

Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, weniger in Äther und warmem Benzin. Schmp. 77° unter Gasentwicklung; schon bei 55° erfolgt Sinterung.

Tritylbestimmung: Die Substanz wird mit 2 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt, wobei völlige Lösung erfolgt, dann mit 20 ccm Wasser verdünnt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Triphenylcarbinol im Gooch-Tiegel gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen.

1) 0.1994, 0.1994 g Sbst.: 0.1058, 0.1072 g Triphenylcarbinol.

$C_{26}H_{26}O_5NS$ (350.40). Ber. Trityl 52.49. Gef. Trityl 49.6, 50.2.

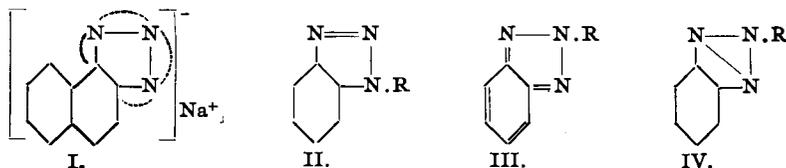
95. Friedrich Krollpfeiffer, Hans Pötz und Albrecht Rosenberg: Über *N*-Alkyl-benzotriazole und die Konstitution des Benzotriazols.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 15. Februar 1938.)

Nach Auffindung von α, β -Naphtho-2.3-diaryl-1.2.3-triazoliumsalzen als Ausbleichprodukte belichteter Aryl- β -naphthylamin-Azofarbstoffe¹⁾ sind durch eingehende Untersuchungen von Benzotriazolen und der aus ihnen erhältlichen Benzotriazoliumsalze die rein strukturchemischen Verhältnisse dieser Verbindungsgruppe geklärt worden²⁾. Die noch offene Frage nach dem Bindungszustand der N-Atome in diesen Substanzen hofften wir durch Anwendung physikalischer Methoden beantworten zu können.

Wie unsere Untersuchungen über die Methylierung der natronalkalischen Lösung des α, β -Naphtho-1.2.3-triazols gezeigt haben, steht in Lösung das Kation zu allen drei Stickstoffatomen, wenn auch graduell verschieden, in Beziehung. Um diese Verhältnisse nach Möglichkeit in nur einem Formelbild zum Ausdruck zu bringen, wurde damals die Anwendung von Symbol I



empfohlen, das die Zusammenfassung aller möglichen mesomeren Zustände des Anions andeuten soll. Der Eintritt eines Substituenten in 1-Stellung des Benzotriazols legt den Bindungszustand eindeutig im Sinne des Symbols II fest. Von den für die Formulierung 2-substituierter Benzotriazole bestehenden Möglichkeiten III und IV wird die erstere vielfach wegen der Farblosigkeit dieser Substanzen als unwahrscheinlich nicht berücksichtigt³⁾. K. Fries⁴⁾ hält sogar für das 2-Phenyl-benzotriazol die Frage nach der Konstitution dieser Substanz eindeutig zugunsten der Formel IV ($R = C_6H_5$) entschieden

¹⁾ F. Krollpfeiffer, C. Mühlhausen u. G. Wolf, A. 508, 39 [1933].

²⁾ F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg u. C. Mühlhausen, A. 515, 113 [1935].

³⁾ Meyer-Jacobson, II. 3, S. 580.

⁴⁾ A. 454, 137 [1927]; 511, 267 [1934].

und lehnt die *o*-chinoide Formulierung 2-substituierter Benzotriazole (III) auf das entschiedenste ab. Er glaubt hierzu vor allem wegen der Beständigkeit des 2-Phenyl-benzotriazols gegenüber Reduktionsmitteln wie Zinnchlorür und Natriumhyposulfit berechtigt zu sein⁵⁾. Demgegenüber ist aber darauf hinzuweisen, daß bei Übergang eines Benzolderivates in eine bicyclische Verbindung der Charakter der Substanz oft grundlegend verändert wird. So gleichen die gegen Säuren wie auch Zinnchlorür durchaus beständigen 1-substituierten Benzotriazole II in keiner Weise mehr den gegen diese Agenzien sehr empfindlichen entsprechenden monocyclischen Diazoaminoverbindungen. Berücksichtigt man noch, daß nach spektrochemischen Untersuchungen von K. v. Auwers⁶⁾ 2-substituierte Indazole und Anthranile nicht tricyclisch sondern *o*-chinoid gebaut sind, so kann die Frage nach der Konstitution der 2-substituierten Benzotriazole noch keineswegs als endgültig zugunsten der Dreiringformel entschieden betrachtet werden.

Für das Benzotriazol selbst wäre zunächst festzustellen, ob es die eindeutige Konstitution seiner 1-Derivate (II R = H) besitzt, oder ob der Wasserstoff in 2-Stellung fixiert ist. Zwischen beiden Formen kann in Lösung natürlich ein Gleichgewicht bestehen. Bezüglich seines basischen Charakters gleicht es durchaus seinen 1-Alkyl-Derivaten. Es löst sich wie diese in verd. Salzsäure und wird durch Chlorwasserstoff aus ätherischer Lösung augenblicklich quantitativ als festes Hydrochlorid gefällt. 2-Alkyl-benzotriazole sind dagegen, wie wir gelegentlich der Darstellung der reinen Substanzen gezeigt haben, in verd. Salzsäure unlöslich und werden aus ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoff nicht gefällt. Nach diesem Verhalten muß also das Benzotriazol gleichen Bau wie seine 1-Derivate (II, R = H) besitzen.

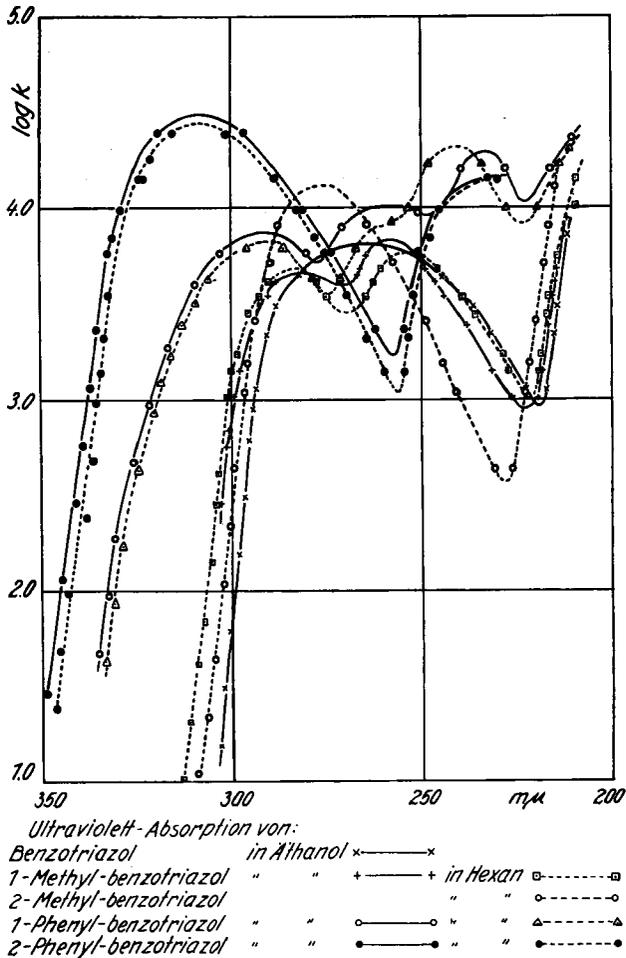
Die Untersuchung der Absorption des Benzotriazols, der 1- und 2-Methyl- und Phenyl-benzotriazole im Ultraviolett ergab, wie die aufgenommenen Kurven zeigen, ebenfalls weitgehende Übereinstimmung der Absorptionskurve des Benzotriazols mit der seines 1-Methyl-Derivates. Überbrückt man nämlich die als aufgelöste Benzolbänder anzusprechenden Teilbanden des 1-Methyl-benzotriazols in Hexan bei 284 und 254 μ durch einen Kurvenzug, so fallen die Maxima-Werte für λ fast genau zusammen. Dem Benzotriazol wäre also auch hiernach das seinem 1-Methyl-Derivat entsprechende Symbol II (R = H) zuzuordnen⁷⁾. Aus den

⁵⁾ Hier sei schon jetzt darauf hingewiesen, daß die in den Lehrbüchern der organischen Chemie immer wiederkehrende Behauptung von der Beständigkeit der Benzotriazole gegenüber Reduktionsmitteln so allgemein nicht zutrifft. Benzotriazol, seine 1- und 2-Derivate sind zwar beständig gegenüber Natriumhyposulfit und gewissen anderen Reduktionsmitteln. Aber schon Zinnchlorür reduziert nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von W. Graulich über die Reduktion von Benzotriazolen das unsubstituierte Benzotriazol unter Sprengung des Heteroringes und Abspaltung des 2-N-Atoms als Ammoniak, während 1- und 2-substituierte Benzotriazole hiergegen beständig sind. Glatte Reduktion des Benzotriazols und seiner 2-Derivate zu *o*-Phenylendiamin bewirkt die Einwirkung von Zink und Salzsäure. Die 1-Derivate werden unter diesen Umständen zu monosubstituierten *o*-Phenylendiaminen reduziert.

⁶⁾ A. 487, 70, 78 [1924].

⁷⁾ Mit dieser Beurteilung schließen wir uns der Ansicht von Hrn. H. Ley, Münster, an, der in dankenswerter Weise Hrn. v. Auwers seine Stellungnahme zu unseren Absorptionsmessungen mitteilte.

übrigen Kurven geht mit Sicherheit die konstitutive Verschiedenheit der 1- und 2-Derivate des Benzotriazols hervor. Eine Entscheidung, ob einem der beiden Symbole der 2-Derivate (III und IV) der Vorzug zu geben ist, ist



allerdings nicht möglich. Auf Grund neuerer, aus quantentheoretischen Überlegungen heraus entwickelter Anschauungen, wie sie gerade wieder vor kurzem E. Hückel⁸⁾ zusammenfassend dargestellt hat, wird die Frage nach der Konstitution 2-substituierter Benzotriazole wahrscheinlich dahin zu beantworten sein, daß beide Symbole III und IV mögliche „Elektronenzustände“ dieser Substanzen wiedergeben, also im Verhältnis der „Mesomerie“ stehen.

Da die spektrochemische Untersuchung der Benzotriazole eine Ergänzung der entsprechenden Arbeiten über die Indazole und Anthranile darstellt, haben wir diese Herrn. v. Auwers überlassen, der im gleichen Heft dieser Zeitschrift über seine Arbeitsergebnisse berichten wird.

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. **43**, 752, 827 [1937].

Chemisch haben wir außer den 1- und 2-Derivaten verschiedener Alkyl-benzotriazole noch die Benzylierung und Allylierung des Benzotriazols untersucht. Auch gelang uns die Herstellung des 1- und 2-Vinyl-benzotriazols sowie die der drei möglichen isomeren 1.2-Di-[benzotriazolyl]-äthane. Bei Einwirkung von Chlorameisensäure-estern auf Benzotriazol entstanden im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Alkylierung lediglich die entsprechenden 1-Derivate (II, R = COOR), die schon beim Anreiben mit verd. Natronlauge unter Verseifung und gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd in Lösung gehen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen sie unter positiver Wärmetönung und Abspaltung von Kohlendioxyd in ein Gemisch entsprechender 1- und 2-Alkyl-benzotriazole, eine Reaktion, die unter Umständen außerordentlich heftig ablaufen kann. Die Bildung des 2-Alkyl-benzotriazols ist nicht etwa auf Zersetzung beigemengten 2-Benzotriazolyl-ameisensäure-esters (III bzw. IV, R = COOR) zurückzuführen, in welchem Zusammenhang an die Bildung von 1- und 2-Methyl-benzotriazol bei der Destillation von 1.3-Dimethyl-benzotriazolium-jodid⁹⁾ erinnert sei. In ihrem Verhalten gegen Alkali und bezüglich ihrer thermischen Zersetzung gleichen also die 1-Benzotriazolyl-ameisensäure-ester den Indazol-*N*-carbonsäure-estern, den entsprechenden Pyrazol- und Imidazol-Derivaten¹⁰⁾. Von den durch Addition von Dimethylsulfat gewonnenen Benzotriazoliumsalzen sei hier nur das 1-Methyl-2-benzyl-benzotriazolium-methylsulfat erwähnt. Durch Einwirkung von Alkali geht es in ein orangefarbenes Anhydroprodukt (Schmp. 78—79°) des entsprechenden Benzotriazolium-hydroxyds über, das aber mit verd. Salzsäure das Triazoliumsalz nicht regeneriert¹¹⁾. Die Konstitution dieses Produktes konnte noch nicht geklärt werden; bei der Destillation im Hochvakuum lagert es sich in ein schwefelgelbes Isomeres vom Schmp. 132—133° um. Behandlung der ammoniakalischen Lösung des 1-Methyl-2-benzyl-benzotriazolium-methylsulfats mit Natriumhyposulfit bewirkt fast quantitative Bildung von 1-Methyl-benzotriazol.

Hrn. Direktor Dr. G. Kränzlein von der I.-G. Farbenindustrie sind wir für die Überlassung von Chemikalien, der Osann-Beulwitz-Stiftung der Universität Gießen für Unterstützung mit Mitteln, der I.-G.-Chemikerhilfe für die Gewährung eines Stipendiums an A. Rosenberg zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche¹²⁾.

Durch Alkylierung des in der 5-fachen Menge Methylalkohol gelösten Benzotriazols und Trennung der gebildeten Isomeren analog den früher für die Methylierung bzw. Äthylierung gegebenen Vorschriften¹³⁾ wurden folgende Derivate gewonnen.

⁹⁾ A. 515, 129 [1935].

¹⁰⁾ K. v. Auwers, B. 54, 1747 [1921]; 55, 1118 [1922]; Journ. prakt. Chem. [2] 110, 239 [1925]; W. John, B. 68, 2283 [1935]; 69, 484 [1936].

¹¹⁾ Im Zusammenhang hiermit wurde auch das Verhalten verschiedener Phenacyl-benzotriazolium-, Phenacyl-benzimidazolium-, Phenacyl-indazolium- und ähnlicher Salze untersucht. Hierüber soll jedoch erst später berichtet werden.

¹²⁾ Hier nicht wiedergegebene Einzelheiten s. H. Pötz, Dissertat. Gießen 1937.

¹³⁾ A. 515, 124 [1935].

n-Propyl-benzotriazol: 1-Derivat. Sdp.₁₅ 160—162°. Ausb. 41%. Aus Petroläther derbe Krystalle vom Schmp. 32—33°.

0.1022 g Subst.: 24.3 ccm N (22°, 726 mm).

C₉H₁₁N₃. Ber. N 26.1. Gef. N 26.3.

2-Derivat. Farbloses Öl von charakteristischem Geruch. Sdp.₁₆ 124° bis 126°. Ausb. 33%.

0.1053 g Subst.: 24.4 ccm N (18°, 731 mm).

C₉H₁₁N₃. Ber. N 26.1. Gef. N 26.1.

n-Butyl-benzotriazol: 1-Derivat. Farbloses Öl vom Sdp.₁₇ 170° bis 172°. Ausb. 37%.

0.1008 g Subst.: 21.6 ccm N (23°, 740 mm).

C₁₀H₁₃N₃. Ber. N 24.0. Gef. N 24.1.

2-Derivat. Farbloses Öl von charakteristischem Geruch. Sdp.₁₆ 137° bis 139°. Ausb. 32%.

0.1006 g Subst.: 21.6 ccm N (23°, 740 mm).

C₁₀H₁₃N₃. Ber. N 24.0. Gef. N 24.1.

Benzyl-benzotriazol: Die Umsetzung mit Benzylchlorid war nach 2-stdg. Kochen beendet. Zur Vermeidung zu heftigen Stoßens des Ansatzes wurde das ausgeschiedene Natriumchlorid zwischendurch abgesaugt. Beim Erkalten krystallisierten $\frac{2}{3}$ des gebildeten 1-Derivats direkt aus. Beim Aufnehmen der zur Trockne verdampften Mutterlaugen mit Äther hinterblieb nochmals 1-Derivat. Die hauptsächlich 2-Derivat enthaltende Lösung wurde nach Waschen mit verd. Natronlauge in der üblichen Weise aufgearbeitet.

1-Derivat. Aus Methylalkohol derbe Krystalle vom Schmp. 115—116°. Ausb. 65%.

0.1038 g Subst.: 18.6 ccm N (21°, 739 mm).

C₁₃H₁₁N₃. Ber. N 20.1. Gef. N 20.2.

2-Derivat. Sdp.₁ 168—169°. Schmp. nach Umkrystallisieren aus Petroläther 36.5—37.5°. Ausb. 23%.

0.1152 g Subst.: 20.6 ccm N (18°, 732 mm).

C₁₃H₁₁N₃. Ber. N 20.1. Gef. N 20.2.

Allylierung: Durch Umsetzung mit Allylbromid wurden zwar 44% 1-Derivat vom Sdp.₁₆ 161—162° und 24% 2-Derivat vom Sdp.₁₅ 127—128° erhalten. Die vorsichtige Oxydation dieser Produkte mit Permanganat lieferte aber neben den zu erwartenden 1- und 2-Benzotriazol-essigsäuren beträchtliche Mengen Benzotriazol. Da dieses nach unseren Versuchen bei der Einwirkung von Permanganat auf Benzotriazol-essigsäuren unter den gleichen Bedingungen nicht gebildet wird, kann es nur durch Oxydation von beigemengtem Propenyl-benzotriazol entstanden sein. Die primär gebildeten *N*-Benzotriazol-ameisensäuren spalten ja bereits bei Raumtemperatur in alkalischer Lösung Kohlendioxyd ab. Die bei der Allylierung erhaltenen Produkte enthielten also schon Propenyl-benzotriazole.

ω -Oxäthyl-benzotriazol: Nach 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich das in etwas mehr als der berechneten Menge 2-*n*. Natronlauge gelöste Benzotriazol (1 Mol.) mit Äthylen-chlorhydrin (1 Mol.) unter Ausscheidung eines braunen Öles umgesetzt. Bei der Behandlung des Ansatzes im Extraktor schied der angewandte Äther die Hauptmenge des gebildeten 1-Derivates ölig aus. Nach Absaugen des beim Abkühlen erstarrenden Produktes entfernte man aus dem Rückstand des Ätherauszuges durch Erwärmen im Vak. etwa nicht umgesetztes Äthylen-chlorhydrin, worauf

auch dieser Rückstand erstarrte. Beim Aufnehmen mit absol. Äther hinterblieb wieder etwas 1-Derivat, dessen in Lösung gegangener Anteil in der üblichen Weise als Hydrochlorid vom 2-Derivat getrennt wurde.

1-Derivat: Aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 90—91°. Ausb. 60%.

0.1078 g Sbst.: 24.9 ccm N (21°, 732 mm).

$C_8H_9ON_3$. Ber. N 25.8. Gef. N 25.8.

Benzoat nach Schotten-Baumann: Aus Methylalkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 104—105°.

2-Derivat: Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 70—71°. Ausb. 32%.

0.1031 g Sbst.: 23.8 ccm N (21°, 731 mm).

$C_8H_9ON_3$. Ber. N 25.8. Gef. N 25.8.

Benzoat nach Schotten-Baumann: Aus Methylalkohol verfilzte Nadelchen. Schmp. 74—75° nach vorhergehendem Sintern.

ω -Bromäthyl-benzotriazol: Durch Umsetzung äquimolekularer Mengen Äthylenbromid mit Benzotriazol-natrium konnte das 1-Derivat in leidlicher Ausbeute gewonnen werden. Am besten erhält man beide Derivate aus den entsprechenden ω -Oxäthyl-Verbindungen.

1-Derivat: Ein Ansatz von 20 g 1-[ω -Oxäthyl]-benzotriazol und der 8-fachen Menge konstant siedender Bromwasserstoffsäure schied nach 40-stdg. Sieden beim Verdünnen mit Wasser 18.8 g 1-[ω -Bromäthyl]-benzotriazol aus. Aus Benzin oder Methylalkohol farblose Blättchen vom Schmp. 119—120°.

0.1046 g Sbst.: 17.1 ccm N (20°, 744 mm). — 0.1501 g Sbst.: 0.1253 g AgBr.

$C_8H_8N_3Br$. Ber. N 18.6, Br 35.4. Gef. N 18.6, Br 35.5.

2-Derivat: Es schied sich beim Erhitzen des Oxäthyl-Derivats mit konstant siedender Bromwasserstoffsäure in der Hitze als Öl aus. Entfernte man das nach dem Abkühlen erstarrende Produkt von Zeit zu Zeit, so war die Umsetzung nach etwa 30-stdg. Sieden beendet. Ausb. 87%. Aus Petroläther Blättchen vom Schmp. 59—60°.

0.0924 g Sbst.: 15.3 ccm N (21°, 737 mm). — 0.1532 g Sbst.: 0.1279 g AgBr.

$C_8H_8N_3Br$. Ber. N 18.6, Br 35.4. Gef. N 18.6, Br 35.5.

Vinyl-benzotriazol: Das 1-Derivat ging bei der Wasserdampfdestillation des in der 20-fachen Menge 2-*n*.Natronlauge suspendierten 1-[ω -Bromäthyl]-benzotriazols über und erstarrte beim Abkühlen des Destillats mit Eiswasser. Aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 29—30°. Ausb. 82%.

0.1000 g Sbst.: 25.4 ccm N (18°, 742 mm).

$C_8H_7N_3$. Ber. N 29.0. Gef. N 29.1.

Es läßt sich ohne zu polymerisieren destillieren. Sdp.₃ 117—118°. Oxidation mit sodaalkalischer Permanganatlösung führt zu Benzotriazol.

2-Derivat: Ging bei der Wasserdampfdestillation des 2-[ω -Bromäthyl]-benzotriazols mit 2-*n*.Natronlauge wesentlich leichter als das 1-Derivat über. Farbloses Öl, das bei der Destillation im Vak. teilweise polymerisiert. Sdp.₃ 84° bis 84.5°. Ausb. etwa 50% neben 35% Polymerisat. Permanganat in sodaalkalischer Lösung oxydiert zu Benzotriazol.

0.0897 g Sbst.: 22.9 ccm N (17.5°, 737 mm).

$C_8H_7N_3$. Ber. N 29.0. Gef. N 29.1.

1.2-Di-[benzotriazol]-äthane: Nach 9-stdg. Kochen einer mit 3 g Benzotriazol und 5.6 g 2-[ω -Bromäthyl]-benzotriazol versetzten Lösung von 0.6 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol erhielt man beim Aufarbeiten etwa 3.0 g Hydrochlorid, dessen Zersetzung mit Ammoniak neben 1.1 g unverändertem Benzotriazol nur 0.3 g 1.2-Di-[benzotriazol-(1.2)]-äthan, $(C_6H_4N_3)^1 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_4N_3)^2$, lieferte. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 136—137°.

0.1039 g Sbst.: 29.1 ccm N (16°, 732 mm).

$C_{14}H_{12}N_6$. Ber. N 31.8. Gef. N 31.9.

Die ätherische Lösung des mit Chlorwasserstoff nicht fällbaren Reaktionsproduktes hinterließ eine halb feste Masse, die beim Verreiben mit Petroläther 1.6 g 2-Vinyl-benzotriazol abgab. Durch Umkrystallisieren des so erhaltenen festen Rückstandes (0.3 g) aus Alkohol oder Benzin gewann man das 1.2-Di-[benzotriazol-(2.2)]-äthan, $(C_6H_4N_3)^2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_4N_3)^2$, in schwach gelblichen Blättchen vom Schmp. 152—153°.

0.0817 g Sbst.: 23.1 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{14}H_{12}N_6$. Ber. N 31.8. Gef. N 31.9.

Bei der in gleicher Weise durchgeführten Umsetzung von 3.0 g Benzotriazol mit 5.6 g 1-[ω -Bromäthyl]-benzotriazol krystallisierten aus der abgekühlten methylalkoholischen Lösung 1.5 g 1.2-Di-[benzotriazol-(1.1)]-äthan, $(C_6H_4N_3)^1 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_4N_3)^1$, aus. Aus Benzol oder Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmp. 161—162°.

0.0925 g Sbst.: 25.95 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{14}H_{12}N_6$. Ber. N 31.8. Gef. N 32.0.

Die weitere Aufarbeitung des Ansatzes lieferte noch 4.2 g Gemisch 1.1-Derivat und 1.2-Derivat, das durch fraktionierte Ausfällung mit ätherischem Chlorwasserstoff getrennt werden konnte.

Auch durch Umsetzung von 1 Mol. Äthylenbromid mit 2 Mol. Benzotriazol-natrium können die drei isomeren 1.2-Di-[benzotriazol]-äthane erhalten werden. Ein Ansatz von 24 g Benzotriazol lieferte nach 6-stdg. Kochen bei der Aufarbeitung 11.2 g eines Gemisches von 1.2-Di-[benzotriazol-(1.1)]-äthan und 1.2-Di-[benzotriazol-(1.2)]-äthan, 5 g Hydrochlorid dieses Gemisches und 0.5 g 1.2-Di-[benzotriazol-2.2]-äthan. Die Trennung der 11.2 g Isomergemisch erfolgte durch fraktionierte Fällung der Lösung in Benzol mit ätherischer Chlorwasserstoff-Lösung.

1-Benzotriazol-ameisensäure-äthylester: 11.9 g in 150 ccm 2-n. Natronlauge gelöstes Benzotriazol wurden portionsweise unter kräftigem Schütteln und guter Kühlung mit 10.85 g Chlorameisensäure-äthylester versetzt. Der ausgeschiedene 1-Benzotriazol-ameisensäure-äthylester (19 g) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (50—70°) von 71—72° und war mit dem von Ch. Rudolph¹⁴⁾ durch Diazotierung des *N*-Monocarbäthoxy-*o*-phenylendiamins gewonnenen Produkt identisch.

0.1076 g Sbst.: 21.1 ccm N (21°, 742 mm).

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. N 22.0. Gef. N 22.2.

Als 1-Acyl-Derivat ist die Substanz aus ätherischer Lösung nicht mehr als Hydrochlorid fällbar. Bei fraktionierter Fällung einer Lösung in 70-proz. Überchlorsäure durch Zusatz von Wasser wurde keine vom Ausgangsprodukt

¹⁴⁾ B. 12, 1295 [1879].

verschiedene Fraktion erhalten. 2-Derivat ist also bei der Carbäthoxylierung nicht entstanden.

Schon beim Verreiben mit 2-*n*. Natronlauge trat Verseifung unter Kohlendioxydabspaltung ein. Die Methylierung von 5 g in 2-*n*. Natronlauge gelöstem Ester ergab 1.5 g 1-Methyl-benzotriazol und 0.9 g 2-Methyl-benzotriazol. Bei der Auflösung des Esters in Lauge wird also sofort Benzotriazol regeneriert.

1-Benzotriazolyl-ameisensäure-methylester: Bei der Darstellung dürfen bei analogem Ansatz auf 11.9 g Benzotriazol nur 60 ccm 2-*n*. Natronlauge angewandt werden, da das Produkt noch leichter verseifbar ist als der Äthylester. Aus Benzol-Petroläther schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 80—81°.

0.1192 g Sbst.: 25 ccm N (22°, 744 mm).

$C_8H_7O_2N_3$. Ber. N 23.7. Gef. N 23.8.

Zur thermischen Spaltung wurden die Benzotriazolyl-ameisensäure-ester auf etwa 160° erhitzt und bei beginnender Kohlendioxyd-Abspaltung die äußere Wärmezufuhr bis zum Nachlassen der stürmischen Gasentwicklung unterbrochen. Das anschließend im Vak. destillierte Gemisch der gebildeten Alkyl-benzotriazole wurde in der üblichen Weise auf 1- und 2-Derivat verarbeitet. Bei Zersetzung von je 10 g Ester konnten 60% 1-Methyl- und 35% 2-Methyl-, 52% 1-Äthyl- und 42% 2-Äthyl-benzotriazol isoliert werden.

1-Methyl-2-benzyl-benzo-1.2.3-triazolium-methylsulfat: Es empfiehlt sich, nicht mehr als 3 g 2-Benzyl-benzotriazol und 1.8 g Dimethylsulfat in Arbeit zu nehmen. Nach 15 Min. langem Erhitzen auf 100° wird das zähflüssige Reaktionsprodukt in wenig Methylalkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Äther als farblose Blättchen vom Schmp. 143—144° wieder abgeschieden.

0.1492 g Sbst.: 16.8 ccm N (16°, 721 mm). — 0.1997 g Sbst.: 0.1397 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}O_4N_3S$. Ber. N 12.5, S 9.6. Gef. N 12.6, S 9.6.

Kocht man eine mit 100 ccm einer 5-proz. wäßrigen Lösung des obigen Benzotriazoliumsalses versetzte Suspension von 15 g Natriumhyposulfit in 50 ccm konz. Ammoniak kurz auf, wobei sich die zunächst dunkelgelbe Lösung aufhellt, so erhält man bei der Vakuumdestillation des mit Äther aufgenommenen Reaktionsproduktes 1.8 g 1-Methyl-benzotriazol (Theorie 2.0 g).

10 ccm einer mit etwa 40 ccm Äther überschichteten 5-proz. wäßrigen Lösung des gleichen Triazoliumsalses lieferten nach Versetzen mit 3—5 ccm 2-*n*. Natronlauge 0.3 g eines erstarrenden Öles. Aus Alkohol oder Petroläther orangefarbene Krystalle, die nach vorhergehendem Sintern von 78—79° schmelzen und sich in 2—4-*n*. Salzsäure mit rotvioletter Farbe lösen.

0.0428 g Sbst.: 0.1180 g CO_2 , 0.0226 g H_2O . — 0.1309 g Sbst.: 21.4 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{14}H_{13}N_3$. Ber. C 75.3, H 5.9, N 18.8. Gef. C 75.2, H 5.9, N 18.9.

Bei der Destillation der Substanz im Hochvakuum geht ein rotbraunes erstarrendes Öl über. Aus Alkohol schwach schwefelgelbe Blättchen vom Schmp. 132—133°, die sich in 2-*n*. Salzsäure farblos lösen.

0.0413 g Sbst.: 0.1140 g CO_2 , 0.0214 g H_2O . — 0.1269 g Sbst.: 21.3 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{14}H_{13}N_3$. Ber. C 75.3, H 5.9, N 18.8. Gef. C 75.3, H 5.8, N 19.0.