man zur Alkalibestimmung mit verdünnter Schwefelsäure sehr langsam und vorsichtig eindampfen.

0.1933 g Sbst.: 40.1 ccm N (14°, 720 mm). — 0.2246 g Sbst.: 0.0430 g K_2SO_4 .

$KC_{16}H_{11}O_4N_8 + 3H_2O$. Ber. N 23.76, K 8.28.

Gef. » 23.38, » 8.59.

Neutrales Kaliumsalz, $KC_8H_5O_2N_4$. Es entsteht aus dem sauren Salz durch Weglösen des Oximidotriazolons mit organischen Lösungsmitteln, sowie durch Zusatz von Kaliumcarbonat oder -acetat, aus dem freien Oximidokörper in wäßriger Suspension oder alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat, in alkoholischer Lösung auch mit Kaliumäthylatlösung. Das rote Natriumsalz geht beim Verreiben mit einer konzentrierten Lösung eines beliebigen Natriumsalzes ebenfalls in das neutrale Kaliumsalz über. In allen Fällen erhält man dasselbe blaugrün gefärbte Salz.

Zur Darstellung versetzt man eine sehr verdünnte alkoholische Lösung von Phenylloximidotriazol mit alkoholischer Kaliumacetatlösung. Nach kurzer Zeit fällt ein blaugrüner Niederschlag aus, der nach dem Absaugen mit viel Alkohol gewaschen wird. Unter dem Mikroskop erscheint er als ein Konglomerat blaugrüner, oft gekrümmter, flacher Nadeln. In Wasser ist das Salz mit blauroter Farbe ziemlich leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. Die wäßrige Lösung riecht sehr bald nach Isonitril und verfärbt sich. Beim Erhitzen oder durch Berühren mit konzentrierter Schwefelsäure verpufft es. Im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verliert es nicht an Gewicht.

0.1768 g Sbst.: 39.9 ccm N (18°, 721 mm). — 0.1630 g Sbst.: 0.0627 g K_2SO_4 .

$\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 24.56, K 17.11.

Gef. » 24.70, » 17.27.

Das Natriumsalz stellt man am besten dar, indem man zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Phenylloximidotriazolou eine ebenfalls konzentrierte Lösung von Natriumacetat in Alkohol zugibt und stark abkühlt. Aus der dunkelblauroten Flüssigkeit scheidet sich nach kurzem Stehen das Natriumsalz in ziemlich großen hochroten Prismen ab. Nach einer Stunde saugt man die Krystalle ab und wäscht sie mit wenig Alkohol. Läßt man länger stehen, so wandeln sich allmählich die roten Prismen unter Entwicklung von Stickstoff und kleinen Mengen Blausäure in leichte, schwach rötlich glänzende Blättchen um, die aus dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Phenyl-oximido-oxo-dihydroglyoxalin-dicarbonsäureanilid bestehen.

Dasselbe rote Natriumsalz entsteht auch mit Natriumäthylat, ferner aus dem neutralen grünen Kaliumsalz beim Verreiben mit einer einigermaßen konzentrierten Lösung eines beliebigen Natriumsalzes. Die wechselseitige Umsetzung der beiden verschiedenfarbigen Salze läßt sich am besten so demonstrieren, daß man mit kleinen Mengen der beiden Salze zwei Tonscherben bestreicht, die man wie ein Reagens auf Natrium- und Kaliumionen benutzen kann. Das rote Natriumsalz wird beim Betupfen mit Kaliumsalzlösungen grün und umgekehrt wieder rot, sobald Natriumverbindungen darauf gebracht werden.

Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich mit derselben blau-roten Farbe wie das Kaliumsalz. Auch im Spektroskop ist kein Unterschied wahrzunehmen. Auch in Alkohol löst es sich ziemlich leicht mit einer eigenartigen Doppelfarbe. Die Lösung erscheint im auffallenden Licht tiefblau, im durchscheinenden rotviolett.

Die hochroten Krystalle des Natriumsalzes verwittern an der Luft rasch unter Verlust von Krystallwasser; das wasserfreie Salz ist himbeerrot. Zur Analyse diente das im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz.

0.1351 g Sbst.: 31.8 ccm N (11°, 722 mm). — 0.2167 g Sbst.: 0.0729 g Na_2SO_4 .

$\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 26.41, Na 10.85.

Gef. » 26.65, » 10.91.

Ein saures Natriumsalz, das dem gelben Kaliumsalz entsprochen hätte, konnte nicht erhalten werden, man erhält aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Essigsäure stets sofort das neutrale rote Salz.

Das rotviolette Ammonsalz wurde schon in der ersten Abhandlung beschrieben.

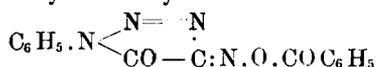
Das Silbersalz existiert in zwei verschiedenfarbigen Formen. Man erhält es durch Doppelumsetzung aus dem Natriumsalz mit Silber-

nitrat, aber auch aus einer alkoholischen Lösung des freien Oximidokörpers mit Silbernitrat. Arbeitet man bei Zimmertemperatur, so erhält man das in Wasser und Alkohol unlösliche Salz als feines Pulver von zeisiggrüner Farbe; gibt man die Lösungen aber bei etwa 50° zusammen, so fällt das Silbersalz bräunlichrot aus¹⁾, geht aber beim Abkühlen rasch in die grüne Modifikation über.

Das Mercurosalz fällt bei Zusatz von Mercuronitrat zu einer alkoholischen Lösung des Phenyloximidotriazolons im ersten Moment als gelber Niederschlag aus, der sich sehr rasch in zinnoberrote mikroskopische Nadeln verwandelt.

Calcium- und Bariumsalz werden als blaßrote Niederschläge erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Oximidoverbindung mit den betreffenden Acetatlösungen versetzt.

Phenyl-benzoyloximido-triazolon,



6 g völlig trocknes Silbersalz wurden in 100 ccm absolutem Äther suspendiert, mit 3 g (= 1 Mol.) Benzoylchlorid versetzt und geschüttelt. Die Reaktion beginnt nach wenigen Minuten unter Erwärmung, so daß man zu Beginn etwas kühlen muß. Nach zweistündigem Schütteln ist das Silbersalz völlig verschwunden. Der hellgelbe, pulverige Niederschlag, ein Gemenge von Chlorsilber und Benzoylverbindung, wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und sodann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Dabei muß man jedoch längeres Erwärmen vermeiden, da sonst unter Bildung von Benzoesäureester Zersetzung eintritt. Aus demselben Grunde ist es auch unzuweckmäßig, größere Mengen auf einmal zu verarbeiten. Aus der nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösung erhält man bei langsamer Abkühlung das rote Isomere in langen, glänzenden Nadeln, während beim raschen Abkühlen einer konzentrierten Lösung die gelbe Form in mikroskopischen, zu Warzen vereinigten Nadelchen ausfällt. Die Reindarstellung der gelben Form gelingt am besten beim raschen Abkühlen einer heißen, konzentrierten Ligroinlösung. Beide Isomere besitzen, jedenfalls bedingt durch ihre große Neigung zur wechselseitigen Umlagerung, denselben Schmelzpunkt, der bei 132—133° liegt. Bei dieser Temperatur beginnt gleichzeitig Gasentwicklung, die bei 135° stürmisch wird.

¹⁾ Die gleiche Farbe zeigt das Silbersalz des Phenylmethyloximidopyrazolons.

Beide sind sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther und Ligroin. Die Lösungen beider Formen sind, bei Zimmertemperatur hergestellt, gelb, bei größerer Konzentration mehr und mehr orange-gelb. Doch löst sich die rote Form in kaltem Chloroform im ersten Moment mit roter Farbe auf. Bei einem exakten Vergleich wurden je 0.040 g der beiden Isomeren mit je 5 ccm Chloroform, das in einer Kältemischung vorgekühlt war, übergossen. Die gelbe Form löst sich sofort mit gelber Farbe auf, die Lösung der roten Form ist im ersten Augenblick blutrot, wird aber schon im Verlauf einer halben Sekunde gelb, und sehr bald ist eine Farbendifferenz nicht mehr wahrzunehmen. Die Umwandlung der roten Benzoylverbindung in die gelbe läßt sich sehr schön beobachten, wenn man sie mit einer kleinen Menge Alkohol übergießt und mit einer Spur der gelben Modifikation impft. Die Isomerisation der festen Substanz schreitet langsam fort und ist nach ca. 3 Tagen vollständig. Bei längerem Stehen erfolgt schließlich Zersetzung unter Entfärbung und völliger Lösung.

0.2597 g Sbst.: 0.5829 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.2149 g Sbst.: 38.1 ccm N (20°; 711 mm).

C₁₅H₁₀O₃N₄. Ber. C 61.18, H 3.40, N 19.11.

Gef. » 61.21, » 3.38, » 19.32.

Phenyl-*m*-nitrobenzoyloximido-triazolon.

Dargestellt aus dem Silbersalz und der äquivalenten Menge von Nitrobenzoylchlorid in Äther bei Zimmertemperatur. Das braungelbe Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Benzol ausgekocht. Die Lösung scheidet beim Erkalten goldgelbe, wollige Nadelchen ab, die völlig frei von roten Bestandteilen sind. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 153°. Gegen Natronlauge verhält sich die Substanz wie die nicht nitrierte Benzoylverbindung. Eine rote Form konnte nicht aufgefunden werden.

0.1621 g Sbst.: 29.7 ccm N (17°, 724 mm).

C₁₅H₉O₅N₅. Ber. N 20.69. Gef. N 20.55.

Phenyl-acetyloximido-triazolon.

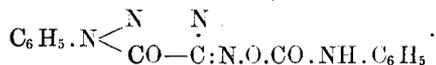
Die Substanz wird leicht erhalten aus dem Silbersalz und Acetylchlorid in Ätherlösung. Man kocht mit viel Ligroin aus und erhält beim Erkalten eine Krystallisation, die aus kleinen gelben Warzen besteht, durchsetzt mit größeren roten Krystallen. Eine gute Trennung ist schwierig; die gelbe Form erhält man nahezu rein und fast frei von roten Beimengungen durch Lösen in Benzol und allmählichen Zusatz von Petroläther. Ziemlich schwer löslich in Aceton und Ligroin, leicht in Benzol und Chloroform. Schmp. 97—98°

0.1101 g Sbst.: 23.5 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{10}H_8O_3N_4$. Ber. N 24.18. Gef. N 24.15.

Die Substanz ist weniger haltbar als die Benzoyl- und Nitrobenzoylverbindung, sie zersetzt sich beim Aufbewahren langsam unter Freiwerden von Essigsäure. Auch gegen Verseifungsmittel ist sie viel weniger resistent. Sogar Kaliumacetat spaltet sie in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur sofort, unter Bildung des grünen Kaliumsalzes des Phenylloximidotriazolonaliums. Natronlauge löst den Acetylkörper leicht auf unter Ausscheidung spärlicher Flocken; die alkalische Lösung liefert beim Ansäuern unter intensivem Isouitritilgeruch braune Flocken, die leicht in Äther gehen und beim Eindunsten als Harz zurückbleiben. Phenyltetrazolcarbonsäure entsteht dabei nicht, offenbar weil infolge der großen Verseifungsgeschwindigkeit diese Zerlegung der Beckmannschen Umlagerung vorseilt.

Phenylisocyanat-Verbindung des Phenyl-oximidotriazolons,



Gleiche Moleküle Phenylloximidotriazolon und Phenylisocyanat vereinigen sich in Ätherlösung rasch; das Kondensationsprodukt krystallisiert in orangegelben Nadelchen aus. Daneben bildet sich immer eine kleine Menge Diphenylharnstoff, dessen farblose, groß prismatische Krystalle leicht zu erkennen sind. Um diese Beimengung nach Möglichkeit zu vermeiden, tut man gut, die nach kurzer Zeit gebildeten Krystalle des Kondensationsproduktes abzusaugen und das Ende der Reaktion nicht abzuwarten. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 110° unter heftigem Schäumen. Sie ist sehr labil und läßt sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren. Bei Krystallisationsversuchen aus Chloroform, Epichlorhydrin usw. trat stets Geruch nach Isouitritil auf, und was auskrystallisierte, zeigte schwankende, aber stets niedrigere Schmelzpunkte zwischen 101° und 106°. Diese Schwierigkeit des Umkrystallisierens kommt auch in den Analysenresultaten zum Ausdruck, die nicht befriedigend sind, aber doch an der Zusammensetzung der Substanz keinen Zweifel lassen.

Zur Analyse I wurde das annähernd frei von Diphenylharnstoff verwendete Rohprodukt verwendet, Substanz II ist aus Chloroform umkrystallisiert, III aus Epichlorhydrin mit Ligroin ausgefällt.

I. 0.1566 g Sbst.: 0.3302 g CO_2 , 0.0560 g H_2O . — 0.1537 g Sbst.: 32.2 ccm N (17°, 716 mm). — II. 0.1623 g Sbst.: 32.1 ccm N (18.5°, 715 mm). — III. 0.2532 g Sbst.: 49.8 ccm N (18.5°, 719 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N_5$. Ber. C 58.19, H 3.59, N 22.65.

Gef. I. » 57.51, » 3.97, » 21.81, II. 21.80, III. 21.75.

Beim Schmelzen oder auch beim Kochen in Xylollösung entwickelte die Phenylisocyanatverbindung stürmisch Stickstoff, und zwar werden 2 Atome Stickstoff abgespalten.

0.1970 g Subst., in 30 ccm Xylol gelöst und bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht, gaben 16.5 ccm N (18°, 716 mm).

Ber. N₂ 9.06. Gef. N₂ 9.25.

Doch konnte aus der Xylollösung kein krystallisierter Stoff isoliert werden.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Phenylisocyanatkörpers mit alkoholischer Kaliumacetatlösung fällt sofort das charakteristische blaugrüne Kaliumsalz des Phenylloximidotriazolons aus; aus der Mutterlauge wurde Phenylurethan, Schmp. 50°, isoliert, das durch Vereinigung von Phenylisocyanat mit Alkohol entsteht.

Auch von wäßriger, 5-fachnormaler Natronlauge wird das Kondensationsprodukt momentan verseift unter Abscheidung des roten Phenylloximidotriazolonnatriums; Phenyltetrazolcarbonsäure wird infolgedessen nicht gebildet.

Phenyl-tetrazol-carbonsäure aus Phenyl-benzoyloximidotriazol.

Man trägt 2 g feingepulverte Benzoylverbindung, gleichgültig, ob gelbe oder rote Form, unter fortwährendem Schütteln in kleinen Portionen in 20 ccm 5-fachnormaler Natronlauge ein, die auf -10° abgekühlt ist. Unterläßt man die Kühlung, so tritt heftige Gasentwicklung und starker Isonitrilgeruch auf.

Das Ausgangsmaterial verschwindet allmählich, und es erscheint an dessen Stelle eine heller gefärbte, mehr flockige Substanz, die sich rasch vermehrt. Ist alles eingetragen, so hebt man die Kühlung auf und läßt 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Die ganze Masse erstarrt zu einem gelblich gefärbten Brei von phenyltetrazolcarbonsaurem Natrium, während Natriumbenzoat in der alkalischen Mutterlauge bleibt. Man saugt ab und streicht auf Ton. Das Natriumsalz läßt sich aus Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge umkrystallisieren und bildet farblose, anscheinend rhombische Krystalle, im Aussehen völlig identisch mit einem Präparat, das aus Phenyltetrazolcarbonsäure hergestellt wurde.

Durch Salzsäure wurde die Phenyltetrazolcarbonsäure in Freiheit gesetzt, zur Abtrennung etwa anhaftender Benzoesäure mit kaltem Petroläther digeriert und aus Wasser umkrystallisiert. Sie bildet feine, farblose, seidglänzende Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und, im Vakuum über Schwefelsäure entwässert, bei 138° schmelzen. Bladin und Wedekind fanden den Schmelzpunkt bei

137—138°. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Die Eigenschaften der Säure stimmen vollständig mit den in der Literatur angegebenen überein. Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit in Äther und die Bildung eines blaugrünen, verpuffenden Kupfersalzes, das in schönen, rhombischen Tafeln krystallisiert. Unter heißem Wasser schmilzt die Säure zu einem farblosen Öl.

0.2556 g lufttrockne Sbst. verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0218 g. — 0.1910 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.3544 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1890 g Sbst.: 50.6 ccm N (18°, 716 mm).

C₈H₆O₂N₄ + H₂O. Ber. H₂O 8.65. Gef. H₂O 8.53.

C₈H₆O₂N₄. Ber. C 50.47, H 3.17, N 29.53.
Gef. » 50.60, » 3.40, » 29.59.

Aus der alkalischen Mutterlauge des abgesaugten phenyltetrazolcarbonsauren Natriums läßt sich Benzoessäure in annähernd der berechneten Menge isolieren.

Zur sicheren Identifizierung wurde aus der Phenyltetrazolcarbonsäure durch Erhitzen im Paraffinbad auf 140—155° das Phenyltetrazol dargestellt, das in seinen Eigenschaften den Angaben von Bladin und Wedekind durchaus entsprach.

Es möge noch erwähnt werden, daß wir versuchten, das Phenyl-oximidotriazol nach der Methode von Werner mit Benzolsulfochlorid und Pyridin der Beckmannschen Umlagerung zu unterwerfen, doch ohne Erfolg. Beim Eintragen des Oximidkörpers in entwässertes Pyridin entsteht ein graugrünes Pyridinsalz, das unlöslich ausfällt. Setzt man dann unter guter Kühlung Benzolsulfochlorid zu, so entsteht unter Selbsterwärmung und Gasentwicklung eine rotbraune Lösung, die mit verdünnter Schwefelsäure lebhaft Stickstoff entwickelt.

Schließlich seien noch die ebenfalls negativen Versuche beschrieben, Acylverbindungen des Phenyl-methyl-pyrazolons umzulagern. Das nach L. Knorr¹⁾ dargestellte Silbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-pyrazolons wurde in Äthersuspension mit Benzoylchlorid und mit *m*-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt.

Die Benzoylverbindung krystallisiert aus Aceton in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 169—170°, die in warmem Aceton leicht, in Äther und Benzol schwer löslich sind.

0.1473 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 720 mm).

C₁₇H₁₃O₃N₃. Ber. N 13.71. Gef. N 13.68.

Das *m*-Nitrobenzoylderivat krystallisiert aus Toluol in roten, wolli gen Nadeln, die bei 194° schmelzen und sich leicht in heißem Toluol, schwer in Benzol, Alkohol und Äther lösen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 185 [1887].

0.1252 g Subst.: 17.6 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{17}H_{12}O_5N_4$. Ber. N 15.94. Gef. N 15.84.

Beide Substanzen sind beständig gegen kalte Natronlauge und werden von Natriumäthylatlösung beim Erwärmen nicht umgelagert, sondern normalerweise verseift.

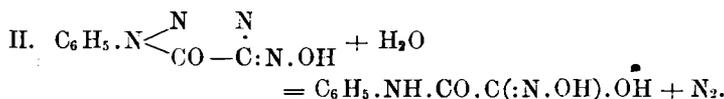
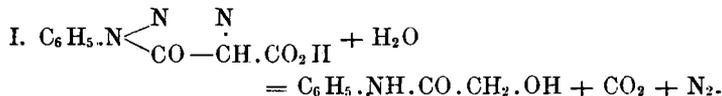
Auch Versuche, das Phenyl-methyl-oximido-pyrazolon mit Phosphorpentachlorid umzulagern oder das Natriumsalz desselben durch Erhitzen zur Isomerisation zu veranlassen, führten nicht zur Phenylmethyltriazolcarbonsäure.

632. Otto Dimroth und Oskar Dienstbach: Über die Aufspaltung des 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolons.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1908.)

In Folgendem soll über die Fortführung der von dem einen von uns gemeinsam mit L. Taub begonnenen Versuche¹⁾ berichtet werden. Zur leichteren Orientierung sei kurz wiederholt, daß wir gefunden hatten, daß das 1-Phenyl-5-triazolon und seine Derivate mit großer Leichtigkeit 2 Atome Stickstoff verlieren, wobei der Triazolonring sich öffnet und Wasser oder auch Salzsäure usw. addiert wird. So zerfällt die 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäure²⁾ beim Erwärmen mit Wasser in Kohlendioxyd, Stickstoff und Glykolsäureanilid nach Gleichung I, und analog erhält man aus 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolon nach Gleichung II Stickstoff und Oxanilhydroxamsäure:



Bei dieser letzteren Reaktion entstehen aber außerdem gleichzeitig zwei Verbindungen von der Formel $C_{16}H_{12}O_4N_4$, vom Schmp. 187° und 195°, die man sich aus 2 Molekülen Oxanilhydroxamsäure — $C_8H_8O_3N_2$ — unter zweimaligem Austritt von Wasser entstanden denken kann. Die Frage nach der Konstitution dieser beiden Sub-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3912 [1906]. ²⁾ Ann. d. Chem. 335, 90 [1904].