

hier beschriebenen Methode auf einen event. Zerfall in dem betreffenden Lösungsmittel geprüft werden; läßt sich ein solcher nicht nachweisen, so kann die Autoracemisation ihren Grund nur noch in einer intramolekularen Umlagerung haben. Einstweilen konnten wir feststellen, daß das Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid, dessen aktive Modifikation nach E. und O. Wedekind¹⁾ in methylalkoholischer Lösung außerordentlich schnell racemisiert wird, in diesem Lösungsmittel nur eine ganz minimale Zersetzung erleidet. (Die Versuche mußten durch Fällung und Wägung des unveränderten Salzes ausgeführt werden, da eine Titration nach Volhard wegen auftretender Färbungen nicht angängig war.) Einen weiteren — ähnlich gearteten — Fall gedenkt der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. F. Ney demnächst zu beschreiben.

Straßburg, im April 1910.

209. W. Manchot: Über die Diazoverbindungen des Triazols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 25. April 1910.)

Die *C*-Amido-triazol-*C*-carbonsäure²⁾, $\text{NH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \text{N} \\ \text{N} - \ddot{\text{C}} \end{array} \text{COOH}$

liefert beim Diazotieren eine der Diazobenzoessäure oder der Diazobenzolsulfosäure ähnliche, feste Diazoverbindung. Ihre Zusammensetzung unterscheidet sich jedoch von einer den letzteren analogen Formel durch einen Mehrgehalt von 1 H₂O; andererseits liefert auch der zugehörige Äthylester eine analoge, feste Diazoverbindung³⁾. Die Beständigkeit dieser Verbindungen kann somit nicht von einer inneren Anhydridbildung berrühren, sondern es müssen ihre Schwerlöslichkeit und Beständigkeit im Vergleich zu dem nicht fest erhältlichen Diazo- und *C*-Methyl-diazotriazol nur durch den Eintritt eines großen Radikals, wie es Carboxyl und Carboxäthyl sind, bedingt sein. Den Diazoverbindungen des Triazols kommt hiernach die Formel von Diazohydraten (vergl. unten) zu. Es erschien wünschenswert, den Schluß, daß eine Beziehung zwischen Diazogruppe und Carboxyl

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4450 [1907]; vergl. F. Buckney, Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**, 177 [1907].

²⁾ Thiele und Manchot, Ann. d. Chem. **303**, 51 [1898]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 818 [1907].

³⁾ Manchot und Noll, Ann. d. Chem. **343**, 1 [1905].

hierbei keine Rolle spielt, an ganz carboxylfreiem Material bestätigen zu können. Auf meine Veranlassung hat deshalb Hr. P. Langbein die Diazoverbindung des *C*-Phenyl-*C*-amido-triazols¹⁾ untersucht und die nachfolgenden Versuche ausgeführt. Hierbei wurde gefunden, daß der Eintritt von Phenyl zu einer Diazoverbindung von gleicher Art führt, wie der von Carboxyl.

C-Phenyl-diazotriazol-hydrat.

Bei der Darstellung wendet man ebenso, wie früher bei der Diazocarbonsäure (vergl. Manchot und Noll, a. a. O.), zweckmäßig einen Überschuß von Nitrit an, um die Bildung von Diazoamidverbindungen zu vermeiden, und trägt das Nitrit ziemlich rasch ein.

1.6 g Phenylamidotriazol wurden mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure (3 Mol.) und ca. 15 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und die Lösung durch Kältemischung und einige eingeworfene Eisstückchen gekühlt, wobei man durch Rühren dafür sorgt, daß die sich größtenteils wieder abscheidende Substanz fein verteilt bleibt. Hierzu gibt man ziemlich rasch eine konzentrierte Lösung von 1.4 g Natriumnitrit (2 Mol.). Die Lösung, welche meist vorübergehend klar wird, setzt bald einen krystallinischen, gelblichen Niederschlag ab, der mit Eiswasser gewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet wird.

Die Analyse wurde durch Zersetzung mit Salzsäure im Kohlensäure-Strom ausgeführt. Hierbei muß ziemlich lange gekocht und der Rückstand mit Naphtholsulfosäure geprüft werden.

0.2930 g Sbst.: 34.6 ccm N (17°, 768 mm). — 0.3625 g Sbst.: 46.5 ccm N (21°, 755 mm).

$C_8H_7N_5O$. Ber. 2N 14.8. Gef. 2N 14.05, 14.80.

Die Verbindung ist ebenso wie der Diazoester explosiver als die Diazocarbonsäure. Feucht ganz harmlos, explodiert sie, wenn völlig trocken, ziemlich heftig beim Erhitzen, beim Reiben zwischen Tontellern oder auf Schlag. Ihre auffallendste Eigenschaft ist, daß sie gleich den beiden genannten Diazoverbindungen aus angesäuertem Jodkalium schon in der Kälte unter Stickstoff-Entwicklung eine große Menge Jod in Freiheit setzt. Trägt man die trockne Substanz in starke Jodwasserstoffsäure ein, so kann sich die Reaktion bis zu Feuererscheinung und ziemlich heftiger Explosion steigern. Man kann daher natürlich nicht, wie dies bei den Amidobenzolen gebräuchlich, bei der Diazotierung das Verschwinden der salpetrigen Säure mittels Jodkalium verfolgen. Hiernach stehen die Diazotriazole der salpetrigen Säure näher als die Diazobenzole; sie geben aber die übrigen

¹⁾ Dargestellt von Prof. Thieles Mitarbeiter Benack, Dissertation, München 1896.

Reaktionen der Nitrite, z. B. die mit Ferrosulfat nicht. Man könnte dem, da $\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ mit Jodwasserstoff reagiert, NO aber nicht, durch die Hydratformel (Ring)-N₂OH Rechnung tragen. Hantzsch¹⁾ hält bei den Thiazolen eine Nitrosaminformel für wahrscheinlicher.

Die Diazoverbindungen des Thiazols gleichen den Triazolen in der Eigenschaft, aus Jodwasserstoff Jod frei zu machen. Man kann dies am einwandfreisten an dem festen und frei von Nitriten erhältlichen Diazo-methylthiazol-carbonsäureäthylester erkennen²⁾. Die Diazotriazole reagieren nur sehr viel heftiger. Auch hinsichtlich der Kuppelungserscheinungen verhalten sich beide Ringsysteme analog, insofern nach unseren Beobachtungen auch bei den Thiazolen die alkalisch gemachte Diazolösung mit Naphtholdisulfosäure nicht kuppelt, dieses aber auf Zusatz von Säure wieder tut, analog, wie dies Thiele und Manchot bei den Triazolen beobachteten.

Phenyldiazotriazolhydrat ist ein geeignetes Material zur Gewinnung von Derivaten des C-Phenylthiazols. Außer dem schon von Benack aus den Diazolösungen isolierten C-Hydroxy- und C-Chlorphenylthiazol erhielten wir durch Zersetzung mit Bromwasserstoff C-Brom-C-phenylthiazol, aus welchem durch Herausnehmen des Broms C-Phenylthiazol gewonnen wurde. Die Reduktion der Diazoverbindung lieferte C-Phenylthiazylhydrazin, welches durch verschiedene Hydrazone charakterisiert wurde.

C-Phenyl-C-brom-triazol.

Phenyldiazotriazolhydrat wurde noch feucht in Bromwasserstoff (spez. Gew. 1.7) unter Kühlung auf 0° eingetragen. Die Reaktion ist sehr heftig, und, wenn die Substanz trocken ist, kann es zu Feuererscheinung und Explosion kommen. Wenn die Stickstoffentwicklung nachläßt, wird auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erfolgt eine reichliche Abscheidung von Krystallen. Eine weitere Portion gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge. Aus verdünnter Bromwasserstoffsäure krystallisiert, bildet das Produkt derbe, oft verwachsene Prismen. Schmp. 186—188°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure, in Wasser ziemlich schwer löslich. Silbernitrat gibt einen weißen, voluminösen Niederschlag, löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Mit Kupferacetat fällt ein blaugrüner Niederschlag aus.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1710 [1899].

²⁾ Wohmann, Ann. d. Chem. **259**, 288 [1890].

0.1464 g Sbst.: 23.8 ccm N (20°, 747 mm). — 0.2108 g Sbst.: 0.1745 g AgBr. — 0.3062 g Sbst.: 0.2576 g AgBr.

$C_8H_6N_3Br$. Ber. N 18.76, Br 35.68.

Gef. » 18.62, » 35.23, 35.80.

Brom wurde durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge nicht abgespalten.

Die Zersetzung mit Jodwasserstoff führte nicht, wie bei der Diazocarbon-säure, glatt zu einem kristallisierten Jodid, sondern zu harzigen, nicht näher untersuchten Produkten.

C-Phenyl-triazol.

Das Bromderivat wird in Wasser suspendiert und mit Natriumamal-gam versetzt. Nach einiger Zeit wird angesäuert, mit Benzol ausgeschüttelt und mit Petroläther gefällt. Der Niederschlag erstarrt bald zu fächer-förmigen Krystallen, die aus Benzol (Toluol) + Petroläther umkry-stallisiert werden. Auch aus Wasser läßt er sich krystallisieren. Man erhält kleine Nadeln, die scharf bei 116° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt blieb auch bei häufigem Umkrystallisieren konstant. Young¹⁾ gibt für das von ihm dargestellte C-Phenyltriazol den Schmelzpunkt 119—120° an. Es gelang aber auf keine Weise, den Schmelzpunkt zu dieser Temperatur hinaufzutreiben, um die Identität sicher zu stellen. Auffallend ist es daher, daß der Schmelzpunkt von

Youngs Präparat mit dem des 1-N-Phenyl-3,4-triazols, $C_6H_5.N \begin{matrix} < CH:N \\ < CH:N \end{matrix}$,

fast genau übereinstimmt (Pellizzari 121°)²⁾. Young hat sein Phenyltriazol aus einem durch Oxydation von Benzalsemicarbazid mit Eisenchlorid bei 130° bereiteten (C-Phenylhydroxytriazol³⁾ dargestellt, indem er dieses mit Phosphorpentasulfid 6 Stunden auf 230—250° er-bitzte. Das sind aber Bedingungen, unter welchen wohl auch eine Umlagerung durch eine komplizierte Reaktion denkbar ist, da ja bei den Triazolen gerade größere, an Kohlenstoff gebundene Gruppen, wie Carboxyl und selbst Jod⁴⁾, leicht abgespalten werden. Unter den Bedingungen unserer Darstellung (Natriumamal-gam in wäß-riger Lösung bei Zimmertemperatur) sind derartige Umlagerungen ganz ausgeschlossen, so daß über die Konstitution unseres Pro-duktes als C-Phenylverbindung kein Zweifel sein kann. Um sicher zu gehen, daß nicht etwa ein Ditriazol vorliegt, welches übrigens wohl viel höher schmelzen würde⁵⁾, haben wir auch das Molekular-gewicht bestimmt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 87, 626 [1905]. ²⁾ Vergl. Beilstein IV (745).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 224. ⁴⁾ Vergl. Manchot und Noll, a. a. O.

⁵⁾ Vergl. Rinman, diese Berichte 30, 1193 [1897].

0.1405 g Sbst.: 0.3403 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1138 g Sbst.: 29.0 ccm N (25°, 758 mm).

Mol.-Gew. Sbst.: 0.1148 g, Benzol 17.20 g. Siedepunktserhöhung 0.127°.

C₈H₇N₃. Ber. C 66.21, H 4.83, N 28.96, M. 145.

Gef. » 66.06, » 5.06, » 29.11, » 142.

C-Phenyl-triazyl-C-hydrazin.

Das noch feuchte Diazotierungsprodukt von 3 g Phenylamido-triazol wird in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 10 g Zinnchlorür in 6 g konzentrierter Salzsäure und Wasser eingetragen. Jedes einzelne Teilchen färbt sich, wie bei der Diazocarbonsäure, beim Einfallen orange bis rosa, die Färbung verschwindet aber sogleich. Aus der mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung fällt nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen und Zusatz von Alkohol und Äther ein krystallisiertes Chlorhydrat des Hydrazins aus. Es sintert oberhalb 150° und schmilzt bei 198°. Die Analysen weisen auf ein Dichlorhydrat hin, doch fielen die Werte für Chlor etwas zu niedrig aus. Es beruht dies darauf, daß das Hydrazin leicht etwas Salzsäure abspaltet. Durch gleichzeitiges Einleiten von Salzsäure (b) beim Auflösen in Alkohol und Fällern mit Äther konnte diese Abspaltung vermindert werden.

a) 0.1864 g Sbst.: 0.2054 g AgCl. — b) 0.1222 g Sbst.: 0.1364 g AgCl.

C₈H₉N₅, 2HCl. Ber. Cl 28.61. Gef. Cl 27.26, 27.61.

Das Hydrazin wurde ferner durch die folgenden Hydrazone charakterisiert, welche durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Komponenten bereitet und aus ca. 50 % Alkohol umkrystallisiert wurden.

Phenyl-benzal-triazylhydrazin. Prismatische Krystalle. Schmp. 233°.

0.1584 g Sbst.: 37.0 ccm N (24°, 745 mm).

C₁₅H₁₃N₅. Ber. N 26.62. Gef. N 26.32.

Phenyl-anisal-triazylhydrazin. Spitze, prismatische Krystalle, oft rosettenförmig verwachsen. Schmp. 195°.

0.1328 g Sbst.: 0.3161 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 24.9 ccm N (16°, 759 mm).

C₁₆H₁₅N₅O. Ber. C 65.53, H 5.12, N 23.89.

Gef. » 64.92, » 5.28, » 23.65.

Phenyl-o-oxybenzal-triazylhydrazin. Lange Nadeln. Schmp. 269°.

0.1042 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₅H₁₂N₅O. Ber. N 25.09. Gef. N 25.46.

Acetophenon-phenyl-triazylhydrazon. Lange Prismen. Schmp. 255°.

0.1122 g Sbst.: 25.1 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{16}H_{15}N_5$. Ber. N 25.27. Gef. N 25.50.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir, veranlaßt durch die Beobachtungen von Manchot und Furlong¹⁾ über Isomerie bei den Schiffischen Basen, einige Verbindungen von Amidotriazolen mit Aldehyden untersucht. Das Analogon der dort beschriebenen Verbindung (d. h. Salicylaldehyd + amidotriazolcarbonsaures Äthyl) ließ sich wegen seiner Zeretzlichkeit nicht rein erhalten. Vom Amidotriazol sind bereits Salicyl- und Benzalverbindung bekannt. Es wurden deshalb Derivate von Phenyl- und Methyl-amidotriazol dargestellt. Isomerie war nicht aufzufinden. Die von der Theorie geforderten zwei Stereoisomeren treten also bei diesen Analoga der Schiffischen Basen ebensowenig wie bei letzteren allgemein auf.

Piperonyliden-Amido-phenyl-triazol. Aus alkoholischer Lösung der Komponenten. Leicht löslich in Alkohol, krystallisiert aus Benzol in Büscheln kleiner Nadeln. Schmp. 194°.

0.1075 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{16}H_{20}O_2N_4$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.40.

Piperonyliden-Amido-methyl-triazol. Krystallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen. Schmp. 207°.

0.1222 g Sbst.: 26.3 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_4$. Ber. N 24.35. Gef. N 24.42

210. Eug. Grandmougin:

Bemerkung zur Einwirkung primärer Amine auf Indigo.

(Eingegangen am 12. April 1910.)

Über diese in Gemeinschaft mit Ed. Dessoulavy ausgeführte Arbeit²⁾ erschien vor einiger Zeit im Journ. Soc. Dyers and Col.³⁾ ein Referat, in welchem auf eine frühere vorläufige Notiz von Ed. Kuecht⁴⁾ verwiesen wird. Diese war uns allerdings bei der Niederschrift entgangen.

Im Anschluß an die Beobachtung von Brylinski, daß beim andauernden Kochen von Indigo mit Anilin Farbstoffverluste eintreten, hatte der genannte Verfasser fein verteilten Indigo mit frisch destilliertem Anilin längere Zeit gekocht, dann filtriert; der Rückstand war dann mit heißem Wasser ausgekocht und hierauf mit starker Salzsäure extrahiert worden, wobei eine braune Lösung entsteht, die mit Natronlauge gefällt wurde. Der erhaltene getrocknete Niederschlag bildet, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, hellgelbe Krystalle, die gegen 300° schmelzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol sind und basischen Charakter besitzen.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 3030, 4383 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 3636 [1909]. ³⁾ Journ. Soc. Dyers **1909**, 312.

⁴⁾ Journ. Soc. Dyers **1898**, 163.