

Zur Kenntnis im Phenylkern substituierter Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4

Von
Franz Hernler

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

(Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Mai 1927)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung »Über die Nitrierung von Phenyl- und Naphthyl-1, 2, 4-triazolen«¹ wurde unter anderem auch über Versuche berichtet, die zu dem Zwecke der genauen Ermittlung der Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Phenyl-dimethyltriazol angestellt wurden, aber nur zu dem Ergebnis führten, daß die Nitrogruppe im Phenylrest eingetreten sei, während die Frage nach der Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern offen blieb, da diesbezüglich angestellte Versuche zu keinem positiven Ergebnis führten. Wenn auch nach der Substitutionsregel vorauszusehen war, daß der schwach basische Triazolrest als Substituent erster Ordnung wirkt, mithin in erster Linie *o*- und *p*-Stellung in Betracht kamen und rein gefühlsmäßig der letzteren die größere Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden mußte, so schien es doch von Interesse, die Eintrittsstelle experimentell festzulegen, und dies um so mehr, als bisher in der Literatur noch keine diesbezüglichen Versuche aufscheinen.² Es soll daher im folgenden über die angestellten Versuche berichtet werden, die zu dem Ergebnis führten, daß bei der Nitrierung des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 die Nitrogruppe in die *p*-Stellung zum Triazolring eintritt.

Der einfachste Weg dazu wäre nun der gewesen, mit Hilfe der Brunner'schen Triazolsynthese³ aus den drei isomeren Nitrophenylhydrazinen und Diacetamid die drei isomeren Nitrophenyl-dimethyltriazole herzustellen und zu vergleichen, mit welchem von diesen das durch direktes Nitrieren des Phenyl-dimethyltriazols erhaltene Nitroprodukt übereinstimmt. Wie schon aus der oben angeführten Abhandlung hervorgeht, führten diese Versuche zu keinem positiven Ergebnis, da trotz wiederholten Änderungen der Versuchsbedingungen keine Triazolbildung erreicht werden konnte.

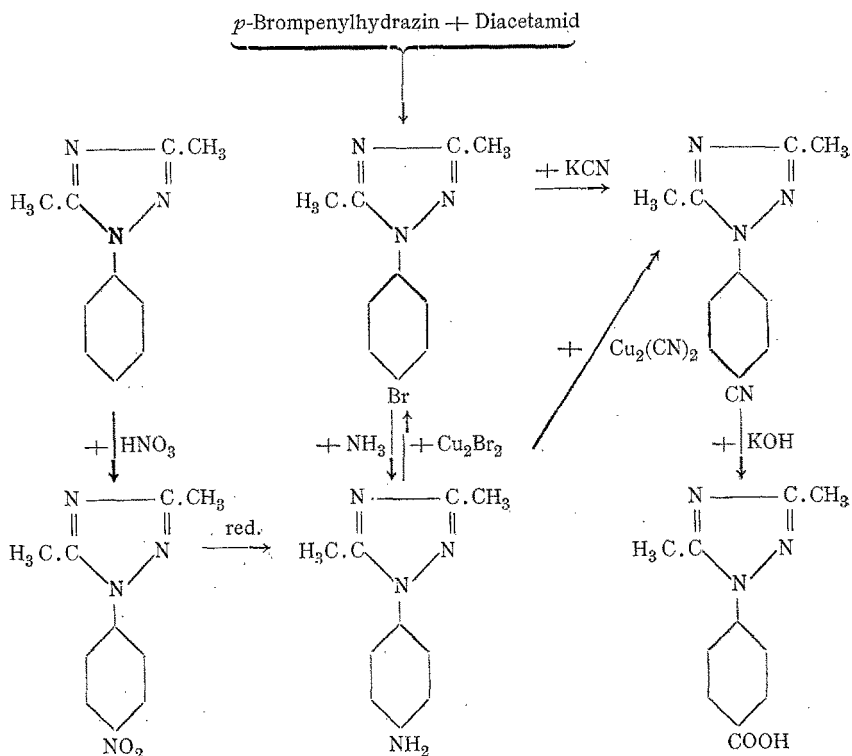
¹ Monatshefte für Chemie 1926, Bd. XLVII, p. 749.

² Dies bezieht sich auf die von uns untersuchten sauerstofffreien 1, 2, 4-Triazole, da von Phenylhydroxy-1, 2, 4-Triazolen von Young, Oddo, Ferrari, Backer und Mulder verschiedene Nitrokörper dargestellt wurden, wie uns Herr Mulder kürzlich mitzuteilen die Güte hatte. (Literatur: Soc. 71, 1897, 200; Z. 1915, 1318; Soc. 77, 224; Soc. 79, 659; Rec. 44, 1925, 1113.)

³ Monatshefte für Chemie 1915, Be. XXXVI, p. 530.

Es hatte den Anschein, daß durch den Eintritt der Nitrogruppe in das Phenylhydrazin sein basischer Charakter derart geschwächt wurde, daß es zur Triazolsynthese nach Brunner nicht mehr befähigt erscheint. Nur mit dem *m*-Nitrophenylhydrazin und Diacetamid konnte das *m*-Nitrophenyldimethyltriazol erhalten werden, dies aber nur mit einer Ausbeute von 0·6%, so daß dabei mehr von einer untergeordneten Nebenreaktion neben der als Hauptreaktion auftretenden Hydrazidbildung gesprochen werden kann.

Während es auf diese Art nicht möglich war, die Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Benzolkern genauer festzulegen, führten aber folgende Wege zum Ziele, die im kurzen durch nachstehende Formeln wiedergegeben werden können.



Einerseits kann man durch Einwirkung von *p*-Bromphenylhydrazin auf Diacetamid nach der Brunner'schen Triazolsynthese das *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 herstellen, andererseits aber durch Reduktion des durch Nitrieren erhaltenen Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 den entsprechenden Amidokörper bilden und in diesem die Amidogruppe durch Brom ersetzen. Es zeigte sich dabei, daß die auf diesen beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Bromphenyldimethyltriazole in ihren Eigenschaften,

insbesondere im Schmelzpunkt übereinstimmten, auch der Mischschmelzpunkt der gleiche war und dasselbe auch bei den aus beiden dargestellten Pikraten festgestellt werden konnte. Dabei sei erwähnt, daß durch Änderung der Arbeitsweise zur Darstellung von *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 nach der Brunner'schen Synthese aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid gegenüber der in oben angeführter Abhandlung von 10% auf 78% gesteigert und der Ersatz der Amidogruppe durch Brom nur durch Diazotieren der kochenden Lösung des Amidokörpers in der schwefelsauren, Kupferbromür enthaltenden Flüssigkeit durchgeführt werden konnte, nicht aber nach der gewöhnlichen Arbeitsvorschrift von Sandmeyer oder nach der von Gattermann modifizierten Methode.

Ein dritter Weg, um die Eintrittsstelle der Nitrogruppe in *p*-Stellung zu beweisen, bestand darin, einerseits das durch direkte Nitrierung erhaltene Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 zum entsprechenden Amidokörper zu reduzieren, andererseits aber in dem aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid erhaltenem *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 das Brom durch die Amidogruppe zu ersetzen. Dies wurde mit Hilfe der Ullmann'schen Reaktion¹ durch Erhitzen des *p*-Bromphenyl-dimethyltriazols mit überschüssigem Ammoniak und Kupferbronze als Katalysator im Einschlußrohr auf 220° C. leicht erreicht. Die auf diesen beiden verschiedenen Wegen dargestellten Amidokörper zeigten wieder Übereinstimmung in ihren Eigenschaften, besonders was den Schmelzpunkt anbelangt, und auch der Mischschmelzpunkt lag bei derselben Temperatur. Das gleiche war auch wieder bei den aus beiden dargestellten Pikraten der Fall.

Eine vierte Möglichkeit des Beweises der Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Benzolkern in *p*-Stellung zum Triazolring bot sich darin, einerseits in dem aus dem *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid erhaltenen *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 das Brom durch die Cyangruppe zu ersetzen, beziehungsweise diese zur Karboxylgruppe zu verseifen, andererseits in dem durch Reduktion des Nitrophenyldimethyltriazol erhaltenen Amidokörper über die Diazoverbindung die Cyangruppe einzuführen und entweder das so erhaltene Nitril mit dem vorher erhaltenen zu vergleichen oder es auch in die entsprechende Karbonsäure überzuführen und auf ihre Übereinstimmung mit der aus dem *p*-Bromphenyldimethyltriazol erhaltenen Karbonsäure zu prüfen. Es zeigte sich dabei, daß der Ersatz der Amidogruppe durch Cyan nach der Sandmeyer'schen Reaktion und ihre Verseifung zur Karboxylgruppe keinerlei Schwierigkeiten bereitete und auch der Ersatz des Broms durch die Cyangruppe nach der Ullmann-Rosemund'schen

¹ Ullmann, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXVI (1903), p. 2382.

Rosemund, Ber. der Deutschen chem. Ges. XLII (1919), p. 1750.

Reaktion¹ leicht vor sich ging, daß dabei jedoch nicht das Nitril erhalten wurde, sondern durch das abgespaltene Ammoniak eine gleichzeitige Verseifung zur entsprechenden Karbonsäure stattfand. Die beiden so erhaltenen Karbonsäuren zeigten wieder den gleichen Schmelzpunkt, der auch für ein Gemenge der beiden Säuren bei derselben Temperatur lag. Der Ersatz des Broms durch die Karboxylgruppe hingegen mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion gelang trotz Anwendung verschiedener Katalysatoren nicht.

Ein fünfter Versuch zur Beweisführung, durch Ersatz des Broms im *p*-Bromphenyldimethyltriazol durch die Methylgruppe ein Tolyldimethyltriazol herzustellen und dieses mit den nach der Brunner'schen Synthese aus den drei isomeren Tolyhydräzinen und Diacetamid leicht darstellbaren drei isomeren Tolyldimethyltriazolen zu vergleichen, blieb erfolglos, da es weder nach der Fittig'schen noch nach der Grignard'schen oder Ullmann'schen Reaktion² gelang, das Brom durch Methyl zu ersetzen.

Eine sechste Versuchsreihe wurde noch zu demselben Zweck angestellt und durch Oxydation der drei isomeren Tolyldimethyltriazole zu einer Karbonsäure zu gelangen versucht, die dann mit der bereits oben aus dem *p*-Bromphenyldimethyltriazol erhaltenen hätte in Vergleich gezogen werden können. Es zeigte sich jedoch, daß dabei die Oxydation nicht auf eine Methylgruppe beschränkt werden konnte, sondern daß sie weiter fortschritt, und es soll daher über diese noch nicht abgeschlossenen Versuche in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Experimentelles.

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

Die in der eingangs erwähnten Abhandlung gegebene Vorschrift³ zur Darstellung des *p*-Bromphenyldimethyltriazols wurden durch Änderung der Arbeitsweise zur Erhöhung der Ausbeute wesentlich verbessert. Nach den dort gegebenen Angaben wurde durch Einwirkung von $1\frac{1}{2}$ Mol Diacetamid auf 1 Mol *p*-Bromphenylhydrazin nur eine Ausbeute von 10% erzielt, während nach der neuen Arbeitsweise bei Anwendung gleicher Mengenverhältnisse die Ausbeute auf 55% gesteigert werden konnte, die sich noch durch Anwendung eines größeren Überschusses von Diacetamid erheblich steigern ließ, so daß bei der Einwirkung von 3 Mol Diacetamid auf 1 Mol *p*-Bromphenylhydrazin eine Ausbeute von fast 80% erreicht wurde.

Dabei wurden zur Darstellung des *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1, 2, 4 $10\cdot5$ g *p*-Bromphenylhydrazin (1 Mol) in verdünnter

¹ Rosemund, Ber. der Deutschen chem. Ges., LII (1919), p. 1749.

² Ullmann, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXIV (1901), p. 2174.

³ Monatshefte für Chemie, Bd. XLVII (1926), p. 754.

Essigsäure gelöst, von einem geringen Rückstand abfiltriert und partienweise 17 g Diacetamid (3 Mol) zugegeben, der Rundkolben mit einem Kugelventil versehen und zirka 20 Stunden am Wasserbad erwärmt. Ohne das sich dabei abscheidende braune Öl zu berücksichtigen, wurde hierauf im luftverdünnten Raum der größte Teil der Essigsäure bis zu einer Temperatur der abziehenden Dämpfe von 80° C. abdestilliert, der Rückstand mit Ammoniak übersättigt und wieder im luftverdünnten Raum bis zur gleichen Temperatur die Destillation fortgesetzt. Das zurückbleibende braune Öl wurde hierauf in Salzsäure (spez. Gew. 1·1) gelöst und zur Zerlegung des gebildeten Hydrazides am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht, nach dem Erkalten mit starker Natronlauge übersättigt, mit 250 cm³ Fehling'scher Lösung versetzt, zur vollständigen Reduktion des *p*-Bromphenylhydrazin 5 Stunden unter Rückflußkühlung am kochenden Wasserbad erwärmt und hierauf durch Einleiten von Wasserdampf das gebildete Brombenzol abgetrieben. Nach dem Erkalten wurde zunächst die noch tiefblau gefärbte Flüssigkeit, unbekümmert um das abgeschiedene Kupferoxydul, zweimal mit Äther ausgeschüttelt, dann das Kupferoxydul samt dem noch von ihm eingeschlossenen Öl abfiltriert, unter Durchleiten von Luft in warmer, starker Salzsäure gelöst, nach dem Filtrieren mit Ammoniak übersättigt und nach dem Erkalten nochmals dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden in einen zur Wasserdampfdestillation geeigneten Fraktionierkolben gebracht, der Äther abdestilliert, mit Wasser versetzt und zur Entfernung des aus dem Ammoniak stammenden Pyridins Wasserdampf eingeleitet. Hierauf wird das braune Öl nach Zugabe gesättigter Kochsalzlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen und mit Hilfe eines Tropftrichters in dem Maße in einen auf dem Wasserbad erwärmten Claisenkolben von zirka 60 cm³ Inhalt gebracht, als der Äther abdestilliert. Zur Entfernung der letzten Spur Äther und von wenig Feuchtigkeit wird der heiße Kolben mehrmals an der Saugpumpe evakuiert, wodurch auch das braune Öl leicht zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese wird nun bei 9 mm Druck der Destillation unterworfen, wobei bei 176 bis 178° C. eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit in der Menge von 11 g erhalten wird, die bereits bei geringer Abkühlung zu einer fast weißen Krystallmasse erstarrt. Ausbeute 77·73%, berechnet auf die angewandte Menge *p*-Bromphenylhydrazin. Aus Petroläther (Kp. 45 bis 55° C.) krystallisiert das *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 in farblosen Krystallblättchen vom Fp. 93 bis 94° C. Aus höher siedendem Petroläther krystallisiert es bei sehr langsamem Erkalten in farblosen Nadeln.

5·728 mg Substanz gaben 10·084 mg CO₂ und 2·088 mg H₂O (nach Pregl).

2·850 mg » » 0·432 cm³ N (717 mm, 22° C.) (nach Pregl).

6·344 mg » » 4·748 mg AgBr (nach Pregl).

Ber. für $\text{BrC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$: C 47·62, H 4·00, N 16·67, Br 31·71 $\frac{0}{0}$;
 gef.: C 48·01, H 4·08, N 16·55, Br 31·85 $\frac{0}{0}$.

Der Schmelzpunkt des Pikrates dieses *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1, 2, 4, hergestellt durch Ausfällen einer ätherischen Lösung wiederholt umkristallisierten Bromproduktes mit einer ätherischen Lösung reiner Pikrinsäure wurde gegenüber der früheren Angabe um 2° höher gefunden, nämlich bei 166 bis 167° C.

4·068 *mg* Substanz gaben 6·026 *mg* CO_2 und 1·034 *mg* H_2O (nach Pregl).
 4·326 *mg* » » 0·696 *cm*³ N (710 *mm*, 22°C.) (nach Pregl).
 3·392 *mg* » » 3·303 *mg* AgBr (nach Pregl).

Ber. für $\text{BrC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$: C 39·91, H 2·72, N 17·47,
 Br 16·61 $\frac{0}{0}$;
 gef.: C 40·40, H 2·84, N 17·39, Br 16·75 $\frac{0}{0}$.

Trotz der beiden etwas zu hoch liegenden Kohlenstoffwerte liegt hier zweifellos reines *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol vor.

Ersatz der Amidogruppe im Amidophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1, 2, 4 durch Brom.

Der Ersatz der Amidogruppe durch Brom mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaktion gelang nach der gewöhnlichen Arbeitsweise nicht, auch nicht nach der von Gattermann modifizierten Methode, wohl aber gelang die Bromierung, wenn die Diazotierung und der Ersatz der Diazogruppe in einer Reaktion durchgeführt wurden, also durch Zugabe der Nitritlösung zur kochenden, schwefelsauren, Kupferbromür enthaltenden Lösung des Amidokörpers.

Zu diesem Zweck wurden 8 *g* krystallisiertes Kupfersulfat ($\frac{1}{2}$ Mol) in 25 *cm*³ Wasser gelöst, 6 *g* Kupferpulver, erhalten durch Reduktion von gepulvertem Kupferoxyd im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur und 6 *g* Kupferwolle, die sich zu diesem Zweck sehr gut eignet (zusammen 2 $\frac{1}{2}$ Mol Cu), zugegeben, mit einer Lösung von 22·5 *g* Kaliumbromid (3 Mol) in 40 *cm*³ Wasser und mit 14 *cm*³ konz. Schwefelsäure (2 Mol) versetzt, der Kolben mit Steigrohr versehen und 1 $\frac{1}{2}$ Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wird eine Lösung von 12 *g* des Amidophenyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1, 2, 4 (Fp. 183° C.) in 7 *cm*³ konz. Schwefelsäure, die mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt ist, versetzt, wieder zum Sieden erhitzt und in die schwach kochende Lösung unter beständigem, kräftigem Umschütteln aus einem Tropftrichter, mit zeitweiser Unterbrechung, eine Lösung von 8·8 *g* Natriumnitrit (2 Mol) in 25 *cm*³ Wasser zugetropft, noch kurze Zeit im Sieden erhalten und hierauf heiß abgesaugt und Luft durchgeleitet.

Da durch Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure bislang nicht alles Bromphenyldimethyltriazol gewonnen werden kann, ja auf diese Weise manchmal nur ein geringer Teil davon erhalten wurde, während sich der größte Teil im Rückstand nachweisen ließ, ist es am sichersten, den Rückstand so lange mit warmer, starker Salzsäure unter Durchleiten von Luft zu behandeln, bis er fast nur mehr aus reinem Kupfer besteht, davon dann abzufiltrieren und nach Verjagen des größten Teiles der freien Salzsäure aus beiden Filtraten mit Schwefelwasserstoff das Kupfer auszufällen nach dem Filtrieren etwas einzuengen, mit Ammoniak zu übersättigen und dreimal mit Äther auszuschütteln. Die vereinigten, ätherischen Lösungen werden wieder in einen Wasserdampfdestillationskolben gebracht, der Äther abgedampft, mit Wasser versetzt und das aus dem Ammoniak stammende Pyridin mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem Abkühlen wird mit Natronlauge und gesättigter Kochsalzlösung versetzt, mit Äther dreimal ausgeschüttelt¹ und die vereinigten, filtrierten ätherischen Lösungen aus einem Claissenkolben von zirka 50 cm^3 Inhalt abgedampft. Zurück bleibt ein braunes Öl in der Menge von 11·15 g (69·36% der Theorie), das der Destillation bei 9 mm Druck unterworfen wird. Die Hauptmenge geht bei 176 bis 178° C. als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage nach kurzem Abkühlen zu einer fast weißen Krystallmasse erstarrten Menge 9·45 g, entsprechend einer Ausbeute von 58·79% der Theorie. Aus Petroläther (Kp. 45 bis 55° C.) krystallisiert das Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 in farblosen Krystallblättchen vom Fp. 93·5 bis 94° C. Auch hier kann durch Krystallisation aus höher siedendem Petroläther bei sehr langsamem Erkalten das Bromprodukt in farblosen Nadeln erhalten werden.

4·568 mg Substanz gaben 8·063 mg CO₂ und 1·644 mg H₂O (nach Pregl).

2·743 mg » » 0·413 cm^3 N (712 mm, 18° C.) (nach Pregl).

6·539 mg » » 4·850 mg AgBr (nach Pregl).

Ber. für BrC₆H₄(CH₃)₂C₂N₃: C 47·62, H 4·00, N 16·67, Br 31·71%;
gef.: C 48·14, H 4·03, N 16·55, Br 31·56%.

Auch nach der Analysenmethode von J. Lindner² konnte bei dieser Substanz kein wesentlich besserer Kohlenstoffwert erhalten werden:

18·129 mg Substanz gaben 14·534 cm^3 0·1 norm. Ba(OH)₂ = 8·720 mg C =
= 48·10% C.

18·129 mg Substanz gaben 7·419 cm^3 0·1 norm. Ba(OH)₂ = 7·478 mg H =
= 4·12% H.

¹ Nach Abziehen des Äthers wird die wässrige Flüssigkeit neutralisiert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen desselben wird eine geringe Menge eines braunen Öls, vielleicht OH-Produkt, erhalten.

² Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 66, p. 305 (1925).

Der Mischschmelzpunkt von diesem Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 mit dem aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid erhaltenen *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 liegt bei 93 bis 94° C., und die wiedererstartete Probe zeigt, neuerlich erhitzt, den Sp. 93 $\frac{1}{4}$ bis 94° C.

Es sind daher die beiden vorliegenden Bromprodukte identisch, und da bei dem einen die *p*-Stellung des Broms im Benzolrest bekannt ist, so muß dies auch bei dem zweiten der Fall sein, mithin auch die Amidogruppe im Amidophenyldimethyltriazol und die Nitrogruppe im Nitrophenyldimethyltriazol in *p*-Stellung sich befinden, d. h. daß bei der Nitrierung des Phenyldimethyltriazols die Nitrogruppe in *p*-Stellung eintritt.

Die ätherische Lösung dieses wiederholt umkrystallisierten Bromproduktes wurde wieder mit einer ätherischen Lösung reiner Pikrinsäure gefällt und nach dem Waschen mit Äther und Trocknen der Fp. des Pikrats bei 165 $\frac{3}{4}$ bis 167° C. gefunden.

3·151 mg Substanz gaben 4·671 mg CO₂ und 0·812 mg H₂O (nach Pregl).

3·808 mg » » 0·608 cm³ N (710 mm, 21° C.) (nach Pregl).

7·799 mg » » 3·074 mg AgBr (nach Pregl).

Ber. für BrC₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·C₆H₃N₃O₇: C 39·91, H 2·72, N 17·47,
Br 16·61 $\frac{0}{10}$;

gef.: C 40·43, H 2·88, N 17·32, Br 16·77 $\frac{0}{10}$.

Der Mischschmelzpunkt mit dem früher erhaltenen *p*-Bromphenyldimethyltriazolpikrat liegt bei 165 $\frac{3}{4}$ bis 166 $\frac{1}{2}$ ° C. und es muß wieder mit Sicherheit angenommen werden, daß diese beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Pikrate identisch sind, beziehungsweise daß bei der Nitrierung des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 die Nitrogruppe im Benzolkern die *p*-Stellung zum Triazolrest einnimmt.

Ersatz des Broms im *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2 4 durch die Amidogruppe.

Dies wurde mit Hilfe der Ullmann'schen Reaktion¹ durchgeführt, indem 1 g *p*-Bromphenyldimethyltriazol, dargestellt aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid, mit 1 g feinsten Kupferbronze und überschüssigem, konz. Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 200 bis 220° C. erhitzt wurde. Nach dem Erkalten war kein Überdruck im Rohr, ziemlich viel unveränderte Kupferbronze vorhanden und in der blaugefärbten Flüssigkeit waren große, fast farblose Kristallblättchen bemerkbar. Der Inhalt der Röhre wurde mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt, aus dem Filtrat das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und

¹ Ullmann, Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXVI (1903), p. 2382.

Rosemund, ebenda XLII (1919), p. 1750.

nach dem Abfiltrieren mit Sodalösung übersättigt, wobei sich der entsprechende Amidokörper in Krystallblättchen abschied. Nach längerem Stehen wurde abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und die Krystalle nach dem Trocknen der Sublimation im Vakuum unterworfen. Das rein weiße Sublimat zeigte den Fp. $182\frac{3}{4}$ bis $183\frac{1}{2}$ ° C., und seine Menge betrug 0.46 g, entsprechend einer Ausbeute von 61.62% der Theorie.

2.465 mg Substanz gaben 5.772 mg CO₂ und 1.382 mg H₂O (nach Pregl).

2.829 mg > > 0.788 cm³ N (700 mm, 20° C.) (nach Pregl).

Ber. für NH₂.C₆H₄(CH₃)₂.C₂N₃: C 63.79, H 6.43, N 29.78%;

gef.: C 63.86, H 6.27, N 29.89%.

Das Pikrat wurde durch Ausfällen der ätherischen Lösung dieser Krystalle mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung als gelbe Krystallfällung erhalten, die nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen den Fp. $176\frac{1}{2}$ bis $177\frac{1}{2}$ ° C. zeigte.

4.357 mg Substanz gaben 7.377 mg CO₂ und 1.363 mg H₂O (nach Pregl).

2.923 mg > > 0.638 cm³ N (704 mm, 18° C.) (nach Pregl).

Ber. für NH₂.C₆H₄(CH₃)₂.C₂N₃.C₆H₃N₃O₇: C 46.02, H 3.62, N 23.51%;

gef.: C 46.18, H 3.50, N 23.72%.

Der durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinn und konz. Salzsäure erhaltene Amidokörper zeigte nach der Sublimation im Vakuum rein weiße Farbe und hatte den Fp. 183° C.

3.868 mg Substanz gaben 9.029 mg CO₂ und 2.249 mg H₂O (nach Pregl).

2.639 mg > > 0.717 cm³ N (706 mm, 17° C.) (nach Pregl).

Ber für NH₂.C₆H₄(CH₃)₂.C₂N₃: C 63.79, H 6.43, N 29.78%;

gef.: C 63.66, H 6.51, N 29.71%.

Nach der Methode von J. Lindner wurden erhalten:

20.565 mg Substanz gaben 21.88 cm³ 0.1 norm. Ba(OH)₂, 13.128 mg C und 63.84% C.

20.565 mg > > 13.20 cm³ 0.1 norm. Ba(OH)₂, 1.330 mg H und 6.47% H.

Der Mischschmelzpunkt dieser beiden Amidokörper liegt bei 183 bis $183\frac{1}{2}$ ° C. und es muß daher wieder angenommen werden, daß beide identisch sind, oder mit anderen Worten, daß bei der Nitrierung des Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 die Nitrogruppe in *p*-Stellung zum Triazolrest in den Benzolkern eintritt.

Das wie vorher dargestellte Pikrat der sublimierten Base zeigt den Fp. 177° C.

5.141 mg Substanz gaben 8.711 mg CO₂ und 1.613 mg H₂O (nach Pregl).

2.812 mg > > 0.610 cm³ N (706 mm, 17° C.) (nach Pregl).

Ber. für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$: C 46·02, H 3·62, N 23·51 $\frac{1}{10}$;
 ge.: C 46·21, H 3·51, N 23·72 $\frac{1}{10}$.

Der Mischschmelzpunkt der beiden Pikrate liegt bei 176 $\frac{1}{2}$ bis 177° C., womit wieder die Identität der beiden nachgewiesen erscheint.

Ersatz der Amidogruppe im Amidophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 durch die Cyangruppe und Verseifung derselben zur Karboxylgruppe.

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

5·4 g Amidophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer wässrigen Lösung von 3·2 g Natriumnitrit diazotiert, die Diazollösung allmählich zu einer 80° C. warmen Kupfercyanür-lösung (8·33 g krystallisiertes Kupfersulfat in 40 cm^3 Wasser gelöst und mit einer Lösung von 11 g Cyankalium in 20 cm^3 Wasser versetzt) zugeben, noch 1 Viertelstunde am Wasserbad erwärmt und bis zum Erkalten Luft durchgeleitet. Hierauf wurde mit Ammoniak übersättigt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers als braunes Öl zurückbleibende Nitril wurde zur Entfernung von eventuell gebildetem OH-Produkt in möglichst wenig Äther gelöst, wobei ein weißer Rückstand in der Menge von 0·2 g blieb, der abfiltriert, mit Äther gewaschen nach dem Trocknen an seinem Schmelzpunkt 181 bis 183° C. und seinem Stickstoffgehalt als unveränderter Amidokörper erkannt wurde.

2·944 mg Substanz gaben 0·782 cm^3 N (725 mm, 19° C).

Ber.: N 29·62 $\frac{1}{10}$;

gef.: N 29·78 $\frac{1}{10}$.

Die davon abfiltrierte ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt,¹ die ätherische Lösung abgezogen und nach dem Verdampfen des Äthers ein schwach gelbgefärbtes Öl erhalten, das beim Abkühlen strahlig krystallinisch erstarrte. Menge 2·75 g, entsprechend einer Ausbeute von 50·22 $\frac{1}{10}$ der Theorie. Dieses rohe Nitril zeigte nach mehrtägigem Stehen im Vakuum einen Fp. 68 bis 70° C.

2·135 mg Substanz gaben 0·555 cm^3 N = 28·57 $\frac{1}{10}$ N (712 mm, 18° C).

Ber. für $\text{CN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$: N 28·28 $\frac{1}{10}$.

¹ Nach dem Neutralisieren der Natronlauge mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther verblieb nach dem Abdampfen nur eine geringe Menge eines braunen Öls, vermutlich aus dem OH-Produkt bestehend.

Die ätherische Lösung dieses rohen Nitrils gibt mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung eine gelbe, krystallinische Fällung vom Fp. $143\frac{1}{2}$ bis 144° C.

5·367 mg Substanz gaben 9·415 mg CO₂ und 1·503 mg H₂O (nach Pregl).

1·762 mg » » 0·362 cm³ N (727 mm, 22° C.) (nach Pregl).

Ber. für CN₂·C₆H₄(CH₃)₂·C₂N₃·C₆H₃N₃O₇: C 47·76, N 3·07, N 22·950/0;

gef.: C 47·84, H 3·13, N 22·740/0.

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

Da die Verseifung des Nitrils weder mit 85% Schwefelsäure mit darauffolgendem Nitritzusatz noch durch Kochen mit wässriger Kalilauge gelang, wurde die Verseifung durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurden 2·15 g Nitril in 10 cm³ Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, mit 20 cm³ alkoholischer Kalilauge von 25% und 4 cm³ Wasser versetzt, wobei sich eine intensiv rote Färbung einstellte, die beim darauffolgenden fünfständigen Erhitzen zum schwachen Sieden allmählich einer gelben Farbe Platz machte.

Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol am Wasserbad vertrieben und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Die dabei erhaltene, schwach gelb gefärbte und aus feinen Nadeln bestehende Fällung wurde abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umlösen aus Wasser beträgt die Menge der weißen, nadelförmigen Krystalle nach dem Trocknen über Schwefelsäure 1·51 g, entsprechend einer Ausbeute von 64·1% der Theorie, und ihr Fp. liegt bei 293 bis 294° C. Sie sind leicht löslich in Alkalien, Alkohol und starker Salzsäure, sehr schwer löslich in Wasser und Äther.

Ein Teil der Säure löst sich in 6300 Teilen kaltem und in 1200 Teilen kochendem Wasser.

Die heiß bereitete ätherische Lösung gibt mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung keine Fällung. In wenig Wasser suspendiert, tritt auf Zusatz von wenig konz. Natronlauge Lösung ein, während auf Zusatz von mehr konz. Natronlauge eine nadelförmige Krystallfällung des Natriumsalzes entsteht, die sehr leicht löslich in Wasser ist.

4·814 mg Substanz gaben 10·751 mg CO₂ und 2·114 mg H₂O (nach Pregl).

2·946 mg » » 0·521 cm³ N (722 mm, 23° C.) (nach Pregl).

Ber. für HOOC·C₆H₄(CH₃)₂·C₂N₃: C 60·80, H 5·11, N 19·350/0;

gef.: C 60·91, H 4·91, N 19·380/0.

Ersatz des Broms im *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 durch die Karboxylgruppe.

Der Ersatz des Halogens durch die Karboxylgruppe mit Magnesium und absolutem Äther und darauffolgendes Einleiten

von Kohlensäure nach der Methode von Grignard gelang nicht. Dabei war es gleichgültig, ob das Magnesium als Metallband oder als grobes oder feines Pulver angewendet wurde, woran auch ein Jodzusatz nichts änderte. Selbst die Anwendung von nach Bayer¹ mit Jod aktiviertem Magnesium, das mit käuflichem Brombenzol und absolutem Äther bereits in der Kälte stürmisch reagierte, führte nicht zum Ziel. Im letzteren Fall, also bei Anwendung von aktiviertem Magnesium und 1 cm^3 Jodmethyl auf 5 g *p*-Bromphenyldimethyltriazol in 25 cm^3 absolutem Äther, wurden nach 24stündigem Erhitzen und darauffolgendem dreistündigem Einleiten von trockener Kohlensäure in das mit einer Kältemischung abgekühlte Gemisch und darauffolgendem Zersetzen mit Eisstücken und Ansäuern mit verdünnter, eisgekühlter Salzsäure beim Stehenlassen über Nacht 1.75 g gelber, nadel-förmiger Krystalle erhalten, die aber nicht die gesuchte Karbonsäure darstellten, sondern auf Grund der Analyse als Jodmethyl-anlagerungsprodukt, auf Grund ihrer Eigenschaften aber als jodwasserstoffsaures *p*-Bromphenyldimethyltriazol angesehen werden müssen.

7.087 mg Substanz gaben 4.181 mg AgJ (nach Pregl).

9.268 mg > > 10.027 mg AgBr AgJ (nach Pregl).

5.672 mg > > 0.558 cm^3 N (704 mm, 19° C.) (nach Pregl).

Ber. für $BrC_6H_4(CH_3)_2C_2N_3 \cdot HJ$: N 11.06, Br J 54.44, J 33.40%;

« « $BrC_6H_4(CH_3)_2C_2N_3 \cdot CH_3J$: N 10.68, Br J 52.50, J 32.22%;

gef.: N 10.65, Br J 52.95, J 31.89%.

Sie sind leicht löslich in Wasser, ihre konz. wässrige Lösung gibt mit konz. Salpetersäure Rotfärbung unter Abscheidung von freiem Jod. Die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung eine gelbe, in Salpetersäure und Ammoniak unlösliche Fällung von AgJ. Die konz. wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Kalilauge ein gelbes, in Äther leicht lösliches Öl ab, dessen ätherische Lösung mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung eine gelbe Fällung gibt, die nach dem Trocknen den Fp. 166 bis 167° C. zeigt, also *p*-Bromphenyldimethyltriazolpikrat ist.

Der Ersatz des Halogens durch die Karboxylgruppe gelang aber mit Hilfe der Ullmann'schen Reaktion.² Zu diesem Zweck wurden 2 g *p*-Bromphenyldimethyltriazol (dargestellt aus *p*-Bromphenylhydrazin und Diacetamid) in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1 g Kupfercyanür und 2 g Cyankalium in möglichst wenig Wasser vermengt, 0.5 g feinste Kupferbronze zugegeben und in einem Einschmelzrohr während 10 Stunden auf 230° C. erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 70° C. war der Inhalt vollständig flüssig und kaum blau gefärbt, erstarrte aber bei einer

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., XXXVIII (1905), p. 2759.

² » » » » » » LII, (1919), p. 1749.

Temperatur von zirka 30° C. und ist dann teilweise blau gefärbt. Der Druck im Rohr ist ziemlich groß, und nach dem Öffnen ist starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Der Rückstand wird mit warmer, starker Salzsäure herausgelöst, von der Kupferbronze abfiltriert, mit Soda übersättigt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein gelbes Öl in der Menge von 0·2 g zurück, das am Schmelzpunkt des daraus dargestellten Pikrates als unverändertes Bromprodukt erkannt wurde. Die filtrierte, stark sodaalkalische Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und nach längerem Stehen die ausgeschiedene Karbonsäure abgesaugt und mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert. Menge 1·14 g, entsprechend einer Ausbeute von 73·52% der Theorie. Sie ist leicht löslich in Alkalien, Alkohol und starker Salzsäure, sehr schwer löslich in Wasser und Äther. Der Fp. liegt bei 294 bis 294¹/₂° C.

1 Teil löst sich in zirka 6500 Teilen kaltem und 1200 Teilen heißem Wasser. Die ätherische Lösung gibt mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung kein Pikrat.

4·190 mg Substanz gaben 9·373 mg CO₂ und 1·842 mg H₂O (nach Pregl).
2·815 mg » » 0·502 cm³ N (704 mm, 19° C.) (nach Pregl).

Ber. für HOOC·C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃: C 60·80, H 5·11, N 19·35%;
gef.: C 61·01, H 4·92, N 19·31%.

Die Versuche, aus dem *p*-Bromphenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 ein Tolylmethyltriazol darzustellen, scheiterten an der festen Bindung des Halogens. War schon das Mißlingen der Grignard'schen Reaktion ein Beweis dafür, so war es bei diesen Versuchen noch augenfälliger, da es weder nach der Fittig'schen Synthese durch Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Natrium Metall und absolutem Äther, noch nach der Grignard'schen Reaktion oder aber auch nach der Ullmann'schen Reaktion durch Einwirkung von Jodmethyl mit Kupferbronze als Katalysator, sei es in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung bis zu Temperaturen von 230° C. gelang, das Brom durch Methyl zu ersetzen und ein Tolyldimethyltriazol darzustellen. Es wurden lediglich ölige und harzige Produkte neben unverändertem Bromtriazol erhalten, die zum Teil in ihren Eigenschaften auf jodwasserstoffsäure Salze hinwiesen, jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnten.