

Eine neue Darstellungsweise von Triazolen

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1915.)

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung¹ über eine neue Darstellungsweise von sekundären Säureamiden teilte ich mit, daß Diacetamid mit Semicarbazidhydrochlorid in wässriger Lösung schon bei Zimmertemperatur unter Abscheidung von Hydrazodicarbonamid Dimethyltriazol liefert. Die eingehendere Untersuchung dieses Vorganges habe ich damals in Aussicht gestellt und ich berichte nun im folgenden über das Ergebnis.

In bezug auf die Darstellung von Diacetamid habe ich auf eine Verbesserung meiner in obiger Abhandlung gegebenen Vorschrift hinzuweisen, die im folgenden experimentellen Teile erwähnt wird.

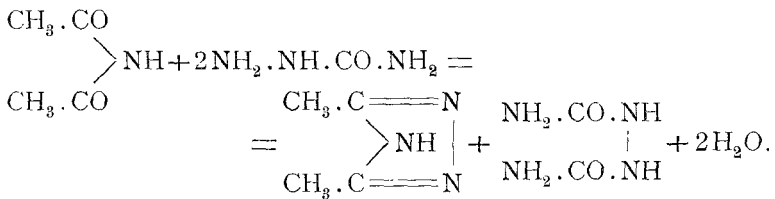
Um zu erfahren, ob außer Diacetamid auch andere sekundäre Säureamide mit Semicarbazidsalzen so leicht die Triazolbildung zulassen, habe ich Versuche mit Dibenzamid und Natriumdiformamid angestellt; endlich durch einige meiner Schüler Dipropionamid, Dibutyramid und Diisobutyramid auf ihr Verhalten zu Semicarbazidsalzen prüfen lassen. Das in Wasser schwer lösliche Dibenzamid gibt in verdünnter alkoholischer Lösung mit dem Semicarbazidhydrochlorid nur Spuren von Diphenyltriazol. Besser gelingt hier die Bildung von

¹ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 47 (1914), p. 2671.

Diphenyltriazol beim Zusammenschmelzen von Dibenzamid mit Semicarbazidhydrochlorid durch Erhitzen auf 150° bis 160°. Auch Natriumdiformamid gibt in wässriger Lösung nur Spuren von einfachem Triazol und selbst beim Zusammenschmelzen der festen Substanzen nur geringe Mengen. Hingegen liefert *n*-Dibutyramid, wie W. Miller in der folgenden Abhandlung darlegt, gute Ausbeute an Dipropyltriazol. Über die Versuche mit Dipropionamid und Diisobutyramid kann vorläufig noch nicht berichtet werden, da sie durch die Heranziehung der damit betrauten Herren zum Kriegsdienst eine Unterbrechung erlitten.

Am eingehendsten wurde die Reaktion der Triazolbildung mit Diacetamid studiert.

Die im experimentellen Teil ausführlich erwähnten Versuche lassen keine andere Annahme zu, als daß Diacetamid bei der Einwirkung auf Lösungen von salzsaurem Semicarbazid oder besser auf ein Gemisch von salzsaurem Semicarbazid mit der äquivalenten Menge Kalium- oder Natriumacetat nach folgender Gleichung unter Austritt von Wasser sich in symmetrisches Dimethyltriazol, und zwar 2,5-Dimethyl-1,3,4-Triazol und Hydrazodicarbonamid umsetzt:



Diacetamid tritt aber nicht vollständig in Reaktion, sondern es entstehen im besten Falle 73% der nach obiger Gleichung berechneten Menge an Dimethyltriazol und Hydrazodicarbonamid.

Es ist dies dadurch zu erklären, daß ein Teil des Diacetamides gleichzeitig teils in Acetamid und Acetylsemicarbazid sich umlagert, teils in Essigsäure und Acetamid, beziehungsweise Ammoniak durch Hydrolyse gespalten wird.

Die Reaktion vollzieht sich langsam schon bei Zimmertemperatur (17 bis 20°) und es gibt die dabei auftretende Trübung durch die Abscheidung von Hydrazodicarbonamid

ein Mittel zur Unterscheidung des Acetamids von Diacetamid, da das Monacetamid in Lösungen bei Zimmertemperatur auch nach wochenlangem Stehen keine wägbare Abscheidung eines Niederschlages erkennen ließ.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Reaktion, die bei Zimmertemperatur erst nach zirka 12 Tagen sich mit obiger Ausbeute vollzieht, in ebensoviel Stunden zu Ende geführt, jedoch wird dann die Ausbeute an Dimethyltriazol geringer, weil in der Wärme Diacetamid schneller durch Hydrolyse gespalten wird.¹ Außerdem verursacht das Erwärmen die Zersetzung von Semicarbazidsalzen für sich schon so erheblich, daß dann auch bei der Einwirkung von primärem Acetamid auf das Semicarbazidsalz eine Ausscheidung von Hydrazodicarbonamid eintritt, die allerdings nicht reichlicher ist, als wenn Semicarbazidsalzlösungen gleicher Konzentration für sich ebensolang erwärmt werden.

Beim Erwärmen ist demnach das durch die Hydrazodicarbonamidabscheidung gegebene qualitative Unterscheidungsmittel zwischen primärem und sekundärem Acetamid nicht mehr brauchbar. Nur der Nachweis der Bildung von Dimethyltriazol könnte dann noch Aufschluß geben, weil primäres Acetamid mit Semicarbazidsalzlösung beim Erwärmen trotz der Abscheidung von Hydrazodicarbonamid kein Dimethyltriazol bildet.

Mehrmals wiederholte Versuche ließen erkennen, daß freies Semicarbazid mit Diacetamid in wässriger Lösung oder beim Zusammenschmelzen der trockenen Substanzen selbst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade kein Dimethyltriazol bildet.

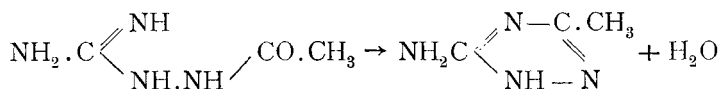
Ebenso verliefen Versuche, aus Diacetamid durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat oder von wässrigen Lösungen von Hydrazin oder Hydrazinsalzen Dimethyltriazol bei Temperaturen bis 100° zu erhalten, ganz ohne Erfolg.

Es ist jedenfalls auffällig, daß Diacetamid mit Semicarbazidsalzen schon bei Zimmertemperatur in wässriger

¹ Vgl. W. Hentschel, Über Diacetamid. Ber. der Deutschen chem. Ges., 23 (1890), p. 2397.

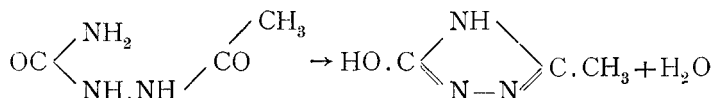
Lösung Dimethyltriazol unter Wasseraustritt in erheblicher Menge bildet.

Nur etwa die Entstehung von Amidotriazolen¹ aus den Säurederivaten des Amidoguanidins, für welche Joh. Thiele und W. Manchot den Verlauf in folgender Weise erklären:



geht schon in wässriger Lösung vollständig vor sich, wenn Acetylamidoguanidinnitrat mit Soda möglichst zur Trockene gebracht wird.

Aber doch kann diese Reaktion mit der hier vorliegenden Bildung von Dimethyltriazol nicht verglichen werden. Denn wenn auch Diacetamid mit Semicarbazid Acetylsemicarbazid und primäres Acetamid in wässriger Lösung zum geringen Teil bildet und wenn sich im weiteren Verlauf Acetylsemicarbazid unter Wasseraustritt zu einem Triazolderivat kondensieren würde, so ließe sich zufolge des Vorganges



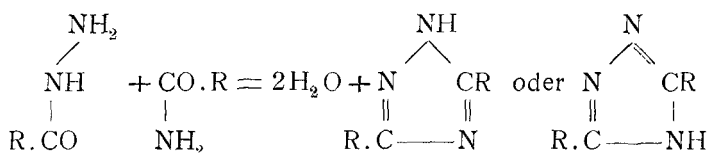
wohl ein Oxytriazol, nicht aber Dimethyltriazol erwarten,² wie denn auch wirklich O. Widman aus Acidylderivaten des Phenylsemicarbazids durch Einwirkung von auf 50° erwärmter, zehnpromzentiger Kalilauge Phenylxytriazole erhielt.³

Auch auf die Reaktion der Triazolbildung von Guido Pellizzari, durch die ganz allgemein beim Destillieren von Säureamiden mit Säurehydraziden nach dem Schema

¹ Liebig's Ann., 303 (1898), p. 33 und Joh. Thiele und K. Heidenreich, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 26 (1893), p. 2599.

² Vgl. Joh. Thiele und O. Stange, Über Semicarbazid. Liebig's Ann., 283 (1894), p. 10.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 29 (1896), p. 1946.



substituierte Triazole¹ gewonnen werden und speziell aus Acethydrazid und Acetamid das hier vorliegende symmetrische Dimethyltriazol² entsteht, kann die hier in wässriger Lösung erfolgte Triazolbildung nicht zurückgeführt werden.

Um nämlich Pellizzari's Reaktion, die nur bei viel höherer Temperatur und bei Ausschluß von Wasser vor sich geht, der hier beobachteten Art der Triazolbildung zugrunde legen zu können, müßte man annehmen, daß das Semi-carbazidsalz unter Abscheidung von Hydrazodicarbonamid vorerst Hydrazin bilde, daß dann aus Hydrazin mit Diacetamid in wässriger Lösung Acethydrazid und Acetamid entstehen und nun erst die Pellizzari'sche Reaktion erfolge. Wäre diese Annahme richtig, so müßten Hydrazinsalze oder freies Hydrazin mit Diacetamid in wässriger Lösung Dimethyltriazol liefern. Daß jedoch unter diesen Verhältnissen fast keine Triazolbildung eintritt, beweisen vergebliche Versuche, bei denen ich freies Hydrazin oder Hydrazinsalze auf Diacetamidlösungen, sei es durch wochenlanges Stehen bei Zimmertemperatur, sei es durch stundenlanges Erwärmen auf dem Wasserbad einwirken ließ. Nur als ich Diacetamid mit festem, salzsaurem Hydrazin 2 Stunden hindurch auf 130 bis 135° erwärmte, erhielt ich nach umständlicher Trennung von Zwischenprodukten 29% der theoretisch berechneten Menge an Dimethyltriazol.

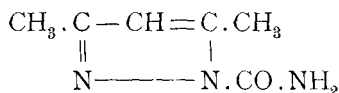
Wenn nun die vorliegende Bildung von Dimethyltriazol nicht auf die Pellizzari'sche Reaktion zurückgeführt werden kann, so erscheint sie als eine neue Art der Triazolbildung und als eine bisher noch nicht beobachtete Reaktion des

¹ Gazz. Chim. ital., 24, II, p. 222; 26, II, p. 413; 31, II, p. 105; 41, II, p. 29.

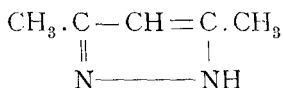
² Gazz. Chim. ital., 41 (1911), II, p. 31.

Diacetamids, die auch noch bei anderen sekundären Säureamiden sich, wenn auch weniger leicht, vollzieht.

Der Verlauf dieser neuen Reaktion der sekundären Säureamide dürfte dadurch zu erklären sein, daß sekundäre Säureamide wie β -Diketone gegen Semicarbazidsalze reagieren. Bezüglich der β -Diketone hat Th. Posner¹ erkannt, daß z. B. Acetylaceton bei der Einwirkung seiner alkoholischen Lösung auf Semicarbazidchlorhydrat, das mit der berechneten Menge Natriumacetat in wenig Wasser gelöst war, zuerst eine Verbindung der Formel

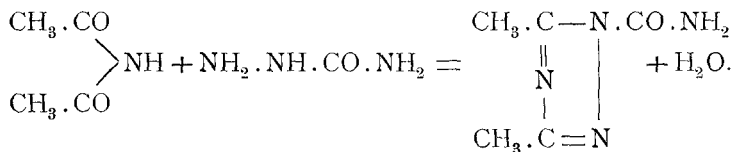


abscheidet, die schon bei der Bildung des Silbersalzes oder beim Erwärmen mit Salzsäure die Gruppe CONH verliert und in Dimethylpyrazol der Formel



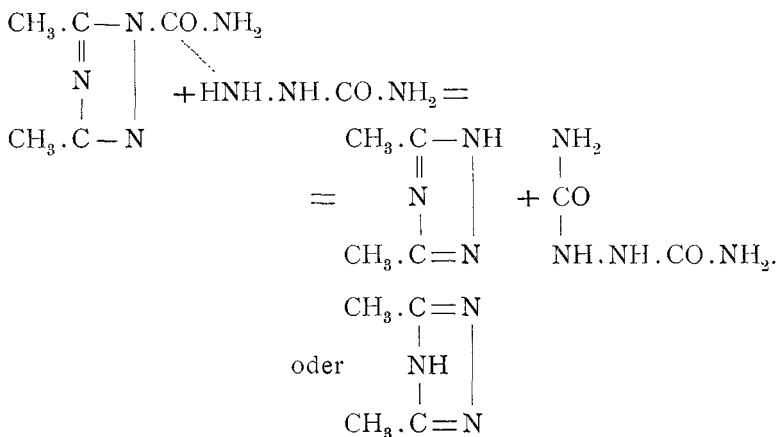
übergeht.

Analog wäre bei der Einwirkung von Diacetamid auf Semicarbazidchlorhydratlösung, die mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzt ist, anzunehmen, daß sich zunächst nach folgendem Vorgange Dimethyltriazolcarbonamid bildet, das allerdings nicht isoliert werden konnte.

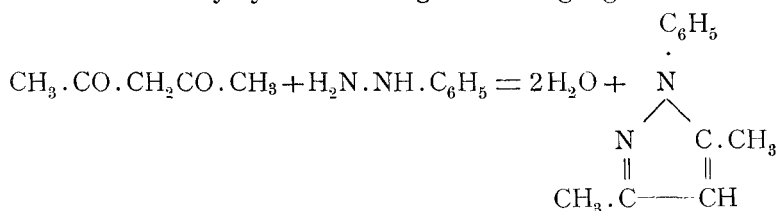


Aus Dimethyltriazolcarbonamid wäre dann durch Abspaltung der Gruppe CONH, die mit einem zweiten Molekül Semicarbazid ebenso leicht wie Kaliumcyanat mit Semicarbazidchlorhydrat Hydrazodicarbonamid entstehen läßt, obige Bildung des Dimethyltriazols, wie folgt, zu erklären:

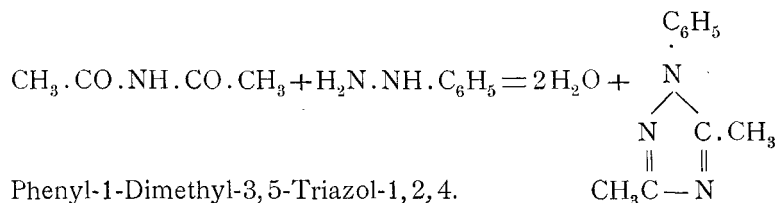
¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 34 (1901), p. 3975.



Die Auffassung, daß Diacetamid wie ein β -Diketon reagiert, wird noch durch dessen Verhalten zu Phenylhydrazin gestützt. Diacetamid bildet nämlich mit salzsaurem Phenylhydrazin, das mit der berechneten Menge Natriumacetat in Wasser gelöst ist, bei der Temperatur des siedenden Wassers Phenyl-1-Dimethyl-3,5-Triazol (1,2,4). Ebenso wie Acetylaceton mit Phenylhydrazin zufolge des Vorganges



wie Ludwig Knorr¹ erkannte, Phenyl-1,Dimethyl-3,5-pyrazol liefert, gibt also Diacetamid mit Phenylhydrazin wie folgt:



Das dabei entstehende Phenyldimethyltriazol läßt sich bei diesem Vorgange in guter Ausbeute leicht vollkommen rein

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 20 (1887), p. 1104 und A. Combes, Chem. Zentralbl. (1888), p. 1203.

gewinnen und es ist dessen Bildung, wie im experimentellen Teil ausführlich begründet wird, durchaus nicht auf die Pellizzari'sche Reaktion zurückzuführen, derzufolge dieselbe Verbindung aus Acetylphenylhydrazin und Acetamid bei höherer Temperatur und unter Ausschluß von Wasser entsteht.

Das Verhalten des Diacetamids, mit Salzen des Semicarbazids und des Phenylhydrazins schon bei Temperaturen bis 100° in wässrigen Lösungen Triazolverbindungen zu bilden, erscheint als eine bisher unbekannte charakteristische Eigenschaft der Diacylamide, die sich ungezwungen durch die Annahme erklären läßt, daß ein Diacylamid in der Form einer N-acylierten Verbindung $R-C(=O)$ reagiert.

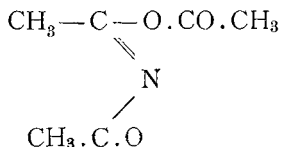


Die in jüngster Zeit von O. Mumm¹ in den Vordergrund gestellte Auffassung, daß bei bestimmten Umsetzungen Diacylamide primär auch in der O-acylierten $R-C(=O)-O-Ac$



vorübergehend auftreten, ließe die Bildung von Triazolderivaten nicht verständlich erscheinen und kann daher hier nicht als Hypothese herangezogen werden.

Eine O-acylierte Form ist aber bei dem von mir erkannten² und schon vorher von Hentschel³ untersuchten, dem Triacetamid isomeren Produkt anzunehmen, das sich bei der Reaktion von Kaliumcyanat auf Essigsäureanhydrid bildet, für das ich eben die Formel



aufgestellt habe.²

Diese Verbindung, die sich wie ein Ester mit Wasser nicht mischt und einen esterähnlichen Geruch hat, der

¹ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 48 (1915) p. 379. O. Mumm, Hugo Hesse und Volquartz: Zur Kenntnis der Diacylamide.

² Ebenda, 47 (1914), p. 2674.

³ Ebenda, 23 (1890), p. 2401.

destilliert man den Äther größtenteils ab und erwärmt die Mischung nochmals 2 Stunden hindurch unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad. Das nun braungelbe Reaktionsgemisch wird dreimal mit je zirka 80 cm^3 Äther digeriert. Die filtrierten ätherischen Lösungen bringt man nach und nach in einen Fraktionierkolben, dessen Kugel ungefähr 80 cm^3 faßt und destilliert den Äther im Wasserbad ab. Der Rückstand wird dann in demselben Kolben, der mit einem anderen Fraktionskolben als Vorlage mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird, im Paraffinölbad so allmählich erwärmt, daß der Inhalt des Kolbens nicht überläuft. Wenn dann der Druck auf 13 bis 15 mm gesunken und die Temperatur der abziehenden Dämpfe auf 95° gestiegen ist, entfernt man die Vorlage, die neben geringen Mengen von isomerem Triacetamid hauptsächlich Essigsäureanhydrid enthält, und ersetzt sie durch einen ähnlichen Fraktionierkolben, in dem man durch Steigern der Badtemperatur auf 140 bis 160° das unter obigem Druck von 100° an überdestillierende Diacetamid unter wiederholtem Anwärmen der seitlichen Röhre des Fraktionierkolbens aufhängt. Seine Menge beträgt durchschnittlich 16 bis 17 g. Das so erhaltene Diacetamid wird aus kochendem Äther umkrystallisiert, nach starkem Abkühlen auf der Saugplatte gesammelt, mit Petroläther nachgewaschen und über Schwefelsäure und Paraffin im Vakuum von den letzten Spuren des Lösungsmittels befreit.

Darstellung von Dimethyltriazol.

Mannigfache abgeänderte Versuche, deren Bedingungen und Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, führten zur Erkenntnis, daß die Einwirkung von Diacetamid auf Semicarbazidchlorhydrat bei folgendem Verfahren am schnellsten die Herstellung von reinem Dimethyltriazol in einer Ausbeute vom halben Gewicht des verwendeten Diacetamids, d. i. mit 52% der theoretisch unter Zugrundelegung der eingangs aufgestellten Reaktionsgleichung berechneten Menge zuläßt.

Diacetamid (5 g) wird zu der in einem Erlenmeyerkolben befindlichen Lösung von 11 g salzsaurem Semicarbazid

und (13·5 g) Natriumacetat in 100 g Wasser gebracht und auf dem kochenden Wasserbad 15 Stunden hindurch erwärmt. Sodann wird mit Wasser verdünnt und die Lösung nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Hydrazodicarbonamid getrennt. Das Filtrat schüttelt man mit 2 bis 3 g Benzaldehyd, um unzersetztes Semicarbazid zu binden. Nach mehrstündigem Stehen wird die von Benzalsemicarbazid durch Absaugen getrennte Flüssigkeit unter Zusatz von Salzsäure in einer Schale auf dem Wasserbad zur Vertreibung der Essigsäure und des im Überschuß zugesetzten Benzaldehydes zur Trockene gebracht. Um den größten Teil des Chlornatriums zu beseitigen, kocht man den Salzrückstand mit Weingeist, filtriert vom Chlornatrium ab und dampft die alkoholische Lösung in einer Schale zur Trockene ein. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, fügt gesättigte Sodalösung in solcher Menge hinzu, daß die Flüssigkeit auch nach dem Einengen noch alkalische Reaktion zeigt, dampft vollständig ab und extrahiert den Salzrückstand in einem Extraktionsapparat mit trockenem Äther. Nach mehrstündigem Extrahieren enthält die ätherische Lösung alles Dimethyltriazol, das sich zum großen Teil in Form von weißen krystallinischen Krusten ausgeschieden hat, neben geringen Mengen eines ammoniakalischen Silbernitrat reduzierenden Stoffes, der beseitigt wird, wenn man durch Zugabe einer größeren Menge trockenen Äthers das ausgeschiedene Dimethyltriazol vollständig in Lösung bringt und die Lösung mehrere Stunden hindurch über geschmolzenem Chlorcalcium stehen läßt. Beim Konzentrieren der vom Chlorcalcium abgegossenen Lösung scheidet sich das Dimethyltriazol in weißen Krystallen ab, die von geringen Mengen der Mutterlauge getrennt und mit wenig Äther abgewaschen nach dem Trocknen bei 143 bis 143·5° (korrigiert mit *o*-Nitrobenzoesäure, deren Schmelzen daneben beobachtet wurde) schmolzen und ammoniakalisches Silbernitrat auch nach Zusatz von etwas Natronlauge beim Kochen nicht reduzierten.

2·726 mg Substanz (nach Abzug von 2% des Volumens): 1·078 cm³ N (21°, 713 mm) nach Pregl.

5·057 mg Substanz gaben: 9·164 mg Kohlendioxyd und 3·147 mg Wasser.

$C_1H_7N_3$: Ber. C 49·44, H 7·25, N 43·29,
Gef. C 49·42, H 6·97, N 43·10.

Die wässrige Lösung der Substanz gibt mit Silbernitrat eine flockige Fällung, die auf Zusatz von Ammoniak vermehrt und beim Erwärmen krystallinisch wird.

0·0879 g Silbersalz gaben nach dem Abglühen 0·0466 g Silber.

3·534 mg Silbersalz (nach Abzug von 2 $\frac{0}{10}$ des Volumens): 0·654 cm³ N (20° 713^m) nach Pregl.

6·666 mg Silbersalz: 5·708 mg CO₂, 1·979 mg H₂O, 3·517 mg Ag nach Pregl.

$C_1H_6N_3Ag$: Ber. C 23·53, H 3·04, N 20·61, Ag 52·89.

Gef. C 23·35, H 3·32, N 20·37, Ag 52·76.

Löst man das auf Zusatz von Silbernitrat zunächst amorph gefällte Silbersalz in viel Ammoniak eben auf, so scheidet diese Lösung beim langsamen Entweichen von Ammoniak durch Stehenlassen im offenen Gefäß das Silbersalz in Form von Krystallen ab, die unter dem Mikroskop den Oxalsäurekrystallen ähnliche Säulen darstellen. Das Salz hat trotz des verschiedenen Aussehens noch dieselbe Zusammensetzung:

5·662 mg Substanz: 4·908 mg CO₂, 1·645 mg H₂O, 2·998 mg Ag nach Pregl.

5·411 mg Substanz (nach Abzug von 2 $\frac{0}{10}$ des Volumens): 0·715 cm³ (20°, 715 mm) nach Pregl.

$C_1H_6N_3Ag$: Ber. C 23·53, H 3·04, N 20·61, Ag 52·89.

Gef. C 23·64, H 3·25, N 20·37, Ag 52·95.

Die Eigenschaften der Base und des Silbersalzes sowie deren Zusammensetzung stimmen vollkommen mit den von R. Stollé¹ aus Diazethydrizid mit Chlorzinkammoniak durch Erhitzen auf 250° erhaltenen Dimethylpyrro-(*bb*)-diazol und dem von Guido Pellizzari² durch Destillation eines Gemenges von Acethydrizid und Acetamid gewonnenen *c*-Dimethyltriazol überein.³

¹ Journal für prakt. Chemie (2), Bd. 69 (1904), p. 153.

² Gazz. Chim. ital., 41, p. 31 (1911).

³ Dieses 2, 5-Dimethyl-1, 3, 4-Triazol ist identisch mit dem von O. Silberrad (Chem. Zentralbl. 1900, II, p. 983) beschriebenen 3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazol. Schmelzpunkt der Base, des salpetersauren und salzsauren Salzes, Siedepunkt der Base, den ich bei 712 mm zwischen 255—256° beobachtete, stimmen überein. Es decken sich daher in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., p. 139 $C_4H_7N_3$ (..3) und 6).

Um auch die Übereinstimmung der Eigenschaften des salpetersauren und salzsauren Dimethyltriazols mit den Salzen zu prüfen, welche G. Dedichen gelegentlich seiner Untersuchungen über »Affinitätsgrößen einiger zyklischer Basen« bei Dimethyltriazol erwähnt,¹ das er, vom symmetrischen Dimethyldihydotetrazin ausgehend, nach dem Verfahren von A. Hantzsch und O. Silberrad² gewonnen hatte, habe ich diese Salze durch Eintrocknen im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz aus Lösungen der Base in einem geringen Überschuß von den *n*-Säuren hergestellt.

Dimethyltriazolhydrochlorid. Das gut kristallisierte Salz ist kaum hygroskopisch, schmilzt bei 199 bei 200°.

0·1399 *g* nahmen nach zweistündigem Stehen im offenen Wägegglas nur um 0·0002 *mg* an Gewicht zu und gaben 0·1501 *g* AgCl.

$C_4H_7N_3 \cdot HCl$: Ber. Cl 26·55, gef. Cl 26·54.

Dimethyltriazolnitrat bildet lange Krystallblättchen, die bei 126 bis 127° (korr.) schmelzen und bei 130° sich unter Gasentwicklung zersetzen.

2·850 *mg* Substanz: nach Abzug von 2·0% des Volumens 0·935 *cm*³ N (19·5°, 698 *mm*).

$C_4H_7N_3 \cdot HNO_3$: Ber. N 35·00, gef. N 35·16.

Um die Eigenschaften des symmetrischen Dimethyltriazols mit denen des einfachen Triazols zu vergleichen, suchte ich ähnliche Doppelverbindungen herzustellen, wie die von A. Hantzsch und O. Silberrad gelegentlich der Untersuchung des aus Hydrotetrazin durch die Einwirkung von Stickstofftrioxyd hergestellten einfachen Triazols beschrieben.³

Dimethyltriazolsilbernitrat.

Ein dem Triazolnitratsilbernitrat der Formel $3C_2H_3N_3 \cdot HNO_3 \cdot 4AgNO_3$ entsprechendes Doppelsalz des Dimethyltriazols konnte ich beim Vermischen der Lösungen von Dimethyltriazolnitrat und Silbernitrat (1 : 10) nicht erhalten. Es schieden sich nach zwölfstündigem Stehen der Mischung

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 39 (1906), p. 1850.

² Ebenda, 33 (1900), p. 68.

³ Ebenda, 33 (1900), p. 86.

wenige Krystallblättchen ab, deren Menge beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure erheblich zunahm. Die endlich von der stark sauren Mutterlauge getrennten Krystalle stellten unter dem Mikroskop dünne der Längsrichtung nach gestreifte Krystallblättchen dar, welche bei 222 bis 223° (korr.) unter heftiger Gasentwicklung schmolzen.

0·1503 g Substanz zeigte im Vakuum über Schwefelsäure keine Gewichtsabnahme und gab 0·0803 g AgCl.

$C_4H_7N_3 \cdot AgNO_3$: Ber. Ag 40·41, gef. Ag 40·21.

Ein ebenso zusammengesetztes Silbersalz erhielt R. Stollé¹ beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von freiem Dimethyltriazol und Silbernitrat, das bei ungefähr 230° unter lebhafter Gasentwicklung erweichte.

Dimethyltriazolquecksilberquecksilberchlorid. Vermischt man die wässerigen Lösungen von freiem Dimethyltriazol und Quecksilberchlorid, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird und als sandiges Pulver zu Boden fällt. Das an der Luft getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 242 bis 243° ohne Gasentwicklung.

0·2704 g Substanz gaben 0·2090 g HgS.

0·3178 g Substanz gaben 0·2367 g HgS und 0·1986 g AgCl.

$(C_4H_6N_3)_2Hg \cdot 2HgCl_2$: Ber. Cl 15·16; Hg 64·31.

Gef. Cl 15·47; Hg 64·48, 64·21.

Dimethyltriazol-Quecksilberchlorid. Versetzt man die Lösung von Dimethyltriazolchlorhydrat mit Quecksilberchlorid im Überschuß, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen ein Salz in Form von körnigen Krystallen ab, die unter dem Mikroskop Prismen darstellten. Das Salz wurde durch Lösen in kochendem Wasser und Einengen der erkalteten Lösung im Vakuum über Schwefelsäure umkrystallisiert. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ließ sich bei 180° Zusammensintern und bei 185° völliges Schmelzen erkennen.

¹ Journ. für prakt. Chemie, 69 (1904), p. 154.

0·1843 *g* Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht und gaben 0·1444 *g* HgS und 0·1814 *g* AgCl.

$C_4H_7N_3 \cdot 4HgCl_2$: Ber. Hg 67·82; Cl 23·98.

Gef. Hg 67·54; Cl 24·35.

Versetzt man die Lösung des Dimethyltriazolnitrats mit Quecksilberchlorid, so scheidet sich nach stundenlangem Stehen ein krystallisiertes Salz ab, das unter dem Mikroskop übereinandergelagerte körnige Krystalle darstellt. Es wäre der Darstellung nach zu erwarten gewesen, daß es die Zusammensetzung habe, die dem von A. Hantzsch und O. Silberrad aus Triazolnitrat und Quecksilberchlorid erhaltenen Triazolnitratquecksilberchlorid $C_2H_3N_3HNO_3 \cdot 2HgCl_2$ ¹ entspricht. Aber schon die qualitative Prüfung mit Eisenvitriol und konzentrierter Schwefelsäure ließ erkennen, daß die Lösung des Salzes keine Nitration enthielt. Die Bestimmung des Quecksilber- und Chlorgehaltes endlich ergab, daß dieses Salz annähernd dieselbe Zusammensetzung hat, als das vorstehende Dimethylquecksilberchlorid Doppelsalz.

0·2817 *g* Substanz gab: 0·2207 *g* HgS und 0·2660 *g* AgCl.

$C_4H_7N_3 \cdot 4HgCl_2$: Ber. Hg 67·82; Cl 23·98.

Gef. Hg 67·54; Cl 23·36.

Da außerdem der Schmelzpunkt einer Probe des aus Quecksilberchlorid und Dimethyltriazolnitrat erhaltenen Salzes, die neben der Probe des aus Quecksilberchlorid und Dimethyltriazolchlorhydrat hergestellten erhitzt wurde, bei beiden zwischen 180 bis 185° zu beobachten war, so ist die Bildung eines dem Triazolnitratquecksilberchlorid analogen Salzes beim Dimethyltriazol sicher nicht erfolgt.

Bei den Darstellungen des Dimethyltriazols aus Diacetamid, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetatlösung konnte neben unverändertem Semicarbazid, das nach dem Schütteln mit Benzaldehyd als Benzalsemicarbazid sich abschied, kein Hydrazin, etwa durch Zersetzung des Semicarbazids entstanden, erkannt werden. Die mit Benzaldehyd entstandene Ausscheidung war stets rein weiß und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 218 bis 220°, der auch bei einer Mischprobe

¹ L. c.

mit aus den Komponenten hergestellten Benzalsemicarbazid nicht verändert war.

Außer unverändertem Semicarbazid und den Produkten der Hydrolyse des Diazetamids konnte wie oben erwähnt eben nur Hydrazodicarbonamid erhalten werden.

Hydrazodicarbonamid. Zur Identifizierung wurde die bei der Einwirkung von Diazetamid auf die Semicarbazidsalzlösung entstandene Fällung mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die bei langsamer Ausscheidung körnigen, bei rascher blättchenförmigen Krystalle, die unter dem Mikroskop briefkuvertähnlich gezeichnet erschienen, zersetzten sich unter Gasentwicklung und Verflüssigung bei 246 bis 258°. ¹

2·664 mg Substanz gaben nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens 1·156 cm³ N (19°, 710 mm) nach Pregl.

C₂H₆O₂N₄: Ber. N 47·46, gef. N 47·39.

Überdies wurde die Verbindung durch die nach J. Thiele's Vorschrift ² leicht ausführbare Überführung in das gelbe Azodicarbonamid zur weiteren Bestätigung mit Hydrazodicarbonamid identisch gefunden.

3·137 mg der durch die Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure erhaltenen gelben Krystalle gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 1·378 cm³ N (18°, 713 mm) nach Pregl.

C₂H₄O₂N₄: Ber. N 48·28, gef. N 48·34.

Die vorhin angegebene Vorschrift zur Darstellung von Dimethyltriazol beruht auf dem Ergebnis zahlreicher Versuche, die unter verschiedenen Bedingungen und Ausbeuten sich vollzogen. Sie sind in der folgenden Tabelle kurz zusammengestellt, zu der bemerkt wird, daß bei den Versuchen Nr. 1, 2, 3, 4 Diacetamid oder Monacetamid in die gleich molekulare Menge Semicarbazidchlorhydrat, das mit der berechneten Menge Natriumacetat gelöst war, bei den Versuchen Nr. 5 bis 10 und 11 bis 15 in die doppeltmolekulare der Semicarbazidsalzlösungen, bei den Versuchen Nr. 15, 17, 18 in die doppelt molekulare Menge Semicarbazidchlorhydrat ohne Natriumacetatzugabe eingetragen wurde, endlich bei den Versuchen Nr. 10, 16 die von Nr. 5 ab verwendete Menge (2·2 g) Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat ohne Amidzugabe

¹ K. Auwers und G. Keil, Ber. der Deutschen chem. Ges., 35 (1902), p. 4215.

² Liebig's Ann., 271 (1892), p. 129.

zur Bestimmung des Hydrazodicarbonamids, das Semi-carbazidsalz für sich unter den Versuchsbedingungen abscheidet, zur Verwendung kam.

Ver- such Nr.	Diacet- amid in Gramm	Monacet- amid in Gramm	Wasser in Gramm	Tem- peratur in Grad	Dauer in Stunden	Hydrazo- dicarbon- amid in Gramm	Dimethyl- triazol in Gramm
1	1·00	0	30	16—20	144	0·334	—
	1·00	0	30	»	384	0·363	—
2	0	1·00	30	»	144	0	—
	0	1·00	30	»	384	unter 1 mg	—
3	1·00	0	25	»	360	0·477	0·254
4	0	1·00	25	»	360	unter 1 mg	0
5	1·00	0	18	»	360	0·755	0·403
6	1·00	0	16	»	264	0·804	0·501
7	1·00	0	10	»	264	0·861	0·706
8	1·00	0	5	»	168	0·716	0·596
9	0	1·00	5	»	720	unter 1 mg	0
10	0	0	5	»	1440	0·004	—
11	1·00	0	5	64—66 ¹	14	0·793	0·455
12	1·00	0	20	97—98 ²	18	0·794	0·657
13	1·00	0	15	»	14	0·759	0·482
14	1·00	0	5	»	20	0·760	0·416
15	0	1·00	5	»	14	0·447	0
16	0	0	5	»	14	0·402	—
17	1·00	0	5	16—20	560	0·088	Spuren
18	0	1·00	5	16—20	432	0	0

Im Anschluß daran mögen die Versuche Erwähnung finden, deren Ergebnisse die im theoretischen Teile vorausgeschickte Erklärung der Reaktion begründen.

¹ Kochender Methylalkohol.

² Kochendes Wasser.

Einwirkung von freiem Hydrazin und Hydrazinsalzen auf Diacetamid.

Aus Hydrazinhydrat mit Bariumoxyd durch Destillation unter vermindertem Druck hergestelltes Hydrazin, von dem 1·4 g auf 2 g Diacetamid angewendet wurde, löst Diacetamid sofort unter starker Wärmeentwicklung. Das mehrere Tage im verschlossenen Gefäß hingestellte Gemisch roch stark nach Ammoniak und gab nach dem Verdünnen und Übersättigen mit Salzsäure beim Schütteln mit einigen Tropfen Benzaldehyd zunächst eine gelblichweiße Ausscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus warmem Ligroin farblose, glänzende Krystallblättchen lieferte, die nach dem Verhalten und dem bei 137° beobachteten Schmelzpunkte als Benzalacethydrazid¹ erkannt wurden. Nach neuerlichem Zusatz von Benzaldehyd entstand im Filtrat von der zuerst abgeschiedenen Ausscheidung eine gelbliche Fällung von Benzalazin. Nach Entfernung dieser durch Benzaldehyd erzeugten Fällung und Beseitigen des im Überschuß zugesetzten Benzaldehyds durch Ausschütteln mit Äther resultierte eine Flüssigkeit, die mit ammoniakalischem Silbernitrat keine Fällung von Dimethyltriazolsilber gab. Auch beim Erwärmen entstand keine weiße Trübung, sondern allmählich eine Reduktion zu metallischem Silber.

Es war somit durch die Einwirkung von freiem Hydrazin auf Diacetamid bei Zimmertemperatur kein Dimethyltriazol gebildet worden, sondern es entstand Acethydrazid und vielleicht auch Diacethydrazid, das aber nicht als solches erkannt, sondern nur durch die bleibende Reduktion von ammoniakalischem Silber angedeutet wurde.

Ebenso entstand kein Dimethyltriazol, als ich die Lösung von Diacetamid in freiem Hydrazin mehrere Stunden hindurch im kochenden Wasserbad erwärmte.

Eine Lösung von (2 g) salzsaurem Hydrazin mit der berechneten Menge Natriumacetat (5·4 g) und 2 g Diacetamid in 10 cm³ Wasser wurde 48 Stunden bei Zimmertemperatur

¹ R. Stollé, Journ. für prakt. Chemie, 69 (1904), p. 145.

hingestellt, endlich noch 6 Stunden auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Die nach dem Erkalten mäßig verdünnte Lösung versetzte ich mit (4 g) Benzaldehyd. Nach mehrstündiger Einwirkung schüttelte ich die Flüssigkeit zur Lösung der Benzaldehydkondensationsprodukte mehrmals mit Äther aus. Die ätherische Lösung ließ nach dem Verdampfen des im Überschuß zugesetzten Benzaldehyds 1·32 g festen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist neben gelben auch weiße Krystalle erkennen ließ. Nach dem Lösen in warmem Ligroin erhielt ich beim Erkalten eine rein weiße Ausscheidung von Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt 136 bis 137° auf Benzalacetylhydrazid hinwies. In der Ligroinlösung verblieb die gelbe Substanz, die nach dem Verdunsten und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Weingeist gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt des Benzalazins (93°) ergab.

Die von der ätherischen Lösung getrennte wässrige Flüssigkeit wurde nach Zusatz von überschüssiger Sodaauslösung verdampft. Durch Extrahieren des trockenen Salzurückstandes mit Äther im Extraktionsapparat wurde nach dem Verdunsten des Äthers eine Substanz erhalten, die trotz längeren Liegens im Vakuum über Schwefelsäure klebrig blieb. Nach der Lösung im Wasser konnte daraus durch Fällung mit alkoholischem Silbernitrat ein Silbersalz erhalten werden, das nach dem Trocknen 0·1816 g wog und beim Erwärmen unter Abgabe eines Sublimates, dessen Schmelzpunkt (138°) auf unreines Dimethyltriazol hinwies, 0·0948 g Silber zurückließ. Es lag somit fast reines Dimethyltriazolsilber vor.

$C_4H_6N_3Ag$: Ber. Ag 52·89; gef. Ag 52·20.

Diazetamid bildet also in wässriger Lösung auch mit Hydrazinchlorhydrat und Natriumacetat neben ein- und vielleicht mehrfach acetyliertem Hydrazin etwas Dimethyltriazol, jedoch ist die Menge des Dimethyltriazols, die aus dem erhaltenen Silbersalz für 1 g Diazetamid sich berechnen ließ, nur 0·0432 g, also nicht einmal der zehnte Teil des bei Anwendung von Semicarbazidchlorhydrat unter denselben Be-

dingungen gewonnenen Dimethyltriazols. Ein Versuch, bei dem Diacetamid auf Hydrazinchlorhydrat ohne Zusatz von Natriumacetat in fünf Teilen Wasser gelöst zur Einwirkung kam, ergab auf 1 g Diacetamid umgerechnet, gar nur 0·0064 g Dimethyltriazolsilber, d. i. 0·003 g Dimethyltriazol.

Einwirkung von freiem Semicarbazid auf Diacetamid.

2·00 g Diacetamid wurden mit 3·00 g freiem Semicarbazid für sich auf dem kochenden Wasserbad 16 Stunden erwärmt. Die anfangs klar zusammengeschnmolzene Mischung erstarrte allmählich, zugleich verdichteten sich im aufgesetzten Luftkühlrohr einige Tropfen, die nach dem Erkalten krystallisierten und unschwer durch den Schmelzpunkt (75 bis 76°) und durch die Eigenschaft, in wässriger Lösung mit Semicarbazidsalz nach längerem Stehen Hydrazodicarbonamid zu bilden, als unverändertes Diacetamid erkannt werden konnten. Der im Kolben gebliebene Rückstand gab an Äther beim Digerieren 0·632 g einer Substanz ab, die fast nur aus Acetamid bestand (Schmelzpunkt 73 bis 74°, N, gefunden 24·30% für C_2H_5ON , ber. N 23·73%). Der in Äther unlöslich gebliebene Teil wurde zur Abscheidung des Hydrazocarbonamides, dessen Menge 0·311 g betrug, mit Weingeist erwärmt. Die alkoholische Lösung lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser und Verdampfen des Alkohols beim Durchschütteln mit Benzaldehyd eine weiße, krystallisierte Ausscheidung, die nach dem Trocknen und Waschen mit Äther 1·339 g wog. Der bei 216 bis 217° beobachtete Schmelzpunkt dieser mehrmals aus Weingeist umkrystallisierten Substanz, der auch nach dem Vermischen mit reinem Benzalsemicarbazid gleich blieb, wies auf Benzalsemicarbazid hin.

1·920 mg Substanz gaben nach Abzug von 2% des Volumens 0·468 cm^3 N (19°, 697 mm nach Pregl); Benzalsemicarbazid $C_8H_9ON_3$: Ber. N 25·77, gef. N 26·13.

Die vom Benzalsemicarbazid abgelaufene Lösung gab nach dem Verdunsten 2·2 g Rückstand, der in absolutem Alkohol beim Erwärmen fast vollständig in Lösung ging. Die warm gesättigte alkoholische Lösung schied beim Erkalten

körnige farblose Krystalle ab, die nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert bei 165 bis 166° schmolzen. Es lag Azetylsemicarbazid vor.¹

3·539 mg Substanz: nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens 1·183 cm³ N (17°, 689 mm) nach Pregl.

C₃H₇O₂N₃: Ber. N 35·90, gef. N 35·67.

In dem noch übrigen Teil des Reaktionsgemisches war mit ammoniakalischem Silbernitrat keine Fällung entstanden, daher kein Dimethyltriazol vorhanden.

Freies Semicarbazid läßt also beim Erwärmen mit Diazetamid auf 100° kein Dimethyltriazol entstehen, sondern setzt sich damit zum Teil in Acetylsemicarbazid und Acetamid um. Ähnlich verlief die Einwirkung von freiem Semicarbazid (3 g) auf Diacetamid (2 g) in wässriger Lösung (4 cm Wasser) nach 30tägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur, denn auch in diesem Falle war neben 0·350 g Hydrazodicarbonamid und 0·45 g Acetylsemicarbazid kein Dimethyltriazol entstanden.

Hingegen lieferte ein Gemisch von (2 g) Diacetamid (4·4 g), Semicarbazidchlorhydrat und (4·4 g) entwässertes Kaliumacetat nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ein Produkt, in dem 0·366 g Hydrazodicarbonamid und 0·32 g Dimethyltriazol nachgewiesen wurde.

Bei der Zusammenfassung der Versuche zur Bildung von Dimethyltriazol aus Diacetamid ergibt sich, daß Hydrazin oder Hydrazinsalze bei Temperaturen bis 100° kein oder nahezu kein Dimethyltriazol bilden, daß Semicarbazidsalze hingegen in reichlicher Menge diese Verbindung entstehen lassen, daß endlich freies Semicarbazid nur acetylierte Semicarbazide und kein Dimethyltriazol bildet.

Einwirkung von freiem Phenylhydrazin auf Diacetamid.

6·5 g Phenylhydrazin wurden auf 3·0 g Diacetamid, das in 24 g Wasser gelöst war, 7 Tage hindurch im verschlossenen

¹ O. Widman und Astrid Cleve, Ber. der Deutschen chem. Ges., 31 (1898), p. 381.

Gefäß der Einwirkung überlassen. Nach wiederholtem Schütteln schieden sich allmählich Krystalle ab, die endlich gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Ihre Menge betrug 3 g.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurde die Substanz in Form von farblosen Blättchen, die zwischen 128 und 129° schmolzen und durch ihr sonstiges Verhalten als *s*-Acetylphenylhydrazin erkannt wurden, gewonnen.

4·627 mg Substanz gaben nach Abzug von 2% des Volumens 0·782 cm³ N (717 mm 20°).

C₈H₁₀ON₂: Ber. N 18·67; gef. N 18·60.

In der vom Acetylphenylhydrazin abgelaufenen Flüssigkeit konnte außer Phenylhydrazin, Essigsäure und Ammoniak kein anderer Stoff mehr erkannt werden.

Freies Phenylhydrazin wird also unter diesen Bedingungen ähnlich wie freies Hydrazin und freies Semicarbazid durch die Einwirkung von Diacetamid nur acetyliert.

Wesentlich anders verläuft aber die Einwirkung von Diacetamid auf salzsaures Phenylhydrazin, das mit der berechneten Menge Natriumacetat in Wasser gelöst ist.

Zu 5 g salzsaurem Phenylhydrazin, das mit 5 g krystallwasserhaltigem Natriumacetat in 50 cm³ Wasser gelöst war, wurde 5 g Diacetamid gefügt und die Lösung in einem mit einem Kugelventil verschlossenen Kolben 15 Stunden auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Die anfangs klare Lösung trübte sich bald und es schieden endlich ölige Tropfen ab. Nach dem Ausschütteln mit Äther, Abdestillieren der ätherischen Lösung blieben 7 g einer öligen Flüssigkeit, die neben wenig Acetylphenylhydrazin und Phenylhydrazin ein neues Reaktionsprodukt enthielt. Aus der wässrigen sauren Lösung konnte nach dem Übersättigen mit Soda und Ausschütteln mit Äther nur Acetylphenylhydrazin erhalten werden, das nach dem Verdunsten des Äthers in einer Menge von nur 0·23 g krystallisiert erhalten wurde. Um das neue Reaktionsprodukt von Phenylhydrazin und Acetylphenylhydrazin zu befreien, habe ich dasselbe zunächst mit Salzsäure (1·10 sp. Gew.) gekocht, dann die Lösung mit Lauge übersättigt und

endlich mit 120 cm^3 Fehling'scher Lösung erwärmt. Die durch abgedehntes Kupferoxydul trübe aber noch blaue Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten, ohne sie zu filtrieren, mit Äther geschüttelt. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung ließ nach dem Abdestillieren und vollständigen Verdunsten des Äthers im Vakuum 4·1 g des öligen Reaktionsproduktes zurück. Zur vollständigen Reinigung wurde diese Base zunächst durch Zugabe von Salzsäure und Vertreiben der im Überschuß zugesetzten Salzsäure in ihr Hydrochlorid verwandelt, von dem 6·2 g erhalten wurden und endlich die filtrierte Lösung des Salzes mit Quecksilberchlorid gefällt. Das anfänglich ölig sich ausscheidende Quecksilberchloriddoppelsalz wird beim Stehen und Verrühren krystallinisch. Es wurde nach 12stündigem Stehen auf der Saugplatte gesammelt und gewaschen. Die Menge desselben betrug nach dem Trocknen 9·16 g. Durch Lösen des Quecksilberchloriddoppelsalzes in warmem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser, Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lösung wurde ein farbloses Salz erhalten, dem die Base nach dem Übersättigen der Lösung mit Soda durch Ausschütteln mit Äther entzogen wurde. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung ließ nach dem völligen Vertreiben des Äthers 3·3 g der Base zurück, die zunächst noch flüssig war, aber beim Eingießen in einen Fraktionierkolben zufällig erstarrte. Ich habe sie unter vermindertem Druck destilliert, wobei sie bei 12 mm Druck vollständig bei 141 bis 142° übergang, und so 2·5 g eines farblosen Öles erhalten, das allmählich zu Krystallen erstarrte, die nach 24stündigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure scharf bei 46 bis 46½° schmolzen. Die Base löste sich reichlich in Äther und Benzol, wenig in Wasser, schwer in Petroleumäther. Aus der warm gesättigten Petroleumätherlösung konnte ich sie nach dem Erkalten in Form von langen Krystallnadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 45 bis 46° lag. Die Base destilliert auch unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung. Ihr Siedepunkt lag bei 704 mm Barometerstand bei 277·5° (Thermometer ganz im Dampf).

4·220 *mg* Base gaben 2·434 *mg* Wasser und 10·702 *mg* Kohlendioxyd nach Pregl.

3·840 *mg* Base gaben nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens 0·845 *cm*³ N (709 *mm*, 16·2°) nach Pregl.

4·706 *mg* Base gaben nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens 1·040 *cm*³ N (707·5 *mm*, 17°) nach Pregl.

$C_{10}H_{11}N_3$: Ber. C 69·32; H 6·41; N 24·28.

Gef. C 69·16; H 6·45; N 24·24, 24·21.

Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden von der Base sogar beim Kochen nicht reduziert. Das Pikrat fällt beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Base und Pikrinsäure alsbald in Form von gelben Krystallkörnern, die bei 154 bis 155° schmelzen.

Das durch Lösen der Base in Salzsäure und Vertreiben der im Überschuß zugesetzten Salzsäure auf dem Wasserbad und schließlich im Vakuum über Kalk erhaltene Hydrochlorid der Base bildet farblose Blättchen, die bei 219 bis 220° schmelzen.

0·1966 *g* über Schwefelsäure im Vakuum getrocknetes Salz gab 0·1343 *g* AgCl.

$C_{10}H_{11}N_3HCl$: Ber. Cl 16·92, gef. 16·90.

Durch Fällung der Lösung des Hydrochlorids mit Quecksilberchlorid entsteht zunächst eine ölige Ausscheidung, die nach einiger Zeit erstarrt und zu kleinen Krystallnadeln zerfällt. Das Salz schmilzt bei 187 bis 188°.

0·2818 *g* Substanz gaben 0·1492 *g* HgS.

0·1359 *g* » » 0·0714 *g* HgS und 0·0869 *g* AgCl.

$C_{10}H_{11}N_3HgCl_2$: Ber. Hg 45·12, gef. Hg 45·64, 45·29.

» Cl 15·95, » Cl 15·82.

Die Lösung des Hydrochlorids gibt mit Goldchlorid eine ölige Fällung, die erst nach stundenlangem Stehen krystallinisch wird; mit Eisenchlorid auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine ölige Fällung.

Mit Platinchlorid bildet die Hydrochloridlösung ein in langen orangegelben Nadeln krystallisierendes Doppelsalz, das lufttrocken Krystallwasser enthält, welches schon im Vakuum über Schwefelsäure vollständig entweicht.

0·1632 *g* lufttrockenes Salz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0·0074 *g* Wasser, ebenso zeigten 0·1804 *g* lufttrockenes Salz einen Gewichtsverlust von 0·00813 *g*.

6·719 mg lufttrockenes Salz gaben nach Abzug von 2⁰/₁₀₀ des Volumens 0·638 cm³ N (708 mm, 21°) nach Pregl.

5·893 mg lufttrockenes Salz gaben nach Abzug von 2⁰/₁₀₀ des Volumens 0·565 cm³ N (708 mm, 21°) nach Pregl.

0·1364 g lufttrockenes Salz gaben nach dem Abglühen 0·0333 g Platin.

(C₁₀H₁₁N₃HCl)₂PtCl₄+2H₂O: Ber. 2H₂O 4·55; Pt 24·64; N 10·61.
Gef. 2H₂O 4·52, 4·49; Pt 24·41; N 10·27, 10·37.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Base und ihrer Salzë lassen erkennen, daß hier Dimethyl-3,5-Phenyl-1-Triazol-1,2,4 vorliegt, das dank der genauen Untersuchung der von Guido Pellizzari¹ aus Acetylphenylhydrazin und Acetamid durch Erhitzen und Destillation bei 285° hergestellten Verbindung so gut charakterisiert ist, daß die völlige Übereinstimmung sicher erkannt werden konnte.

Der Umstand, daß sich dieses Triazolderivat aus Diacetamid und dem Phenylhydrazinsalz schon in wässriger Lösung auf dem kochenden Wasserbad bildet und in einer Ausbeute von 56·6⁰/₁₀₀ der in bezug auf das verwendete Phenylhydrazinsalz theoretisch berechneten entsteht, stellt die Verschiedenheit dieses Vorganges von der Reaktion Pellizzari's außer Zweifel. Denn wollte man die hier mit Diacetamid beobachtete Entstehung des Triazolderivats auf die Pellizzari'sche Reaktion zurückführen, so wäre man gezwungen anzunehmen, daß sich Diacetamid mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung fast vollständig in Acetamid und Acetylphenylhydrazin umsetzt und endlich nun schon bei 100° in Lösung die Pellizzari'sche Triazolbildung stattfindet.

Obwohl diese Annahme der Erfahrung widerspricht und schon durch das negative Ergebnis des vorher erwähnten Versuches, bei dem freies Phenylhydrazin und Diacetamid kein Triazolderivat lieferte, widerlegt erscheint, habe ich dennoch die Einwirkung von Acetamid auf Acetylphenylhydrazin unter denselben Bedingungen untersucht, die bei Diacetamid und Phenylhydrazinsalzlösung eingehalten wurden.

Gleiche Teile von Acetylphenylhydrazin und Acetamid wurden mit der zehnfachen Menge Wasser im Kolben mit Kugelventilverschluß auf dem kochenden Wasserbad 15 Stunden

¹ Gazz. Chim. ital., 41 (1911), II, p. 39.

hindurch erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in gleicher Weise, wie vorher angegeben, behandelt, aber es war keine Spur des gesuchten Phenyl dimethyl triazols aufzufinden. Es entstand unter diesen Verhältnissen aus Acetylphenylhydrazin und Acetamid kein Dimethylphenyltriazol.

Zusammenfassung.

Sekundäre Säureamide, als deren Prototyp das Diacetamid gelten kann, reagieren mit Semicarbazid- und Phenylhydrazinsalzen wie β -Diketone unter Bildung von Triazolderivaten.

Da nun andererseits durch die Untersuchung von Th. Posner festgestellt ist, daß β -Diketone eine deutliche Herabminderung der Reaktionsfähigkeit der Ketongruppen, insbesondere in der Nachbarschaft von Phenylgruppen erkennen lassen, so erscheint es begreiflich, daß Dibenzamid erst bei höherer Temperatur und auch da in geringer Menge die Bildung von Diphenyltriazol zuläßt. Die Verbindungen, welche die vorliegende Untersuchung lieferte, sind mit Ausnahme einiger Salze, so der Quecksilberchloridverbindung des Dimethyltriazols und der Doppelverbindung mit Silbernitrat, der Quecksilberchloridverbindung des Phenyl dimethyl triazols schon bekannt.

Neu ist vor allem die Erkenntnis, daß Diacylamide mit Semicarbazid- und Phenylhydrazinsalzen glatt Triazolderivate bilden.
