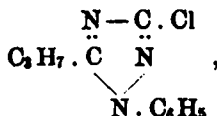


## 435. Astrid Cleve: Ueber einige Phenyltriazole. II.

(Eingegangen am 25. October.)

Im vorigen Jahre habe ich über einige Phenyltriazole berichtet, die durch Chlorsubstitution und nachherige Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor aus den von Widman dargestellten Phenyl-3-oxy-1.2.4-triazolen erhalten wurden<sup>1)</sup>. Die Untersuchung war damals noch nicht beendigt, besonders hinsichtlich solcher hierher gehöriger Chlortriazole und Triazole, die zum Krystallisiren nicht zu bringen sind. Seitdem habe ich die genannten öligen Körper analysirt und auch im Uebrigen näher studirt. Ausserdem sind ein Paar neue Triazole, und zwar das Styrenylphenyl- und das Phenyläthylphenyl-Triazol, dargestellt worden, worüber im Folgenden näher berichtet wird.

## 5-Normalpropyl-1-phenyl-3-chlor-1.2.4-triazol,



durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Propylphenyloxytriazol nach der früher beschriebenen Methode<sup>2)</sup> erhalten, lässt sich, ausser durch Destillation mit Wasserdampf auch durch Destillation im Vacuum reinigen und stellt dann ein schwach gelbes, ziemlich zähflüssiges Oel dar, das auch nicht in der Kältemischung erstarrt. Es siedet im Vacuum zum grössten Theil unzersetzt, erleidet aber, wenn unter atmosphärischem Druck destillirt, eine nicht unbeträchtliche Zersetzung. Dem bei diesem Druck direct abgelesenen Siedepunkte, 322.5°, ist eine Correction von + 4° anzubringen. Das spec. Gewicht wurde zu 1.1884 ermittelt.

Analyse: Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>Cl.

Procente: C 59.60, H 5.42, Cl 16.05.

Gef. » » 59.25, » 5.42, » 16.20.

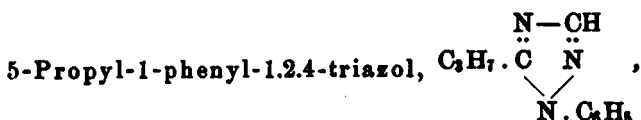
Das Propylphenylchlortriazol liefert, wie bereits im vorigen Aufsatze<sup>3)</sup> erwähnt, beim Behandeln mit Säuren keine Salze. Unter gewöhnlichem Druck destillirt wird jedoch der Körper theilweise in Hydrochlorat übergeführt, welch' letzteres sich in glänzenden Schuppen abscheidet.

Analyse: Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>Cl. HCl.

Procente: Cl 34.65.

Gef. » » 34.15.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2671.<sup>2)</sup> loc. cit. 2671.<sup>3)</sup> loc. cit. 2676.



zuerst nach der Methode Andreocci's dargestellt, habe ich auch durch Reduction des obigen Chlortriazols in guter Ausbeute erhalten. Das Triazol ist ein farbloses, sich aber in der Luft bräunendes Oel, welches etwas leichtflüssiger, als das Chlortriazol ist und einen niedrigeren Siedepunkt besitzt, als dieses. Geht unter gewöhnlichem Luftdruck bei 285–286° über; eine kleine Zersetzung tritt hierbei ein, die jedoch durch Verminderung des Druckes herabgesetzt werden kann. Spec. Gewicht 1.0827.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ .

Procente: C 70.59, H 6.95, N 22.46.

Gef. » » 70.46, » 6.94, » 22.77.

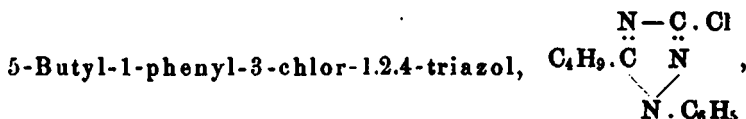
Das Chloroplatinat und das Pikrat sind früher beschrieben worden<sup>1)</sup>.

Die Quecksilberchloridverbindung,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ , entsteht beim Zusammenmischen concentrirter Lösungen von Propylphenyltriazol in Alkohol und von Quecksilberchlorid in heissem Wasser. Sie kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Farblose, büschelig verbundene, stumpf abgeschnittene, bei 111–112° schmelzende Prismen. In gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht löslich. Von Wasser und verdünnten Säuren wird der Körper zersetzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ .

Procente: Hg 54.87, Cl 19.48.

Gef. » » 55.02, » 19.18.



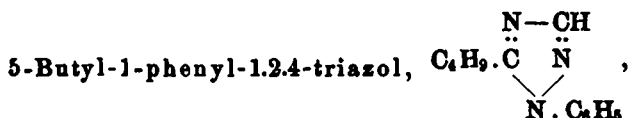
ist ein ziemlich zähflüssiges, nach der Destillation im luftverdünnten Raum schwach gelblich gefärbtes Oel, dessen Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 323–324° (corr. 327–328°) liegt. Das spec. Gewicht ist 1.1547.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$ .

Procente: C 61.14, H 5.95, Cl 15.07.

Gef. » » 61.06, » 5.71, » 14.65.

<sup>1)</sup> loc. cit. 2676.



wurde durch Reduction des entsprechenden Chlortriazols in guter Ausbeute erhalten. Bei 288—289° siedendes, ziemlich leichtflüssiges, nicht krystallisationsfähiges Oel, dem Propylphenyltriazol in allen Beziehungen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ .

Procente: C 71.64, H 7.46, N 20.90.

Gef. » » 71.41, » 7.34, » 20.88.

Butylphenyltriazolchloroplatinat. S. loc. cit. S. 2676.

Butylphenyltriazolpikrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ , wird in schönen, hellgelben, bei 136° schmelzenden Nadeln erhalten, wenn ziemlich verdünnte, alkoholische Lösungen von dem Triazol und der Säure gemischt werden. Das Salz ist in kaltem Alkohol schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_7$ .

Procente: C 50.23, H 4.19.

Gef. » » 50.23, » 4.51.

Die Quecksilberchloridverbindung des Butylphenyltriazols,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HgCl}_2$ ,

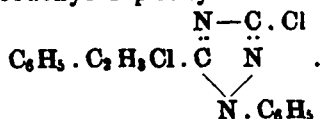
bildet farblose, strahlig verbundene, schräg abgeschnittene Prismen. Der Körper schmilzt bei 116° und besteht, dem Ergebniss der Analyse nach, aus gleichen Molekülen Triazol und Quecksilberchlorid, während die entsprechende Propylverbindung (siehe oben) zwei Moleküle Quecksilberchlorid auf jedes Molekül Triazol enthält.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HgCl}_2$ .

Procente: Hg 43.38.

Gef. » » 42.51.

5-Phenylchloräthyl-1-phenyl-3-chlor-1.2.4-triazol,



Beim Erhitzen des Styrenylphenyloxytriazols<sup>1)</sup> mit Phosphor-pentachlorid auf 180—200° wurde ein Körper erhalten, dessen Zusammensetzung der obigen Formel entspricht. Als Hydrochlorat darf die Verbindung nicht angesehen werden, denn weder wird sie von Wasser angegriffen, noch reagiert sie mit Silbernitratlösung. Es haben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1952.

sich also wahrscheinlich die Elemente eines Chlorwasserstoffmoleküls zur Styrenylgruppe addirt.

Farblose Tafeln oder abgeflachte Nadeln, die bei 112—113° schmelzen. In Aether, Benzol und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich, dagegen in Wasser und Säuren, sogar concentrirten, unlöslich.

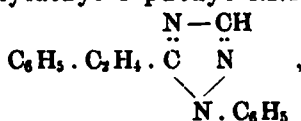
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}N_3Cl_2$ .

Procente: N 13.21, Cl 22.33.

Gef.       >       > 13.43,   > 22.46.

Die Verbindung wurde mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor bei 200° in

5-Phenyläthyl-1-phenyl-1.2.4-triazol,



übergeführt. Dieser Körper stellt ein sehr zähflüssiges, nicht krystallisirendes, eigentlich farbloses Oel dar. Er ist schwer zu reinigen, weil er mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist und sehr hoch siedet, deshalb bei der Destillation eine erhebliche Zersetzung erleidet. Unter 45 mm Luftdruck geht das Oel bei 340—350° chlorfrei und so gut wie rein über. Das destillirte Triazol besitzt einen zimmtartigen Geruch, der indessen vielleicht Spuren von Zimmtaldehyd zuzuschreiben ist. Eine theilweise Oxydation zu Zimmtaldehyd und Zimmtsäure findet nämlich leicht statt. Die Constitution des Körpers geht sowohl aus der Analyse, wie aus dem Verhalten gegen Brom (siehe unten) hervor.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}N_3$ .

Procente: C 77.11, H 6.02, N 16.87.

Gef.       •       •       > 77.06, • 6.22, • 16.62.

Phenyläthyl-phenyl-triazolchloroplatinat,



scheidet sich beim mehrstündigen Stehen einer salzsauren, mit Platinchloridlösung versetzten Lösung des Triazols in kleinen, zu Ballen vereinigten, hell rothgelben Krystallen ab. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hielt das Salz noch 1 Mol. Krystallwasser zurück, das bei 100° entweicht. Erträgt unverändert ein Erhitzen auf 150°, wird aber bei 180—190° unter Gasentwicklung zersetzt.

Analyse: I. Im Exsiccator getrocknetes Salz:

Ber. für  $[C_{16}H_{15}N_3 \cdot HCl]_2PtCl_4 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  1.96.

Gef. (Gewichtsverlust)       •       •       > 2.11.

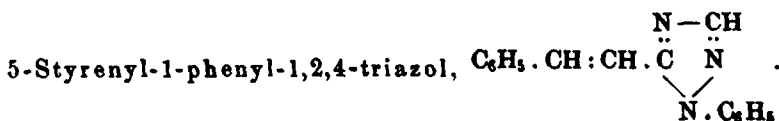
bei 100°

Analyse: II. Bei 100° getrocknetes Salz.

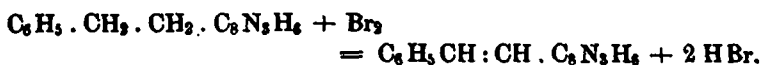
Ber. für  $(C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 21.46, Cl 23.46.

Gef. \* \* 21.44, \* 23.55.



Durch Einleiten von Bromdämpfen in erhitzte Hydrozimmtsäure führte Glaser <sup>1)</sup> diese in Zimmtsäure über. In ganz ähnlicher Weise ist es mir gelungen, eine vollkommen analoge Umwandlung von dem Phenyläthyl-phenyl-triazol in Styrenyl-phenyl-triazol auszuführen. In das im Oelbade auf 160° erhitzte Triazol wurde also eine berechnete Menge (ofr. folgende Gleichung) von Bromdämpfen eingeleitet. Die Einwirkung trat augenblicklich unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein, nach der Gleichung:



Aus dem nach dem Erkalten glasigen, dunkel gefärbten und zum Theil verharzten Reactionsproduct wurde das Styrenyl-phenyl-triazol durch Auskochen mit Ligroin isolirt. Nach einigen Umkrystallisationen aus Ligroinbenzol ist es rein und bromfrei und stellt dann farblose, dünne, bei 119—120° schmelzende Prismen dar. Aus verdünntem Alkohol scheidet sich der Körper in dünnen, glitzernden Schuppen ab. In heissem Alkohol und Benzol sehr leicht, in heissem Ligroin schwer löslich, in kaltem Ligroin und Wasser so gut wie unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_3$ .

Procente: C 77.73, H 5.26, N 17.01.

Gef. \* \* 77.82, \* 5.52, \* 17.49.

Von heisser rauchender Salzsäure wird das Triazol nur schwierig gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirt das Hydrochlorat in langen, schönen, farblosen Nadeln, die schon im Exsiccator Salzsäure abgeben.

Styrenyl-phenyl-triazolchloroplatinat,  $[C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$ , krystallisirt in kleinen, gelbrothen, strahligen Blättern. Das über concentrirter Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

Analyse: Ber. für  $[C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl]_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 21.55, Cl 23.57.

Gef. \* \* 21.55, \* 23.62.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 143, 345.

Styrenyl-phenyl-triazolpikrat,  $C_{18}H_{13}N_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_2OH$ , bildet gelbe, dünne Prismen, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei  $167^\circ$ .

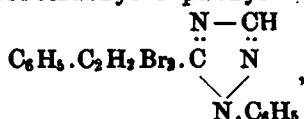
Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_6O_7$ .

Procente: C 55.76, H 3.36.

Gef. » » 55.81, » 3.69.

Bisweilen führt das Behandeln des Phenyläthyl-phenyl-triazols mit Brom in angeführter Weise nicht direct zur Bildung des Styrenyl-phenyl-triazols, sondern werden die Additionsproducte des letzteren mit 1 Mol. Brom oder Bromwasserstoff dabei erhalten. Dies ist besonders bei kurzem und etwas schwächerem Erhitzen (auf  $140-150^\circ$ ) der Fall. Aus diesen Körpern wird indessen das Brom durch Kochen mit alkoholischem Kali unter Entstehung des Styrenyl-phenyl-triazols leicht entfernt.

5-Phenyldibromäthyl-1-phenyl-1,2,4-triazol,



bildet feine, seidenglänzende, strahlig vereinigte, farblose Nadeln, die bei  $152^\circ$  schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, in Ligrofinbenzol etwas schwerer, als das Styrenyl-phenyl-triazol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_3Br_2$ .

Procente: Br 39.31.

Gef. » » 39.04.

Es ist also möglich, das Styrenyl-phenyl-oxytriazol wie die übrigen Phenoxytriazole in das entsprechende Triazol durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor und nachfolgendes Eliminiren des Chloratoms überzuführen, nur wird die doppelte Bindung der Styrenylgruppe hierbei intermediär gesättigt. Schon beim Chloriren wird Salzsäure zu dieser Gruppe addirt, später, während der durch Jodwasserstoff bewirkten energischen Reduction, tritt Wasserstoff an Stelle des Chloratoms ein. Die beiden zur Styrenylgruppe addirten Wasserstoffatome werden dann, wie gezeigt, durch Brom unter Rückbildung der doppelten Bindung wieder entfernt.

Praktisch bietet aber die Darstellung des Styrenyl-phenyl-triazols auf diesem Wege grosse Schwierigkeiten, denn die Ausbeute wird bei sämtlichen Reactionen durch reichliche Harzbildung stark herabgesetzt. Besonders die Wasserstoffentnahme mit Brom misslingt aus diesem Grunde leicht.

Mit der Untersuchung von Derivaten der von Prof. Widmann dargestellten Oxytriazole bin ich fortwährend beschäftigt.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, October 1897.