

Das Quecksilberdoppelsalz fällt als eine weisse, krystallinische Masse aus; es ist in Alkohol und heissem Wasser löslich. Schmp. 201° unter Zersetzung.

Golddoppelsalz und Platindoppelsalz konnten nicht erhalten werden.

Jodmethylat des Antipyrylmorpholins, $C_{15}H_{19}N_3O_2 \cdot CH_3J$. Die Base wurde in absolutem Methylalkohol mit einem Ueberschuss von Jodmethyl drei Stunden lang gekocht, dann die eingeeengte Lösung unter Kühlung mit Aether allmählich versetzt, wobei sich das Jodmethylat in farblosen Nadelchen ausschied. Löslich in Alkohol; zersetzt sich beim Erwärmen in Wasser. Schmp. 134°.

0.1630 g Subst.: 0.0911 g AgJ.

$C_{16}H_{22}N_3O_2J$. Ber. J 30.60. Gef. J 30.36.

Das Bisantipyrylpiperazin und Antipyrylpiperidin wurden pharmakologisch untersucht, vorläufig auf ihre antipyretische Wirksamkeit. Die toxische Dosis ist bei den beiden Körpern ungefähr die gleiche wie beim Antipyrin, das Antipyrylpiperidin ist in kleineren Dosen wirksam als das Antipyrin.

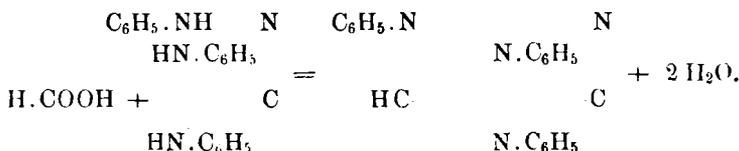
Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

706. M. Busch und Gust. Mehrrens: Ueber Endimino-triazole. II.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. December 1905.)

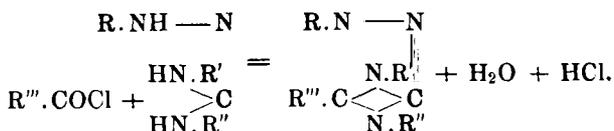
In einer kürzlich erfolgten Mittheilung¹⁾ wurde als erster Repräsentant der neuen Triazolbasen mit »Brücken-Stickstoff« das 1.4-Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol (»Nitron«) beschrieben, welches sich aus Triphenylaminoguanidin und Ameisensäure nach folgender Gleichung aufbaut:



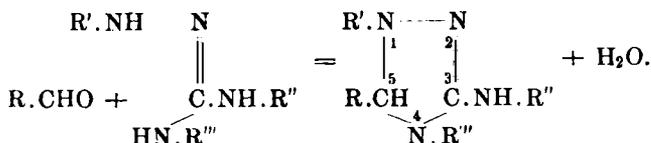
Bei der weiteren Verfolgung dieser Reaction fanden wir, dass einerseits Triarylaminoguanidine sich ganz allgemein in den Process einführen lassen, andererseits aber weder Essigsäure noch Benzoesäure Neigung zeigen, die Rolle der Ameisensäure zu übernehmen; Endimino-

¹⁾ Diese Berichte 38, 856 [1905].

triazole liessen sich nicht oder nur in minimaler Menge isoliren. Fügt man dagegen zu dem Gemisch aus Carbonsäure und Guanidin eine entsprechende Menge Phosphorpentachlorid, so vollzieht sich alsbald die gewünschte Condensation und zwar durch intermediäre Bildung von Säurechlorid. Die Chloride der Säuren greifen nämlich leicht und glatt in die Guanidinmolekel ein unter gleichzeitigem Austritt von Wasser und Salzsäure:

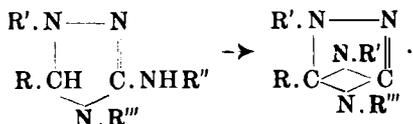


Ferner haben wir jetzt eine neue Synthese der Endiminotriazole aufgefunden, die in charakteristischer Weise die Tendenz zur Bildung dieser eigenartigen Ringmolekel zum Ausdruck kommen lässt und zugleich einen wesentlichen Anhaltspunkt für die Constitution unserer Verbindungen liefert. Die Triarylaminoguanidine vereinigen sich ohne Schwierigkeit mit äquimolekularen Mengen eines Aldehyds unter Wasseraustritt, ein Condensationsprocess, dem wir folgende Formelgleichung zu Grunde legen:



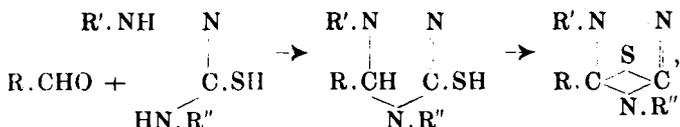
Die resultirenden 1.4.5-Trialkyl-3-alkylamino-dihydrotriazole erweisen sich trotz ihrer ringförmigen Structur mehr oder weniger empfindlich gegen Mineralsäuren, welche sie in ihre Componenten zerlegen.

Unter dem Einfluss oxydirender Agentien verlieren die Alkylaminodihydrotriazole leicht ihre beiden labilen Wasserstoffatome, das in 5-Stellung und das an der Aminogruppe befindliche, wodurch die Stickstoff-Brückenbindung zwischen den 3- und 5-Kohlenstoffatomen vermittelt wird und Endiminotriazole resultiren. Den Vorgang veranschaulicht folgendes Formelbild:



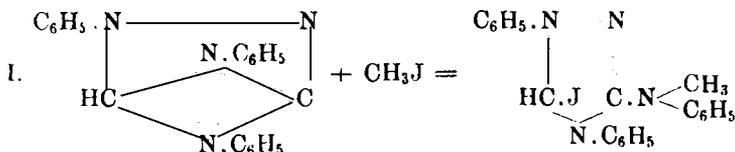
Es erinnert dieser Vorgang einerseits an den Condensationsprocess zwischen β -Thiosemicarbaziden und Aldehyden¹⁾, der unter gleich-

zeitigem Austritt von Wasser und Wasserstoff zu Endothio-triazolen führt:

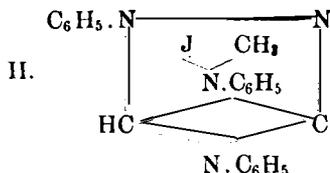


andererseits an die Bildung der Endothio-thiobiazoline aus Thio-biazolindisulfiden ¹⁾.

Die Endiminotriazole nehmen leicht ein Molekül Halogenalkyl auf; im Hinblick auf frühere Beobachtungen in der Reihe der Endothio-Biazole und -Triazole (l. c.) liess sich vermuthen, dass der Additionsprozess unter Aufhebung der Brückenbindung zu Anilidohalogen-triazolen führen, so z. B. aus Nitron und Jodmethyl



1.4-Diphenyl-3-methylanilido-5-jod-dihydrotriazol resultiren würde. Andererseits war natürlich die Möglichkeit eines normalen Verlaufes der Reaction, d. h. die Bildung eines quartären Ammonium-jodids der Form

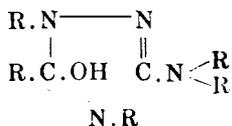


in Betracht zu ziehen.

Abgesehen von dem oben angedeuteten Analogieschluss schien zunächst für Formel I der Umstand zu sprechen, dass die vorliegenden Halogenalkylate noch ein Molekül Säure zu addiren vermögen, der so zum Ausdruck kommende basische Charakter aber von einem Anilidotriazol der bezeichneten Form wohl zu erwarten war. Nachdem jedoch der Versuch lehrte, dass auch die Endanilotriazole, wie z. B. das Nitron, als zweisaurige Base zu fungiren vermögen, konnte die Basicität unserer Halogenalkylate nicht mehr zu Gunsten der Formel I in Betracht kommen. Dagegen ergab sich, dass die den Halogenver-

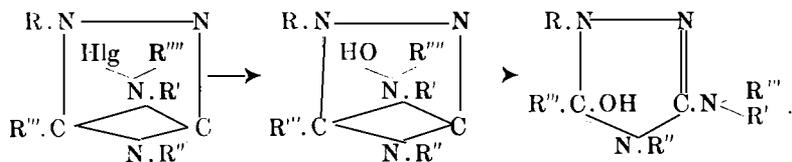
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 201.

bindungen entstammenden Basen ihrem ganzen Verhalten nach nur Carbinolbasen sein können, ihnen also entsprechend Formel I die Constitution



zu ertheilen ist.

Den bekannten Untersuchungen von Hantzsch und seinen Schülern¹⁾ ist nun zu entnehmen, dass die Bildung einer Carbinolbase, sogen. Pseudobase, durchaus keinen Rückschluss auf die Constitution des betreffenden Salzes zulässt, vielmehr in den meisten Fällen, sofern Gelegenheit dazu gegeben ist, eine Umlagerung der echten Ammoniumbasen in die Pseudobasen erfolgt. Dieser Process kann sich dabei so schnell vollziehen, dass er der Beobachtung nicht mehr zugänglich ist. Unsere Halogenalkylate zeigen nun ganz die typischen Merkmale quaternärer Ammoniumsalze: sie lösen sich unter weitgehender Dissociation in Wasser bei vollkommen neutraler Reaction. Unter dem Einfluss von Alkali entstehen Carbinole mit relativ schwach basischen Eigenschaften; die intermediäre Bildung der Ammoniumbasen liess sich jedoch unter bestimmten Bedingungen experimentell feststellen. Man wird darnach die Halogenalkylate der Endimintriazole als wirkliche quaternäre Ammoniumsalze auffassen und die Entstehung der Carbinolbasen in folgendem Sinne deuten müssen:



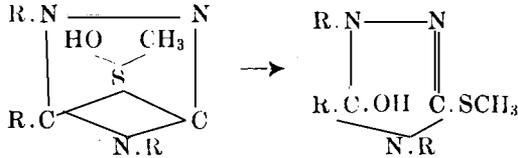
Das ausserordentlich ähnliche Verhalten unserer Halogenalkylate mit den früher²⁾ beschriebenen Jodalkyl-Additionsproducten der Endothio-Biazoline und-Triazole legte den Gedanken nahe, dass auch bei den Letztgenannten die gleichen Verhältnisse obwalten. Thatsächlich zeigte sich, dass die verdünnt-alkoholischen³⁾ Lösungen der Endothiotriazole neutral reagiren und bei Zusatz von Alkalilauge die zunächst vorhandenen Hydroxylionen durch Erwärmen langsam

¹⁾ A. Hantzsch und M. Kalb, diese Berichte **32**, 3109 [1899]; A. H. und G. Osswald, diese Berichte **33**, 278 und 752 [1900]; ebenda **35**, 877 [1902].

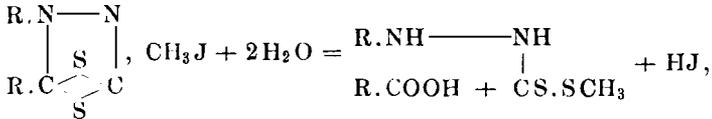
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **67**, 205, 208.

³⁾ Die Substanzen lösen sich kaum in Wasser.

zum Verschwinden gebracht werden, entsprechend dem Uebergang der Ammonium-, hier Sulfonium-Base, in die Carbinolbase, z. B.:

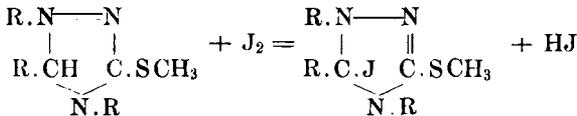


Weniger gut lassen sich die Verhältnisse bei den Endothiothio-
biazolen beurtheilen, da diese bereits beim Lösen in verdünntem
Alkohol partiell hydrolytischer Spaltung in Carbonsäure und Dithio-
carbaminsäureester unterliegen:

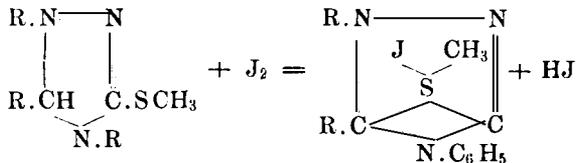


und in Folge dessen die Lösungen schon von vornherein saure Reaction
aufweisen.

Die früher als Beweis für die Constitution der Endothiotriazol-
jodalkylate hingegenommene Thatsache, dass Letztere auch direct aus
Triazolthioäthern durch Substitution eines Wasserstoffatoms gegen Jod
gewonnen werden, kann ausser der zunächst liegenden Deutung:



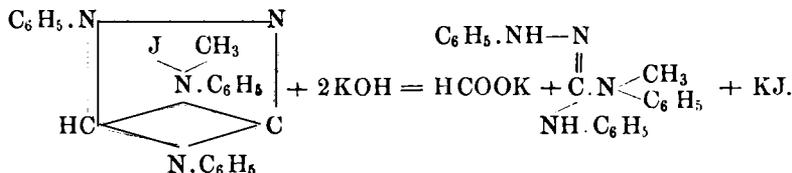
doch auch die andere finden, der zufolge die fragliche Reaction, we-
nigstens was die vorliegenden Triazolabkömmlinge anbetrifft, folgender-
maassen zu formuliren wäre:



d. h. in den betreffenden Halogenalkylaten Sulfoniumsalze vorliegen.
Diese letztere Auffassung wird jedenfalls besser den Eigenschaften der
Halogenalkylate gerecht.

Bezüglich der Endiminotriazolhalogenalkylate und deren Basen ist
noch zu erwähnen, dass dieselben gleich den Endiminotriazolen selbst
unter dem Einfluss von Aetzkali in der Wärme eine tiefgreifende Auf-
spaltung erfahren, bei welcher das Ringsystem vollkommen gesprengt

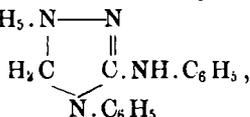
wird und als Spaltstücke Carbonsäure und alkylirtes Guanidin gefunden werden; so resultiren z. B. aus Nitronmethyljodid Ameisensäure und Methyl-triphenyl-aminoguanidin:



Das leicht oxydable Guanidin wird bei dem Spaltungsprocess bereits zum grössten Theil in die betreffende Azoverbindung $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}.\text{C}(\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{N}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_5$ übergeführt. Die Bildung eines derart alkylirten Guanidins aus dem Nitronhalogenalkylat beweist jedenfalls, dass die Addition des Halogenalkyls am Brückenstickstoff oder dem vierten Stickstoff des Triazolrings, die in diesem Falle gleichwerthig erscheinen, stattgefunden hat.

Experimentelles.

1.4-Diphenyl-3-anilido-dihydrotriazol,



aus Triphenyl-aminoguanidin und Formaldehyd.

5 g des Guanidins werden in ca. 25 ccm Alkohol fein suspendirt und mit 5 ccm Formaldehyd in 40-procentiger Lösung so lange unter Rückfluss gekocht, bis die zunächst röthlich gefärbte Lösung hellgelb geworden ist. Beim Erkalten geseht die Flüssigkeit zu einem Brei verfilzter Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Benzol-Gasolin gewinnt man das in fast quantitativer Ausbeute anfallende Condensationsproduct in rein weissen, glänzenden, derben Nadeln, die bei 128° schmelzen. Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform; leicht in Aether und Benzol, wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol löslich. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Formaldehyd abgespalten.

0.1711 g Sbst.: 0.482 g CO_2 , 0.092 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Ber. C 76.43, H 5.73.

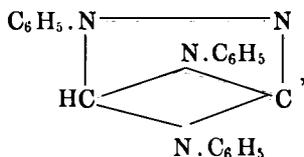
Gef. » 76.81, » 5.97.

Oxydation des Diphenyl-anilido-dihydrotriazols.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Triazols mit concentrirter Eisenchlorid-Lösung, so wird die Flüssigkeit vorübergehend missfarbig dunkel, dann hellgelb; die Oxydation ist beendet, sobald

die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid unverändert gelblich bleibt. Hat man in nicht zu verdünnter Lösung gearbeitet so scheidet sich beim Abkühlen das Chlorhydrat des Oxydationsproductes gallertartig aus. Behufs Gewinnung des

Diphenyl-endanilo-dihydrotriazols (»Nitron«),



verdünnt man die Flüssigkeit mit ungefähr dem doppelten Volumen Wasser, übersättigt mit Ammoniak und entzieht dem Eisenniederschlag die Base mittels Chloroform. Der Auszug wird mit Pottasche getrocknet und das Lösungsmittel zum grössten Theil abdestillirt. Auf Zusatz von etwas Gasolin oder Petroläther krystallisirt dann die Base in den bekannten gelben Nadelchen aus.

Obwohl die Oxydation mittels Eisenchlorid ziemlich glatt verläuft, so ist bei der Verarbeitung grösserer Mengen Materials doch die Extraction des Eisenhydroxyd-Niederschlags unangenehm; auch Permanganat und Chromat, die in saurer Lösung ebenfalls zur Oxydation des Triazols verwandt werden können, bieten keine Vortheile, dagegen eignet sich Nitrit in essigsaurer Lösung zu unserem Zweck gut.

Man versetzt die essigsaurer, alkoholische Lösung des Triazols so lange mit wässriger Nitritlösung, bis das Einfallen eines weiteren Tropfens die im ersten Stadium der Operation auftretende Blauviolett-färbung nicht mehr erzeugt. Die wässrige Lösung, aus der bei überschüssigem Nitrit bald Nitron-nitrit neben Nitron-nitrat auszukrystallisiren beginnt, liefert auf Zusatz von Ammoniak einen citronengelben Niederschlag, aus dem das Nitron¹⁾ in der oben angegebenen Weise in krystallisirter Form zu gewinnen ist.

¹⁾ Bezüglich der Prüfung auf Salpetersäure (vergl. diese Berichte 38, 862 1905) ist nachzutragen, dass der Nachweis von Nitrat-Ion sich noch bei erheblich geringeren Mengen, als früher angegeben, erbringen lässt, indem man 1 ccm der zu untersuchenden Lösung mit 5—6 Tropfen 10-procentiger Nitronacetat-Lösung versetzt. Auf diese Weise erhält man

bei 0.00003	g HNO ₃	in 1 ccm	die Fällung von Nitronnitrat	sofort,
» 0.000015	»	» 1	»	»
				deutlich
				nach 2 Stunden,
» 0.0000075	»	» 1	»	»
				deutlich
				nach 5 Stunden.

einiger Zeit bereits während des Erhitzens wieder krystallinisch zu erstarren beginnt. Behufs Reinigung löst man das Additionsproduct in wenig siedendem Alkohol und fügt Aether bis zur beginnenden Trübung hinzu. Man kann das Chlorid so in schönen, wasserhellen, vierseitigen, dicken Tafeln gewinnen. Die Krystalle zeigen gegen 180° ein leichtes Sintern und schmelzen, wenn vollkommen rein, bei 210° ; sie sind leicht löslich in Alkohol, auch in Wasser beim Erwärmen, und zwar reagirt die wässrige Lösung neutral.

Das Salz enthält 1 Mol. Wasser, das es erst bei mehrstündigem Erhitzen im Xylolbade vollkommen verliert.

0.1562 g Sbst.: 0.0062 g Gewichtsabnahme.

$C_{27}H_{23}N_4Cl + H_2O$. Ber. H_2O 3.94. Gef. H_2O 3.96.

0.2214 g Sbst.: 0.0725 g AgCl. — 0.1943 g Sbst.: 21.8 ccm N (24° , 741 mm).

$C_{27}H_{23}N_4Cl + H_2O$. Ber. Cl 7.77, N 12.26.

Gef. » 8.09, » 12.25.

Sättigt man die mit etwa dem gleichen Volumen Aether versetzte alkoholische Lösung des Chlorbenzylats mit trockner Salzsäure, fügt dann weiter Aether bis zur beginnenden Trübung hinzu, so krystallisirt bald ein Salz in farblosen Nadeln aus, die sich als das

Chlorhydrat des Chlorbenzylats $C_{27}H_{23}N_4Cl.HCl$ erwiesen. Dieses Salz löst sich leicht in Alkohol wie in Wasser mit saurer Reaction; es erweicht über 150° und schmilzt bei 160° , indem unter Aufschäumen Salzsäure entweicht.

0.1992 g Sbst.: 0.1213 g AgCl. — 0.1732 g Sbst.: 18.3 ccm N (16° , 726 mm).

$C_{27}H_{24}N_4Cl_2$. Ber. Cl 14.95, N 11.79.

Gef. » 15.05, » 11.75.

Nitron-benzylnitrat, $C_{27}H_{23}N_4.NO_3$, schießt aus der heissen, wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Salpeter in weissen Nadelchen an, die auch in siedendem Wasser sich nur schwer lösen; die Lösung reagirt neutral. Das Salz schmilzt bei 209° zusammen und zersetzt sich einige Grade höher plötzlich unter stürmischem Aufschäumen.

0.1319 g Sbst.: 18.4 ccm N (25° , 742 mm).

$C_{27}H_{23}O_3N_5$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.18.

Lässt man zur wässrigen Lösung des Nitronbenzylchlorids $\frac{1}{10}$ -Kalilauge tropfen, so fällt sofort die in Wasser unlösliche Carbinolbase aus; wie beim Nitronmethyljodid tritt alkalische Reaction auch nicht vorübergehend auf, selbst nicht beim Operiren bei 0° . In verdünnt, alkoholischer Lösung ist jedoch auch hier der Uebergang der Ammoniumbase in die Pseudobase an dem allmählichen Verschwinden der alkalischen Reaction gut zu verfolgen.

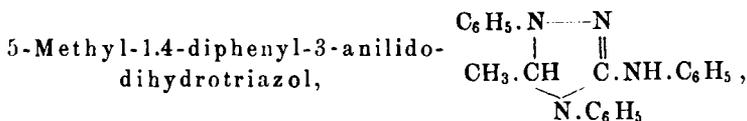
Leitfähigkeit¹⁾ des Nitronbenzylchlorids bei 25° .

$\mu_{10} = 60$.

¹⁾ Die Bestimmung verdanke ich der Liebenswürdigkeit meines Collegen Dr. Jordis.

oxydirt wird, theils auch verharzt. Man erhält meist eine halb feste, braunrothe Masse, die in Benzol gelöst und zur Reduction der Azoverbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde; dabei wird die dunkelrothe Lösung ziemlich bald hellgelb und scheidet nun auf vorsichtigen Zusatz von Gasolin das Guanidin in zu Drusen vereinigten Nadelchen ab. Die Substanz schmolz bei 153° zu einem rothen Oel, auch beim Liegen an der Luft trat bald wieder Oxydation zum Azokörper $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ ein.

Der Versuch, das dem Nitroubenzylchlorid entsprechende Cyanid zu gewinnen, führte zu keinem positiven Resultat; die wässrige Lösung des Chlorids beginnt bei Zugabe von Kaliumcyanid sich allmählich zu trüben; der über Nacht entstandene Niederschlag, in welchem man im Hinblick auf die Hantzschsche Untersuchung das Pseudocyanid hätte vermuthen sollen, erwies sich als die oben beschriebene Carbinolbase. Das Ergebniss des Versuchs änderte sich auch nicht, als eine mit Essigsäure neutralisirte Kaliumcyanidlösung angewandt wurde.



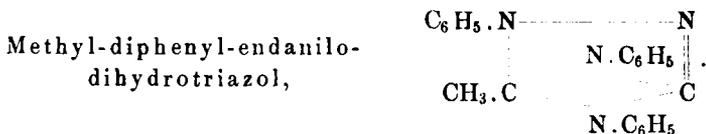
aus Triphenylaminoguanidin und Acetaldehyd.

3 g Base werden in 30 cem Alkohol mit 3 g Acetaldehyd unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt, bis vollkommene Lösung erfolgt. Die beim Erkalten der Flüssigkeit am Gefässboden sich absetzende, röthliche Krystallmasse wird durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 131° erhalten, die der Analyse zufolge das oben genannte Triazolderivat darstellen. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol. Ausbeute 2.6 g.

0.1563 g Sbst.: 24.5 cem N (24°, 743 mm).

$C_{21}H_{20}N_4$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.17.

Durch Oxydation des neuen Triazols in essigsaurer, alkoholischer Lösung entsteht



Die Base wird durch Ammoniak als gelblicher Niederschlag gefällt, der behufs Reinigung nochmals aus siedender, essigsaurer Lösung durch

Ammoniak zur Abscheidung gebracht wird; dabei schießt die Base gleich in schwach gelblichen, moosartig verzweigten Nadelchen an, deren Schmelzpunkt bei 245—246° liegt. Aus Methylalkohol gewinnt man die Base in lebhaft glänzenden, bräunlichen Kryställchen, jedoch ist ein Umkrystallisiren unnöthig, da das nach erstgenanntem Verfahren behandelte Product sich als vollkommen rein erwies. Die Substanz wird von Aether kaum aufgenommen, sehr schwer ferner von Alkohol und Benzol, etwas leichter von siedendem Aceton und Methylalkohol, sowie von Chloroform.

0.1624 g Sbst.: 0.4586 g CO₂, 0.0872 g H₂O. — 0.2098 g Sbst.: 33.4 ccm N (20°, 726 mm).

C₂₁H₁₈N₄. Ber. C 77.30, H 5.52, N 17.18.
Gef. » 77.01, » 5.90, » 17.38.

Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure bildet das Methyl-diphenylendanilotriazol leicht lösliche Salze, das Nitrat dagegen ist ziemlich schwer löslich, jedoch entfernt nicht in dem Maasse wie das entsprechende Salz des Nitrons; in Salpeterlösung 1:200 entsteht bei Zusatz der Lösung des Acetats bereits kein Niederschlag mehr.

Abgesehen von der geringen Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze, unterscheidet sich das Methylnitron auffallend von der Stammsubstanz durch das Fehlen der intensiv gelben Farbe. In alkalisch-alkoholischer Lösung wird die neue Base analog dem Nitron in Essigsäure und Triphenylaminoguanidin zerlegt.

Leicht erhältlich ist von den Salzen das in Wasser fast unlösliche Platinsalz, (C₂₁H₁₈N₄)₂.H₂PtCl₆, das aus der salzsauren, wässrigen Lösung der Base in mikrokrySTALLINEN Blättchen niederfällt; es schmilzt unscharf bei 180—181°.

0.221 g Sbst.: 0.0408 g Pt.

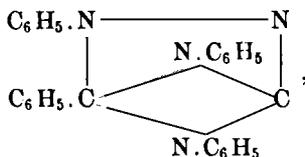
(C₂₁H₁₈N₄)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 18.36. Gef. Pt 18.46.

Sehr einfach gestaltet sich die Darstellung des Methyl-diphenylendanilotriazols aus Triphenylaminoguanidin und Acetylchlorid. 6 g Guanidin werden mit überschüssigem Acetylchlorid (10 g) eine Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit alsdann mit reichlich Wasser verdünnt und zunächst Ammoniumcarbonat zugesetzt, wobei die Lösung sich durch Ausscheidung von etwas unverändertem Guanidin trübt. Aus dem Filtrat wird nun die Triazolbase durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und in der oben angegebenen Weise gereinigt. Ausbeute 4.6 g.

Vorstehendem Derivat sehr ähnlich ist das bei der Einwirkung von Propionylchlorid auf Triphenylaminoguanidin sich bildende

Behufs Umwandlung in

Triphenyl-endanilo-
dihydrotriazol,



behandelt man die eben beschriebene Anilidoverbindung in Eisessig mit Natriumnitrit in stark verdünnter, wässriger Lösung. Die Oxydation ist beendet, sobald die Flüssigkeit auf weiteren Zusatz der Nitritlösung sich nicht mehr blauviolett färbt, sondern hellgelb bleibt; ein grosser Ueberschuss an Nitrit ist zu vermeiden. Die Flüssigkeit wird nun mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Ammoniak übersättigt. Die als intensiv gelber Niederschlag ausfallende Base lässt sich gut aus Alkohol krystallisiren und wird daraus in sehr schönen, dunkelgelben, glänzenden, flachen Nadeln gewonnen. Schmp. 231—232°. Leicht löslich in Chloroform und warmem Benzol, weniger leicht in Alkohol und schwer löslich in Aether.

0.1544 g Subst.: 0.4536 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₂₆H₂₀N₄. Ber. C 80.41, H 5.15.

Gef. » 80.12, » 5.43.

Fast bequemer und schneller gelangt man zum Triphenyl-endanilo-triazol aus Triphenyl-aminoguanidin und Benzoylchlorid. Die Base wird mit dem Säurechlorid in reichlichem Ueberschuss eine Stunde lang im Oelbade auf 130° erwärmt, die grünliche Schmelze alsdann mit Alkohol aufgenommen und unter Zugabe von etwas Salzsäure mit reichlich Wasser verdünnt; hierbei kommen geringe Verunreinigungen zur Abscheidung, während das Chlorhydrat des Endanilotriazols in Lösung bleibt, aus der die Base nun durch Ammoniak gefällt werden kann. Die Ausbeute an reiner Base beträgt 60—70 pCt. vom angewandten Guanidin. Schliesslich lässt sich Triphenylendaniolotriazol auch ebenso gut noch aus Benzoëssäure und Triphenylamino-guanidin unter Zuhülfenahme von Phosphorpentachlorid gewinnen. Man löst zu dem Zweck molekulare Mengen der Componenten in Phosphoroxychlorid, fügt Pentachlorid im Ueberschuss hinzu und bringt die Masse auf freier Flamme vorsichtig zum Sieden. Die Reaction setzt unter lebhaftem Aufschäumen ein und ist in wenigen Minuten beendet. Aus der gelbgrünen Reactionsmasse lässt sich die Triazolbase in der oben angegebenen Weise ohne Mühe isoliren. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren kaum geringer als bei der Anwendung von Benzoylchlorid.

Es sei übrigens hier eingefügt, dass das Triphenylendaniolotriazol Benzoylchlorid zu addiren vermag, und zwar ist das leicht zerfallende

Additionsproduct auch in der Reaktionsmasse aus Triphenylamino-guanidin und Benzoylchlorid enthalten. Rein erhält man die Verbindung, indem die Lösung der Base in Chloroform mit Benzoylchlorid versetzt wird, wobei die rothbraune Flüssigkeit sich unter lebhafter Erwärmung zunächst dunkler und schliesslich hellgelb färbt. Durch Aether werden nun farblose Nadelchen gefällt, die unscharf gegen 262° schmelzen und zwar unter Abgabe von Benzoylchlorid; sie werden leicht von Chloroform und Alkohol, sehr schwer von Benzol gelöst. Die Analyse zeigt, dass ein Additionsproduct aus molekularen Mengen Base und Chlorid vorliegt.

0.1263 g Sbst.: 12.2 ccm N (23°, 739 mm).

$C_{33}H_{25}ON_4Cl$. Ber. N 10.59. Gef. N 10.57.

Aehnlich dem Pyridinbenzoylchlorid u. a. wirkt die Verbindung benzoylirend; so erhält man beim Lösen in Alkohol Benzoësäure-äthylester und Triphenylendanilotriazolchlorhydrat, alkoholisches Ammoniak liefert Benzamid.

Gleich Nitron bildet die Phenylbase leicht lösliche Salze mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure; wie in der Farbe, so gleicht sie auch der erstgenannten Verbindung hinsichtlich der Schwerlöslichkeit des Nitrats.

Das Nitrat, $C_{26}H_{20}N_4 \cdot HNO_3$, fällt aus siedender, wässriger Lösung in farblosen Nadelchen an, die über 270° schmelzen. Fügt man zu einigen ccm einer Salpeterlösung 1:20000 6—8 Tropfen der 10-procentigen Lösung des Acetats der Base, so kann man nach einiger Zeit noch deutlich die Abscheidung des Nitrats constatiren.

0.138 g Sbst.: 19.3 ccm N (22°, 743 mm).

$C_{26}H_{20}N_4 \cdot HNO_3$. Ber. N 15.52. Gef. N 15.47.

Das Chlorhydrat wird aus Alkohol-Aether in farblosen, flachen, büschelförmig verwachsenen Nadeln gewonnen, die bei 270° schmelzen.

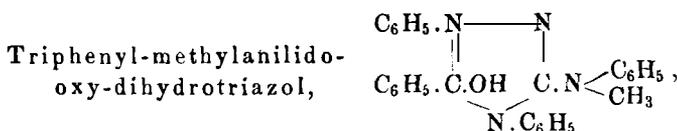
Triphenyl-endanilo-triazol-methyljodid, $C_{26}H_{20}N_4 \cdot CH_3J$.

Wird die Base mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade unter Quecksilbersverschluss erhitzt, so wird sie langsam gelöst, während das entstandene rothe Oel bald zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt. In wenig absolutem Alkohol gelöst, fällt das Jodid auf Zusatz von Aether in farblosen, gut ausgebildeten Nadeln vom Schmp. 231° aus. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, sehr schwer in Benzol und siedendem Wasser.

0.134 g Sbst.: 13 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{27}H_{23}N_4J$. Ber. N 10.56. Gef. N 10.90.

Bei einiger Vorsicht lässt sich aus dem vorliegenden Jodid die Base, das



direct in krystallisirter Form gewinnen. Man löst das Jodid in wenig absolutem Alkohol und fügt unter Eiskühlung überschüssiges alkoholisches Kali hinzu. Die klare gelbe Lösung wird nun tropfenweise mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt; man fährt mit dem Wasserzusatz fort, sobald die Flüssigkeit sich wieder geklärt hat. Auf diese Weise erhält man ein feinkörniges, bräunliches, krystallinisches Product, das aus Chloroform-Petroläther in gelblichen, sechsseitigen Blättchen auskrystallisirt. Schmp. 158°. Die Base löst sich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und schwer in Aether.

0.1394 g Sbst.: 0.3940 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 18.5 ccm N (23°, 741 mm).

C₂₇H₂₄ON₄. Ber. C 77.14, H 5.71, N 13.30.

Gef. » 77.08, » 6.04, » 13.49.

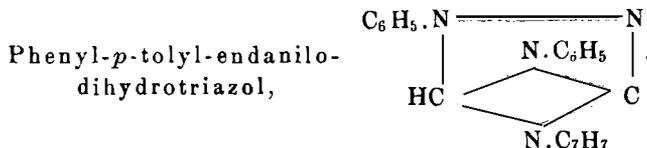
Aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wird durch concentrirte Säure das

Chlorid, C₂₇H₂₃N₄Cl, in weissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadelchen zur Krystallisation gebracht; der Schmelzpunkt der Substanz liegt über 265°.

0.1236 g Sbst.: 14 ccm N (23°, 745 mm).

C₂₇H₂₃N₄Cl. Ber. N 12.77. Gef. N 12.51.

Mittels der oben dargelegten Synthesen lassen sich, indem man einerseits die drei Alkylreste des Aminoguanidins, andererseits die Säure oder den Aldehyd variirt, Endiminotriazole in grosser Zahl darstellen. Nachfolgend seien kurz noch einige dieser Basen beschrieben, die aus leicht zugänglichen substituirten Triarylamino-guanidinen entweder direct mittels Ameisensäure oder über die Formaldehyd-Condensationsproducte gewonnen wurden, um neben der Erprobung der Anwendbarkeit der neuen Reactionen die Eigenschaften anderer Endiminotriazole gegenüber denen des Nitrons kennen zu lernen.



Als Ausgangsmaterial dient Diphenyl-*p*-tolyl-aminoguanidin, C₈H₅.NH.NH.C(:N.C₆H₅).NH.C₇H₇, aus Phenylhydrazin und Carbophenyltolylidiimid, das analog dem Carbodiphenylimid aus Phenyl-

tolylthioharnstoff bereitet wurde. Die Guanidinbase krystallisiert aus der concentrirten Benzollösung ¹⁾ auf Zusatz von Gasolin in zu kuge-
ligen Aggregaten vereinigten Nadeln vom Schmp. 184–185°.

0.1629 g Sbst.: 26.7 ccm N (26°, 742 mm).

$C_{20}H_{20}N_4$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.74.

Durch Condensation des Guanidins mit Formaldehyd entsteht

1-Phenyl-4-*p*-tolyl-3-anilido-dihydrotriazol ²⁾, das aus Benzol-Gasolin in farblosen Nadeln vom Schmp. 148° gewonnen wurde.

0.131 g Sbst.: 20.4 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{21}H_{20}N_4$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.27.

Das Phenyl-tolyl-endanilo-triazol, durch Oxydation vor-
stehender Verbindung mittels Nitrit dargestellt, fällt aus Chloroform-
Petroläther in schönen, dunkelgelben Nadeln aus, die sich ziemlich
leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, kaum in Aether
lösen und bei 210° schmelzen.

0.1296 g Sbst.: 20.0 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. N 17.17. Gef. N 17.19.

Mit Ausnahme des Nitrits sind die meisten Salze dieser, wie der
im Folgenden beschriebenen Basen leicht löslich in Wasser; die Nitrate
sind sämmtlich sehr schwer löslich, wenn auch nicht ganz in dem
Maasse wie Nitronnitrat.

1-*p*-Tolyl-4-phenyl-endanilo-dihydrotriazol

wurde dargestellt durch Oxydation des 1-*p*-Tolyl-4-phenyl-3-
anilido-dihydrotriazols aus Diphenyl-*p*-toluidoaminoguanidin ³⁾
und Formaldehyd. Die Anilidoverbindung krystallisiert aus der alko-
holischen Reactionsflüssigkeit gleich vollkommen rein in schönen, glän-
zenden Blättchen, die bei 123° schmelzen. Sehr leicht löslich in Benzol
und Chloroform, auch ziemlich leicht in Aether und siedendem Alkohol.

0.154 g Sbst.: 24.6 ccm N (27°, 741 mm).

$C_{21}H_{20}N_4$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.17.

Das unter dem Einfluss von salpetriger Säure aus vorstehendem
Anilidotriazol sich bildende Phenyl-tolyl-endanilo-triazol schießt

¹⁾ Vergl. die Darstellung des Triphenylaminoguanidins, diese Berichte 38,
858 [1905].

²⁾ Es ist natürlich ebenso gut möglich, dass hier die isomere Base, das
1.4-Diphenyl-3-toluido-dihydrotriazol gebildet wird. Diese Frage lässt sich
vorerst nicht entscheiden, die Formel sei deshalb unter Vorbehalt gegeben.

³⁾ Dieses Guanidinderivat aus Carbodiphenylimid und *p*-Tolylhydrazin
bildet Nadeln vom Schmp. 152°.

0.1564 g Sbst.: 25.7 ccm N (28°, 743 mm).

$C_{20}H_{20}N_4$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.61.

aus Chloroform-Petroläther in hellgelben, glänzenden, verfilzten Nadelchen an. Schmp. 222°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, kaum löslich in Aether.

0.1246 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. N 17.17. Gef. N 17.22.

1-Phenyl-4-*p*-tolyl-endotoluido-dihydrotriazol

wurde wiederum durch Oxydation der entsprechenden Toluidoverbindung, 1-Phenyl-4-*p*-tolyl-3-toluido-dihydrotriazol, gewonnen. Letztgenanntes Triazol, dargestellt aus Anilidoditolyguanidin¹⁾ und Formaldehyd, bildet lange, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 132°.

0.1869 g Sbst.: 27.5 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{22}H_{22}N_4$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.51.

Das Phenyl-*p*-tolyl-endotoluido-dihydrotriazol ist intensiv gelb; es stellt lebhaft glänzende Nadeln dar, die bei 170° schmelzen, reichlich von Chloroform, weniger von Benzol und Aceton und ziemlich schwer von Alkohol gelöst werden.

0.212 g Sbst.: 31.2 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.52.

707. E. H. Riesenfeld: Vom Ueberchromsäureanhydrid-triamin.

(Nach Versuchen der HHrn. Kutsch und Ohl.)

[Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium (Philos. Abth.) Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 13. November 1905; mitgeteilt in der Sitzung am 27. November von Hrn. H. Grossmann.)

Da die bei der Untersuchung der Ueberchromsäureverbindungen von den HHrn. Hofmann und Hiendlmaier gewonnenen Resultate mit meinen Beobachtungen, wie ich am Schlusse meiner letzten Arbeit kurz bemerkte, nicht übereinstimmen, so will ich im Folgenden auf dieselben näher eingehen.

Hofmann und Hiendlmaier²⁾ meinen, dass die Zusammensetzung der bei der Oxydation von Chromat mit Wasserstoffsperoxyd entstehenden Substanzen je nach dem Ammoniakgehalt der Lösung verschieden ist. Das ist jedoch nach unseren Versuchen nicht der Fall. Sowohl wenn die Ammoniumchromatlösung nur 2.5 pCt. freies Ammoniak enthält, als auch wenn sie an Ammoniak gesättigt ist, entsteht immer zunächst das von uns früher³⁾ beschriebene überchromsaure Ammoni-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2274 [1888].

²⁾ Diese Berichte 38, 3059 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 1887 [1905].