

Zur Kenntnis der 2-Amino-1,3,4-oxdiazole. XIX<sup>1)</sup>

## Die Alkoholyse der 2-Amino-1,3,4-oxdiazole durch zweiwertige Alkohole

Von H. GEHLEN und J. STEIN<sup>2)</sup>

### Inhaltsübersicht

Werden die 2-Amino-1,3,4-oxdiazole mit einer Lösung von KOH in zweiwertigen Alkoholen erhitzt, dann entstehen die den verwendeten Alkoholen entsprechenden 3-(Hydroxyalkoxy)-1,2,4-triazole. Die aus den 3-( $\beta$ -Hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazolen leicht herstellbaren 3-( $\beta$ -Halogen-äthoxy)-1,2,4-triazole unterliegen unter bestimmten Bedingungen einer innermolekularen Umwandlung. Es bilden sich die 4-( $\beta$ -Halogen-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3).

---

Bei der alkalischen Hydrolyse der 2-Amino-1,3,4-oxdiazole entstehen 1,2,4-Triazolone-(3)<sup>3)</sup>. Unter praktisch gleichen Bedingungen bilden sich mit einwertigen aliphatischen Alkoholen 3-Alkoxy-1,2,4-triazole<sup>4)</sup>. Wir haben gefunden, daß diese Alkoholyse der 2-Amino-1,3,4-oxdiazole auch mit zweiwertigen Alkoholen möglich ist. Die als Zwischenprodukte zu erwartenden Derivate acylierter Semicarbazide konnten bisher nicht isoliert werden, da sie offenbar rasch unter Wasseraustritt zu den 3-( $\omega$ -Hydroxy-alk-

---

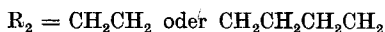
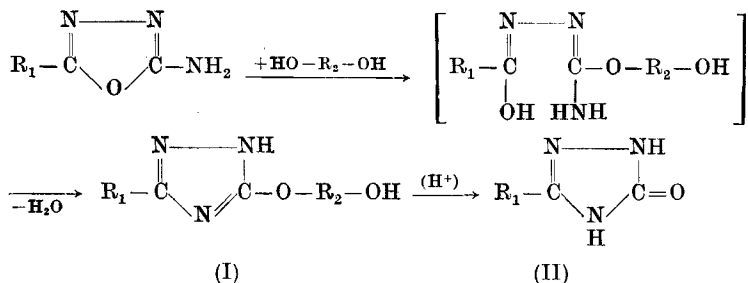
<sup>1)</sup> XVIII. Mitteilung: H. GEHLEN u. M. JUST, Liebigs Ann. Chem. **703**, 131 (1967). Diese Mitteilung ist irrtümlich als XVII. Mitteilung deklariert worden; die dort angegebene Fußnote <sup>1)</sup> bezieht sich auf die XVII. Mitteilung: H. GEHLEN u. F. LEMME, Liebigs Ann. Chem. **702**, 101 (1967).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation J. STEIN, Pädagogische Hochschule Potsdam 1965.

<sup>3)</sup> H. GEHLEN, Liebigs Ann. Chem. **563**, 185 (1949); H. GEHLEN u. K. MÖCKEL, ebenda **651**, 133 (1962); weitere Literaturangaben G. BLANKENSTEIN u. K. MÖCKEL, Z. Chem. **2**, 69 (1962).

<sup>4)</sup> H. GEHLEN u. G. BLANKENSTEIN, Liebigs Ann. Chem. **651**, 137 (1962).

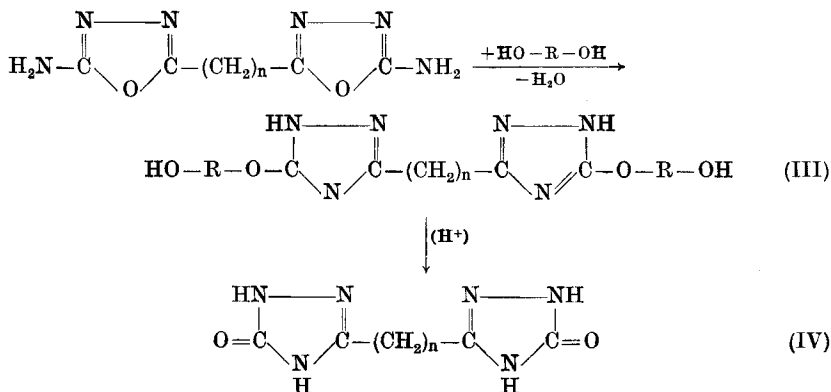
oxy)-1,2,4-triazolen weiterreagieren:



Die Alkohololyse wurde mit Äthylenglykol und Butandiol-(1,4) durchgeführt (Tabb. 1 und 2).

Die zweiseitige Umsetzung der Diole konnte unter den gewählten Bedingungen — die Alkohole dienten gleichzeitig als Lösungsmittel — nicht erreicht werden. Kocht man die 3-( $\omega$ -Hydroxy-alkoxy)-1,2,4-triazole bis zu einer Stunde mit 10proz. Salzsäure, so werden die im allgemeinen gut bekannten 5-subst.-1,2,4-Triazolone-(3) II erhalten<sup>3)</sup>. Diese Reaktion konnte zur Bestätigung der Struktur für die Triazole I herangezogen werden. Auf die freie Hydroxygruppe weist u. a. die Halogensubstitution hin (vgl. unten).

Analog den 2-Amino-1,3,4-oxdiazolen reagieren die Di-(2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-5)-alkane mit den zweiwertigen Alkoholen zu den Di-(3-( $\omega$ -hydroxy-alkoxy)-1,2,4-triazolyl-5)-alkanen III (Tab. 3), deren salzsaure Verkohung die bekannten Di-(1,2,4-triazolon-(3)-yl-5)-alkane<sup>5)</sup> IV ergeben:



Die Di-(3-( $\omega$ -hydroxy-alkoxy)-1,2,4-triazolyl-5)-alkane zeigen wie die 3-( $\omega$ -Hydroxy-alkoxy)-1,2,4-triazole sauren Charakter. Sie sind in Laugen gut löslich und fallen in der Kälte auf Säurezusatz wieder aus.

<sup>5)</sup> H. GEHLEN, Liebigs Ann. Chem. **563**, 200 (1949). G. BLANKENSTEIN u. K. MÖCKEL, Z. Chem. **2**, 74 (1962).

Tabelle 1

3-( $\beta$ -Hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazole (I) ( $R_2 = CH_2CH_2$ )

Nr.	$R_1$	F. °C	Ausbeute (% d. Th.)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	oben: ber. unten: gef.		
					C	H	N
1	$C_6H_5$	132,5–134 (W)	86	$C_{10}H_{11}N_3O_2$ (205,2)	58,53 58,11	5,40 5,54	20,48 20,20
2	$C_6H_5CH_2$	107–109 (W)	77	$C_{11}H_{13}N_3O_2$ (219,3)	60,26 60,89	5,98 6,09	19,17 19,39
3	$C_6H_5CH_2CH_2$	90–92 (W)	69	$C_{12}H_{15}N_3O_2$ (233,3)	61,79 62,40	6,48 6,69	18,02 18,33
4	$CH_3$	141–143 (Ac)	65	$C_5H_9N_3O_2$ (143,2)	41,85 41,67	6,34 6,61	29,36 29,19
5	$CH_3CH_2$	105–106,5 (Ac)	72	$C_6H_{11}N_3O_2$ (157,2)	45,85 46,24	7,05 7,00	26,74 26,93
6	$CH_3CH_2CH_2$	89–91 (Ac)	60	$C_7H_{13}N_3O_2$ (171,2)	49,11 49,35	7,65 7,70	24,55 24,54
7	$CH_3CH_2CH_2CH_2$	93–94,5 (Ac)	76	$C_8H_{15}N_3O_2$ (185,2)	51,88 52,29	8,16 8,16	22,69 22,13
8	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2$	102–104 (Ac)	85	$C_8H_{15}N_3O_2$ (185,2)	51,88 51,67	8,16 8,51	22,69 23,07
9	p-HO- $C_6H_4$	213–215 (W)	61	$C_{10}H_{11}N_3O_3$ (221,2)	—	—	18,91 18,50
10	p-NH <sub>2</sub> - $C_6H_4$	187 (W)	52	$C_{10}H_{12}N_4O_2$ (220,2)	54,54 55,02	5,49 5,87	25,44 25,02
11	p-CH <sub>3</sub> O- $C_6H_4$	185 (W)	71	$C_{11}H_{13}N_3O_3$ (235,3)	56,16 55,81	5,57 5,60	17,86 18,14
12	o-Cl- $C_6H_4$	96–98 (W)	74	$C_{10}H_{10}N_3O_2Cl$ (239,7)	50,11 50,28	4,21 4,02	17,53 17,94
13	p-Cl- $C_6H_4$	202 (A)	78	$C_{10}H_{10}N_3O_2Cl$ (239,7)	50,11 49,81	4,21 4,48	17,53 16,98
14	$CH_3CO-NH-CH_2CH_2$	133–135 (D)	80	$C_8H_{14}N_4O_3$ (214,2)	44,85 45,20	6,59 6,72	26,16 25,63

Lösungsmittel zum Umkristallisieren: W = Wasser, Ac = Aceton, A = Äthanol, D = Dioxan

Die freie Hydroxygruppe in den 3-( $\beta$ -Hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazolen wurde durch Chlor und Brom mit Thionylchlorid bzw. -bromid substituiert. Die 3-( $\beta$ -Jod-äthoxy)-1,2,4-triazole konnten durch die FINKELSTEIN-Reaktion<sup>6)</sup> aus den entsprechenden Bromverbindungen — nicht dagegen aus den Chlorverbindungen — erhalten werden (Tab. 4).

<sup>6)</sup> H. FINKELSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1528 (1910).

Tabelle 2

3-( $\delta$ -Hydroxy-butoxy)-1,2,4-triazole (I) ( $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )

Nr.	$R_1$	F. °C	Ausbeute (% d. Th.)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	oben: ber. unten: gef.		
					C	H	N
1	$\text{C}_6\text{H}_5$	120,5–122 (W)	78	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (233,3)	61,79 61,78	6,48 6,99	18,02 17,80
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	65–68 (Ac)	48	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (247,3)	63,14 62,70	6,93 6,93	16,99 17,21
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	83–85 (W)	82	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (261,3)	64,35 64,85	7,33 7,35	16,09 16,49
4	$\text{CH}_3$	97–99 (D)	58	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (171,2)	49,11 48,75	7,65 7,51	24,55 24,51
5	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$	130–132 (D)	85	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$ (242,3)	49,57 49,85	7,49 7,32	23,13 23,69
6	p- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	119,5–122 (W)	73	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (263,3)	59,30 59,08	6,51 6,11	15,96 16,50
7	p- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	147–148 (W/A)	76	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ (267,7)	53,84 53,87	5,27 5,39	15,70 15,05

Lösungsmittel zum Umkristallisieren: W = Wasser, Ac = Aceton, D = Dioxan,  
W/A = Wasser/Äthanol

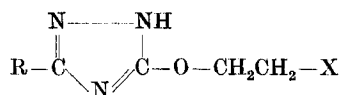
Tabelle 3

Di-(3-( $\omega$ -hydroxy-alkoxy)-1,2,4-triazolyl-5)-alkane (III)

Nr.	R	n	F. °C	Ausbeute (% d. Th.)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	oben: ber. unten: gef.		
						C	H	N
1	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	0	240–242,5 (W)	55	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_4$ (256,2)	37,50 36,92	4,71 4,51	32,80 32,93
2		1	174–176,5	65	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4$ (270,3)	40,00 40,34	5,22 5,00	31,10 32,05
3		2	219 (W)	28	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$ (284,4)	42,23 42,18	5,67 5,77	29,55 30,25
4		3	204,5–207 (W)	73	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$ (298,3)	44,29 44,13	6,08 5,55	28,18 28,27
5		4	181–184 (W)	72	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$ (312,3)	46,15 45,95	6,45 6,26	26,91 26,73
6		8	163–165 (W)	81	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4$ (368,5)	52,16 53,07	7,66 7,92	22,81 22,49
7	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	3	122–126 (Ac)	71	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4$ (354,4)	50,83 50,15	7,40 7,60	23,71 23,68
8		4	160–162 (M)	51	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4$ (368,5)	—	—	22,81 23,37
9		8	135–138 (W)	80	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4$ (424,6)	56,58 56,20	8,55 8,83	19,80 19,99

Lösungsmittel zum Umkristallisieren: W = Wasser, Ac = Aceton, M = Methanol

Tabelle 4

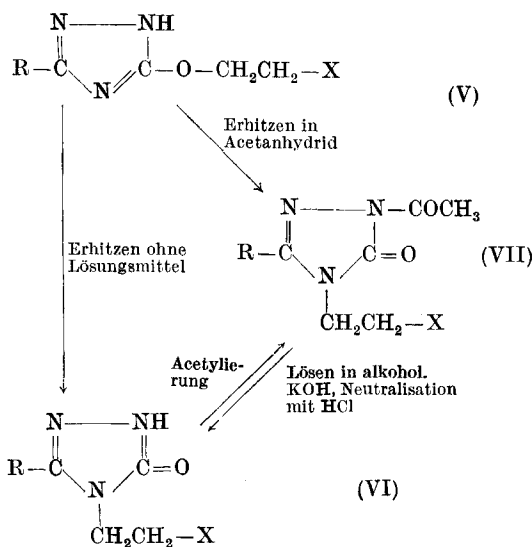
3-( $\beta$ -Halogen-äthoxy)-1,2,4-triazole

Nr.	R	X	F. °C	Ausbeute (% d. Th.)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	oben: ber. unten: gef.		
						C	H	N
1	CH <sub>3</sub>	Br	121,5–123 (W)	45	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> OBr (206,1)	29,14 28,54	3,91 3,45	20,39 20,88
2		J	137–139 (W)	81	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> OJ (253,1)	23,73 23,88	3,19 2,93	16,61 16,54
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	132 (A/W)	83	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> OCl (223,7)	53,70 53,71	4,51 3,88	18,79 19,08
4		Br	129–131 (A/W)	75	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> OBr (268,1)	44,80 44,60	3,76 3,74	15,67 16,11
5		J	148–150 (A)	85	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> OJ (315,1)	38,12 38,08	3,20 3,28	13,34 13,08
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	125–126,5 (A/W)	86	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OCl (237,7)	55,58 55,75	5,09 5,27	17,68 18,34
7		Br	126–128 (A/W)	98	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OBr (282,2)	46,82 46,67	4,29 4,20	14,89 14,42
8		J	133–135 (A)	86	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OJ (329,2)	40,14 41,04	3,68 4,40	12,77 13,19
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Br	115–117 (W)	80	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> OBr (296,2)	48,66 49,28	4,77 4,69	14,19 14,67
10		J	133–134 (A)	78	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> OJ (343,2)	42,00 42,22	4,12 4,38	12,25 11,81
11	p-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	166–169 (A/W)	93	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> (258,1)	46,53 46,04	3,52 3,28	16,28 15,71
12		Br	152–154 (A/W)	89	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OClBr (302,6)	39,70 39,47	3,00 3,09	13,89 13,84
13		J	150–152 (A/W)	95	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OClJ (349,6)	34,36 34,18	2,60 2,65	12,02 12,08
14	p-CH <sub>3</sub> O–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	138–140 (A/W)	94	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br (298,2)	44,31 44,41	4,06 4,40	14,10 14,74
15		J	146–147,5 (A)	91	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> J (345,2)	38,28 38,65	3,51 3,59	12,18 12,33

Lösungsmittel zum Umkristallisieren: A = Äthanol, W = Wasser

Erhitzt man die 3-( $\beta$ -Halogen-äthoxy)-1,2,4-triazole ohne Lösungsmittel auf etwa 150 °C oder in Acetanhydrid zum Sieden, so kommt es zu einer innermolekularen Umlagerung der  $\beta$ -Halogen-äthyl-Gruppe. Es entstehen

die 4-( $\beta$ -Halogen-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3):

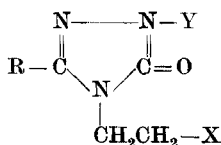


Obwohl beide angegebenen Möglichkeiten der Isomerisierung für die verschiedenen Halogen-äthoxy-1,2,4-triazole realisierbar sind, empfiehlt es sich, nur die 4-( $\beta$ -Chlor-äthoxy)-1,2,4-triazolone-(3) durch Erhitzen der 3-( $\beta$ -Chlor-äthoxy)-1,2,4-triazole ohne Lösungsmittel herzustellen, die 4-( $\beta$ -Brom- und Jodäthyl)-1,2,4-triazolone-(3) dagegen durch Erhitzen in Acetanhydrid. Hier ist das Reaktionsprodukt leichter zu reinigen. Im Falle der Jodderivate sind beim Erhitzen ohne Lösungsmittel außerdem die Ausbeuten infolge starker Zersetzungserscheinungen sehr gering. Andererseits lassen sich die 3-( $\beta$ -Chlor-äthoxy)-1,2,4-triazole durch Erhitzen in Acetanhydrid nur schwer und mit schlechten Ausbeuten isomerisieren. Die in Tab. 5 für die Herstellung der 4-( $\beta$ -Halogen-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3) angegebenen Ausbeuten entsprechen den angeführten Empfehlungen.

Die im Reaktionsschema für die innere Umlagerung der 3-( $\beta$ -Halogen-äthoxy)-1,2,4-triazole durch Erhitzen in Acetanhydrid als Zwischenprodukte auftretenden acetylierten Triazolone (VII) können leicht isoliert werden und sind für zwei Derivate ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) in Tab. 5 enthalten.

Den besten Anhaltspunkt für die beschriebene innermolekulare Umlagerung der  $\beta$ -Halogen-äthyl-Gruppe in den 3-( $\beta$ -Halogen-äthoxy)-1,2,4-triazolen bieten die IR-Spektren. Während in den Ausgangsverbindungen bei etwa  $1700 \text{ cm}^{-1}$  eine Absorptionsbande fehlt, ist eine solche in den Isomerisierungsverbindungen vorhanden, die eindeutig der C=O-Bindung zuzuordnen ist.

Tabelle 5

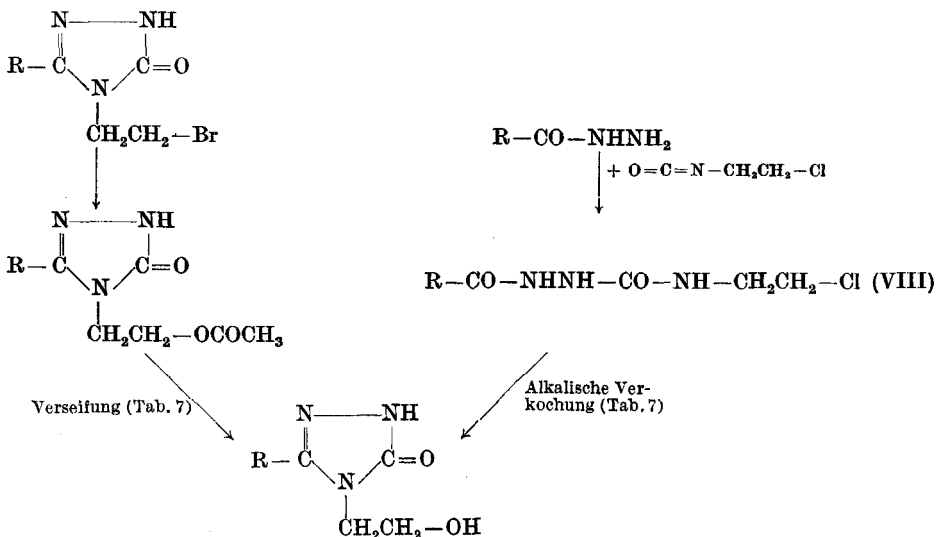
4-( $\beta$ -Halogen-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3)

Nr.	R	X	Y	F. °C	Ausbeute (% d. Th.)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	oben: ber. unten: gef.		
							C	H	N
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	203—204 (A)	95	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> OCl (223,7)	53,70	4,51	18,79
2		Br	COCH <sub>3</sub>	109—110,5 (A)	92	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br (310,2)	53,70	4,55	18,12
3		Br	H	195—197 (A)	68 <sup>7)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> OBr (268,1)	46,04	3,90	13,55
4		J	COCH <sub>3</sub>	137—139 (A)	88(96) <sup>8)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> J (357,2)	46,04	3,75	14,29
5		J	H	176—178 (A/W)	76(85) <sup>7)</sup> <sup>8)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> OJ (315,1)	44,80	3,76	15,67
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	H	150—151 (A)	78	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OCl (237,7)	45,36	3,83	15,69
7		Br	COCH <sub>3</sub>	114—116 (A)	91	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br (324,2)	—	—	11,77
8		Br	H	147—148 (A/W)	85 <sup>7)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OBr (282,2)	38,12	3,20	13,34
9		J	COCH <sub>3</sub>	128—129 (A)	86(90) <sup>8)</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> J (371,2)	38,77	3,37	13,03
10		J	H	153—155 (B)	84(92) <sup>7)</sup> <sup>8)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OJ (329,2)	55,58	5,09	17,68
11	p-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	H	190—192 (A)	83	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> (258,1)	55,10	5,05	17,51
12		Br	H	178—180,5 (A/W)	94	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OClBr (302,5)	48,16	4,35	12,96
13		J	H	170—172 (A/W)	80(91) <sup>8)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OClJ (349,5)	47,82	3,84	12,45
14	p-CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	H	173—175,5 (A/W)	91	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br (298,2)	46,82	4,29	14,89
15		J	H	183—184 (A/W)	80(87) <sup>8)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> J (345,2)	46,22	4,40	14,39
16	CH <sub>3</sub>	Br	H	148—150 (W)	65		42,07	3,80	11,32
17		J	H	132 (W)	—(75) <sup>8)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> OJ (253,1)	41,76	3,51	11,05
							40,14	3,68	12,77
							39,54	3,57	12,60
							—	—	16,28
							39,67	2,98	13,88
							39,65	2,80	13,88
							34,33	2,58	12,02
							34,53	2,58	12,10
							44,31	4,06	14,10
							43,83	3,96	14,23
							38,28	3,73	12,02
							38,39	3,73	12,18
							23,73	3,19	16,61
							23,73	3,50	16,94

Lösungsmittel zum Umkristallisieren: A = Äthanol, W = Wasser, B = Benzol

<sup>7-8)</sup> s. S. 175.

Die Bestätigung für die Wanderung der Halogen-äthyl-Gruppe an das Stickstoffatom 4 des Triazolringes konnte u. a. durch die Zyklisierung der 1-Acyl-4-( $\beta$ -chlor-äthyl)-semicarbazide erbracht werden. Darüber gibt das folgende Reaktionsschema Auskunft:



Die 1-Acyl-4-( $\beta$ -chlor-äthyl)-semicarbazide sind unseres Wissens in der Literatur bisher nicht beschrieben (Tab. 6).

Tabelle 6

1-Acyl-4-( $\beta$ -chlor-äthyl)-semicarbazide (VIII)

Nr.	R	F. °C	Ausbeute (% d. Th.)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	oben: ber. unten: gef.		
					C	H	N
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	174 (A)	89	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl (241,7)	49,70	5,01	17,39
					49,56	4,56	17,17
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	154 (W)	83	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl (255,7)	51,67	5,52	16,43
					51,94	5,81	17,40
3	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	185 (A)	86	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl (271,7)	48,68	5,19	15,47
					48,87	4,93	15,27
4	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	206 (A)	84	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (276,1)	43,50	4,02	15,22
					43,63	3,77	14,92

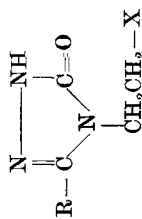
Lösungsmittel: A = Äthanol, W = Wasser

7) Die Ausbeute ist auf das 3-( $\beta$ -Halogen-äthoxy)-1,2,4-triazol und nicht auf das acetylierte 4-( $\beta$ -Halogen-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3) bezogen.

8) Die in Tab. 5 hinter den Jodverbindungen in Klammern angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Herstellung aus den entsprechenden Bromderivaten durch die FINKELSTEIN-Reaktion.



Tabelle 7

4-( $\beta$ -Hydroxy-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3)Aus 4-( $\beta$ -Brom-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3)

## Aus dem Semicarbazid

Nr.	R	X	F. °C	Ausbeute (% d.Th.)	Bruttoformel (Mol-Gew.)	oben: unten: gef.			F °C	Ausbeute (% d.Th.)	C	H	N
						C	H	N					
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	147-149 (W)	91	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (247,3)	58,29	5,30	17,00					
2		OH	155-156,5 (W)	68	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (205,2)	58,66	5,45	17,44	202-204 (A)	etwa 15 (Chlorderivat)			
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	123-124 (W)	86	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (261,3)	58,14	5,55	20,32					
4		OH	127-128 (W)	99	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (219,3)	59,76	5,79	16,08	126-128 (W)	28	60,27	5,98	19,17
5	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	134-136 (W)	65	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (277,3)	58,78	5,48	15,94			60,72	6,21	18,94
6		OH	172-174 (W)	96	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (235,2)	55,16	5,57	17,86					
7	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	151-153 (W)	94	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl (282,7)	55,92	5,35	17,42					
8		OH	203-204 (A)	98	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl (239,7)	51,26	4,64	16,11					
						50,11	4,21	17,53					
						49,38	4,25	17,17					

Die alkalische Verkochung dieser Semicarbazide verläuft nicht einheitlich. Sie liefert die erwarteten 4-( $\beta$ -Hydroxy-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3) der Ausbeute nach nur als Nebenprodukte<sup>9)</sup> (Tab. 7).

Die auf den in der schematischen Übersicht (S. 175) angegebenen Reaktionswegen erhaltenen 4-( $\beta$ -Hydroxy-äthyl)-5-benzyl-1,2,4-triazolone-(3) besitzen das gleiche IR-Spektrum, sind also identisch.

Das 4-( $\beta$ -Hydroxy-äthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazolon-(3) war bei der Herstellung aus dem Semicarbazid nicht rein von dem Hauptprodukt<sup>9)</sup> abzutrennen. Deshalb ist das Gemisch der beiden Verbindungen mit Thionylchlorid umgesetzt worden. Auf diese Weise wurde das gleiche 5-Phenyl-4-( $\beta$ -chlor-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3) hergestellt und abgetrennt, das bereits durch Isomerisierung des 5-Phenyl-3-( $\beta$ -chlor-äthoxy)-1,2,4-triazols erhalten werden konnte (IR-Spektrenvergleich).

Die Zyklisierung der Semicarbazide mit  $R = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$  und  $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$  führte bisher zu keiner definierten Verbindung.

Aus den letzten Untersuchungen ergibt sich außerdem, daß der alkalischen Zyklisierung der Semicarbazide zur Herstellung von 4-( $\beta$ -Hydroxy- bzw. Halogen-äthyl)-1,2,4-triazolonen-(3) im Vergleich zur Isomerisierung der 3-( $\beta$ -Halogen-äthoxy)-1,2,4-triazole kaum eine Bedeutung zukommt, da sie geringe Ausbeuten liefert und vornehmlich in eine andere Richtung verläuft.

## Beschreibung der Versuche

### 3-( $\omega$ -Hydroxy-alkoxy)-1,2,4-triazole (Tabb. 1 und 2)

Darstellung: Die Arbeitsweise ist je nach der Art des Substituenten R des Amino-oxdiazols verschieden.

a)  $R = \text{Alkyl}$ . Die 5-Alkyl-3-( $\omega$ -hydroxy-alkoxy)-1,2,4-triazole sind in Wasser leicht löslich (Tab. 1: 4–8, 14; Tab. 2: 4, 5). — 10 g Amino-oxdiazol und 10 g KOH werden in 40 ml Diol [Äthylenglykol oder Butandiol-(1,4)] unter Schütteln in der Wärme gelöst. In den meisten Fällen tritt dabei eine rotbraune Färbung auf. Anschließend erhitzt man die Lösung noch bis zu vier Stunden im siedenden Wasserbad. In dieser Zeit schwächt sich ihre Färbung wieder ab. Nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter HCl neutralisiert und im Vakuum das Diol möglichst vollständig aus dem siedenden Wasserbad bzw. dem Metallbad (130°C) abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit etwa 15 ml absolutem Alkohol in der Wärme extrahiert und jeweils vom KCl abfiltriert. Nachdem der Alkohol der gesammelten Filtrate im Vakuum abdestilliert worden ist, bleibt ein zähes Öl zurück, das nach ein bis zwei Tagen zu einem festen Kristallkuchen erstarrt ist. Erforderlich ist allerdings, daß das Diol vorher wirklich nahezu vollständig beseitigt worden ist. Das gelingt oft erst, wenn nach dem Abdestillieren des Äthanol nochmals im Ölpumpenvakuum destilliert wird. Die Reinigung der kristallisierten Verbindung erfolgt in der Regel durch Umkristallisieren aus Aceton. Dabei treten in den meisten Fällen erhebliche Substanzverluste auf.

<sup>9)</sup> Das Hauptprodukt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht werden. Seine Eigenschaften und sein Verhalten lassen erkennen, daß es sich bei ihm um ein weiteres Zyklisierungsprodukt, vermutlich ein 1-(Acyl-amino)-imidazolidon-(2), handelt.

b) R = Aryl und Aralkyl. Die Triazole sind in kaltem Wasser wenig löslich (Tab. 1: 1–3, 9–13; Tab. 2: 1–3, 6, 7). — Man arbeitet zunächst wie unter a) beschrieben. Es genügt bei diesen Vertretern jedoch eine Reaktionszeit bis zu drei Stunden. Der nach der Vakuumdestillation vorliegende Rückstand wird mit etwa 100 ml Wasser in ein Becherglas gespült. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Reaktionsprodukt scheidet sich meist als Öl ab und ist nach einigen Stunden kristallisiert. Zur Reinigung wird aus Wasser und Wasser-Alkohol-Gemischen umkristallisiert.

### Di-(3-( $\omega$ -hydroxy-alkoxy)-1,2,4-triazolyl-5)-alkane (Tab. 3)

Die experimentelle Arbeitsweise zur Herstellung der Di-(3-( $\omega$ -hydroxy-alkoxy)-1,2,4-triazolyl-5)-alkane unterscheidet sich nicht von der, wie sie voranstehend bei der Alkohololyse der einfachen 2-Amino-1,3,4-oxdiazole mit den Diolen beschrieben wurde. Aus Löslichkeitsgründen geht man allerdings von veränderten Ausgangsmengen der Reaktionspartner aus: 5 g Di-(2-amino-1,3,4-oxdiazolyl-5)-alkan und 5 g KOH werden in 50 ml Diol gelöst. Je nach der Löslichkeit des Reaktionsproduktes in Wasser verwendet man wieder die oben angeführten Arbeitsvorschriften. a) Die Triazolyl-alkane sind in Wasser leicht löslich (2, 7). b) Die Triazolyl-alkane sind in kaltem Wasser wenig löslich (1, 3–6, 8, 9).

### 3-( $\beta$ -Halogen-äthoxy)-1,2,4-triazole (Tab. 4)

3-( $\beta$ -Chlor-äthoxy)-5-benzyl-1,2,4-triazol (6). — Zu 21 g 5-Benzyl-3-( $\beta$ -hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazol werden langsam 50 ml  $\text{SOCl}_2$  gegeben und die Reaktionsmischung anschließend etwa 30 Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Vorher feste Substanzanteile sind in Lösung gegangen. Die Reaktion ist beendet. Das überschüssige  $\text{SOCl}_2$  wird abdestilliert, der Rückstand unter Eiskühlung in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat zur Fällung des Triazols mit reichlich Wasser versetzt. Außerdem stellt man die Lösung mit NaOH schwach sauer ein. Die Verbindung wird aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkristallisiert. Ausbeute 19,5 g (86% d. Th.). F. 125–126,5°C.

5-Phenyl-3-( $\beta$ -chlor-äthoxy)-1,2,4-triazol (3). — Aus 8 g des 3-( $\beta$ -Hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazols und 32 g  $\text{SOCl}_2$  werden in analoger Weise 7,2 g (83% d. Th.) des 3-( $\beta$ -chlor-äthoxy)-1,2,4-triazols erhalten. Umkristallisiert aus Alkohol/Wasser. F. 132°C.

5-(p-Chlor-phenyl)-3-( $\beta$ -chlor-äthoxy)-1,2,4-triazol (11). — Aus 1 g der entsprechenden Hydroxyverbindung wird mit 10 ml  $\text{SOCl}_2$  in der angegebenen Weise 1 g (93% d. Th.) des Triazols erhalten. F. 166–169°C.

5-Methyl-3-( $\beta$ -Brom-äthoxy)-1,2,4-triazol (1). — 7 g 5-Methyl-3-( $\beta$ -hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazol werden tropfenweise mit 10,5 ml  $\text{SOBr}_2$  versetzt und die Mischung auf dem Wasserbad (70–80°C) erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Am anderen Tage wird mit wenig zerstoßenem Eis das überschüssige  $\text{SOBr}_2$  zersetzt, die Lösung filtriert und mit konzentrierter NaOH vorsichtig neutralisiert. Im Verlauf eines weiteren Tages fällt das 5-Methyl-3-( $\beta$ -brom-äthoxy)-1,2,4-triazol aus. Ausbeute 5 g (49,5% d. Th.). Umkristallisiert aus Wasser. F. 121,5–123°C.

5-Phenyl-3-( $\beta$ -Brom-äthoxy)-1,2,4-triazol (4). — Zu 15 g 5-Phenyl-3-( $\beta$ -hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazol läßt man 23 ml  $\text{SOBr}_2$  tropfen. Die Mischung wird etwa eine Stunde bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umschütteln aufbewahrt, anschließend im Wasserbad auf etwa 70–80°C erwärmt und häufig geschwenkt, bis die heftige Gasentwicklung aufgehört hat und die feste Substanz in Lösung gegangen ist. Der tiefbraune Rückstand wird am anderen Tage unter Eiskühlung mit Alkohol aufgenommen (Zersetzung des überschüssigen  $\text{SOBr}_2$ ), wobei ein starker Temperaturanstieg unbedingt zu vermeiden ist. Die alkoholische Lösung wird mit reichlich Eiswasser versetzt und mit NaOH schwach

sauer gemacht. Es scheidet sich das gewünschte Triazol ab. Ausbeute 14,65 g (75% d. Th.). Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol. F. 129—131 °C.

5-Benzyl-3-( $\beta$ -brom-äthoxy)-1,2,4-triazol (7). — Die Verbindung erhält man in analoger Weise zu (4) aus 20 g 5-Benzyl-3-( $\beta$ -hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazol und 15 ml  $\text{SOBr}_2$ . Ausbeute 25,4 g (98% d. Th.). Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Alkohol gelöst, von einer geringen Menge einer unlöslichen gelben Substanz abgesaugt und aus dem Filtrat das Triazol mit Wasser wieder gefällt. Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol. F. 128 °C.

In analoger Weise werden erhalten:

5-Phenyl-äthyl-3-( $\beta$ -Brom-äthoxy)-1,2,4-triazol (9). — Aus 5 g 5-Phenyl-äthyl-3-( $\beta$ -hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazol und 5 ml  $\text{SOBr}_2$ . Ausbeute 5,1 g (80% d. Th.). Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol. F. 115—117 °C.

5-p-Chlor-phenyl-3-( $\beta$ -Brom-äthoxy)-1,2,4-triazol (12). — Aus 5,5 g 5-p-Chlor-phenyl-3-( $\beta$ -hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazol und 11 ml  $\text{SOBr}_2$ . Ausbeute 6,2 g (89% d. Th.). Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol. F. 152—154 °C.

5-p-Methoxy-phenyl-3-( $\beta$ -brom-äthoxy)-1,2,4-triazol (14). — Aus 10 g 5-p-Methoxy-phenyl-3-( $\beta$ -hydroxy-äthoxy)-1,2,4-triazol und 11 ml  $\text{SOBr}_2$ . Ausbeute 12 g (94% d. Th.). Umkristallisiert aus 50proz. Alkohol. F. 138—140 °C.

5-Methyl-3-( $\beta$ -jod-äthoxy)-1,2,4-triazol (2). — 1 g 5-Methyl-3-( $\beta$ -brom-äthoxy)-1,2,4-triazol wird mit 5 ml einer 1 N Lösung von NaJ in Aceton eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wird filtriert, der Rückstand mit wenig Aceton nachgewaschen. Anschließend verdampft man das Aceton aus dem Filtrat. Der körnige Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 1 g (81% d. Th.). F. 137—139 °C.

5-Aryl(aralkyl)-3-( $\beta$ -jod-äthoxy)-1,2,4-triazole (5, 8, 10, 13, 15). — 5 g des 3-( $\beta$ -Brom-äthoxy)-1,2,4-triazols werden mit 25 ml einer 1 N Lösung von NaJ in Aceton eine Stunde zum Sieden erhitzt. Aus der Reaktionslösung wird durch Zugabe von Wasser das 3-( $\beta$ -Jod-äthoxy)-1,2,4-triazol ausgefällt. Ausgeschiedenes freies Jod wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung reduziert und die Lösung mit einigen Tropfen HCl angesäuert. Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol.

#### 4-( $\beta$ -Halogen-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3) (Tab. 5)

4-( $\beta$ -Chlor-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3) (1, 6, 11). — 2 g 3-( $\beta$ -Chlor-äthoxy)-1,2,4-triazol werden eine Stunde ohne Lösungsmittel auf 150 °C im Metallbad erhitzt. In dieser Zeit erfolgt die innermolekulare Umlagerung. In den meisten Fällen schmilzt das Triazol und nach kurzer Zeit scheidet sich ein festes Produkt, das Triazolone, aus. Die Triazolone unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit kaum von den Ausgangsverbindungen. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol.

5-Methyl-4-( $\beta$ -brom-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3) (16). — Es ist analog den voranstehenden Verbindungen aus 2,15 g des Triazols hergestellt worden. Ausbeute 1,4 g (65% d. Th.). Umkristallisiert aus Wasser. F. 148—150 °C.

5-Methyl-4-( $\beta$ -jod-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3) (17). — 0,6 g der zuvor beschriebenen Bromverbindung werden mit 3 ml einer 1 N Lösung von NaJ in Aceton eine Stunde am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wird filtriert und der Filtrerrückstand mit Aceton nachgewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0,55 g (75% d. Th.). F. 132 °C.

2-Acetyl-4-( $\beta$ -brom- und jod-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3) (2, 4, 7, 9). — 5 g 3-( $\beta$ -Brom- oder Jod-äthoxy)-1,2,4-triazol werden mit 15 ml Acetanhydrid 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit etwa

20 ml Wasser verrührt. Das meist zähflüssige Produkt ist nach kurzer Zeit kristallisiert. Umkristallisiert aus Alkohol bzw. verdünntem Alkohol.

Das 2-Acetyl-4-( $\beta$ -jod-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3) wird auch erhalten, indem man 4 g des voranstehend beschriebenen Bromderivats mit 20 ml einer 1 N Lösung von NaJ in Aceton eine Stunde zum Sieden erhitzt und die Reaktionslösung in der bekannten Weise aufarbeitet.

4-( $\beta$ -Brom- und Jod-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3) (3, 5, 8, 10, 12–15). — 5 g 3-( $\beta$ -Brom- oder Jod-äthoxy)-1,2,4-triazol werden mit 15 ml Acetanhydrid 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum eingedampft, der erhaltene Rückstand in alkoholischer KOH bei Zimmertemperatur gelöst, die Lösung bis zur schwach sauren Reaktion mit HCl versetzt und das Triazolol durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Umkristallisiert aus 50proz. Alkohol.

Die Jodderivate können auch aus den entsprechenden Bromverbindungen hergestellt werden, indem 2 g mit 10 ml einer 1 N Lösung von NaJ in Aceton eine Stunde am Rückfluß erhitzt werden. Aus der Reaktionslösung wird das Triazolol mit Wasser gefällt.

### 1-Acyl-4-( $\beta$ -chlor-äthyl)-semicarbazide (Tab. 6)

8 g Säurehydrazid werden in 20 ml absolutem Alkohol suspendiert und mit 5,5 g  $\beta$ -Chlor-äthylisocyanat verrührt. Unter starker Erwärmung löst sich die Substanz, wenig später fällt das Semicarbazid als weiße Verbindung aus. Umkristallisiert aus Wasser oder 96proz. Alkohol.

### 4-( $\beta$ -Hydroxy-äthyl)-1,2,4-triazolone-(3) (Tab. 7)

#### 1. Darstellung aus den 4-( $\beta$ -Brom-äthyl)-1,2,4-triazolonen-(3)

0,01 Mol 4-( $\beta$ -Brom-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3) werden mit 0,0125 Mol frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 5 ml Eisessig eine Stunde, nach weiterer Zugabe von 0,0125 Mol Kaliumacetat noch ein bis zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Zu der eingeeengten und erkalteten Reaktionslösung fügt man 5–10 ml Wasser und trennt nach einigen Stunden die ausgefallenen Kristalle ab. Umkristallisiert aus Wasser.

Das so hergestellte Acetat des 4-( $\beta$ -Hydroxy-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3) wird 30 Minuten mit alkoholischer KOH zum Sieden erhitzt, die Lösung mit HCl neutralisiert und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird mit wenig Wasser behandelt und auf eine Fritte gebracht. Umkristallisiert aus Wasser bzw. 96proz. Alkohol.

#### 2. Darstellung aus den Semicarbaziden

5-Benzyl-4-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3). 5 g 1-Phenylacetyl-4-( $\beta$ -chlor-äthyl)-semicarbazid werden mit 100 ml 3proz. KOH 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit HCl neutralisiert, von ungelösten Bestandteilen wird abfiltriert und im Vakuum auf etwa 30 ml eingeeengt. Nach mehrstündigem Stehen können 1,6 g einer Substanz abgetrennt werden, die zwischen 163–164 °C schmilzt.<sup>9)</sup>

Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme ausgelaugt und das alkoholische Filtrat wiederum zur Trockne eingedampft. Aus dem mit wenig heißem Wasser aufgenommenen Rückstand kristallisieren 1,2 g (28% d. Th.) 5-Benzyl-4-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3) aus. Umkristallisiert aus Wasser. F. 126 bis 128 °C.

5-Phenyl-4-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3). 1 g 1-Benzoyl-4-( $\beta$ -chlor-äthyl)-semicarbazid wird mit 20 ml 3proz. KOH 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach der Neutralisation engt man die Reaktionslösung im Vakuum zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf. Am anderen Tage wird von dem ausgefallenen Produkt

abgesaugt. Ausbeute 380 mg (44,6% d. Th.). Es handelt sich um ein Gemisch zweier Verbindungen. Nur eine Verbindung war daraus rein zu erhalten [F. 228—230 °C, vgl. <sup>9</sup>], die auch in der Hauptsache am Rohprodukt beteiligt ist.

550 mg des Rohproduktes wurden mit  $\text{SOCl}_2$  zum Sieden erhitzt. Aus der Reaktionslösung konnten 150 mg 5-Phenyl-4-( $\beta$ -chlor-äthyl)-1,2,4-triazolon-(3) abgetrennt werden. F. 202—204 °C.

Potsdam-Sanssouci, Chemisches Institut der Pädagogischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1967.