

Triazole aus Dibenzamid, beziehungsweise Diparatoluyamid und Hydrazinsalzen

Von

Herbert Wolchowe

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

In den Monatsheften für Chemie¹ hat Prof. K. Brunner über eine neue Darstellungsweise von Triazolen berichtet. In der betreffenden Abhandlung wird dargetan, daß aliphatische sekundäre Säureamide mit Semicarbazid- und Phenylhydrazinsalzen schon in wässriger Lösung beim längeren Stehen oder schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade Triazole liefern. Untersucht wurden die Vorgänge ausgehend von Diacetamid² und *n*-Dibutyramid,³ welche zu guten Ausbeuten an Dimethyl-, beziehungsweise Dipropyltriazol führten.

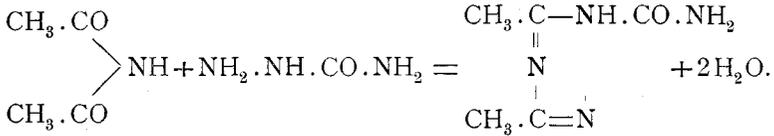
Es schien nun wissenswert, das Verhalten aromatischer sekundärer Säureamide gegenüber Semicarbazid- und Hydrazinsalzen zu prüfen, um zu erfahren, ob die Reaktion eine allgemeine oder nur auf aliphatische Diacylamide beschränkte sei. Die diesbezüglichen Versuche wurden mit Dibenzamid angestellt. Es war vorauszusehen, daß sich in diesem Falle die Reaktionen nicht so glatt abspielen würden. Wenn sekundäre Säureamide, wie Brunner annimmt, mit Semicarbazid-

¹ K. Brunner, Monatshefte für Chemie, 36, 509 (1915).

² L. c.

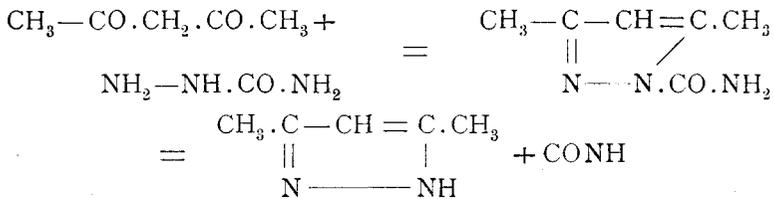
³ W. Miller, Monatshefte für Chemie, 36, 929 (1915).

salzen wie Diketone in erster Phase nach dem Schema reagieren:¹

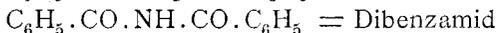
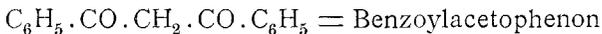


so läßt sich erwarten, daß auch bei den Diacylamiden, ebenso wie bei den Diketonen die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppen herabgesetzt ist, falls statt der Alkylgruppen etwa Phenylgruppen benachbart sind.

Während nämlich, wie Th. Posner² erkannte, Acetylaceton und Methylacetylaceton mit Semicarbazidsalzlösungen schon in der Kälte unter Ringschluß, wie folgende Formeln andeuten:



ein Pyrazolderivat bilden, tritt diese Kondensation bei Benzoylaceton erst bei mäßiger Erwärmung ein. Noch auffallender ist, wie Posner fand, die Herabminderung der Reaktionsfähigkeit, wenn auch die zweite Methylgruppe des Acetylacetons durch Phenyl ersetzt ist, wie im Benzoylacetonphenon, mit dem, wie der Vergleich der Formeln erkennen läßt, das Dibenzamid bezüglich dieser Reaktion in Parallele gestellt werden müßte.



Um bei Benzoylacetonphenon die Kondensation zum 3,5-Pyrazol zu erreichen, war nämlich ein mehrstündiges Kochen erforderlich.

¹ L. c., p. 514.

² Berl. Ber., 34 (1901), p. 3975.

Die Versuche, aus Dibenzamid und Semicarbazid- oder Phenylhydrazinhydrochlorid in alkoholischer oder essigsaurer Lösung Triazole zu erhalten, verliefen demgemäß auch fast erfolglos: Es konnten auf diesem Wege keine oder nur Spuren von Triazolen isoliert werden.

Erst als ich die entsprechenden Komponenten zusammenschmelzen begann, erhielt ich bessere Resultate. Die Anwendung höherer Temperaturen und der Ausschluß eines Lösungsmittels aber ließ die Vermutung zu, daß dabei bloß eine Wiederholung der von Pellizzari¹ erkannten Reaktion vorliege, bei welcher durch Destillieren von Säureamiden mit Säurehydraziden Triazole erhalten wurden.

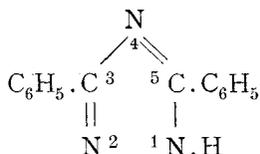
In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben jedoch, daß bei gleichen Bedingungen der Pellizzari'sche Weg keine Triazole lieferte.

Anschließend an diese Versuche habe ich, von Dibenzamid ausgehend, zwei neue Triazole dargestellt und schließlich habe ich noch die Einwirkung von Hydrazinsalzen auf Diparatoluylamid studiert, welche zu analogen Resultaten wie unter Zugrundelegung von Dibenzamid führte.

Experimentelles.

Ich habe auf dem neuen Wege zuerst versucht, schon bekannte Triazole herzustellen, um die Bedingungen, unter denen Reaktion eintritt, festzustellen und zu untersuchen, ob dieselbe eine Abart der Pellizzari'schen oder eine eigene sei.

3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-Triazol.



In wässriger Lösung liefern Dibenzamid und Semicarbazidhydrochlorid, das mit der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzt war, auch beim Kochen und langer Einwirkung

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

kein Diphenyltriazol. Es konnten hierbei immer nur Zeretzungsprodukte des Dibenzamids nachgewiesen werden.

Beim Zusammenschmelzen aber geben die Substanzen befriedigende Ausbeuten an Diphenyltriazol:

2 g Dibenzamid und 2 g Semicarbazidhydrochlorid werden in der Reibschale innig miteinander gemengt und hierauf in einem Kölbchen im Paraffinbad auf 150 bis 160° erhitzt. Das pulverige Gemisch wird hierbei unter Entwicklung von Wasserdämpfen und teilweisem Schmelzen kompakt. Nach Ablauf einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Längeres Erhitzen hat nicht zu besseren Resultaten geführt. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol erwärmt, wobei teilweise Lösung eintrat. Filtriert, blieben 0·56 g eines weißen Pulvers zurück, welches aus heißem Wasser mehrmals umkrystallisiert wurde. Unter dem Mikroskop zeigten sich schöne, an den Spitzen abgestumpfte Pyramiden, die einen Schmelzpunkt von 253° unter Zersetzung und Gasentwicklung aufwiesen und Hydrazodicarbonamid vorstellten.

1·502 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 0·666 cm³ N (702 mm, 20°) nach Pregl.

1·535 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 0·676 cm N (698 mm, 19°) nach Pregl.

C₂H₆O₂N₄: Berechnet N: 47·46⁰/₁₀.

Gefunden N: 47·71, 47·30⁰/₁₀.

Das von Hydrazodicarbonamid abgelaufene Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und daraus mit Wasser ein weißer dicker Niederschlag gefällt. Zur Reinigung wurde derselbe in Kalilauge unter gelindem Erwärmen gelöst, von einem geringen Rückstande abfiltriert und mit Salzsäure versetzt. Es fällt wieder die dicke Masse, bestehend aus Diphenyltriazol und Benzoesäure. Durch Auskochen mit Wasser wird letztere beseitigt und das Diphenyltriazol aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es zeigten sich farbige kleine Tafeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191° (unkorr.) Pinner,¹ der dasselbe Triazol auf anderem Wege erhielt, gibt den Schmelzpunkt 192° an.

¹ Ann., 297 (265).

3·383 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 0·543 cm³ N
(713 mm, 19°) nach Pregl.

0·5552 g Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0·0420 g³ H₂O.

C₁₄H₁₁N₃·H₂O: Berechnet N: 17·57, H₂O: 7·53⁰/₁₀.

Gefunden N: 17·61, H₂O: 7·56⁰/₁₀.

Die folgenden Analysen wurden mit der bei 110° getrockneten Substanz ausgeführt.

2·963 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 0·526 cm³ N
(709 mm, 20°) nach Pregl.

4·336 mg Substanz gaben 12·086 mg CO₂ und 1·806 mg H₂O nach Pregl.

C₁₄H₁₁N₃: Berechnet N: 19·00, C: 76·02, H: 4·98⁰/₁₀.

Gefunden N: 19·29, C: 76·02, H: 4·62⁰/₁₀.

Obwohl Schmelzpunkt und Analyse einwandfrei ergaben, daß Diphenyltriazol vorliegt, habe ich nach den Angaben Pinner's¹ das Acetylderivat und zwei Silbersalze davon hergestellt.

Acetyldiphenyltriazol.

Die Substanz wurde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler 3 Stunden erhitzt und das Reaktionsgemisch in Wasser eingetragen. Der sich abscheidende Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten feine Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 108°

3·412 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 0·5018 cm³ N
(710 mm, 16°) nach Pregl.

3·924 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 0·5723 cm³ N
(711 mm, 17°) nach Pregl.

C₁₄H₁₀N₃·CO·CH₃: Berechnet N: 15·96⁰/₁₀.

Gefunden N: 16·23, 16·06⁰/₁₀.

Diphenyltriazolsilber.

Bei Zugabe von alkoholischem Silbernitrat zu in Alkohol gelöstem Triazol fällt sogleich ein weißer körniger Niederschlag, der in heißem Wasser und Alkohol unlöslich ist. Schmelzpunkt 246° unter Zersetzung.

¹ Ann., 297 (256 bis 257).

0·1146 g Substanz gaben 0·0373 g Ag.

$C_{14}H_{10}N_3Ag$: Berechnet Ag: 32·92 $\frac{1}{10}$.
Gefunden Ag: 32·59 $\frac{0}{10}$.

Di-Diphenyltriazolsilber.

Beim Zusammengießen von mit Salpetersäure versetzten alkoholischen Lösungen von Diphenyltriazol und Silbernitrat fällt auch ein weißer Niederschlag, der aber unter dem Mikroskop feine Nadeln darstellt und sich aus heißer verdünnter Salpetersäure umkrystallisieren läßt. Schmelzpunkt 190 bis 200° unter Zersetzung.

0·2606 g Substanz gaben 0·0512 g Ag.

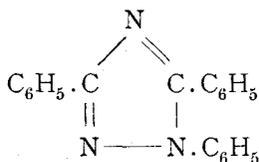
$C_{14}H_{10}N_3Ag \cdot C_{14}H_{11}N_3$: Berechnet Ag: 19·67 $\frac{0}{10}$.
Gefunden Ag: 19·64 $\frac{0}{10}$.

Es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, daß das gesuchte Diphenyltriazol vorliegt. In bezug auf die Ausbeute ist zu erwähnen, daß sie trotz der verlustreichen Trennung von Benzoesäure und benzoilyertem Semicarbazid eine verhältnismäßig gute zu nennen ist.

Daß es sich bei dieser Art der Triazolbildung nicht um die Pellizzari'sche Reaktion handeln konnte, wurde durch folgenden Versuch dargetan.

2 g Benzamid und 2 g Benzoylhydrazin wurden eine halbe Stunde auf 150° erhitzt, wobei das Gemisch zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmilzt. Die erkaltete feste Masse wurde mit Äther ausgezogen. Es blieben 2·3 g eines weißen Pulvers ungelöst, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 112° zeigte, sich also als unverändertes Benzoylhydrazin erwies. Nach Abdestillieren des Äthers resultierten 1·5 g eines festen Rückstandes, welcher in heißem Wasser löslich war und daraus in bei 127° schmelzenden Blättchen krystallisierte, d. h. Benzamid war. Die Komponenten der Diphenyltriazoldarstellung nach Pellizzari treten daher unter diesen Verhältnissen noch nicht in Reaktion.

1,3,5-Triphenyl-1,2,4-Triazol.



Die Versuche aus Dibenzamid und Phenylhydrazinhydrochlorid in alkoholischer oder essigsaurer Lösung Triphenyltriazol zu erhalten, verliefen fast erfolglos, da sich nur Spuren davon bildeten. Auch hier mußten die Substanzen zusammengeschmolzen werden, um befriedigende Ausbeuten zu erhalten.

3 g Dibenzamid und 2 g Phenylhydrazinhydrochlorid werden in der Reibschale innig gemengt und in einem Kölbchen im Paraffinbade bei 150° etwa eine halbe Stunde erhitzt. Das Gemisch wird dabei zähflüssig und homogen. Hierauf wird das Reaktionsprodukt, nachdem die an die kälteren Teile des Kolbens sublimierte Benzoesäure mechanisch entfernt worden war, mit Äther am Rückflußkühler erwärmt. Die Ätherauszüge lieferten beim Verdunsten 2·5 g eines gefärbten Öles, welches nach längerem Stehen im Vakuum erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten 0·7 g reines Triphenyltriazol vom Schmelzpunkt 103 bis 104°.

3·567 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 0·470 cm³ N (710 mm, 24°) nach Pregl.

3·816 mg Substanz gaben 11·285 mg CO₂ und 1·741 mg H₂O nach Pregl.

C₂₀H₁₅N₃: Berechnet N: 14·14, C: 80·80, H: 5·05⁰/₁₀.

Gefunden N: 14·26, C: 80·60, H: 5·06⁰/₁₀.

Schmelzpunkt und Zusammensetzung ergeben einwandfrei die Übereinstimmung dieses Körpers mit dem von Engelhardt¹ und Pellizzari² hergestellten Triphenyltriazol. Auch in den sonstigen Eigenschaften, Löslichkeit, Krystallform usw. zeigen sich vollständige Übereinstimmungen, so

¹ Journal für prakt. Chemie, 54 (152).

² Gazz. Chim., 41, II (1911), p. 37.

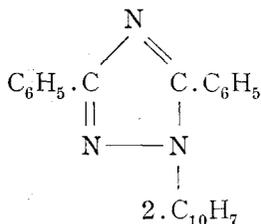
daß hier davon abgesehen wurde die Identität durch Herstellung von Derivaten noch zu bestätigen.

Wohl aber habe ich die Verschiedenheit dieser Art der Triazolbildung von der Pellizzari'schen Reaktion auch in diesem Falle durch einige Versuche dargetan.

Um die Pellizzari'sche Reaktion der Triazolbildung zugrunde legen zu können, müßte man annehmen, daß sich aus Dibenzamid und Phenylhydrazinhydrochlorid Benzamid und Benzoylphenylhydrazin bilden würde, die dann in weiterer Einwirkung das Triazol liefern würden. Pellizzari destilliert Benzamid und Benzoylphenylhydrazin und kommt dabei zu Temperaturen über 250°. Um zu prüfen, ob sich schon bei 150 bis 160° nach Pellizzari Triphenyltriazol bilden würde, habe ich 1 g Benzamid und 1.7 g Benzoylphenylhydrazin in der Reibschale gemengt und das Gemisch durch eine halbe Stunde auf 150 bis 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf mit kochendem Äther ausgezogen. Es blieben 1.72 g Rückstand, der sich als zum größten Teile aus Benzoylphenylhydrazin bestehend erwies. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sich nämlich feine Prismen vom Schmelzpunkt 167 bis 168°. Die ätherische Lösung ließ nach dem Verdunsten einige Zehntel Gramm eines festen Rückstandes zurück, in welchem auch durch umständliche Trennungen kein Triphenyltriazol nachweisbar war. Der Versuch beweist zwar zur Genüge, daß bei halbstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° die Pellizzari'sche Reaktion noch nicht vor sich geht, doch wurde der Vollständigkeit halber noch die Einwirkung von freiem Phenylhydrazin auf Dibenzamid studiert. Es läge kein Grund vor, daß, wenn sich salzsaures Phenylhydrazin und Dibenzamid in Benzamid und Benzoylphenylhydrazin umlagern und dann nach Pellizzari Triazol liefern würden, dies nicht auch bei Anwendung von freiem Phenylhydrazin erfolgen könnte. Es wurden 2 g Dibenzamid und 1 g Phenylhydrazin in einem Kölbchen im Ölbad erhitzt. Schon bei Temperaturen unter 100° wird das Gemisch flüssig und entwickelt Wasserdampf. Die Temperatur wird auf 150° gesteigert und eine halbe

Stunde dort gehalten. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit kochendem Äther behandelt. Es blieben 2·02 g eines weißen Pulvers ungelöst, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Prismen vom Schmelzpunkt 168° zeigte, also Benzoylphenylhydrazin vorstellt. Die ätherische Lösung ließ nach dem Abdestillieren eine geringe Menge eines festen Körpers zurück, welcher zur Hauptsache aus α,β -Dibenzoylhydrazin bestand. Bei Anwendung von freiem Phenylhydrazin tritt also nur Benzoylierung ein.

1-(2-Naphtyl)-3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-Triazol.



2 g Dibenzamid und 1 g β -Naphtylhydrazinhydrochlorid werden bei 150° zusammengeschmolzen. Nach halbstündigem Erhitzen, wobei die anfangs kompakte Masse trögflüssig wird, war die Reaktion beendet. Das nach dem Erkalten feste Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen, wobei etwa zwei Drittel desselben in Lösung ging. Nach Abdampfen des Äthers blieben im Kolben 2 g eines halbfesten Öles zurück, welches nach einiger Zeit erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt ich 0·61 g einer schwach gelb gefärbten Substanz, welche unter dem Mikroskop farblose Krystallkörner vorstellte und ihren Schmelzpunkt, der bei 140 bis 141° lag, auch nach nochmaligem Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

3·127 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2 $\frac{0}{10}$ des Volumens) 0·3626 cm³ N
(704 mm, 23°) nach Pregl.

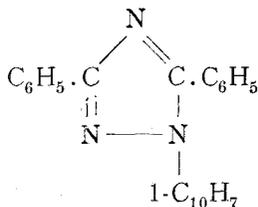
3·142 mg Substanz gaben 9·609 mg CO₂ und 1·328 mg H₂O nach Pregl.

C₂₄H₁₇N₃: Berechnet N: 12·10, C: 83·00, H: 4·90 $\frac{0}{10}$.

Gefunden N: 12·39, C: 83·40, H: 4·69 $\frac{0}{10}$.

Dies Triazol hat schon Engelhardt¹ dargestellt und stimmen die von ihm angegebenen Eigenschaften hiermit überein.

1-(1-Naphtyl)-3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-Triazol.



2 g Dibenzamid und 1·7 g α -Naphtylhydrazinhydrochlorid werden unter denselben Bedingungen wie bei der Darstellung des β -Naphtyldiphenyltriazols zusammengeschmolzen. Auch die Abscheidung erfolgt auf analogem Wege. Es resultierten 0·57 g eines leicht grau gefärbten Pulvers, das unter dem Mikroskop farblose Krystallkörner darstellt, welche bei 131 bis 132° schmelzen.

4·009 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·4508 cm³ N (712 mm, 23°) nach Pregl.

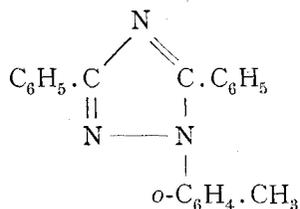
3·882 mg Substanz gaben 11·776 mg CO₂ und 1·783 mg H₂O nach Pregl

C₂₄H₁₇N₃: Berechnet N: 12·10, C: 83·00, H: 4·90%.

Gefunden N: 12·15, C: 82·73, H: 5·10%.

In seinen Eigenschaften schließt sich dieses Triazol dem isomeren β -Naphtyldiphenyltriazol an. Es ist eine schwache Base, die kein Pikrat zu bilden vermag und deren Hydrochlorid beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Triazols als schmierige Masse herausfällt, welche bei Behandlung mit Alkohol oder Wasser das ursprüngliche Produkt zurückbildet.

¹ Journal für prakt. Chemie, 54 (165).

1-(*o*-Tolyl)-3,5-Diphenyl-1,2,4-Triazol.¹

2 g Dibenzamid und 1·4 g *o*-Tolylhydrazinchlorhydrat werden bei 150° zusammengeschmolzen. Innerhalb einer halben Stunde ist die Schmelze bläschenfrei und wird nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren desselben blieben 1·5 g eines gefärbten Öles zurück, welches nach längerem Stehen fest wird. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, resultierte ein weißes Pulver, das unter dem Mikroskop rosettenartig gelagerte Nadeln oder feine Prismen darstellt, welche bei 87 bis 88° schmelzen.

3·569 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2%₀ des Volumens) 0·4459 cm³ N (717 mm, 21°) nach Pregl.

3·675 mg Substanz gaben 10·935 mg CO₂ und 1·758 mg H₂O nach Pregl.

C₂₁H₁₇N₃: Berechnet N: 13·50, C: 81·03, H: 5·46%₀.

Gefunden N: 13·68, C: 81·15, H: 5·31%₀.

Das Triazol ist eine schwache Base. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung desselben fällt das Hydrochlorid in Form eines weißen Pulvers, welches abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet wird.

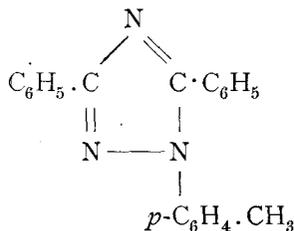
0·2784 g Substanz gaben 0·1119 g AgCl.

C₂₁H₁₇N₃·HCl: Berechnet Cl: 10·21%₀.

Gefunden Cl: 10·20%₀.

Es schmilzt unter Abgabe von Chlorwasserstoff bei 178°. Auch bei Behandlung mit Alkohol oder Wasser zersetzt es sich unter Rückbildung des Triazols.

¹ v. Walther und Krumbiegel (Journal für prakt. Chemie, 67, p. 484) erwähnen ein 1-*o*-Tolyl-3,5-Diphenyltriazol, das sie aber nicht krystallisiert erhielten und nicht analysierten.

1-(*p*-Tolyl)-3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-Triazol.

2 g Dibenzamid und 1·4 g *p*-Tolylhydrazinchlorhydrat werden bei 150° zusammengesmolzen. Nach halbstündigem Erhitzen sind in der Schmelze keine Bläschen mehr zu bemerken. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung läßt beim Verdunsten beiläufig 2 g eines gefärbten Öles zurück, das im Vakuum bald erstarrt. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich 0·56 g reines Triazol in Gestalt von farblosen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 109° zeigen. Es stimmt darin mit dem von Walther und Krumbiegel¹ auf anderem Wege dargestellten gleichen Triazol überein.

3·545 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 0·4254 cm³ N (723 mm, 22°) nach Pregl.

4·024 mg Substanz gaben 1·857 mg H₂O und 11·910 mg CO₂ (nach Pregl).

C₂₁H₁₇N₃: Berechnet N: 13·50, C: 81·03, H: 5·46⁰/₁₀.

Gefunden N: 13·31, C: 80·72, H: 5·12⁰/₁₀.

Das Chlorhydrat des Triazols fällt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Ätherlösung desselben. Es stellt ein weißes Pulver dar, welches unter Abgabe von Chlorwasserstoff bei 172° schmilzt. Bei Behandlung mit Wasser und Alkohol verliert es ebenfalls Chlorwasserstoff und geht in das freie Triazol über.

0·1882 g Substanz gaben 0·0774 g AgCl.

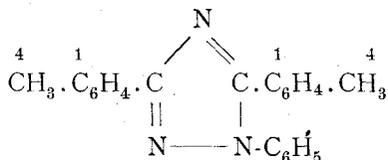
C₂₁H₁₇N₃·HCl: Berechnet Cl: 10·21⁰/₁₀.

Gefunden Cl: 10·15⁰/₁₀.

¹ Journ. für prakt. Chemie, 67 (487).

3, 5-Tolyltriazole.

Analog dem Dibenzamid lassen sich auch Homologe desselben in Triazole überführen. Ich überzeugte mich von der Richtigkeit dieser Behauptung, indem ich aus dem Diparatoluylamid das Phenyl-Di-*p*-Tolyltriazol und das Di-*p*-Tolyltriazol herstellte. Die Bedingungen, unter denen diese Triazole dargestellt wurden, sind dieselben wie bei den entsprechenden Phenyltriazolen, so daß ich nur darauf hinzuweisen brauche.

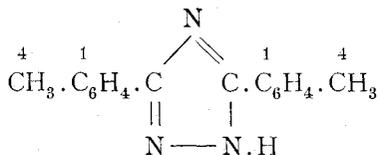
1-Phenyl-3, 5-Di-*p*-Tolyl-1, 2, 4-Triazol.

Aus 2 g Di-*p*-Toluylamid und 1.1 g Phenylhydrazinhydrochlorid durch Zusammenschmelzen, analog der Darstellung des Triphenyltriazols.

Es stellt Blättchen vom Schmelzpunkt 115° dar und stimmt darin mit dem von Engelhardt¹ auf anderem Wege erhaltenen Di-*p*-Tolylphenyltriazol überein.

3.303 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2⁰/₁₀ des Volumens) 0.4018 cm³ N (718 mm, 24°) nach Pregl.

C₂₂H₁₉N₃: Berechnet N: 12.92⁰/₁₀.
Gefunden N: 13.21⁰/₁₀.

3, 5-Di-*p*-Tolyl-1, 2, 4-Triazol.

Aus 2 g Di-*p*-Toluylamid und 2 g Semicarbazidhydrochlorid durch Zusammenschmelzen analog dem Diphenyltriazol. Es kristallisiert mit einem Mol Krystallwasser in

¹ Journal für prakt. Chem., 54, 160.

glänzenden rhomboedrischen Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 246° zeigen. Dasselbe Triazol hat Pinner¹ dargestellt.

0.4652 g Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0.0320 g an Gewicht.

$C_{16}H_{15}N_3 \cdot H_2O$: Berechnet H_2O : 6.740%.
Gefunden H_2O : 6.870%.

Die folgenden Analysen wurden mit der getrockneten Substanz ausgeführt.

3.626 mg Substanz gaben 2.002 mg H_2O und 10.254 mg CO_2 nach Pregl.
3.328 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0.5096 cm³ N
(719 mm, 18°) nach Pregl.

$C_{16}H_{15}N_3$: Berechnet C: 77.10, H: 6.02, N: 16.88%.
Gefunden C: 77.12, H: 6.13, N: 16.95%.

Acetyl-Di-*p*-Tolyltriazol.

Durch zwölfstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Di-*p*-Tolyltriazol in sein Acetylderivat über. Dasselbe stellt fächerartig gelagerte Nadelbüschel dar und schmilzt bei 128° .

2.838 mg Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0.3783 cm³ N
(712 mm, 24°) nach Pregl.

$C_{16}H_{14}N_3 \cdot CO \cdot CH_3$: Berechnet N: 14.43%.
Gefunden N: 14.35%.

Zusammenfassung.

Ausgehend von Dibenzamid, beziehungsweise Di-*p*-Toluyamid habe ich durch Zusammenschmelzen mit Hydrazinsalzen eine Reihe von schon bekannten und neuen Triazolen hergestellt. Die schon bekannten sind teilweise von Pinner, Engelhardt und Pellizzari dargestellt worden. Pinner erhielt Diphenyltriazol aus Dibenzonylhydrazidin durch Abspaltung von Ammoniak in saurer Lösung. Engelhardt stellte verschiedene Triazole durch Einwirkung von primären Hydrazinen auf Nitrile unter dem Einfluß von Natrium dar. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge sind jedoch wenig

¹ Liebigs Ann., 298, 12.

aufgehell. Pellizzari endlich stellte, wie schon einleitend erwähnt wurde, durch Destillation von Säureamiden mit Säurehydraziden Triazole her. Auf letztere Reaktion schien sich die Triazolbildung, ausgehend von Dibenzamid und dessen Homologen zurückführen zu lassen. Die diesbezüglichen Versuche aber führten zu dem Ergebnis, daß hier keine Variation der Pellizzari'schen, sondern eine auch für sekundäre aromatische Säureamide charakteristische Reaktion vorliegt. An neuen Körpern sind in dieser Arbeit das 1-(1-Naphtyl)-3,5-Diphenyltriazol, das 1-(*o*-Tolyl)-3,5-Diphenyltriazol und dessen Chlorhydrat, sowie das Chlorhydrat des 1-(*p*-Tolyl)-3,5-Diphenyltriazols beschrieben.
