

Über Derivate des Phenylmethyltriazols

Von

Walter Gabel und Oskar Schmidegg

(V. Mitteilung über Triazole von K. Brunner und Mitarbeitern)

Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck:

Vorstand Prof. Philippi

(Vorgelegt in der Sitzung vom 16. Dezember 1926)

Um Triazole mit symmetrischer Anordnung der Stickstoffatome im Molekül, also 1, 2, 4-Triazole, eingehender als bisher zu studieren, scheint das 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazol ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein. Diese Verbindung ist nämlich mit relativ besserer Ausbeute als andere 1, 2, 4-Triazole nach dem Verfahren von K. Brunner herstellbar und läßt, wegen der Anwesenheit einer Phenylgruppe bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salpetersäure, die Bildung von Substitutionsprodukten erwarten.

Die Darstellung von 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazol, welche K. Brunner in seiner ersten Veröffentlichung¹ empfahl, ließ sich durch das folgende Verfahren vereinfachen und in bezug auf die Ausbeute verbessern.

K. Brunner gab uns nämlich die Anweisung, zur Darstellung folgende Vorschrift zu benützen. In einem Glaskolben von 200 cm^3 Inhalt, der mit einem Kork, durch den ein Glaskugelventil gesteckt wurde, verschließbar ist, werden 10 g Diacetamid, 11 g freies Phenylhydrazin und 132 g zehnprozentiger Essigsäure auf dem kochenden Wasserbad 8 Stunden hindurch erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit, in der sich das Reaktionsprodukt zum Teil als Öl abgeschieden hat, in eine Schüttelflasche gegossen, mit etwas Äther nachgespült und mit Kalilauge übersättigt. Die alkalische Mischung wird dann dreimal mit Äther ausgeschüttelt.

Die mit dem Scheidetrichter abgeschiedenen ätherischen Lösungen werden in einem Kochkolben gesammelt, der Äther wird abdestilliert und der im Kolben gebliebene Rückstand, welcher nebst Phenylmethyltriazol freies Phenylhydrazin und Acetylphenylhydrazin enthält, mit ungefähr 20 cm^3 Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.1 zur Spaltung des Acetylphenylhydrazins eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird im selben Glaskolben die saure Lösung mit Lauge übersättigt und so viel Fehling'sche Lösung nach und nach zugesetzt, daß nach viertelstündigem Erwärmen im kochenden Wasserbad die über dem roten Kupferoxydul stehende Flüssigkeit deutlich blau erscheint. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit vom Niederschlag möglichst klar in eine Schüttelflasche abgegossen, der Kupferoxydulniederschlag aber, der viel Phenylmethyltriazol eingeschlossen enthält, durch Zugabe von Ammoniak und andauerndes Durchleiten von Luft gelöst. Diese meist vom suspendierten Phenylmethyltriazol getrübbte blaue Flüssigkeit wird mit der vorher abgegossenen in der Schüttelflasche vereinigt und nun dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um ihr das Phenylmethyltriazol möglichst vollständig zu entziehen. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit entwässertem Kaliumcarbonat getrocknet und nach und nach in einem Fraktionierkolben, der

für die Vakuumdestillation mit Kork, Thermometer und Kapillare vorgerichtet ist, in dem Maße als der Äther nach dem Erwärmen des Kolbens auf einem warmen Wasserbad abdestilliert, vereinigt. Der im Fraktionierkolben gebliebene Rückstand wird dann noch so lange im nun zum Kochen erhitzten Wasserbad erwärmt, bis der Äther fast vollständig vertrieben ist. Hernach wird der Fraktionskolben in ein Ölbad eingesetzt und der Inhalt bei langsam steigender Temperatur unter vermindertem Druck destilliert. Bei 12 *mm* Druck destilliert bei 140 bis 145° reines Phenyldimethyltriazol über, das zunächst flüssig ist, aber nach kurzer Zeit vollständig erstarrt. Die Menge des so gewonnenen Phenyldimethyltriazols betrug bei Anwendung von 10 *g* Diacetamid und 11 *g* Phenylhydrazin durchschnittlich 8·8 *g*.

1. Einwirkung von Methyl- und Äthyljodid auf 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazol.

Wird Phenyldimethyltriazol mit der vierfachen Gewichtsmenge Methyljodid übergossen, so geht es alsbald in Lösung. Bleibt die Lösung mehrere Tage im Dunklen stehen, so erstarrt sie zu einer gelbbraunen kristallisierten Masse, die nach mehrmaligem Durchmischen und Abwaschen mit Äther aus reinem Jodmethylat des Phenyldimethyltriazols besteht. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, gibt aber nur eine trübe Lösung, die beim Konzentrieren keine Krystalle mehr abscheidet. Auch aus reinem Methylalkohol konnte das Salz nicht umkristallisiert werden. Zur Analyse wurde daher das unmittelbar erhaltene Produkt verwendet. Das Salz schmolz bei 158 bis 159°.

0·2093 *g* Substanz gaben 0·1559 *g* Jodsilber;
 0·2073 *g* > > 0·3217 *g* Kohlendioxyd und 0·0877 *g* Wasser;
 0·1913 *g* > > 23·0 *cm*³ Stickstoff, bei 718 *mm* und 16°.
 Ber. für C₁₁H₁₄N₃J: C 41·90, H 4·48, N 13·34, J 40·290/0;
 Gef.: C 42·34, H 4·73, N 13·16, J 40·260/0.

Chlormethylat.

Zur Darstellung des Salzes wurde eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit frisch gefälltem Chlorsilber so lange geschüttelt, bis eine Probe des Filtrats mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure Schwefelkohlenstoff nicht mehr violett färbte. Erst nach fast vollständigem Eindunsten der Lösung schied sich dieses leicht lösliche Salz ab. Es bildete farblose Krystalle.

0·1129 *g* Substanz gaben 0·0710 *g* Chlorsilber.
 Ber. für C₁₁H₁₄N₃Cl: Cl 15·860/0;
 gef.: Cl 15·570/0.

Platinchloriddoppelsalz.

Eine verdünnte Lösung des Chlorhydrats, die etwas freie Salzsäure enthielt, gab mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure erst nach Stehen im Vakuum über Schwefelsäure eine Abscheidung

von braunen Krystallen, die nachträglich im Wasser schwer löslich waren.

0·0666 g des Doppelsalzes gaben 0·0164 g Platin.

Ber. f. $(C_{11}H_{14}N_3Cl)_2PtCl_4$: Pt 24·890/0;

gef.: Pt 24·630/0.

Quecksilberchloriddoppelsalz.

Wird eine wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Quecksilberchloridlösung versetzt, so fällt ein weißer Niederschlag, der unter dem Mikroskop lange farblose Prismen erkennen läßt. Der gut ausgewaschene Niederschlag gab nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei der Analyse Resultate, die nur annähernd auf ein Doppelsalz der Formel $C_{11}H_{14}N_3Cl \cdot 3 HgCl_2$ hinweisen.

0·2017 g Doppelsalz gaben 0·1329 g Quecksilbersulfid;

0·2068 g » » 0·1367 g » »

0·2068 g » » nach der Abscheidung des Quecksilbers 0·1999 g Chlor-silber.

Ber. für $C_{11}H_{14}N_3Cl \cdot 3 HgCl_2$: Hg 57·97, Cl 23·910/0;

gef.: Hg 56·80, 56·98, Cl 23·910/0.

Phenylmethyltriazolmethoxyhydrat.

Zur Gewinnung der freien Base wurde eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit einer zur Umsetzung mehr als hinreichenden Menge frisch gefällten Silberoxyds wiederholt durchgeschüttelt. Die filtrierte Lösung mußte, um sie vor Kohlendioxyd zu schützen, in einem Fraktionierkolben unter vermindertem Druck, wobei durch eine Kapillare von Kohlendioxyd befreite Luft durchgeleitet wurde, konzentriert werden. Nach dem völligen Verdunsten der konzentrierten Lösung im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure blieb eine in feinen Nadeln krystallisierte Substanz zurück, die kräftig alkalisch reagierte und nach längerem Liegen an der Luft infolge der Aufnahme von Kohlensäure mit Salzsäure aufbrauste. Die wässrige Lösung der Base gab mit Pikrinsäure eine aus öligen Tröpfchen bestehende Fällung. Die mit Salzsäure nur wenig übersättigte Lösung der Base wurde durch Ferrozyankalium und auch durch Quecksilberchlorid krystallinisch gefällt. Mit Platinchloridchlorwasserstoff entstand das vorher erwähnte mit Oktaederformen krystallisierte Doppelsalz.

Das Jodäthylat

des 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazols konnte wie das Jodmethylat durch Lösen des freien Phenylmethyltriazols in Jodäthyl erhalten werden. Der nach dem Verdunsten des in Überschuß zugesetzten Jodäthyls gebliebene Rückstand zeigte zunächst keine Neigung zur

Krystallisation. Diese konnte erst erreicht werden, als mit einer kleinen Probe, die nach wiederholtem Reiben mit dem Glasstab krystallinisch aussah, geimpft wurde. Die dann erhaltenen gelben Krystalle zeigten nach wiederholtem Abwaschen mit Äther den Schmelzpunkt bei 194° .

0·1964 g Substanz gaben 0·1399 g Jodsilber.

Ber. für $C_{12}H_{16}N_3J$: J 38·570/0;

gef.: J 38·510/0.

Chloräthylat.

Das durch Schütteln der wässrigen Lösung des Jodäthylats mit Chlorsilber erhaltene Chloräthylat krystallisierte nach dem Eindunsten der vorher in der Wärme konzentrierten Lösung im Vakuumexsiccator in farblosen langen Nadeln, die bei 54° schmolzen.

Platinchloriddoppelsalz.

Die wässrige Lösung des Chloräthylats wird durch Platinchlorid sofort krystallisiert gefällt.

0·1027 g Doppelsalz gaben 0·0249 g Platin

Ber. für $(C_{12}H_{16}N_3)_2PtCl_6$: Pt 24·630/0;

gef.: Pt 24·240/0.

Freie Base.

Die aus dem Jodäthylat durch Schütteln mit Silberoxyd gewonnene Lösung der quaternären Base gab erst nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure farblose Krystalle, die an der Luft zerflossen. Ihre Lösung zeigte stark alkalische Reaktion und gab mit Pikrinsäure ebenfalls eine nur ölige Fällung. Die mit möglichst wenig Salzsäure übersättigte Lösung wurde durch Ferrozyankalium, Quecksilberchlorid, Platinchlorid krystallinisch gefällt.

Das Jodäthylat zerfällt beim Erhitzen auf 300° in Jodäthyl und Phenyltrimethyltriazol.

0·4345 g Jodäthylat wurden mit Sand gemengt, in einem Fraktionierkolben, durch den Kohlendioxyd geleitet wurde, auf zirka 300° erhitzt. Die abziehenden Dämpfe wurden wie bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung durch erwärmtes Wasser, in dem sich amorpher Phosphor befand, in alkoholische Silbernitratlösung geleitet. Bei der Zersetzung mit Wasser betrug das Gewicht des Jodsilbers 0·2793 g. Im Destillationsrückstand konnte Phenyltrimethyltriazol durch Extraktion mit Äther aufgefunden werden. Die Menge des Phenyltrimethyltriazols betrug jedoch nur zirka 500/0 der berechneten. An Jodäthyl aber wurden 42·700/0 gefunden, während die Berechnung 47·380/0 erforderte.

2. Einwirkung von Schwefelsäure auf 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazol.

Es war zu erwarten, daß bei geeigneten Bedingungen die Einwirkung von Schwefelsäure ohne Zerstörung des Triazolringes.

in der am Stickstoffatom haftenden Phenylgruppe eine Substitution unter Bildung einer Sulfosäure ermögliche.

Anhaltspunkte für diese Annahme finden sich in der chemischen Literatur. So hat Carl Möllenhoff durch die Einwirkung rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydrid auf Phenylmethylpyrazolon Phenylmethylpyrazolon-*p*-sulfosäure¹ und durch Erhitzen von Antipyrin mit rauchender Schwefelsäure auf 130° eine Antipyrinsulfosäure² erhalten. Joh. Thiele und K. Schleussner konnten Diamidophenylosotriazol mit acht- bis zehnprozentiger rauchender Schwefelsäure in Diamidophenylosotriazolsulfosäure³ überführen.

Es empfahl sich demnach, für die Versuche der Darstellung einer Sulfosäure des Phenyldimethyltriazols, rauchende Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur einwirken zu lassen. Die verwendete rauchende Schwefelsäure hatte einen Gehalt von 31% Anhydrid. Der Gehalt wurde durch die Wägung einer Probe, die in eine gewogene Kugelkapillare aufgenommen und nach dem Zerschlagen der Kapillare unter Wasser bis zu einem bestimmten Volumen verdünnt war, durch Titration ermittelt.

Nachdem ein Vorversuch, bei dem Phenyldimethyltriazol in der sechsfachen Gewichtsmenge der rauchenden Schwefelsäure unter Kühlung gelöst wurde und die Mischung nur bei Zimmertemperatur eine halbe Stunde stehen blieb, ergeben hatte, daß fast die ganze Menge des verwendeten Phenyldimethyltriazols bei der Aufarbeitung des Versuches zurückerhalten wurde, so wurde dann unter Erwärmung mit gutem Ergebnis, wie folgt, verfahren.

5 g Phenyldimethyltriazol wurden in 30 g rauchender Schwefelsäure von 31% Anhydrid unter Kühlung nach und nach eingetragen. Die Lösung blieb dann eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbad stehen.

Nach nochmals halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch auf Eis gegossen und vorsichtig mit Wasser verdünnt, dann zur Abscheidung der Schwefelsäure mit gut aufgeschlämmten Bariumcarbonat abgesättigt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wog 7.2 g. Die theoretische Berechnung hätte bei der Annahme, daß sich das Barytsalz einer Monosulfosäure gebildet habe, 9.2 g erfordert. Das so erhaltene Barytsalz war noch durch unangegriffenes Phenyldimethyltriazol verunreinigt. Um es davon zu befreien, wurde es nochmals aufgelöst, die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die hernach beim Einengen der wässrigen Lösung erhaltene Krystallmasse wurde nochmals umkrystallisiert und an der Luft getrocknet. Das Salz war rein weiß und zeigte unter dem Mikroskop strahlige Krystallaggregate. Krystallwasser war nicht nachweisbar, es verlor nämlich weder beim Stehen im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen auf 150° an Gewicht.

0.1253 g Barytsalz gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.0455 g Baryumsulfat;
 0.2102 g » » nach Carius 0.1501 g Baryumsulfat.
 0.2146 g » » 0.2938 g Kohlendioxyd und 0.0639 g Wasser.
 0.1796 g » » 20.8 cm³ Stickstoff, bei 760 mm und 18°.

¹ Ber. d. D. chem. Gesellschaft, XXV. (1892), p. 1941.

² Ibid., p. 1951.

³ Liebigs Ann., 295 (1897), p. 142.

Ber. für $(C_{10}H_{10}N_3SO_3)_2Ba$: C 37·40, H 3·14, N 13·10, S 10·00, Ba 21·41%;
 gef.: C 37·35, H 3·33, N 13·32, S 9·81, Ba 21·37%.

Wie vorstehende Resultate der Analyse ergaben, lag das Baryumsalz der 1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazolmonosulfosäure vor. Es ist in Wasser, besonders in heißem sehr leicht löslich. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion, mit Bleiacetat keine Fällung, nur mit basischem Bleiacetat entsteht eine leichte Trübung, die auf Zusatz von Essigsäure sofort wieder verschwindet.

Kupfersalz.

Es wurde durch Wechselersetzung aus dem Baryumsalz mit Kupfersulfat hergestellt. Die heiß gesättigte Lösung schied hellblaue, undurchsichtige Krystalle ab, die beim Erhitzen auf 110° ihre Farbe in violettblau ändern und dabei 11% an Gewicht verlieren. Es entspricht dies einem Krystallwassergehalt von 4 *aq* (berechnet 11·2%).

0·0981 *g* wasserfreies Salz gaben 0·0139 *g* Kupferoxyd.

Ber. für $(C_{10}H_{10}N_3SO_3)_2Cu$: Cu 11·19%;
 gef.: Cu 11·32%.

Kaliumsalz.

Es wurde aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat hergestellt. Die nach dem Konzentrieren des Filtrats erhaltene Krystallmasse wurde nochmals umkrystallisiert. Die lufttrockenen Krystalle enthielten 2 Moleküle Krystallwasser (berechnet 11·0%, gefunden 10·9%).

0·2655 *g* lufttrockenes Salz gaben 0·0703 *g* Kaliumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_3SO_3K+2H_2O$: K 11·95%;
 gef.: K 11·88%.

Natriumsalz.

Es wurde wie das Kaliumsalz aus dem Bariumsalz dargestellt, bildete glänzende Blättchen, die lufttrocken 1 Molekül Wasser enthielten (berechnet 6·14%, gefunden 6·44%).

0·2367 *g* lufttrockenes Salz gaben 0·0595 *g* Natriumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_3SO_3Na+H_2O$: Na 7·85%;
 gef.: Na 8·14%.

1-Phenyl-3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-Triazolsulfosäure. $C_{10}H_{11}O_3N_3S$.

Zur Darstellung der freien Sulfosäure wurde die Lösung des Baryumsalzes solange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis ein weiterer Tropfen keinen Niederschlag mehr herbeiführte. Nach

dem Abfiltrieren des in der Wärme abgeschiedenen Baryumsulfats und Eindampfen des Filtrats schied sich die freie Säure in Form durchsichtiger, strahlenförmig angeordneter Krystalle von monoklinem Habitus ab. Hygroskopisch sind sie nicht. Sie enthalten noch 1 Molekül Krystallwasser, das bei 120° entweicht (berechnet für 1 H₂O: 6·15⁰/₀, gefunden: 6·70⁰/₀).

Bei 120° färbt sich die Säure schon stark gelb, höher erhitzt, tritt Verkohlung ein.

0·2010 g wasserfreie Säure gaben nach Carius 0·1886 g BaSO₄.

0·1325 g » » » 20·9 cm³ Stickstoff bei 715 mm und 20°.

Ber. für C₁₀H₁₁O₃N₃S: N 16·60, S 12·70⁰/₀;

gef.: N 16·89, S 12·89⁰/₀.

Über die Darstellung und Eigenschaften eines Nitroprodukts dieser Sulfosäure wird in der folgenden Abhandlung »Über die Nitrierung von Phenyl- und Naphtyltriazolen« von Franz Hernler und Fritz Matthes berichtet.
