

Über die Nitrierung von Phenyl- und Naphthyl-1,2,4-triazolen

Von

Franz Hernler und Fritz Matthes †

(VI. Mitteilung »Über Triazole« von Karl Brunner und Mitarbeitern)

(Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck,
Vorstand: Prof. Philippi)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dezember 1926)

In einer Reihe von Arbeiten wurden am hiesigen Institut mit Hilfe der Brunner'schen Triazolsynthese¹ 1,2,4-Triazolderivate studiert. Die vorliegende Abhandlung berichtet über die Versuche, die zur Nitrierung von Phenyl- und Naphthyltriazolen angestellt wurden. Bis jetzt wurden² in der Literatur noch keine Nitrophenyl- und Nitronaphthyltriazole beschrieben, nur Pechmann³ führte zur leichteren Oxydation des Phenyls bei der Darstellung des freien Osotriazols in die Phenylsotriazolcarbonsäure eine Amidogruppe ein. Arbeiten zur Ermittlung der Eintrittsstelle der Nitrogruppe scheinen in der Literatur überhaupt nicht auf. Das genaue Studium wurde am Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 mit dem Ziele durchgeführt, die Eintrittsstelle der Nitrogruppe möglichst eindeutig zu bestimmen.

Weist schon die glatte Durchführbarkeit der Reaktion in allen untersuchten Fällen auf die Bildung von Nitrokörpern hin, so bestätigen dies auch die Eigenschaften der gebildeten Produkte. Daß es sich dabei um aromatisch gebundene Nitrogruppen handelt, geht schon daraus hervor, daß durch Zinnoxidulnatron in verdünnter weingeistiger Lösung ein Azokörper gebildet wird, durch Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure der entsprechende Amidokörper entsteht. Diese Ansicht wurde noch verstärkt durch die Möglichkeit der leicht durchführbaren Diazotierung und der Verknüpfung des so entstandenen Diazokörpers zu einem Azofarbstoff, z. B. mit R-Salz.

Zur besseren Charakterisierung wurden auch verschiedene Doppelsalze der Nitrokörper und von den Amidokörpern außerdem in einer Anzahl von Fällen die Azetylierung und Benzoylierung durchgeführt.

Leider konnte die Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Benzolkern bisher nicht eindeutig ermittelt werden, da einerseits die in

¹ Brunner, M. f. Ch., 1915, Bd. XXXVI, p. 530.

² Mit Ausnahme des von C. Gastaldi (C. 1924, I, 1930) erwähnten 1-p-Nitrophenylmethoxytriazols.

³ Pechmann, Ann. Chem. Pharm., Bd. 262, p. 317.

der Literatur aufscheinende¹ leichte Oxydierbarkeit des Phenyls in N-phenylsubstituierten 1,2,4-Triazolen mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung am Nitrophenyl-1-dimethyltriazol-1,2,4 nicht bestätigt werden konnte, andererseits die mit den drei isomeren Nitrophenylhydrazinen und Diazetamid nach der Brunner'schen Synthese ausgeführten Versuche lediglich zum *m*-Nitrophenyldimethyltriazol — allerdings auch nur mit einer Ausbeute von 0·6% — führten, das aber mit dem durch Nitrierung erhaltenen Nitrophenyldimethyltriazol nicht übereinstimmte und auch der Ersatz der Amidogruppe nach der Sandmeyer-Gattermann'schen Reaktion, zum Beispiel durch Brom, nicht gelang, so daß ein Vergleich mit dem aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diazetamid erhaltenen *p*-Bromphenyldimethyltriazol nicht möglich war.

Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt, und hoffe ich, in nächster Zeit darüber ein positives Resultat mitteilen zu können.

Experimentelles.

Darstellung des Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Zu einer erkalteten Lösung von 20 g Kaliumnitrat in 34 cm³ konz. Schwefelsäure (spez. Gewicht 1·839) werden portionenweise 10 g gepulvertes Phenyldimethyltriazol zugegeben, die Temperatur dabei immer unter 65° gehalten und nach vollständiger Lösung noch 25 Minuten am Wasserbad auf 65° erwärmt. Nach dem Erkalten wird die gelb gefärbte Lösung in 200 cm³ Wasser eingegossen, von einem geringen Rückstand abfiltriert und mit einer Lösung von 70 g kalzinierter Soda in 500 cm³ Wasser fast vollständig neutralisiert. Nach längerem Stehen wird das Nitroprodukt abgesaugt, zur Reinigung in heißem 96prozentigem Alkohol gelöst und in heißes Wasser einfiltriert. Nach dem vollständigen Auskrystallisieren wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Es wurden 9·36 g Nitrokörper, entsprechend einer Ausbeute von 74·73%² erhalten. Die nadelförmigen Krystalle besitzen gelbe Farbe, sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Säuren und heißem Wasser. Durch Fehling'sche Lösung und schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung werden sie selbst am kochenden Wasserbad nicht verändert. Bei 9 mm Druck und 160° Badtemperatur sublimieren sie zu langen, fast farblosen, durchsichtigen Krystallen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 149°.

4·615 mg: 9·288 mg CO₂, 2·014 mg H₂O. (Nach Pregl.)

2·483 mg (703 mm, 19·5° C): 0·593 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NO₂: 55·020% O, 4·620% H, 25·690% N.

Gef.: 54·890% O, 4·880% H, 25·860% N.

¹ Andreocci, Ber. d. deutschen chem. Ges., XXV. (1892), p. 227.

² In bezug auf die theoretisch berechnete Menge wie auch bei den folgenden Berechnungen.

Pikrat des Nitrokörpers.

Die ätherische Lösung des Nitrokörpers wird mit einer gesättigten, ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, die gelbgefärbten, nadelförmigen Krystalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Pikrat schmilzt bei 141 bis 142°, ist leicht löslich in Alkohol und krystallisiert aus heißem Wasser in blättchenförmigen Krystallen. Ausbeute 70%.

3·098 mg (697 mm, 14° C): 0·625 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NO₂·C₆H₃N₃O₇: 21·93% N.

Gef.: 22·04% N.

Platinchloriddoppelsalz des Nitrokörpers.

Die salzsaure Lösung des Nitrokörpers mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, scheidet nach einigem Stehen die Doppelverbindung in orangegelben Krystallnadeln ab, die abgesaugt und im Vakuum über Kalk getrocknet werden. Ausbeute 59%. Zersetzungspunkt bei 270°.

4·707 mg (705 mm, 17° C): 0·558 cm³ N. (Nach Pregl.)

4·732 mg nach dem Veraschen: 1·101 mg Pt. (Nach Pregl.)

Ber. für (C₁₀H₁₀N₃·NO₂·HCl)₂PtCl₄: 13·24% N, 23·07% Pt.

Gef.: 12·96% N, 23·27% Pt.

Darstellung des Azokörpers.

(Durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnoxidulnatron.¹)

In eine heiße, wässrige Lösung von 1·5 g Ätznatron und 0·9 g Zinnchlorür wird eine alkoholische Lösung von 0·7 g Nitrokörper eingetragen und eine Stunde am Wasserbad erwärmt. Mit dem Abdunsten des Alkohols scheidet sich am Boden des Kolbens ein Öl ab, in der überstehenden Flüssigkeit hingegen erscheinen gelbe Krystallnadeln von unverändertem Nitrokörper. Das durch Dekantation erhaltene Öl wird in wenig heißem Alkohol gelöst und in heißes Wasser einfiltriert, wobei sich der Azokörper in goldgelben, seidenglänzenden Krystallnadeln abscheidet. Nach nochmaligem Umkrystallisieren und Trocknen im Vakuum lag der Schmelzpunkt bei 158°. Ausbeute 67%.

1·997 mg (705 mm, 20° C): 0·553 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·N = N·N₃H₁₀C₁₀: 30·11% N.

Gef.: 29·92% N.

Darstellung des Amidokörpers.

(Durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinn und konz. Salzsäure.)

Zu einem Gemenge von 4 g Nitrokörper und 7·2 g granuliertem Zinn werden nach und nach 24 cm³ konz. Salzsäure

¹ Witt, Ber. d. deutschen chem. Ges. 18 (1885), p. 2912.

(spez. Gewicht 1·19) zugegeben und bis zur Lösung des Zinns am Wasserbad erwärmt, die hellgelbe Lösung zur Trockene eingedampft und nach dem Lösen des Rückstandes in viel heißem Wasser das Zinn quantitativ mit Schwefelwasserstoff entfernt. Nach starkem Einengen der Lösung wird der Amidokörper mit konzentrierter Sodalösung ausgefällt, gesättigte Kochsalzlösung zur Verminderung der Löslichkeit zugegeben und nach längerem Stehen abgesaugt. Durch Ausäthern des Filtrats kann noch etwas Base gewonnen werden. 4 g Nitrokörper gaben 3·2 g Amidokörper, entsprechend einer Ausbeute von 90⁰/₁₀₀. Der so erhaltene Amidokörper ist gelbgrau gefärbt, aus Äther krystallisieren grün schillernde, sternchenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 183°. Er ist leicht löslich in Säuren und Alkohol, ziemlich schwer in Äther. Bei 10 mm Druck auf 160 bis 180° erhitzt, wird der Amidokörper in rein weißen Krystalldrusen erhalten.

2·335 mg: 5·462 mg CO₂, 1·299 mg H₂O. (Nach Pregl.)

2·878 mg (717 mm, 22° C): 0·783 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NH₂: 63·79⁰/₁₀₀ C, 6·42⁰/₁₀₀ H, 29·78⁰/₁₀₀ N.

Gef.: 63·79⁰/₁₀₀ C, 6·22⁰/₁₀₀ H, 29·69⁰/₁₀₀ N.

Pikrat des Amidokörpers.

Die ätherische Lösung der sublimierten Base mit einer gesättigten, ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, scheidet das Pikrat in Form eines gelben Niederschlages ab, der abgesaugt, mit Äther gewaschen, nach dem Trocknen im Vakuum einen Schmelzpunkt von 177° zeigt. Ausbeute 65⁰/₁₀₀.

2·865 mg (709 mm, 24·5° C): 0·636 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NH₂·C₆H₃N₃O₇: 23·51⁰/₁₀₀ N.

Gef.: 23·76⁰/₁₀₀ N.

Platinchloriddoppelsalz des Amidokörpers.

Die salzsaure Lösung des Amidokörpers mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, scheidet erst nach längerem Stehen schön ausgebildete, feine Krystallnadeln von rötlichgelber Farbe ab. Ausbeute 60⁰/₁₀₀. Zersetzungspunkt bei 250°

5·634 mg (713 mm, 22° C): 0·730 cm³ N. (Nach Pregl.)

5·623 mg nach dem Veraschen: 1·382 mg Pt. (Nach Pregl.)

Ber. für (C₁₀H₁₀N₃·NH₂·HCl)₂·PtCl₄: 14·25⁰/₁₀₀ N, 24·82⁰/₁₀₀ Pt.

Gef. 14·11⁰/₁₀₀ N, 24·58⁰/₁₀₀ Pt.

Azetylierung des Amidokörpers.

Zu einer alkoholischen Lösung von Essigsäureanhydrid werden 0·5 g Amidokörper gegeben, am Wasserbad stark eingeeengt, nach dem Versetzen mit Methylalkohol am Rückflußkühler gekocht und bei der Temperatur des kochenden Wasserbades bei 12 mm Druck

abdestilliert. Zurück bleibt ein braunes Öl, das auf keine Weise in den kristallisierten Zustand gebracht werden konnte. Es wurde in Essigsäure gelöst, mit Sodalösung übersättigt und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, der Salzlückstand mit Chloroform extrahiert und nach dem Abdestillieren desselben wieder ein braunes Öl erhalten, das zu kristallisieren vergeblich versucht wurde.

Ein Teil dieses Öles wurde im Extraktionsapparat 48 Stunden mit Äther, in dem das Azetylprodukt sehr schwer löslich ist, behandelt und eine geringe Menge gelblicher Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 91 bis 93° zeigten.

2·079 mg (707 mm, 20° C): 0·408 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·N·(OCCH₃)₂: 20·540/0 N.

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NH·OCCH₃: 24·340/0 N.

Gef.: 21·270/0 N.

Ein anderer Teil dieses Öles wurde im Vakuum zu destillieren versucht und dabei farblose Tropfen erhalten, die beim Abkühlen wohl fest, aber nicht krystallinisch wurden und selbst nach jahrelangem Stehen im Vakuum dasselbe glasige Aussehen beibehielten. Im Halse des Fraktionierkolbens setzten sich geringe Mengen von Krystallen eisblumenartig ab, die bei 109 bis 116° schmolzen.

Pikrat des Azetylproduktes.

Die essigsäure Lösung des öligen Azetylproduktes wird mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung versetzt und das abgeschiedene Pikrat wiederholt in Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt. Nach dem Trocknen zeigten die gelben, nadelförmigen Krystalle einen Schmelzpunkt von 196°.

3·112 mg (708 mm, 18° C): 0·601 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NH·OCCH₃·C₆H₃N₃O₇: 21·350/0 N.

Gef.: 21·110/0 N.

Benzoylierung des Amidokörpers.

0·3 g sublimierter Base werden in 15 g Natronlauge (15%) suspendiert, 1·3 g Benzoylchlorid zugesetzt und bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches geschüttelt, nach längerem Stehen die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Ihre alkoholische Lösung wird am Rückflußkühler gekocht und nach dem Verdünnen mit Wasser wird alles Flüchtige mit Wasserdampf abgetrieben. Nach häufiger Wiederholung dieser Reinigung wurde das Benzoylprodukt durch Verdünnen der heißen alkoholischen Lösung mit heißem Wasser und sehr langsames Abkühlen in feinen, langen, weißen Krystallnadeln erhalten, die nach dem Absaugen und Trocknen einen Schmelzpunkt von 88 und 90° zeigten. Ausbeute an reinem Produkt 22%. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

2·814 mg (711 mm, 21° C): 0·491 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃·NH·OC·C₆H₅: 19·170/0 N.

Gef.: 18·920/0 N.

Diazotierung des Amidokörpers und Kupplung des Diazokörpers mit R-Salz.

Die wässrige Lösung von 0·5 g sublimierter Base in 0·293 g Salzsäure (wasserfrei) wird mit einer Lösung von 0·204 g Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert, die Diazolösung zu einer Lösung von 0·925 g R-Salz, 0·62 g wasserfreier Soda in 15 cm³ Wasser zugegeben. Die Ausscheidung des rot gefärbten Farbstoffes wird durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung vervollständigt, abfiltriert und am Tonteller abgepreßt. Ausbeute 84/0. Zur Reinigung wird in Wasser gelöst und mit einer Mischung von Äther und Alkohol wiederholt ausgefällt. Der Farbstoff ist intensiv rot gefärbt, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther unlöslich.

4·712 mg (705 mm, 21° C): 0·560 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃N = NC₁₀H₄(SO₃Na)₂OH: 13·180/0 N.

Gef.: 12·790/0.

Die angestellten Färbeversuche ergaben, daß Baumwolle weder in alkalischer Lösung, noch nach dem Beizen mit Türkischrotöl, Aluminiumsulfat und Bleiazetat gefärbt wurde, während Schafwolle bei einer Färbung mit 2½/0 Farbstoff in saurem Bad lebhaft rot gefärbt wurde, welche Farbe beim Behandeln mit saurer Bichromatlösung in braungelb umschlug und bei Seide schön goldgelb auf die Faser zog.

Darstellung von Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Der Ersatz der Amidogruppe durch Brom gelang weder nach der alten Sandmeyer'schen, noch nach der von Gattermann modifizierten Reaktion.

Hingegen konnte das Bromphenyldimethyltriazol nach der Brunner'schen Synthese aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diazetamid dargestellt werden.

Zu diesem Zwecke wurden 4·5 g *p*-Bromphenylhydrazin in zwölfprozentiger Essigsäure gelöst und 3·7 g Diazetamid zugegeben. Das Gemisch wurde in einem mit Kugelventil verschlossenen Kolben zwölf Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die von einem braunen Öl abdekantierte Flüssigkeit schied bei längerem Stehen braune Krystalle ab, die abfiltriert und mehrmals durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt wurden. Die so erhaltenen, schwach gelbgefärbten Krystalle, deren Menge 0·2 g betrug, zeigen einen Schmelzpunkt von 160 bis 161° und stimmen mit dem von Kölsing und Tafel¹

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 25 (1892), p. 1555.

beschriebenen Azetylparabromphenylhydrazin in ihren Eigenschaften und im Schmelzpunkt überein, während Michaelis¹ dafür einen Schmelzpunkt von 167° angibt.

3·893 mg (710 mm, 19° C): 0·432 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für BrC₆H₄NHNHCOCH₃: 12·230/0 N.

Gef.: 12·120/0 N.

Das Filtrat von diesen Krystallen wurde unter Erhitzen auf dem Wasserbad der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei sich im Destillierkolben reichlich weiße Krystalle neben geringen Mengen eines braunen Öls abschieden. Diese Krystalle schmelzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 104 bis 105° und sind daher unverändertes *p*-Bromphenylhydrazin. Bei weiterem Destillieren verschwinden die noch vorhandenen Krystalle unter Bildung eines braunen Öls durch Hydrazidbildung. Dieses Öl wird mit dem oben erhaltenen vereinigt, in Salzsäure (spez. Gewicht 1·1) gelöst, eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, mit Natronlauge übersättigt, mit überschüssiger Fehling'scher Lösung versetzt, zwei Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt und das gebildete Brombenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Soda alkalisch gemacht und am Wasserbad abgedampft. Der feingepulverte Salzurückstand wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht, dieser verdampft, der so erhaltene Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen desselben blieb ein gelbgefärbtes Öl, das nach 24stündigem Stehen krystallinisch erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (Kochpunkt 45 bis 55°) wird das Bromprodukt in farblosen Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 92 bis 93° erhalten. Ausbeute 10⁰/0.²

5·923 mg (713 mm, 22° C): 0·899 cm³ N. (Nach Pregl.)

6·640 mg: 4·928 mg AgBr. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃Br: 16·670/0 N, 31·710/0 Br.

Gef.: 16·470/0 N, 31·580/0 Br.

Die ätherische Lösung dieser Krystalle mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, gibt eine gelbe Krystallfällung, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet, bei 163 bis 165° schmilzt.

4·776 mg (712 mm, 21° C): 0·753 cm³ N. (Nach Pregl.)

8·952 mg: 3·555 mg AgBr. (Nach Pregl.)

Ber. für C₁₀H₁₀N₃Br·C₆H₃N₃O₇: 17·540/0 N, 16·610/0 Br.

Gef.: 17·150/0 N, 16·900/0 Br.

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 26 (1893), p. 2191.

² Ob das Produkt mit dem 1*p*-Bromphenyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazol identisch ist, das C. Gastaldi auf anderem Wege (C. 1924, I, 1929, Gazz. chim. 53, 629) erhielt, konnte nicht sichergestellt werden.

Um die Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Phenyltrimethyltriazol zu ermitteln, wurden noch nach der Brunner'schen Triazol-synthese mehrere Versuche mit den drei isomeren Nitrophenylhydrazinen angestellt. Im Laufe dieser Arbeiten mußte festgestellt werden, daß dabei als Hauptreaktion nicht die Bildung von Triazolen vor sich geht, sondern lediglich Hydrazidbildung eintritt. Die Arbeitsweise war im wesentlichen dieselbe, wie bei der Darstellung des *p*-Bromphenyltrimethyltriazols beschrieben wurde, nur wurden die Versuche unter mehrmaliger Änderung der Konzentrationen angestellt.

So wurde aus dem *p*-Nitrophenylhydrazin nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure, Lösen der Krystalle in heißem Alkohol und Einfiltrieren in heißes Wasser schließlich mit einer Ausbeute von 50% *p*-Nitrophenylhydrazid der Essigsäure vom Schmelzpunkt 206 bis 207° erhalten, das mit dem von Freund und Haase¹ aus Methyl-*p*-nitrophenyloxybiazolon erhaltenem Azetyl-*p*-Nitrophenylhydrazin im Schmelzpunkt (205°) und sonstigem Verhalten übereinstimmt.

2·931 mg (705 mm, 19° C): 0·579 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für NO₂·C₆H₄NH·NH·OC·CH₃: 21·540% N.

Gef.: 21·410% N.

Aus *m*-Nitrophenylhydrazin und Diazetamid wurde mit einer Ausbeute von 55% ebenfalls das *m*-Nitrophenylhydrazid der Essigsäure vom Schmelzpunkt 155° erhalten, das in seinen Eigenschaften mit dem von Bischler und Brodsky² dargestellten Monoazetylmetanitrophenylhydrazin übereinstimmt, wenn auch von ihnen ein Schmelzpunkt von 145° angegeben wird.

3·123 mg (711 mm, 19° C): 0·612 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für NO₂·C₆H₄·NH·NH·OC·CH₃: 21·540% N.

Gef.: 21·400% N.

Neben dem Hydrazid konnte, allerdings nur in einer Ausbeute von nicht ganz 10%, ein nach dem Umlösen aus heißem Wasser in hellgelben Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 128° erhalten werden, dessen Stickstoffgehalt dem eines Nitrophenyltrimethyltriazols entspricht.

3·195 mg (706 mm, 21° C): 0·760 cm³ N. (Nach Pregl.)

Ber. für C₂N₃(CH₃)₂·C₆H₄·NO₂: 25·699% N.

Gef.: 25·639% N.

Mit *o*-Nitrophenylhydrazin und Diazetamid wurden neben geringen Mengen eines unbekanntes Körpers, der aber sicher kein Triazol war, mit einer Ausbeute von 41% ebenfalls das Hydrazid

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 26 (1893), p. 1316.

² Ebenda, 22 (1889), p. 2810.

der Essigsäure erhalten, das in seinen Eigenschaften und seinem Schmelzpunkt von 142° mit dem von Bischler¹ beschriebenen und aus salzsaurem *o*-Nitrophenylhydrazin, Natriumazetat und Eisessig erhaltenen Azetylprodukt übereinstimmt.

3·214 mg (708 mm, 20° C): $0\cdot635\text{ cm}^3$ N. (Nach Pregl.)

Ber. für $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{OC}\cdot\text{CH}_3$: $21\cdot54\%$ N.

Gef.: $21\cdot44\%$ N.

In der Annahme, daß der negative Charakter der Nitrogruppe die Triazolbildung verhindere, wurde die Reaktion auch mit *p*-Amidophenylhydrazin versucht. Um einer Azetylierung der Amidogruppe durch das Diazetamid vorzubeugen, wurde nicht das freie Amidophenylhydrazin, sondern das *p*-Azetylamidophenylhydrazin zur Reaktion verwendet. Dabei zeigte es sich jedoch, daß dieses, ebenso wie sein essigsaures Salz beim Erwärmen auf dem Wasserbad bereits vor dem Beginn der Triazolbildung vollständig zersetzt wird.

Desgleichen blieben Versuche, den Triazolring im Amidophenyldimethyltriazol nach den Angaben von Andreocci und Castoro² mit Natrium und abs. Alkohol zu sprengen und auf diese Weise zu einem Phenyldiamin zu gelangen, ergebnislos.

Nach Andreocci³ soll bei phenylsubstituierten Triazolen durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung die Phenylgruppe zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Bei der Behandlung des Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei der Temperatur des kochenden Wasserbades blieb es unverändert, wie nach der Sublimation im Vakuum am Schmelzpunkt 149 bis 150° , am Stickstoffgehalt, durch die Überführung in den Amidokörper und dessen Diazotierung und Kupplung mit R-Salz erkannt werden konnte.

2·275 mg (706 mm, 14° C): $0\cdot529\text{ cm}^3$ N. (Nach Pregl.)

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\cdot\text{NO}_2$: $25\cdot69\%$ N.

Gef.: $25\cdot72\%$ N.

Eine analoge Arbeit »Über Nitro- und Amido-1-phenyl-3, 5-diäthyl-1, 2, 4-triazol« wurde am hiesigen Institut von Herrn Fritz Matthes durchgeführt, über die im folgenden kurz berichtet werden soll. Er führte die Nitrierung teils mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure, teils mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure, in beiden Fällen mit einer ungefähren Ausbeute von 75% durch, indem er in das Nitrierungsgemisch bei einer Höchsttemperatur von 75° das Phenyldiäthyltriazol tropfenweise eintrug, auf dem Wasserbad noch einige Zeit erwärmte und nach

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 22 (1889), p. 2804.

² Chem. Zentralblatt, 1887, I, p. 89.

³ Andreocci, Ber. d. deutschen chem. Ges., XXV. (1892), p. 227.

dem Eingießen in Wasser durch Neutralisation der überschüssigen Säure mit Soda den Nitrokörper ausfällt. Aus verdünntem Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, zeigen die fast weißen Krystalle einen Schmelzpunkt von 105 bis 106°. Durch Sublimation im Vakuum bei 15 mm und 117° Badtemperatur wurde der Nitrokörper in weißen Krystalldrusen erhalten.

Ber. für $C_2N_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$: 58·50% C, 5·73% H, 22·76% N.
Gef.: 58·24% C, 5·90% H, 22·69% N. †

Durch Reduktion des Nitrophenyldiäthyltriazols mit granuliertem Zinn und konz. Salzsäure fällt er nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff den Amidokörper mit Sodalösung aus und erhielt ihn durch Umlösen aus heißem Wasser in langen, weißen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 119 bis 120° in einer Ausbeute von 57%.

Ber. für $C_2N_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$: 66·62% C, 7·46% H, 25·92% N.
Gef.: 66·39% C, 7·61% H, 25·94% N.

Darstellung des Benzoylproduktes.

Zu 15 cm³ einer kalt gesättigten Lösung der freien Base werden 3 g Benzoylchlorid und bis zur alkalischen Reaktion Natronlauge zugegeben, eine Stunde in der Schüttelmaschine behandelt und nach dem Erkalten der gebildete Krystallbrei abgesaugt. Nach Erhitzen mit Alkohol, Verdünnen mit Wasser und Abreiben der flüchtigen Produkte mit Wasserdampf wird die wässrige Lösung eingengt und nach dem Erkalten das Benzoylprodukt abfiltriert und getrocknet. Es stellt seidenweiche, weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 161 bis 162° dar.

Ber. für $C_2N_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OCC_6H_5$: 17·50% N.
Gef.: 17·24% N.

Das Platinchloriddoppelsalz wurde erhalten durch Ausfällen der salzsauren Lösung des Amidokörpers (0·3 g) mit 2 cm³ Platinchloridlösung (10prozentig), Abfiltrieren und Trocknen der gebildeten, prismatischen Krystalle.

Ber. für $(C_{12}H_{14}N_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$: 23·17% Pt.
Gef.: 22·98% Pt.

Das Hydrochlorid des Amidokörpers wurde erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung und Verdampfen des Äthers, wobei schön ausgebildete, büschelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 66 bis 69° abgeschieden wurden.

† Genaue Analysenzahlen anzugeben ist nicht möglich, da Herr Matthes inzwischen einer im Kriege zugezogenen Erkrankung erlegen ist.

Wegen Substanzmangel konnte eine weitere Reinigung und Analyse nicht durchgeführt werden.

Herr Oskar Schmidegg hat ebenfalls am hiesigen Institut in seiner Arbeit über »Die Darstellung der Sulfosäure des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4« die Nitrierung der Sulfosäure vorgenommen, worüber folgendes mitzuteilen wäre:

In die Lösung von 1·2 g des Kalisalzes der Sulfosäure in 4·5 cm^3 konz. Schwefelsäure wurden 1·5 g gepulvertes Kaliumnitrat eingetragen, auf dem Wasserbad während einer halben Stunde auf 50 bis 60° erwärmt und in kaltes Wasser eingegossen. Da das Kalisalz der Nitrosulfosäure wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser nicht ausfällbar war, wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht, dieser verdampft, der gelb gefärbte Rückstand in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0·6 g Silbernitrat das Silbersalz der Nitrosulfosäure ausgefällt, abfiltriert, in Wasser suspendiert und mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Abfiltrieren des Silberchlorids wurde zunächst auf dem Wasserbad und dann im Vakuum stark eingeengt und so farblose Krystalle erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisieren an der Luft getrocknet wurden.

Beim Erhitzen auf 120° verlieren sie 5·90% Wasser, entsprechend einem Molekül Krystallwasser.

0·1645 g wasserfreier Substanz (711 mm , 17° C): 28·1 cm^3 N.

Ber. für $C_2N_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_3H) \cdot (NO_2)$: 18·660% N.

Gef.: 18·440% N.

Ferner führte Herr Ernst Schubert am hiesigen Institut bei einer Arbeit »Über α -Naphthyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4«¹ eine Nitrierung in folgender Weise durch:

0·5 g α -Naphthyl-dimethyltriazol wurden partienweise in eine Lösung von 1 g Kalisaltpeter in 1·7 g konz. Schwefelsäure eingetragen, eine Stunde auf dem Wasserbad auf 75° erwärmt, hierauf in heißes Wasser eingegossen, filtriert und die freie Säure fast vollständig mit Soda neutralisiert. Das sich dabei zunächst ölig abscheidende Nitroprodukt erstarrte bald. Es wurde reichlich mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und in die konz. Lösung kaltes Wasser eingegossen, die krystallinische Masse fein zerrieben und mit viel Wasser gewaschen. Das so gereinigte, krystallinische Nitroprodukt ist orangegelb gefärbt und schmilzt bei 75 bis 76°.

0·1204 g: 0·2746 g CO_2 , 0·0506 g H_2O .

0·1086 g (714 mm , 16° C): 20·2 cm^3 N.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_3 \cdot NO_2$: 62·660% C, 4·510% H, 20·900% N.

Gef.: 62·200% C, 4·700% H, 20·260% N.

Desgleichen hat Herr Mohamed Ismail Kahlil Arman am hiesigen Institut in seiner Arbeit »Über das β -Naphthyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4«¹ die Nitrierung dieses Triazols durchgeführt. Er

¹ Vgl. die folgende VII. Mitteilung über Triazole von K. Brunner und Mitarbeitern.

bediente sich dabei derselben Arbeitsweise wie Schubert, weshalb auf eine nähere Beschreibung verzichtet werden kann. Der erhaltene Nitrokörper war ebenfalls ein krystallinisches Pulver von orangegelber Farbe mit dem Schmelzpunkt von 85°

0.1459 g (719 mm, 20° C): 28.1 cm^3 N.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3\cdot\text{NO}_2$: 20.90% N.

Gef.: 20.72% N.

Innsbruck, 13. November 1926.
