

# Zur Kenntnis einiger Triazole und ihrer Abkömmlinge

Von

Rudolf Grüner, Zdenka Beneš, Ernst Schubert und  
Mohamed Arman:

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

(Aus dem Chemischen Institute der Universität Innsbruck)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1927)

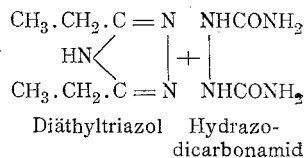
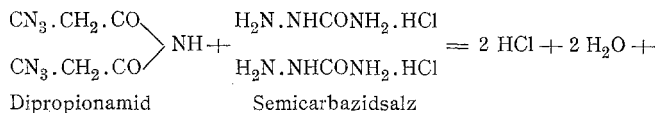
Karl Brunner<sup>1</sup> hat im Anschluß an eine neue Darstellungsweise von Diacylaminen gefunden, daß letztere mit Semicarbazid und Phenylhydrazinsalzen unter Bildung von Triazolederivaten reagieren. Lag bereits durch die Arbeiten von W. Miller<sup>2</sup> über Dibutyramid und Dipropyltriazol die Vermutung nahe, daß dieser neue Weg zur Darstellung von Triazolen aus Diacylaminen allgemein anwendbar ist, so wird dies durch folgend angeführte Arbeiten vollends bewiesen.

## Diäthyltriazol, Phenyldiäthyltriazol und Abkömmlinge.

(Bearbeitet von Rudolf Grüner.)

### Diäthyltriazol.

Abgesehen von unwesentlichen Abänderungen konnte ich Diäthyltriazol nach der für Dimethyltriazol von K. Brunner aufgefundenen Methode darstellen, deren Endreaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt wird.



<sup>1</sup> Ber. 47, p. 2671 (1914) und Monatshefte 36, p. 509 (1915).

<sup>2</sup> Monatshefte 36, p. 929 (1915).

Die beste Ausbeute, und zwar 29 v. H. der theoretischen Menge Diäthyltriazol, ergibt sich bei folgender Versuchsanordnung:

Salzsaures Semicarbazid (10 g) und propionsaurer Kalk (10 g) werden in einem Erlenmeyer-Kolben in Wasser (100 g) und Alkohol (50 g) gelöst und mit Dipropionamid (5 g) versetzt. Nachdem durch mäßiges Erwärmen eine vollkommen klare Lösung erzielt worden ist, läßt man das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur 30 Tage lang ruhig stehen. Der Fortschritt der Reaktion wird durch Abwägung des sich abscheidenden Hydrazodicarbonamids festgestellt, wobei zu berücksichtigen ist, daß sich zu Beginn der Reaktion auch kleine Mengen von Dipropionamid abscheiden, die vor dem Absaugen des Hydrazodicarbonamids durch schwaches Erwärmen in Lösung gebracht werden müssen. Nach Absaugen der letzten, bei Zimmertemperatur abgeschiedenen Menge Hydrazodicarbonamid wird das Filtrat 8 Stunden lang mit Rückflußkühler auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich abermals Hydrazodicarbonamid aus. Sobald ein weiteres Erhitzen und nachfolgendes Abkühlen des abgesaugten Filtrates nur mehr eine ganz geringe Ausscheidung zur Folge hat, kann die Reaktion als beendet betrachtet werden. Die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Hydrazodicarbonamids betrug 2·9258 g.

Aus der zurückbleibenden alkoholischen Lösung von Diäthyltriazol, Semicarbazidsalz, Hydrazinsalz, Chlorcalcium, propionsaurem Kalk und Propionsäure wird der Alkohol unter Wasserzusatz möglichst abdestilliert. Nach dem Einengen wird das noch unzersetzt gebliebene Semicarbazid mit Benzaldehyd (2 bis 3 g) als Benzalsemicarbazid und Benzalazin ausgefällt. Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird zur Bindung des Calciums mit Salzsäure versetzt, zur Trockene eingedampft und die letzten Spuren von Salzsäure und Propionsäure im Vakuumexsikkator über Kalk und Schwefelsäure entfernt. Der schwach braun gefärbte Trockenrückstand wird in wenig Wasser gelöst; vom unlöslichen Rückstand (0.062 g) wird abfiltriert. Im Filtrat wird das Calcium mittels überschüssiger Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion als Carbonat gefällt. Ungeachtet dieses Niederschlages wird die ganze Flüssigkeit fünfmal mit je 15 bis 20 cm<sup>3</sup> Essigsäureäthylester im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Aus der Lösung, die einen Großteil des Diäthyltriazols enthält, wird der Ester zuerst durch Destillation, zuletzt in einer Krystallisierschale im Vakuum entfernt, wobei ein öliges, rotbraunes, im Vakuum strahlig krystallisierender Rückstand bleibt, der an der Luft rasch zerfließt. Die so erhaltene Substanz reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht.

Die beim Ausestern zurückgebliebene alkalische Lösung wird zur Trockene eingedampft und der Trockenrückstand mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung zeigt reduzierende Eigenschaften, verursacht durch eine beim Einengen der Lösung in Form weißer Krusten sich abscheidende, nicht weiter untersuchte Substanz. Durch Entwässern der Lösung mit Chlorcalcium wird diese störende Substanz entfernt und die wasserfreie ätherische Lösung zeigt keine reduzierenden Eigenschaften mehr. Die so gereinigte Lösung gibt nach dem Abdestillieren des Äthers die gleiche, wie durch Ausschütteln mit Ester gewonnene Substanz.

Das auf diese Weise gewonnene Rohtriazol (1·810 g) löst sich fast vollständig in heißem, fraktionierten Petroläther. Diese Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Petroläthers im Vakuum einen gelblich gefärbten Krystallbrei, dessen Lösung in Äther im Paraffinbad der fraktionierenden Destillation unterworfen wird.

Nach Entfernung des Äthers geht bei 204° Badtemperatur eine klare, in der Vorlage alsbald strahlig krystallisierende Flüssigkeit über. Nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure zeigt diese Krystallausscheidung einen Schmelzpunkt von 61 bis 62°

3·490 *mg* Substanz gaben 1·047 *cm*<sup>3</sup> N (11°, 712 *mm*)<sup>1</sup>.  
 1·613 *mg* » » 0·479 *cm*<sup>3</sup> N (13°, 717·5 *mm*).  
 0·365 *g* » » 0·76597 *g* CO<sub>2</sub> und 0·31174 *g* H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>: C 57·54, H 8·87, N 33·590/0.

Gef.: C 57·23, H 9·49, N 33·78, 33·460/0.

Diäthyltriazol ist in reinem Zustand ein weißer, geruchloser Körper, der sich in Wasser mit sehr schwach basischer Reaktion leicht löst. In Alkohol und Äther ist er leicht, in Petroläther schwerer löslich. Er bildet büschelförmige Krystalle, die an der Luft nach kurzer Zeit zerfließen, worauf das mangelhafte Ergebnis der Wasserstoffbestimmung zurückzuführen ist.

### Salzsaures Diäthyltriazol.

Diäthyltriazol wird in einem kleinen Überschuß von verdünnter Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbad, zuletzt im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Der krystallinische Rückstand wird in Chloroform gelöst und durch Petroläther wieder ausgefällt. Die büschelförmigen farblosen Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 173 bis 174° und sind bedeutend luftbeständiger als die Krystalle der freien Base.

4·339 *mg* Substanz gaben 0·986 *cm*<sup>3</sup> N (7·5°, 711·5 *mm*).

0·420 *g* » » 0·36826 *g* AgCl.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>·HCl: N 26·01, Cl 21·940/0.

Gef.: N 25·89, Cl 21·690/0.

### Diäthyltriazolsilber.

Die wässrige Lösung des Triazols wird so lange mit Silbernitratlösung versetzt, bis keine Fällung mehr entsteht. Da die dabei freiwerdende Salpetersäure einen Teil des Niederschlages löst, tritt auf tropfenweisen Zusatz von Ammoniak eine Vermehrung des Niederschlages ein; dabei darf nur soviel Ammoniak zugesetzt werden, wie zur Neutralisation der freigewordenen Salpetersäure genügt, da ein Überschuß von Ammoniak eine teilweise Reduktion des Silbersalzes beim Erwärmen bewirkt. Der Schmelzpunkt der durch doppelte Fällung abgeschiedenen farblosen, spießigen Krystallaggregate ist infolge Zersetzung beim Erhitzen nicht festzustellen.

0·5775 *g* Substanz gaben nach dem Abglühen 0·2695 *g* Ag.

5·697 *mg* » » 0·936 *cm*<sup>3</sup> N (14°, 704 *mm*).

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>·Ag: Ag 46·70, N 18·110/0.

Gef.: Ag 46·67, N 18·100/0.

### Diäthyltriazol-Quecksilberchlorid.

Triazol, in Wasser gelöst, wird so lange mit Quecksilberchloridlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die

<sup>1</sup> Sämtliche in vorliegender Arbeit angeführten Stickstoffbestimmungen wurden nach Pregl's Methode ausgeführt.

abgesaugten und mit kaltem Wasser gewaschenen Krystalle werden aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt  $158^{\circ}$ . Unter dem Mikroskop betrachtet, stellen sich die Krystalle als farblose, regellos angeordnete Nadeln dar.

6·088 mg Substanz gaben  $0\cdot347 \text{ cm}^3 \text{ N}$  ( $22\cdot3^{\circ}$ ,  $713\cdot5 \text{ mm}$ ).

0·6058 g                    »                    »                     $0\cdot4253 \text{ g HgS}$ .

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\cdot 2 \text{ HgCl}_2$ : N  $6\cdot30$ , Hg  $60\cdot020\%$ .

Gef.: N  $6\cdot19$ , Hg  $60\cdot490\%$ .

### Phenyldiäthyltriazol.

Salzsaures Phenylhydrazin ( $11\cdot16 \text{ g}$ ) und propionsaures Natrium ( $7\cdot15 \text{ g}$ ) werden in Wasser ( $50 \text{ g}$ ) gelöst. Die filtrierte Lösung, mit Dipropionamid ( $5 \text{ g}$ ) versetzt, wird in einem mit Kugelventil verschlossenen Rundkolben 15 Stunden hindurch auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Schon nach einer Stunde scheiden sich in der anfangs klaren Lösung rotbraune, ölige Tropfen ab. Wird von diesen nach 15stündigem Erwärmen abgegossen, so scheiden sich aus der klaren Lösung glänzende Krystallblättchen von Propionylphenylhydrazin ab.

Die ölige Ausscheidung sowie die von ausgeschiedenem Propionylphenylhydrazin abgesaugte Lösung werden getrennt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterlassen die vereinigten ätherischen Lösungen im Vakuum einen braun gefärbten Krystallbrei ( $8\cdot474 \text{ g}$ ).

Um daraus Propionylphenylhydrazin und Phenylhydrazin zu entfernen, wird zunächst mit Salzsäure ( $50 \text{ g}$ , sp. G.  $1\cdot1$ ) 5 Minuten lang gekocht, wobei die Farbe über Violett in Dunkelbraun übergeht und das Propionylphenylhydrazin gespalten wird. Nach Übersättigung mit Natronlauge, wobei sich ölige Tropfen ausscheiden, wird mit Fehling'scher Lösung eine Stunde lang, ohne zu erwärmen, stehen gelassen. Ohne Beseitigung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls wird die blaue Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt.

Die durch Kaliumkarbonat getrocknete, ätherische Lösung hinterläßt nach Abdestillieren des Äthers eine rotbraune, zähflüssige Substanz, aus der sich im Vakuum gelbe Kryställchen ( $4\cdot46 \text{ g}$ ) abscheiden.

Da eine direkte Reinigung dieses Rückstandes nicht gelang, wird sie im Wege über das Quecksilberchloriddoppelsalz durchgeführt. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand in überschüssiger Salzsäure gelöst und so lange auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich mit Kongorotpapier keine überschüssige Salzsäure mehr nachweisen läßt. Deren letzte Spuren werden aus der zähflüssigen Hydrochloridlösung durch Stehenlassen über Kalk im Exsikkator entfernt.

Das in Wasser gelöste Hydrochlorid der Base ( $5\cdot83 \text{ g}$ ) wird nach dem Filtrieren mit Quecksilberchlorid in der Kälte tropfenweise gefällt. Der zuerst weiß und pulverig ausfallende Niederschlag wird alsbald braun und ölig.

Wird von dieser öligen Ausscheidung abgegossen, so erhält man durch Einengen der Mutterlauge auch nur ölige Tropfen. Um das Salz krystallisiert zu erhalten, werden die gesammelten öligen Ausscheidungen in sehr viel Wasser auf dem kochenden Wasserbad gelöst und die siedend heiße Lösung in einen durch eine Kältemischung ( $-10$  bis  $-12^{\circ}$ ) gekühlten Kolben filtriert. Die derart gewonnenen nadelförmigen Krystallaggregate zeigen einen Schmelzpunkt von  $117^{\circ}$  bis  $118^{\circ}$ .

Um aus diesem Salz zur freien Triazolbase zu gelangen, wird es in warmem, salzsäurehaltigen Wasser gelöst und das Quecksilber durch Einleiten von Schwefel-

wasserstoff ausgefällt. Nach Abfiltrieren des Quecksilbersulfids ergibt die klare Lösung beim Eindampfen zur Trockene einen bräunlich gefärbten Rückstand, dessen wässrige Lösung mit Soda übersättigt wird.

Durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Äther und Abdestillieren desselben erhält man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Der Vakuumdestillation unterworfen, geht sie bei 181° Badtemperatur in die Vorlage über und erstarrt bei -18° im Vakuum zu nadelförmigen, farblosen Krystallen.

Die Krystalle des so gereinigten Diäthylphenyltriazols sind äußerst hygroskopisch, so daß ihr Schmelzpunkt erst nach dem Trocknen auf dem Tonteller im Vakuum bestimmbar wird; er liegt bei 37 bis 38°.

4·266 mg Substanz gaben 0·725 cm<sup>3</sup> N (10°, 718 mm).

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>: N 20·850/0.

Gef.: N 19·370/0.

Obwohl der Stickstoffgehalt um 1·480/0 von der theoretischen Menge abweicht, was auf die nicht fehlerfrei durchführbare Art des Trocknens der Krystalle zurückzuführen ist, muß die Substanz doch als Phenyldiäthyltriazol bezeichnet werden, da die Abkömmlinge bei der Analyse vollkommene Übereinstimmung bezüglich der theoretisch berechneten Zusammensetzung zeigen.

### Phenyldiäthyltriazol-Quecksilberchlorid.

Die Darstellung dieses Doppelsalzes, das zur Reinigung von Diäthylphenyltriazols diene, wurde oben angegeben. Das reine Salz schmilzt bei 117 bis 118°.

7·618 mg Substanz gaben 0·605 cm<sup>3</sup> N (7°, 704 mm.)

1·0414 g » » 0·5138 g HgS.

1·0414 g » » 0·6225 g AgCl.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>·HgCl<sub>2</sub>: N 8·90, Hg 42·37, Cl 15·020/0.

Gef.: N 8·97, Hg 42·51, Cl 14·790/0.

### Phenyldiäthyltriazol-Pikrat.

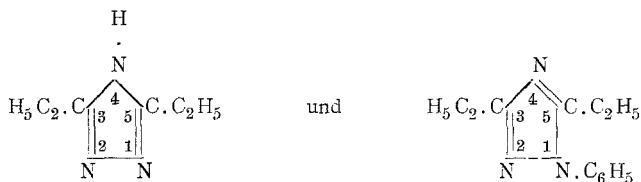
Die ätherische Lösung des Phenyldiäthyltriazols gibt mit ätherischer Pikrinsäurelösung eine reichliche, gelbgefärbte Krystallausscheidung. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, zeigen die monoklinen gelben Täfelchen einen Schmelzpunkt von 154°.

2·009 mg Substanz gaben 0·353 cm<sup>3</sup> N (13°, 711 mm).

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: N 15·540/0.

Gef.: N 15·590/0.

Die beiden in vorliegender Arbeit dargestellten Triazolbasen sind als 1, 2, 4-Triazole, und zwar als 3, 5-Diäthyl-1, 2, 4-Triazol und als 1 Phenyl, 3, 5-Diäthyl-1, 2, 4-Triazol zu bezeichnen, da ihnen der Entstehung gemäß die Strukturformeln



zukommen.

## Diisopropyltriazol und Diisopropyltriazolsilber.

(Bearbeitet von Zdenka Beneš.)

Stolle<sup>1</sup> erhielt Diisopropyltriazol, allerdings nur in unreinem Zustande, dadurch, daß er Diisobutrylhydrazid mit Chlorzink—Ammoniak längere Zeit auf 360° erhitzte.

Nach der Methode von K. Brunner ergibt sich eine Ausbeute an reinem Diisopropyltriazol von 20% der theoretischen Menge bei folgender Versuchsanordnung.

Diisobutyramid (1 g), Semicarbazidchlorhydrat (1·4 g) und isobuttersaures Natron werden in einem Erlenmeyerkolben mit Steigrohr und aufgesetztem Chlorcalciumrohr 12 bis 14 Stunden hindurch in einem Xylobad auf 138 bis 140° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende, schwach gelb gefärbte Masse hinterläßt beim Aufnehmen in 20 cm<sup>3</sup> Wasser einen fein pulverigen Niederschlag von Hydrazodicarbonamid, von dem nach mehrstündigem Stehenlassen abgesaugt wird. Die nunmehr klare Lösung, welche das neu entstandene Triazol, die Verseifungsprodukte des der Reaktion entgangenen Diisobutyramides, weiters Chlornatrium, Isobuttersäure, unzersetztes Semicarbazid und Isobutyrylsemicarbazid enthält, wird mit Benzaldehyd geschüttelt und von dem sich abscheidenden Benzalsemicarbazid getrennt. Zur Vertreibung von Isobuttersäure und Benzaldehyd wird mit Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Durch mehrmaliges Digerieren des Trockenrückstandes mit heißem Alkohol geht das salzsaure Triazol in Lösung; diese Lösung hinterläßt nach dem Verdampfen des Alkohols einen weißlichen Rückstand, der in wenig Wasser gelöst und mit Soda übersättigt, beim Eindampfen die freie Triazolbase gibt. Der Eindampfrückstand wird im Vakuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet und dann mehrmals mit trockenem Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden eingeengt und in der Kälte stehen gelassen; nach 2 bis 3 Tagen scheiden sich sternchenförmige Krystalle aus, die nach dem Trocknen über Paraffin und Schwefelsäure im Vakuum einen Schmelzpunkt von 128 bis 130° zeigen, der bei längerem Verweilen im Vakuumexsikkator auf 143° steigt. Nochmaliges Umkrystallisieren aus heißem Petroläther ergab prismatische Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 146°.

0·1457 g Substanz gaben 0·3341 g CO<sub>2</sub>, 0·1242 g H<sub>2</sub>O.

2·90 mg » » 0·735 cm<sup>3</sup> N (17°, 709 mm).

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>: C 62·68, H 9·87, N 27·45%.

Gef.: C 62·56, H 9·54, N 27·83%.

Diisopropyltriazol ist im reinen Zustande ein weißer geruchloser Körper, der aus der Luft sehr leicht Feuchtigkeit aufnimmt, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

### Diisopropyltriazolsilber.

Während Stolle<sup>1</sup> das Silbersalz durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat darstellte, benützte ich die wässrige Triazolösung.

Zur Lösung des Triazols in Wasser wird Silbernitrat und ein Tropfen Ammoniak (zur Neutralisation) zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird erwärmt, heiß filtriert und das Filtrat im Dunkeln stehen gelassen. Nach einigen Stunden scheidet sich ein schwach gelblich gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser schöne Krystallnadeln aufweist.

0·0768 g Substanz gaben nach dem Abglühen 0·0320 g metallisches Silber.

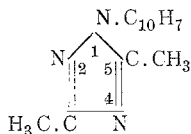
Ber. für  $C_8H_{14}N_3Ag$ : Ag 41·52%.

Gef.: Ag 41·66%.

Die Darstellung des Diisopropylphenyltriazols wurde in derselben Weise, wie beim Diäthylphenyltriazol angegeben ist, versucht, führte jedoch zu so geringer Ausbeute, daß die Verbindung nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Vielleicht gelingt es hier später noch, diese Verbindung auf bessere Weise und mit größerer Ausbeute darzustellen.

### Über $\alpha$ -Naphtyl-1-Dimethyl 3, 5-Triazol 1, 2, 4.

(Bearbeitet von Ernst Schubert.)



Die Voraussetzungen für eine mögliche Darstellung von  $\alpha$ -Naphtyldimethyltriazol sind durch die Untersuchungen von Pelizzari<sup>2</sup> und K. Brunner<sup>3</sup> gegeben.

Als Ausgangsprodukte für die Darstellung dieser Triazolbase verwendete ich käufliches  $\alpha$ -Naphtylhydrazin und Diacetamid, welches ich nach der Vorschrift von K. Brunner hergestellt habe.

### $\alpha$ -Naphtyldimethyltriazol.

Äquimolekulare Mengen der Ausgangsprodukte, und zwar  $\alpha$ -Naphtylhydrazin (15·8 g) und Diacetamid (10·1 g) ließ ich in essigsaurer Lösung aufeinander einwirken, wobei soviel Essigsäure genommen wurde, als zur Lösung des  $\alpha$ -Naphtylhydrazins unbedingt nötig war. Nach zwölfstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches in einem mit Kugelventil verschlossenen Kolben auf dem kochenden Wasserbade wird die überschüssige Essigsäure durch Ammoniak fast neutralisiert.

<sup>1</sup> Journal für praktische Chemie, 69, p. 501 (1904).

<sup>2</sup> Beilsteins Handbuch, 3. Aufl., IV. Bd., p. 1100 und Gazetta chim., 26 (2), p. 422.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie 1915, p. 509 bis 534.

Der gesamte Kolbeninhalt wird hierauf zuerst auf dem kochenden Wasserbade der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen, wobei Essigsäure, Wasser und verhältnismäßig viel Acetamid übergehen; die weitere Fraktionierung im Paraffinölbad ergab zwischen 180 und 205° und 14 mm Druck ein gelbes, zähflüssiges Öl.

Das auf diese Weise gewonnene, mit  $\alpha$ -Naphthylhydrazin und Acetylnaphthylhydrazin verunreinigte Triazol wird in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge übersättigt und nach Zusatz von 150 cm<sup>3</sup> Fehling'scher Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die durch ausgeschiedenes Kupferoxydul getrübe blaue Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, das Kupferoxydul in Ammoniak gelöst und diese Lösung nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit Pottasche getrocknet und dann der Vakuumdestillation unterworfen. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht bei einem konstanten Druck von 12 mm zwischen 80 und 140° etwas Naphtalin und nach Auswechslung der Vorlage, zwischen 186 und 200° ein fast farbloses Öl über. Die ätherische Lösung dieses Öles, einer Vakuumdestillation unterworfen, ergab bei 12 mm Druck ein bei 196° konstanter Temperatur übergehendes zähflüssiges Öl, das beim Umgießen zu farblosen Krystallen erstarrte. Die Ausbeute betrug 64% der theoretischen Menge. Der Schmelzpunkt der aus Äther und Petroläther umkrystallisierten Substanz liegt bei 69°.

Die Krystalle des  $\alpha$ -Naphtyldimethyltriazols nehmen an der Luft und auch im Lichte eine schwache Rosafärbung an, die auf geringe Zersetzlichkeit zurückzuführen ist. Nach 24 stündigem Stehen an freier Luft zeigten 0·1872 g der Base eine Gewichtszunahme von 0·0006 g. Das  $\alpha$ -Naphtyldimethyltriazol ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, schwerer löslich in Petroläther, schwer in Wasser.

0·2814 g Substanz gaben 0·7786 g CO<sub>2</sub>, 0·1473 g H<sub>2</sub>O.

0·2694 g » » 46·1 cm<sup>3</sup> N (14°, 705 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>: C 75·30, H 5·86, N 18·84%.

Gef.: C 75·50, H 5·94, N 18·64%.

### Pikrat des $\alpha$ -Naphtyldimethyltriazols.

Die ätherische Lösung des Triazols gibt mit ätherischer Pikrinsäurelösung einen gelben Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser oder aus Äther schöne, gelbe Krystallnadeln vom Fp. 198° ergibt.

0·2134 g Substanz gaben 0·4160 g CO<sub>2</sub>, 0·0694 g H<sub>2</sub>O.

0·2694 g » » 45·4 cm<sup>3</sup> N (14°, 706 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: C 53·09, H 3·59, N 18·59%.

Gef.: C 53·26, H 3·64, N 18·31%.

### $\alpha$ -Naphtyldimethyltriazolsilbernitrat C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·AgNO<sub>3</sub>.

Die Lösung von Triazol in heißem Wasser wird mit Silbernitrat im Überschuß gefällt. Der Niederschlag ergibt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser körnige, farblose Krystallaggregate, die bei 274° teilweise schmelzen und bei 276° eine explosive Zersetzlichkeit aufweisen. Die Krystalle ergeben Nitratreaktion.

0·1224 g Substanz gaben 0·0338 g Ag.

0·2366 g » » 0·3691 g CO<sub>2</sub>, 0·0689 g H<sub>2</sub>O.

0·2104 g » » 27·5 cm<sup>3</sup> N (16°, 706 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·AgNO<sub>3</sub>: C 42·75, H 3·33, N 14·25, Ag 27·44%.

Gef.: C 42·54, H 3·25, N 14·07, Ag 27·60%.



**Hydrochlorid des  $\alpha$ -Naphtyldimethyltriazols  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$ .**

Triazol wird in stark verdünnter Salzsäure unter schwachem Anwärmen gelöst und die filtrierte Lösung, ohne vorher einzudampfen, im Vakuumexsikkator über Kalk und Schwefelsäure stehen gelassen. Nach drei Wochen langem Stehen wurden die ausgeschiedenen Krystalle des Hydrochlorids abgesaugt und durch Sublimation über  $160^\circ$  gereinigt.

Das sublimierte Hydrochlorid bildet lange farblose Nadeln.

0·1840 g Substanz gaben 0·1001 g AgCl.  
0·2010 g » » 30·21 cm<sup>3</sup> N ( $19^\circ$ , 706 mm).

Ber. für  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$ : Cl 13·66, N 16·19<sub>0</sub>.

Gef.: Cl 13·46, N 16·32<sub>0</sub>.

 **$\alpha$ -Naphtyldimethyltriazol-Quecksilberchlorid  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HgCl_2$ .**

Die salzsaure Lösung des Triazols gibt mit Quecksilberchlorid eine weiße Fällung, die nach dem Umkrystallisieren aus schwach salzsaurem Wasser farblose Krystalle vom Schmelzpunkt  $82^\circ$  ergibt.

0·224 g Substanz gaben 17 cm<sup>3</sup> N ( $17^\circ$ , 708 mm).

0·1546 g » » 0·0722 g HgS.

0·1620 g » » 0·0925 g AgCl.

Ber. für  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HgCl_2$ : N 8·49, Hg 40·55, Cl 14·34<sub>0</sub>.

Gef.: N 8·15, Hg 40·26, Cl 14·11<sub>0</sub>.

 **$\beta$ -Naphtyldimethyltriazol und Abkömmlinge.**

(Bearbeitet von Mohamed Arman).

Vom  $\beta$ -Naphtylhydrazin aus erfolgt die Darstellung dieser Triazolbase auf analoge Art, wie jene der  $\alpha$ -Triazolbase.

Bei der Vakuumdestillation im Paraffinölbad geht bei 14 mm Druck zwischen  $200$  und  $220^\circ$  eine gelbe, zähflüssige Substanz über, die in der gekühlten Vorlage zu strahlenförmig angeordneten Krystallnadeln erstarrt. Mit dieser Substanz gehen auch rotgelb gefärbte Tröpfchen über, welche die Krystalle teilweise wieder lösen und stechenden Geruch haben. Wird nach Auswechslung der Vorlage die Vakuumdestillation bis  $320^\circ$  fortgesetzt, so kann über  $250^\circ$  Naphtalin als Destillationsprodukt beobachtet werden.

Zur Reinigung wird das zwischen  $200$  und  $220^\circ$  übergegangene Rohtriazol in heißem Wasser gelöst und auskrystallisieren gelassen.

Sowohl das aus Wasser, als auch das aus Äther und Petroläther umkrystallisierte Triazol bildet lange, seidenglänzende Krystallnadeln, welche schwach rosa gefärbt sind, vom Schmelzpunkte  $104^\circ$ .<sup>1</sup> Fast farblose Krystalle von gleichem Schmelzpunkt werden durch Auskrystallisieren bei  $-6^\circ$  erhalten.  $\beta$ -Naphtyltriazol reduziert Fehling'sche Lösung nicht.

<sup>1</sup> C. 1924, 2. Bd., p. 465, Gazz. chimica, 54, 220 u. f. C. Gastaldi gibt für dieselbe Verbindung, die er aus dem  $\beta$ -Naphtylhydrazon der Pyruvilhydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten hat, den Schmelzpunkt  $105$  bis  $106^\circ$  an.

0·2071 *g* Substanz gaben 36·1 *cm*<sup>3</sup> N (19°, 713 *mm*).  
0·2218 *g* » » 0·6110 *g* CO<sub>2</sub>, 0·1218 *g* H<sub>2</sub>O.  
Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>: C 75·30, H 5·86, N 18·84%.  
Gef.: C 75·13, H 6·15, N 18·69%.

### Pikrat des β-Naphtyldimethyltriazols.

Darstellung wie beim α-Pikrat. Schmelzpunkt 158°.

0·3309 *g* Substanz gaben 56·5 *cm*<sup>3</sup> N (19°, 708 *mm*).  
Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>: N 18·59%.  
Gef.: N 18·21%.

### Quecksilberchloriddoppelsalz des β-Naphtyldimethyltriazols.

Darstellung und Eigenschaften analog α-Doppelsalz. Fp. 155°.

0·2180 *g* Substanz gaben 16·4 *cm*<sup>3</sup> N (18°, 719 *mm*).  
0·2318 *g* » » 0·1081 HgS.  
0·2001 *g* » » 0·1141 AgCl.  
Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HgCl<sub>2</sub>: N 8·49, Hg 40·55, Cl 14·34%.  
Gef.: N 8·18, Hg 40·20, Cl 14·11%.

### Hydrochlorid des β-Naphtyldimethyltriazols.

Darstellung analog α-Hydrochlorid. Reinigung durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure ohne Sublimation.

0·2204 *g* Substanz gaben 0·1223 *g* AgCl.  
Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HCl: Cl 13·66%.  
Gef.: Cl 13·73%.

---