

welche nur Glühungen und Wägungen erfordert, ist denkbar einfach und bei dem heutigen Stande der Experimentiertechnik fehlerfrei zu bewerkstelligen. Daher wird man dem von uns erhaltenen Resultate

$$\text{Cu} = 63.546$$

im Gegensatz zu dem Urteile der Atomgewichts-Kommission einen hohen Grad von Zuverlässigkeit beimessen müssen.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

166. Alfred Bertho: Über eine allgemeine Bildungsweise von 4-Alkyl-1-phenyl-1.2.3-triazolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Heidelberg.]
(Eingegangen am 20. März 1925.)

Mit der Zunahme von Druck und Temperatur wächst bei starren Aziden die Neigung, unter Bildung eines starren Restes $\text{RN}<$ ein Molekül Stickstoff abzuspalten. Bei entgegengesetzten Bedingungen, bei mäßiger Temperatur und event. vermindertem Druck, wobei hier wie dort auch das Lösungsmittel eine maßgebende Rolle spielt, gelingt es jedoch häufig, die Azidogruppe ohne Stickstoff-Abspaltung zur Aufrollung zu bewegen, wodurch sie sich geeignet erweist, mit Körpern, die eine doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindung oder eine mit Natrium aktivierte Methylengruppe bzw. Methingruppe besitzen, unter Bildung der bevorzugten Fünfringe — in diesem Falle von Triazolen und Triazol-Derivaten — in Reaktion zu treten. Dies zeigten Dimroth¹⁾ und Wolff²⁾ durch ihre Arbeiten mit Diazobenzolimid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, das den Prototyp aller starren Azide darstellt. Ersterer konnte außerdem mit Stickstoffwasserstoffsäure zu Triazol-Körpern gelangen. Ähnliche Untersuchungen, die sich auf die verschiedensten starren Azide erstrecken, sind seit einiger Zeit im hiesigen Institut durchgeführt worden.

In der Absicht, zu untersuchen, ob aufgerollte Azidogruppen irgendwie gegenseitig in Reaktion treten können, habe ich das oben erwähnte Phenylazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, das mir wegen seiner einfachen stabilen chemischen Konstitution und seiner sehr geringen Verseifbarkeit dazu am geeignetsten erschien, mit einer alkohol. Lösung von Natriumalkoholat, das bekanntlich häufig zu Kondensationen und Ringschlüssen benützt wird, zuerst im Vakuum, und als der Versuch ergebnislos verlief, bei gewöhnlichem Druck zum Sieden erhitzt. Hierbei entweicht jedoch — aber nicht im Sinne der beabsichtigten Reaktion — langsam Stickstoff, der gemessen wurde. Nach etwa 115-stdg. Erhitzen, wobei die Temperatur der siedenden Lösung 94° und das molare Verhältnis von Azid zu Alkoholat gleich 1:3 war, hatte die Stickstoff-Entwicklung aufgehört. Das Reaktionsgemisch enthält in der Hauptsache Anilin und eine im Vakuum destillierbare schwache Base vom Schmp. 56° , in geringer Menge einen Körper, der, mehrere Male aus Nitrobenzol umkrystallisiert, schließlich in kleinen, schwach rötlichweißen Prismen vom Schmp. 272° erhalten wurde. Außerdem wurde im Reaktionsgemisch etwas

¹⁾ Dimroth, B. 35, 1029, 4041 [1902], 48, 2219 [1910]; C. 1910, II 675.

²⁾ Wolff, A. 394, 68, 399, 274; 287; C. 1918, I 247, II 1681.

den Alkoholat-Lösungen immer etwas mehr als die berechnete Menge Gas liefert. Die erhaltenen Phenyl-triazole sind 4-Alkyl-1-phenyl-1.2.3-triazole, und ihre Entstehung beweist die Kondensation zwischen Azid und Antikörper im oben angegebenen Sinn. Ich erhielt so aus Diazobenzolimid und *n*-Propylalkoholat das 4-Methyl-1-phenyl-triazol, aus niedrigsiedendem Ligroin in weißen Blättchen vom Schmp. 81° krystallisierend, das nicht identisch ist mit dem von Dimroth⁵⁾ dargestellten 5-Methylderivat vom Schmp. 64°, *n*-Butylalkoholat ergab das bei 19° schmelzende 4-Äthyl-1-phenyl-1.2.3-triazol, Isoamylalkoholat das bei 29° schmelzende 4-Isopropyl-1-phenyl-1.2.3-triazol, welche letztere beiden durch Destillation im Vakuum gereinigt wurden.

Alkoholate sekundärer Alkohole, so z. B. Isopropylalkoholat, reagieren, wie ich fand, nicht im obigen Sinn, weil in diesem Falle der Azid-Rest sich nicht unter gleichzeitiger Bildung von kondensationsfähigen intermediären Antikörpern hydriert, so daß ohne bedeutendere Verharzung schließlich alles Azid als Anilin auftritt. Ebenso reagieren primäre Alkohole ohne jeden Alkoholat-Zusatz nicht. Hierbei tritt jedoch neben Anilin starke Verharzung auf.

Die 4-Alkyl-1-phenyl-1.2.3-triazole sind sehr schwache, niedrigschmelzende Basen von pilzartigem Geruch. Sie sind in geschmolzenem Zustand schwach gelblich gefärbt und verfärben sich dann bei längerem Stehen leicht. Mit Wasserdämpfen sind sie etwas flüchtig, in Wasser mittelmäßig, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Mit Mineralsäuren bilden sie nur unbeständige Salze.

Der als Nebenprodukt der Reaktion entstehende eingangs erwähnte sauer reagierende Körper, der nach häufigem Umkrystallisieren und langsamem Abkühlen aus Nitrobenzol nur schwierig in kleinen Prismen vom Schmp. 272° erhalten wurde, entsteht nicht nur aus Äthylat und Phenylazid, sondern entstand bei den oben erwähnten Verkochungen mit sämtlichen Alkoholaten. Der Körper stellt somit, wofür auch andere Beobachtungen sprechen, ein Reaktionsprodukt dar, das ohne Beteiligung von Alkoholat einzig und allein aus Azid-Molekülen entstanden ist. Seine Bildung verwirklicht den Gedanken, der meiner Arbeit zugrunde lag, Azidmoleküle ohne Stickstoffverlust zusammenzulagern. Ich hoffe, durch die Fortsetzung und Erweiterung meiner Untersuchungen bald über die noch ungeklärte Konstitution dieses Körpers berichten zu können.

Beschreibung der Versuche.

1-Phenyl-1.2.3-triazol.

50 g Phenylazid, die nach der von Dimroth⁶⁾ angegebenen Vorschrift hergestellt waren, wurden zu einer Lösung von 20 g Natrium in 361 g absol. Äthylalkohol gegeben und das Ganze im Ölbad zum Sieden erhitzt. Hierbei betrug die Innentemperatur 94°. Wie auch in den weiter unten beschriebenen Versuchen war das molare Verhältnis von Natrium zu Alkohol wie 1:6.2, derart, daß eine ziemlich konz. Lösung entstand, dasjenige von Azid zu Natrium wie 1:3. Nach 113 Stdn. hatte die N₂-Entwicklung nachgelassen. Gemessen wurden 4.6 l Gas. Nicht umgesetztes Azid, Anilin und der Alkohol wurden mit 1.2 l Flüssigkeit aus dem braunen Reaktionsgemisch durch Dampf übergetrieben. Hierbei geht auch etwas Triazol über.

⁵⁾ Dimroth, B. 35, 1033 [1902].

⁶⁾ Dimroth, B. 35, 1032 Anm. [1902].

Das Destillat wird salzsauer gemacht und wiederum mit Wasserdampf behandelt. Hierbei gehen Alkohol und wenig Azid über. Das salzsaure Kondenswasser ergibt 24.1 g aus Triazol und salzsaurem Anilin bestehenden Rückstand. Man erhält aus ihm durch Alkalischemachen, viermaliges Ausäthern und darauffolgendes Trocknen der Ätherlösung über Stangenkali durch Destillation im Vakuum 13.9 g Anilin und 2.5 g Triazol. Das alkalische Kondenswasser der ersten Wasserdampf-Destillation enthält die Hauptmenge des gebildeten 1-Phenyl-1.2.3-triazols als braunes Öl und scheidet es beim Erkalten außerdem noch in Nadeln ab. Durch Ausäthern, Trocknen der Ätherlösung und Abdestillieren des Äthers erhält man 15.2 g unreines Triazol, das aus einem Säbelkolben im Glycerinbad im Vakuum destilliert wurde. Die Base geht hierbei unter 18.5 mm bei 172–174° vollkommen rein als hellgelbes, alsbald erstarrendes Öl über. Schmp. 56°. Gesamtröhenausbeute 17.7 g Triazolbase. Die Base zeigt die von Michael und Higbee⁷⁾ und von Dimroth⁸⁾ angegebenen Eigenschaften.

Mol.-Gew.-Bestimmung durch Gefrierpunkts-Erniedrigung.

0.5963 g Subst. in 19.45 g Benzol: Δ 1.109°.

$C_8H_7N_3$. Ber. M.-G. 145.1. Gef. M.-G. 146.6.

0.2414 g Subst.: 0.5839 g CO_2 , 0.1078 g H_2O .

$C_8H_7N_3$ (145.13). Ber. C 66.23, H 4.80. Gef. C 65.97, H 4.99.

Beim Ansäuern des Ausgeätherten mit verd. Schwefelsäure flockt ein schwach rötlicher Körper aus, der abfiltriert wurde. 1.4 g. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol, worin er sich jedoch unter allmählicher Braunrotfärbung der Lösung verändert, so gut wie unlöslich und konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol unter langsamer Abkühlung in kleinen Prismen vom Schmp. 272° (unt. Zers.) erhalten werden.

Die schwefelsaure Flüssigkeit wurde wiederum mit Wasserdampf destilliert und ergab im Destillat 2.1 g Phenol.

0.2218 g Subst.: 0.6227 g CO_2 , 0.1316 g H_2O .

C_6H_6O (94.078). Ber. C 76.56, H 6.43. Gef. C 76.57, H 6.63.

Im Sperrwasser wurde mit Neßlers Reagens wenig Ammoniak nachgewiesen.

4-Methyl-1-phenyl-1.2.3-triazol.

3.5 g Phenylazid wurden in einer Auflösung von 2 g Natrium in 27.5 g *n*-Propylalkohol 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Gemessenes Gas 400 ccm. (Hier war das molare Verhältnis zwischen Natrium und Alkohol aus Mangel an Material wie 1:5.3.) Das braunrote Reaktionsgemisch wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und durch Wasserdampf-Destillation von Alkohol, etwas Phenol und wenig Azid befreit. Hierbei fällt aus der sauren Lösung wiederum in geringer Menge der oben erwähnte Körper aus, der beim Alkalischemachen wieder in Lösung geht, und es scheidet sich die Triazolbase in weißen Blättchen ab, die, nachdem man mit Wasserdampf das gebildete Anilin übergetrieben hat, abfiltriert werden. Durch Ausäthern gewinnt man noch eine kleine Menge. Das salzsauer gemachte Anilin-Destillat ergibt nach dem Verdampfen 2.1 g Rückstand, woraus nach dem Alkalischemachen 1.05 g Anilin und, da die Triazolbase ebenfalls mit Wasserdampf

⁷⁾ Michael und Higbee, Am. Soc. 20, 783.

⁸⁾ Dimroth, B. 43, 1043 [1910].

etwas flüchtig ist, 0,4 g Triazolbase nach dem Abdestillieren des Anilins im Vakuum als Rückstand erhalten werden. Gesamtausbeute an 4-Methyl-1-phenyl-1.2.3-triazol 1,6 g.

Die Base wird aus zwischen 60 und 80° siedendem Ligroin umkristallisiert und in schneeweißen Blättchen vom präzisen Schmelzpunkt 81° erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit 5-Methyl-1-phenyl-1.2.3-triazol vom Schmp. 64° sinkt stark.

0,0970 g Subst.: 0,2428 g CO₂, 0,0492 g H₂O.

C₉H₉N₃ (159,147). Ber. C 67,89, H 5,64. Gef. C 67,95, H 5,67.

Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fallen 0,1 g des Körpers vom Schmp. 272° aus, der sich mit dem aus Äthylat erhaltenen als identisch erweist.

4-Äthyl-1-phenyl-1.2.3-triazol.

Durch Verkochen von 6,9 g Phenylazid in einer aus 4 g Natrium und 80 g *n*-Butylalkohol hergestellten Alkoholat-Lösung werden nach 5½ Stdn. 760 ccm Stickstoff erhalten. Die Innentemperatur betrug hierbei 131°. Nachdem mit Schwefelsäure angesäuert worden war, wurden durch einen raschen Dampfstrom der Alkohol, wenig unverändertes Azid und geringe Mengen Phenol übergetrieben. Dann wurde heiß von geringen Verunreinigungen filtriert. Beim Erkalten flockt der Körper vom Schmp. 272° in geringer Menge aus. 0,3 g. Er wird abfiltriert. Durch Alkalischemachen, Ausäthern und Trocknen der ätherischen Lösung über Kali gewinnt man nach dem Abdestillieren des Äthers 3,8 g Öl, das durch Destillation im Vakuum in Anilin und 4-Äthyl-1-phenyl-1.2.3-triazol zerlegt wird. Die Triazolbase geht unter 12 mm bei 169–170° als hellgelbes Öl über, das erst in Eis erstarrt. Schmp. 19°. Ausbeute an reiner Base 1,4 g.

0,2394 g Subst.: 0,6079 g CO₂, 0,1438 g H₂O.

C₁₀H₁₁N₃ (173,17). Ber. C 69,33, H 6,40. Gef. C 69,25, H 6,72.

4-Isopropyl-1-phenyl-1.2.3-triazol.

8,8 g Phenylazid wurden in einer Lösung von 5,1 g Natrium in 120 g zwischen 129 und 131° übergänglichem käuflichen Isoamylalkohol, die von Natriumresten filtriert war, verkocht. Nach 3–4 Stdn. sind 1150 ccm Gas entwickelt. Die Temperatur im Kolben betrug bei gelindem Sieden 137°. Aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Reaktionsgemisch wird wie oben Alkohol, Azid und Phenol entfernt und aus dem nunmehr alkalisch gemachten Kondenswasser das Isopropyl-triazol samt Anilin durch überhitzten Dampf übergetrieben, um geringe Mengen Schmier zurückzuhalten. Durch viermaliges Ausäthern und Trocknen der ätherischen Lösung erhält man nach dem Wegnehmen des Äthers 4,4 g eines hellgelben Öles, das im Vakuum fraktioniert wurde. Es besteht aus 2,4 g Anilin und 2,0 g Triazolbase, die unter 20 mm zwischen 183 und 185° übergangig. Die Base erstarrt in Eis und schmilzt dann bei 29°. Sollte sie als Fraktion nicht fest werden, was an Spuren von Anilin liegt, so destilliert man sie zweckmäßig nochmals mit überhitztem Dampf, wobei man die ersten Anteile zwecks Entfernung von Anilin weggibt und wie oben verfährt. Beim Ansäuern fällt wie sonst auch aus der erkalteten Lösung 0,24 g des Körpers vom Schmp. 272° aus.

0,1571 g Subst.: 0,4067 g CO₂, 0,0954 g H₂O.

C₁₁H₁₃N₃ (187,191). Ber. C 70,55, H 6,99. Gef. C 70,60, H 6,79.

Das Sperrwasser enthält, wie durch Neßlers Reagens nachgewiesen wurde, wie immer etwas Ammoniak.

Hrn. Geh. Rat Th. Curtius, mit dessen Erlaubnis ich während meiner Tätigkeit als Privatassistent vorliegende kleine Untersuchung ausführte, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

167. N. D. Zelinsky: Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe, IV. Mitteilung: Kontakt-Umwandlung des α -Pinens, ein Beitrag zur Kenntnis des Dihydro-pinens.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 25. März 1925.)

In meiner III. Mitteilung¹⁾ über dieses Thema habe ich gezeigt, wie leicht und vollständig die Umwandlung des Limonens in Cymol und Menthan unter der Kontaktwirkung von Palladiumschwarz vor sich geht. Es wurde auf diese Weise klargestellt, daß die irreversible Katalyse unter den von mir studierten Bedingungen für sämtliche nicht vollständig hydrogenisierten aromatische Kohlenwasserstoffe Gültigkeit hat.

Ich bedauere sehr, daß in meiner Mitteilung²⁾ über die Kontakt-Umwandlung des Δ^2 -Dihydro-naphthalins mir eine diesbezügliche Beobachtung von Wieland³⁾ über die katalytische Hydrierung und Dehydrierung des Dihydro-naphthalins entgangen ist. Dieselbe steht genau in Parallele zu meiner früheren Beobachtung über die bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende Umwandlung des Tetrahydro-terephthalsäuremethylesters⁴⁾.

Es entstand nun die Frage, ob auch die bicyclischen Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung im Kern oder in der Seitenkette einer analogen Umwandlung unterliegen können. Von den zu dieser Kategorie gehörigen Verbindungen erregten die bereits so gut erforschten Kohlenwasserstoffe der Terpen-Reihe unser Interesse in ganz besonders hohem Maße. Die gestellte Frage soll deshalb auch zunächst nur an Vertretern dieser Gruppe erörtert werden, und zwar in erster Linie am Pinen.

Die Kontakt-Umwandlung des Pinens.

Ein *l*- α -Pinen mit dem $[\alpha]_D = -37.76^\circ$, das mehrere Jahre im zugeschmolzenen Gefäß aufbewahrt worden war, wurde von neuem rektifiziert und die Fraktion 155.5–156.5⁰ aufgefangen, die den Brechungsindex $n_D^{17.5} = 1.4675$ aufwies.

50 g dieses Pinens wurden in einem 60 cm langen und 15 mm weiten Rohr in einem schwachen Kohlsäure-Strom über palladinierten Asbest geleitet, und zwar bei 190–200⁰ mit der Geschwindigkeit von 20 verdampfenden Tropfen in der Minute. Der Katalysator wurde im Wasserstoff-Strom bis auf die erwähnte Temperatur vorgewärmt und dann der Wasserstoff durch Kohlsäure verdrängt. Das gewonnene Katalysat hatte den charakteristischen Pinen-Geruch verloren und roch nunmehr cymol-ähnlich. Sein Brechungsindex war bedeutend höher, während die optische Aktivität bei unverändertem Drehungssinn geringer war: $n_D^{15.5} = 1.4759$; $[\alpha]_D = -4.05^\circ$. Das spez. Gew. des Katalysats erwies sich dagegen dem des Pinens sehr ähnlich: $d_4^{15.4} = 0.8596$.

¹⁾ B. 57, 2058 [1924]; vergl. auch B. 57, 669, 1066, 2055 [1924], B. 56, 1249 [1923].

²⁾ B. 57, 1070 [1924].

³⁾ B. 45, 486 [1912].

⁴⁾ B. 44, 2305 [1911].