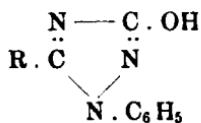


354. O. Widman: Ueber eine Gruppe von Phenoxytriazolen.
 (Eingegangen am 14. Juli.)

Vor einigen Jahren habe ich mitgetheilt¹⁾), dass sich die α -Acidyl-derivate des Phenylsemicarbazids:



sehr leicht durch Erwärmen des Phenylsemicarbazids mit Säurechloriden in Benzollösung darstellen lassen. A priori war zu erwarten, dass diese Verbindungen unter Wasserverlust in Phenoxytriazole von dem Typus:



übergehen könnten. Es erwies sich auch, dass sich das einfachste Glied der Reihe, das 1-Phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol erhalten lässt, wenn man das Phenylsemicarbazid selbst mit stärkster Ameisensäure kocht²⁾). Die Versuche aber, eine Wassersabspaltung in anderen Fällen als bei dem Formylderivate zu bewirken, blieben erfolglos. Weder bei der Behandlung mit Mineralsäuren noch beim Kochen mit Säurechloriden, -anhydriden oder freien Säuren, noch beim starken Erhitzen u. s. w. war eine Anhydridbildung wahrzunehmen.

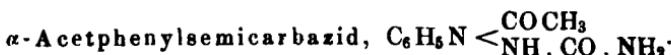
Jetzt habe ich indessen gefunden, dass die früher vergebens angestrebte Condensation auffallender Weise äusserst leicht eintritt, wenn man die Carbazide mit verdünnter Kalilauge schwach erwärmt. Auf diese Weise habe ich in der That eine Anzahl Acidylphenylhydrazide in Phenoxytriazole überführen können und zwar durch Schütteln der festen Substanzen mit auf etwa 50° erwärmt, 10 prozentiger Kalilauge, bis klare Lösungen erhalten worden sind. Beim nachherigen Zusatze von Essigsäure scheiden sich die gebildeten Oxytriazole sogleich oder nach einiger Zeit in fester Form aus. Die Methode hat sich bei dem Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl-, Benzoyl- und Cinnamylphenylsemicarbazid gut bewährt. Nur bei dem Acetyl- und bei den substituirten Acetyl-derivaten — Chloracetyl- und Phenylglycinylphenylsemicarbazid — hat sie auf Grund der Leichtverseifbarkeit dieser Körper durch Alkalien ihren Dienst versagt. Die Benzoyl-, Cinnamyl- und Isobutyrylphenylsemicarbazide, welche die höchsten Schmelzpunkte besitzen und am schwersten löslich sind, spalten die Acidylgruppe schwerer als die übrigen ab und geben deshalb die besten Ausbeuten an Oxytriazolen (etwa 85 pCt. von der theoretischen).

¹⁾ Diese Berichte 26, 948.

²⁾ Diese Berichte 26, 2613.

Die Oxytriazole besitzen einen scharf ausgeprägten sauren Charakter. Die bemerkenswerthe, condensirende Wirkung des Alkalis ist wohl so zu erklären, dass dieses einen zur Bildung des stark sauren Oxytriazols prädisponirenden Einfluss auf das neutrale Carbazid ausübt.

Die fraglichen Phenoxytriazole lösen sich leicht in gewöhnlicher verdünnter Salzsäure. Die Hydrochlorate krystallisiren oft sehr schön, geben aber mit Platinchlorid keine Niederschläge. In verdünnten Alkalien und sogar in Alkalicarbonaten sind die Verbindungen leicht löslich. Im Gegensatz gegen die Phenylsemicarbazide reduciren sie auch nicht beim Kochen die Fehling'sche Lösung. Auf schwach alkalische Lösungen hat Kaliumpermanganat keine Einwirkung, in stark alkalischen warmen Lösungen werden aber die Oxytriazole unter Ausbreiten von Carbylamingeruch zersetzt. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt geben die aus den drei oben genannten hochschmelzenden Carbaziden erhaltenen Oxytriazole wohl charakterisierte Acetyldeivate, die übrigen aber nur butterähnliche, nicht krystallisirende Producte, welche sich in warmen Alkalien unter Rückbildung von Oxytriazolen allmählich lösen. Beim Behandeln mit Natronlauge und Benzoylchlorid geben indessen auch diese gut krystallisirende Acetyldeivate. Der Versuch, eine Carbonsäure des Phenyloxytriazols durch Oxydation des Phenylvinylphenoxytriazols mit kalter Kaliumpermanganatlösung darzustellen, hat nur zu Phenyloxytriazol geführt, weil die Carbonsäure, wenigstens unter den vorhandenen Verhältnissen, spontan Kohlensäure verliert.



10 g Phenylsemicarbazid wurden mit 50 g Benzol übergossen und mit 6 g in Benzol gelöstem Acetylchlorid versetzt, worauf die Mischung bis zum Abschluss der Chlorwasserstoffentwicklung unter Schütteln gekocht wurde. Die Krystalle lösten sich nicht, gingen aber in ein mit weissen Krystallen durchgesetztes, rothes Oel über. Das Benzol wurde abgegossen und das Product aus Alkohol krystallisiert. Aus heissem Alkohol setzt sich der Körper in äusserst kleinen, lanzettiformigen Blättern ab, die bei 196—197° unter Entwicklung von Ammoniak schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 55.96, H 5.70, N 21.76.

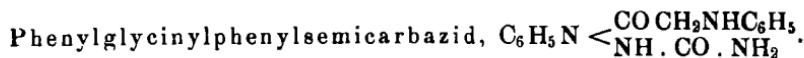
Gef. » » 56.18, » 5.81, » 22.09.



In gleicher Weise bereitet, krystallisiert die Verbindung beim Erkalten einer heissen, alkoholischen Lösung träge, leichter aber nach

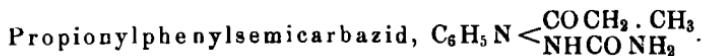
Zusatz von Benzol, und zwar in platten Nadeln. In kochendem Wasser löst sich die Verbindung auch leicht und krystallisiert daraus langsam in kleinen weissen Ballen. Der Schmelzpunkt liegt bei 182° ¹⁾.

Analyse: Ber. Procente: N 18.47, Cl 15.38.
Gef. » » 18.65, » 15.57.



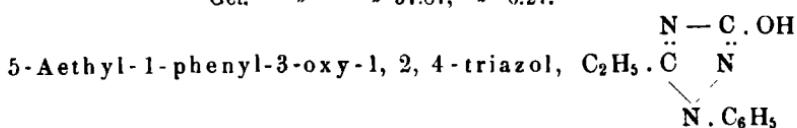
Aus Chloracetphenylsemicarbazid durch Behandlung im Wasserbade mit Anilin erhalten, krystallisiert die Verbindung aus heissem Alkohol, worin sie schwer löslich, in kleinen, harten Kugeln, die bei 202° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_2$.
Procente: N 19.72.
Gef. » » 19.29, 19.24.



Aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisiert die Verbindung in kleinen, kurzen Nadeln, die unter Gasentwicklung bei $185-186^{\circ}$ schmelzen.

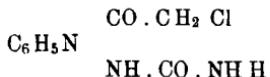
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$.
Procente: C 57.97, H 6.28.
Gef. » » 57.87, » 6.27.



Propionylphenylsemicarbazid wurde unter Schütteln und vorsichtigem Erwärmen in 10prozentiger Kalilauge gelöst. Die Lösung, welche ziemlich stark nach Ammoniak roch, wurde abgekühlt und mit Essigsäure angesäuert, wobei sich nach einer Zeit ein reichlicher krystallinischer Niederschlag abschied.

In kochendem Alkohol sehr leicht löslich, krystallisiert die Verbindung daraus in langen, vierseitigen, an den Enden schief abgeschnittenen Prismen. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei $191-192^{\circ}$.

¹⁾ Da es möglich war, dass diese Verbindung unter geeigneten Verhältnissen eine intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung nach dem Schema:



erleiden könne, habe ich sie im Hinblick hierauf mit verschiedenen Reagentien, wie Wasser, alkoholischer Kalilauge, Chinolin, Pyridin, Zinkoxyd und Wasser, mit oder ohne Anwendung von Wärme behandelt — bisher aber ohne eines Körpers von der erwarteten Zusammensetzung haftbar werden zu können.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O$.

Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.27.

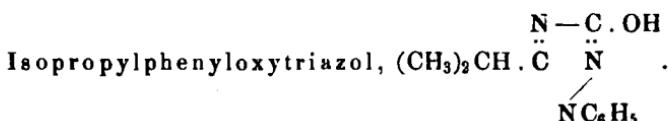


Die Verbindung löst sich in kochendem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem ist sie so gut wie unlöslich. Krystallisiert in kurzen, kleinen Nadeln und schmilzt unter Gasentwicklung bei 219° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 59.73, H 6.79, N 19.00.

Gef. » » 59.98, » 6.84, » 19.15.



Durch Lösen der eben beschriebenen Verbindung bei $40-50^\circ$ in der siebenfachen Menge 10prozentiger Kalilauge dargestellt, krystallisiert der Körper aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 242° schmelzen. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, äusserst schwer bis unlöslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. In Ammoniak ist die Verbindung sehr leicht löslich und scheidet sich bei freiwilliger, vollständiger Abdunstung der Lösung in schönen, langen, vierseitigen Prismen ab, welche kein Ammoniak enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3O$.

Procente: C 65.03, H 6.40, N 20.69.

Gef. » » 65.17, » 6.31, » 21.14.

Das Hydrochlorat, $C_{11}H_{13}N_3O \cdot HCl$. Das Isopropylphenoxytriazol wird äusserordentlich leicht von kalter, gewöhnlicher Salzsäure gelöst. Wenn man sich eine concentrirte Lösung bereitet hat, so scheiden sich nach einer Weile prachtvolle, glänzende, vierseitige, oft kreuzförmig vereinigte Prismen mit zahlreichen Combinationen aus. Schon beim Erhitzen des im Exsiccator getrockneten Salzes auf 100° entweicht der ganze Chlorwasserstoffgehalt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3O \cdot HCl$.

Procente: HCl 15.24.

Gef. » » 15.52.

Das Silbersalz, $C_{11}H_{12}N_3 \cdot OAg$, wird als eine aus äusserst kleinen, durchsichtigen Krystallen bestehende Fällung erhalten, wenn eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung des Oxytriazols mit Silbernitrat gefällt wird. Das ausgepresste Salz enthält Krystallwasser, entsprechend etwa $4\frac{1}{2}$ Mol. (ber. 20.72, gef. 20.17 pCt. Wasser), das grösstenteils schon im Vacuumexsiccator entweicht. Die folgenden analytischen Bestimmungen beziehen sich auf bei 100° getrocknetes Salz.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{19}N_3OAg$.

Procente: Ag 34.84.

Gef. » » 34.34, 35.12.

Das Acetyl derivat, $C_{11}H_{19}N_3 \cdot OCOCH_3$, krystallisiert aus Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in schönen rhombischen Tafeln mit zugeschräfsten Kanten und mit den spitzigen zwei Ecken abgestumpft. Schmilzt langsam bei 93° .

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}N_3O_2$.

Procente: N 17.14.

Gef. » » 17.41.

Butyrylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$.

In kochendem Alkohol ist der Körper ziemlich leicht löslich. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 184° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 59.73, H 6.79, N 19.00.

Gef. » » 59.36, » 6.86, » 19.11.

$\begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \cdot OH \end{smallmatrix}$

n-Propylphenoxytriazol, $C_3H_7 \cdot C \quad N \quad .$

$\begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix}$

In kochendem Alkohol sehr leicht löslich, krystallisiert die Verbindung daraus in schönen, wohl ausgebildeten Rhomboëdern oder rhombischen Tafeln, welche bei 160° ohne Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3O$.

Procente: C 65.03, H 6.40.

Gef. » » 64.83, » 6.38.

Isovalerylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N < \begin{smallmatrix} CO \cdot C_4H_9 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$.

Nadeln, welche ohne Gasentwicklung bei $209 - 210^{\circ}$ schmelzen. In kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N_3O_2$.

Procente: C 61.27, H 7.23, N 17.88.

Gef. » » 61.12, » 7.45, » 18.10.

$\begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \cdot OH \end{smallmatrix}$

Isobutyrylphenoxytriazol, $C_4H_9 \cdot C \quad N$

$\begin{smallmatrix} N \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix}$

In kaltem, auch etwas verdünntem Alkohol sehr leicht löslich und sogar in kaltem Benzol leicht löslich, krystallisiert die Verbindung aus Ligroinbenzol in schönen, farblosen Nadeln. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie beim Verdampfen in grossen, wohl aus-

gebildeten Rhomboëdern oder kurzen, dicken, sechsseitigen Prismen. Schmilzt etwas unscharf bei 164 — 165°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}N_3O$.

Procente: C 66.36, H 6.91, N 19.36.

Gef. > > 66.04, > 6.93, > 19.75.

Das Benzoylderivat, $C_{12}H_{14}N_3 \cdot OCOC_6H_5$, wird leicht erhalten, wenn man das Butylphenyloxytriazol in Natronlauge löst und dann mit Benzoylchlorid schüttelt. Binnen einigen Stunden setzt sich eine krystallinische Fällung ab, welche nach Abfiltriren und Waschen aus kochendem Alkohol, worin sie leicht löslich, umkristallisiert werden kann. Hierbei schiesst die Verbindung in schönen, wohl ausgebildeten, vierseitigen, quer abgeschnittenen Prismen langsam an. Der Schmelzpunkt liegt bei 87 — 88°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}N_3O_2$.

Procente: N 13.08.

Gef. > > 13.41.

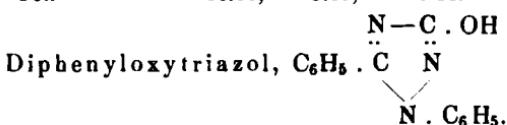
α -Benzoylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N < \begin{smallmatrix} COC_6H_5 \\ \text{NHCONH}_2 \end{smallmatrix}$.

Durch Behandeln des Phenylsemicarbazids mit Benzoylchlorid in oben genannter Weise dargestellt, krystallisiert die Verbindung aus siedendem Alkohol in kleinen Krystallen, die in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind. Uebrigens kann die Verbindung auch durch Behandeln des nach meiner Methode bereiteten¹⁾ Sulfats des α -Benzoylphenylhydrazids mit Kaliumcyanat erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt in beiden Fällen bei 210 — 211°. Nach den Angaben von Michaelis und Schmidt²⁾ soll der Schmelzpunkt bei 202 — 203° liegen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_2$.

Procente: C 65.88, H 5.10, N 16.47.

Gef. > > 66.06, > 5.19, > 16.11.



In so gut wie theoretischer Ausbeute erhält man diese Verbindung, wenn man in gewöhnlicher Weise das Benzoylphenylsemicarbazid in 10 prozentiger Kali- oder Natronlauge oder auch in Ammoniak löst. Noch bequemer, aber bei weitem nicht in so guter Ausbeute bekommt man den Körper, wenn man ganz einfach eine alkalische Lösung von Phenylsemicarbazid mit Benzoylchlorid schüttelt und dann mit Essigsäure das gebildete Oxytriazol ausfällt.

¹⁾ O. Widman, Ueber asymmetrische, secundäre Phenylhydrazine, *Acta Nova Reg. Soc. scient. Ups. Ser. III*, 1893. Diese Berichte **26**, 945. (vorl. Mitth.).

²⁾ Ann. d. Chem. **252**, 300. Diese Berichte **20**, 1713.

In siedendem Alkohol sehr schwer löslich, krystallisiert das Diphenyloxytriazol daraus in langen, bei 290° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$.

Procente: C 70.89, H 4.64, N 17.72.

Gef. » 70.64, » 5.19, » 17.64.

Das Acetyl derivat, $C_{14}H_{10}N_3 \cdot COCH_3$, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert in langen, vierseitigen Tafeln oder platten Nadeln, die bei 130—131° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

Procente: N 15.06.

Gef. » 15.17.

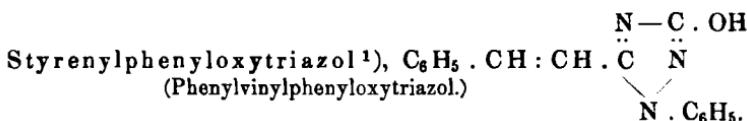
Cinnamylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N < \begin{matrix} CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \\ NHCONH_2 \end{matrix}$.

In allen gewöhnlichen, neutralen Lösungsmitteln, sogar in siedendem Amylalkohol, äußerst schwer löslich, krystallisiert die Verbindung in bei 241—242° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 68.32, H 5.34, N 14.95.

Gef. » 68.01, 67.98, » 5.52, 5.77, » 14.91.



Diese Verbindung kann auch in oben beschriebener Weise dargestellt werden; da aber das Kaliumsalz in 10 prozentiger Kalilauge so gut wie unlöslich ist, muss man eine viel verdünntere Kalilauge anwenden. Weil der Körper in gewöhnlichen Lösungsmitteln viel zu schwer löslich ist, muss man ihn aus kochendem Eisessig umkristallisieren. Er scheidet sich daraus in feinen, bei 287° schmelzenden Nadeln ab. Die Substanz ist gegen Hitze sehr beständig und erstarrt nach dem Schmelzen krystallinisch mit unverändertem Schmelzpunkt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O$.

Procente: C 73.00, H 4.94, N 15.97.

Gef. » 72.60, » 5.21, » 15.95.

Das Natriumsalz, $C_{16}H_{12}N_3 \cdot ONa + 3\frac{1}{2}H_2O$. Das Styrenylphenyloxytriazol löst sich leicht beim Erwärmen in 10 prozentiger Soda lauge. Lässt man die Lösung erkalten, so setzen sich feine,

¹⁾ Da bisher das Radikal $C_6H_5 \cdot CH:CH-(Phe nylvinyl)$ keinen besonderen Namen erhalten hat, obwohl der Mangel daran sich in mehreren Fällen hat erkennen lassen, erlaube ich mir die Anwendung von »Styrenyl« vorzuschlagen — ein Name, der normal aus »Styren«, der modernen Form für Styrol (vergl. »Benzene« für Benzol) gebildet ist und übrigens mit »Propenyl«, »Butenyl« u. s. w. in gutem Einklang steht.

gelbliche Nadeln ab, so dass Alles erstarrt. Die Krystalle sind in reinem Wasser löslich, giesst man aber die Lösung in 10 procentige Sodalauge ein, so fällt das Salz wieder aus. Sowohl die Lösungen als das trockne Salz besitzen eine schöne, aber ziemlich schwache grüngelbe Fluorescenz. Das ausgepresste Salz enthält $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das grössttentheils schon im Vacuumexsiccatore entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}N_3 \cdot ONa + 3\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: Na 6.63, H_2O 18.10.

Gef. • • 6.61, » 18.26 (bei 100%).

Um womöglich eine Phenylphenoxytriazolcarbonsäure darzustellen, habe ich das Styrenylphenylphenoxytriazol mit Kaliumpermanganat oxydiert.

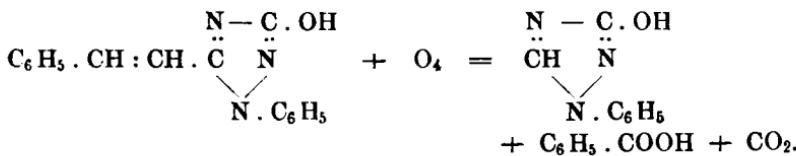
Das Oxytriazol wurde in kalter, sehr verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer ziemlich verdünnten Chamäleonlösung versetzt, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden war. Während der Reaction trat eine beträchtliche Kohlensäureentwicklung ein. Die Lösung wurde mit schwefliger Säure entfärbt und dann einige Tage in Ruhe gelassen, wobei eine krystallinische Fällung sich abschied. Nach der Reinigung erwies sich diese Substanz in Hinsicht auf ihre Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem von mir schon früher beschriebenen¹⁾ Phenylphenoxytriazol identisch. Der Schmelzpunkt, der vorher nicht bestimmt worden war, lag bei 273—274°.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3O$.

Procente: N 26.09.

Gef. » » 26.24.

Die Reaction war offenbar nach folgender Gleichung verlaufen:



Fräulein cand. phil. Astrid Cleve, deren werthvoller Unterstützung ich mich bei der vorstehenden Arbeit zu erfreuen gehabt habe, wofür ich ihr meinen besten Dank ausspreche, hat die Verfolgung dieser Untersuchung, namentlich die Ueberführung der Oxytriazole in Triazole, übernommen.

Uppsala, Universitätslaboratorium, Juni 1896.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2613.