

# Die drei isomeren Toly-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 und einige ihrer Salze

Von

Franz Hernler

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck<sup>1</sup>

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1929)

In einer Reihe von Arbeiten<sup>2</sup> wurde am hiesigen Institut die Brunnersche Triazolsynthese aus sekundären Säureamiden und Semicarbazid-, Phenyl- und Naphthylhydrazinsalzen untersucht, auf ihre allgemeine Anwendbarkeit hin geprüft und gefunden, daß die Triazolbildung eine für die sekundären Säureamide, seien sie nun aliphatischer oder aromatischer Natur, charakteristische Reaktion darstellt und unabhängig von der Pellizzarischen Triazolsynthese durch Destillation von Säureamiden und Säurehydraziden unter Ausschluß von Wasser ist. Und das Auffallende bei der Brunnerschen Synthese ist ja, im Gegensatz zu den meisten anderen Darstellungsweisen von Triazolen, daß sie in wässriger Lösung vor sich geht, und die niedrige Reaktionstemperatur, bei der sie verläuft; gelingt sie doch schon bei aliphatischen, sekundären Säureamiden in dem Temperaturbereich bis zu 100° C, während allerdings bei den aromatischen, sekundären Säureamiden, wie Wolchowe<sup>3</sup> gezeigt hat und wie aus Analogieschlüssen aus der Pyrazolreihe vorauszusehen war, Zusammenschmelzen der Komponenten notwendig war.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob die Brunnersche Synthese auch mit substituierten Phenylhydrazinsalzen bei der Temperatur des kochenden Wasserbades vor sich geht, und es konnte gezeigt werden, daß auch in diesem Falle die Synthese von allgemeiner Anwendbarkeit ist, solange die Substituenten keinen zu stark sauren Charakter besitzen und die basischen Eigenschaften des Phenylhydrazins beeinträchtigen, wie mit den drei Nitrophenylhydrazinen dargetan werden konnte, wo nur mit dem *m*-Nitrophenylhydrazin und Diacetamid — und da nur mit einer Ausbeute von einem halben Prozent — Triazolbildung festgestellt werden konnte. Ob dabei

<sup>1</sup> Da mein Lehrer, Herr Professor Dr. Karl Brunner, derzeit nicht mehr auf dem Gebiete der Triazole arbeitet, hatte er die große Liebesswürdigkeit, mir dieses Arbeitsgebiet einstweilen abzutreten, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

<sup>2</sup> Monatsh. f. Ch. 36, 137, 531 (1915); 37, 237 (1916); 47, 699, 705, 749 (1926); 48, 37, 391 (1927).

<sup>3</sup> Ebenda, 37, 237 (1916).

durch Zusammenschmelzen der Komponenten die Triazolbildung erzwungen werden kann, wurde allerdings noch nicht untersucht. Mit dem *p*-Acetylamidophenylhydrazin gelang die Reaktion infolge seiner leichten Zersetzlichkeit nicht, während sie mit *p*-Bromphenylhydrazin und, wie im folgenden beschrieben werden soll, mit den drei isomeren Tolyhydrazinen und Diacetamid ohne jede Schwierigkeit durchgeführt werden konnte.

Es sei gleich jetzt erwähnt, daß im Verlaufe der verschiedenen Triazoldarstellungen die letzte von Brunner<sup>4</sup> gegebene Arbeitsvorschrift bezüglich der Arbeitszeit abgekürzt werden konnte, indem nach Zerlegen der bei der Einwirkung von Diacetamid und Hydrazinsalz gebildeten Hydraziden durch Kochen mit Salzsäure (sp. G. 1.1), Übersättigen mit Lauge und Reduktion des Phenylhydrazins mit Fehlingscher Lösung die Flüssigkeit mit samt dem abgeschiedenen Kupferoxydul zweimal mit Äther ausgeschüttelt und dann aus der wässerigen und ätherischen Lösung das Kupferoxydul abfiltriert wurde. Dieses wird dann zwecks Gewinnung des eingeschlossenen Triazols in starker Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit der früheren wässerigen Lösung vereinigt und je nach der Löslichkeit des Triazols in Äther noch zwei- bis dreimal mit diesem ausgeschüttelt. Man umgeht dabei ohne Beeinträchtigung der Ausbeute das bei Gegenwart von viel Kupferoxydul oft recht langwierige Lösen in Ammoniak. Außerdem ist es von Vorteil, das aus den ätherischen Ausschüttlungen nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Rohtriazol mit Wasserdampf bis zur Vertreibung der Pyridinbasen, herstammend aus dem verwendeten Ammoniak, zu behandeln, dann mit Äther aufzunehmen und nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers erst der fraktionierten Destillation im Vakuum zu unterwerfen. Es war auch zweckmäßig, die Tolyhydrazine durch Lösen der freien Basen in verdünnter Essigsäure zur Anwendung zu bringen und nicht aus der Lösung der Hydrochloride mit der berechneten Menge Natriumazetat eine essigsäure Lösung herzustellen, da auf diese Weise die Ausbeute an Triazol, die bei allen drei Isomeren durchschnittlich ungefähr 50% betrug, etwas besser ausfiel.

In ihren chemischen Eigenschaften sind die drei Toly-1-dimethyl-3,5-triazole-1,2,4 völlig analog dem Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4, besonders was ihre Löslichkeit in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln und ihre Salzbildung anlangt; so geben sie mit Salzsäure in Wasser leicht und in Äther schwer lösliche Hydrochloride, mit Quecksilberchlorid sowohl in wässriger als auch in salzsaurer Lösung Fällungen, die je nach der Darstellungsweise verschieden zusammengesetzt sind, mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure in Alkohol lösliche Pikrate und die Hydrochloride mit Platinchlorwasserstoffsäure die entsprechenden Doppelsalze, bei geeigneten Bedingungen in schön kristallisierter Form, mit Goldchlorid allerdings, ebenso wie mit Eisenchlorid auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure, nur ölige Fällungen. In Schwefelsäure sind sie ebenfalls leicht, hingegen in Salpetersäure etwas schwerer löslich, was besonders bei der *p*-Verbindung zutrifft. Von Laugen werden sie selbst in der Hitze nicht angegriffen und können nach dem Kochen mit Fehlingscher Lösung unverändert zurückgehalten werden. Durch Oxydationsmittel werden sie hingegen unter

<sup>4</sup> Ebenda, 47, 705 (1926).

teilweiser Abspaltung der gebildeten Karboxylgruppen angegriffen.

Auffallend ist der tiefe Schmelzpunkt der drei Isomeren, denn während durch Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzolkern des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 z. B. durch Brom der Schmelzpunkt um ca. 50° C, durch Eintritt der Nitro- oder Amidogruppe gar um 100 bzw. 150° C erhöht wird, ist das *m*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 flüssig, während die *o*-Verbindung um ca. 20° tiefer, die *p*-Verbindung bei ungefähr derselben Temperatur schmilzt. Anders ist es bei den Siedepunkten bei 11 *mm* Druck, die vom Phenyldimethyltriazol über das *o*-, *m*- zum *p*-Tolyldimethyltriazol mit der gleichbleibenden Differenz von 4° C ansteigen. Bei den Schmelzpunkten der Doppelsalze, von denen das tiefer schmelzende Isomere durchwegs einen niedrigeren Schmelzpunkt als das entsprechende Phenyldimethyltriazoldoppelsalz zeigt, liegen die Verhältnisse nicht so einfach und geordnet; so steigen sie bei den Pikraten von der *p*- über die *m*- zur *o*-Verbindung, bei den Platinchloriddoppelsalzen trifft hingegen die umgekehrte Reihenfolge zu, bei den Hydrochloriden schmilzt die *p*-Verbindung am höchsten und das *m*-Isomere am tiefsten, während dieses wieder bei den Quecksilberchloriddoppelsalzen am höchsten und die *o*-Verbindung am tiefsten schmilzt.

### Experimentelles.

#### Darstellung von *o*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Die Darstellung dieses Triazols erfolgte mit der kleinen oben angegebenen Abänderung nach der Arbeitsvorschrift von Brunner, nur wurde in diesem Falle nicht das freie *o*-Tolyhydrazin, sondern die salzsaure Base zur Anwendung gebracht, da sich erstere leicht an der Luft unter Rotfärbung zersetzte, was beim salzsauren Salz hingegen nicht der Fall war. Bei der Destillation unter vermindertem Druck wurde bei 11 *mm* bis 140° C ein Verlauf abgenommen, während die Hauptmenge zwischen 142—145° C überdestillierte. Da das dabei erhaltene, gelb gefärbte Öl selbst nach langem Stehen bei 0° C, Schütteln und Reiben nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wurde es nochmals mit Salzsäure (spez. Gew. 1:1) eine halbe Stunde gekocht, mit Natronlauge übersättigt und eine Stunde mit überschüssiger Fehlingscher Lösung behandelt. Das nach obiger Arbeitsweise schließlich erhaltene hellgelbe Öl wurde wieder bei 11 *mm* Druck fraktioniert. Bis 141° C wurde eine geringe Menge Vorlauf abgenommen, die Hauptfraktion zwischen 141—143° C aufgefangen und noch wenig Nachlauf bis 145° C erhalten. Beim Abkühlen in der Kältemischung erstarrte die Hauptmenge bald, während Vor- und Nachlauf durch Impfen zum Erstarren gebracht wurden.

Bei Anwendung von molaren Mengen an *o*-Tolylhydrazinchlorhydrat, Diacetamid und kristallisiertem Natriumacetat wurde eine Ausbeute von 48% erhalten. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum zeigte die nur ganz schwach gelb gefärbte Kristallmasse der Hauptfraktion in der zugeschmolzenen Kapillare einen F.P. von 25° C. Der Erstarrungspunkt, mit einer größeren Menge ausgeführt, wurde hingegen scharf bei 28 $\frac{1}{4}$ ° C gefunden. Die Base ist sehr leicht löslich in Äther, leicht in Benzol, wenig in Wasser, schwer in Petroläther. Aus der nicht zu konzentrierten, heißen Petrolätherlösung wird sie in Kristallnadeln vom F.P. 24 $\frac{1}{2}$ ° C erhalten. Aus zu konzentrierten Lösungen erfolgten stets nur ölige Abscheidungen.

3·231 mg Substanz gaben: 8·372 mg CO<sub>2</sub>, 2·064 mg H<sub>2</sub>O.

2·965 mg " " 0·598 cm<sup>3</sup> N (710 mm, 16° C).

Ber. für CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>: C 70·54, H 7·00, N 22·46%.

Gef.: C 70·67, H 7·15, N 22·25%.

#### *o*-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4-hydrochlorid.

Löst man das *o*-Tolyl-dimethyltriazol in verdünnter Salzsäure auf und läßt die Lösung über Kalziumoxyd und Schwefelsäure im Vakuum eindampfen, so kommt es zunächst zu einer öligen Ausscheidung, die bei längerem Stehen im Vakuum zu einer Kristallmasse von gelblich weißer Farbe erstarrt. Auch durch Abdampfen der salzsauren Lösung am Wasserbad, wobei es manchmal zunächst zu einer öligen Abscheidung kommt, manchmal aber sich das Hydrochlorid gleich in schönen, tafelförmigen Kristallen abscheidet, kann dieser Körper ebenso erhalten werden wie durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Triazols oder durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit einer ätherischen Lösung von Chlorwasserstoff.

Die so erhaltenen Hydrochloride sind mehr oder weniger schwach gelb gefärbt, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, sublimieren sowohl unter vermindertem als auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt und zeigen dann als rein weiße Substanzen in der beiderseits zugeschmolzenen Kapillare den F.P. von 214—216° C, wobei von 200° C an Erweichen beobachtet wurde.

3·533 mg Substanz gaben: 7·665 mg CO<sub>2</sub>, 1·983 mg H<sub>2</sub>O.

3·264 mg " " 0·569 cm<sup>3</sup> N (699 mm, 15° C).

5·934 mg " " 3·838 mg AgCl.

Ber. für CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·HCl: C 59·04, H 6·31, N 18·79, Cl 15·86%.

Gef.: C 59·17, H 6·28, N 19·00, Cl 16·00%.

#### *o*-Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4-pikrat.

Dieses Doppelsalz entsteht durch Ausfällen der ätherischen Lösung des Triazols mit einer ätherischen Lösung von Pikrin-

säure als gelber kristallinischer Niederschlag, der, abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure, Chlorkalzium und Paraffin getrocknet, einen F. P. von 192—193° C zeigt, wobei bei 145° C Sublimation und bei 180° C Dunkelfärbung zu beobachten ist. Das Pikrat ist löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

3·535 mg Substanz gaben: 6·380 mg CO<sub>2</sub>, 1·165 mg H<sub>2</sub>O.

3·678 mg „ „ 0·681 cm<sup>3</sup> N (706 mm, 16° C).

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: C 49·02, H 3·88, N 20·20%.

Gef.: C 49·22, H 3·69, N 20·36%.

#### Platinchloriddoppelsalz des *o*-Toly-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Versetzt man die Lösung des *o*-Tolyldimethyltriazolhydrochlorids in Wasser oder des freien Triazols in verdünnter Salzsäure mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, so entsteht zunächst eine ölige Ausscheidung, die verhältnismäßig schwer in den kristallisierten Zustand überzuführen ist. Am ehesten gelingt es durch Auflösen des Öls in Alkohol, Versetzen der Lösung mit Äther bis zur auftretenden Trübung, Lösen derselben mit möglichst wenig Alkohol und sehr langsames Verdunstenlassen dieser Lösung, wobei es in gelben Nadelchen kristallisiert. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zeigt es einen unscharfen F. P. von 158—162° C, wobei schon bei 90° C Erweichen zu beobachten ist.

3·834 mg Substanz gaben: 0·945 mg Pt.

4·563 mg „ „ 0·458 cm<sup>3</sup> N (700 mm, 14° C).

Ber. für (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HCl)<sub>2</sub>·PtCl<sub>4</sub>: Pt 24·89, N 10·72%.

Gef.: Pt 24·65, N 11·00%.

#### Quecksilberchloriddoppelsalz des *o*-Toly-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Wird die Lösung des *o*-Tolyldimethyltriazols in Wasser, in dem es verhältnismäßig schwer löslich ist, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, so entsteht eine weiße, käsige Fällung, die nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und Kalziumoxyd den F. P. von 136—137° C zeigt, wobei bei 127° C beginnendes Erweichen zu beobachten ist. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

6·977 mg Substanz gaben: 0·600 cm<sup>3</sup> N (710 mm, 22° C).

8·954 mg „ „ 3·891 mg Hg<sup>5</sup>.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HgCl<sub>2</sub>: N 9·16, Hg 43·74%.

Gef.: N 9·30, Hg 43·46%.

<sup>5</sup> Sämtliche Quecksilberbestimmungen wurden nach der von A. Meixner und F. Kröcker angegebenen Methode durch Verbrennung der Substanz über Kalziumoxyd und Auffangen des Quecksilbers im Goldröhrchen durchgeführt. Mikrochemie, V, 131 (1927).

### Darstellung von *m*-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Hier wurde ein Mol des freien Tolylydrazins in verdünnter Essigsäure gelöst und mit einem Mol Diacetamid zur Einwirkung während 10 Stunden gebracht. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie bei der *o*-Verbindung. Das dabei zum Schluß erhaltene braune Öl wurde bei 11 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen und zwischen 147 bis 149° C die Hauptfraktion erhalten. Sämtliche angestellten Versuche, das so erhaltene hellgelbe Öl zum Kristallisieren zu bringen, waren erfolglos; selbst bei Anwendung einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther konnte es nicht kristallisiert, sondern nur fest erhalten werden. Es ist wie das *o*-Isomere leicht löslich in Äther und Benzol, weniger leicht in Alkohol, schwerer in Wasser. Aus einer heißen Lösung in Petroläther schied es sich jedesmal nur in öligen Tropfen ab. Bei Anwendung obiger Mengenverhältnisse war die Ausbeute 57%.

3·523 mg Substanz gaben: 9·095 mg CO<sub>2</sub>, 2·273 mg H<sub>2</sub>O.  
3·039 mg „ „ 0·628 cm<sup>3</sup> N (699 mm, 18° C).

Ber. für CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: C 70·54, H 7·00, N 22·46%.  
Gef.: C 70·41, H 7·22, N 22·30%.

### *m*-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid.

Das nach einem der bei dem *o*-Isomeren angegebenen Verfahren hergestellte Hydrochlorid besitzt schwach gelbe Farbe, die beim Sublimieren im Vakuum in eine reinweiße übergeht. Der so gereinigte Körper schmilzt in der beiderseits zugeschmolzenen Kapillare bei vorhergehendem Zusammensintern bei 206—207° C. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

2·984 mg Substanz gaben: 6·463 mg CO<sub>2</sub>, 1·707 mg H<sub>2</sub>O.  
3·572 mg „ „ 0·618 cm<sup>3</sup> N (709 mm, 16° C).  
6·008 mg „ „ 3·818 mg AgCl.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HCl: C 59·04, H 6·31, N 18·79, Cl 15·86%.  
Gef.: C 59·07, H 6·40, N 19·06, Cl 15·65%.

### *m*-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-pikrat.

Dieses Doppelsalz entsteht ebenfalls durch Ausfällen der ätherischen Lösung des Triazols mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung als gelbe Fällung, bestehend aus schlecht ausgebildeten Kristallnadeln. Es schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, Chlorcalcium und Paraffin bei 138—139½° C, wobei schon vorher Sublimation und Dunkelfärbung eintritt.

2·999 mg Substanz gaben: 0·554 cm<sup>3</sup> N (705 mm, 14° C).

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: N 20·20%.

Gef.: N 20·38%.

### Platinchloriddoppelsalz des *m*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Das *m*-Tolyldimethyltriazolplatinchloriddoppelsalz kristallisiert von den drei Isomeren am leichtesten und entsteht durch Ausfällen der wässrigen Lösung des *m*-Tolyldimethyltriazolhydrochlorids oder der Lösung der freien Base in verdünnter Salzsäure mit einer wässrigen Platinchlorwasserstoffsäurelösung. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet sich das Doppelsalz meist in großen Kristalldrüsen ab, das lufttrocken zwei Moleküle Kristallwasser enthält, die es jedoch schon beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig verliert.

7·352 mg lufttrockenes Salz verlieren bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure 0·313 mg H<sub>2</sub>O und Hinterlassen beim Veraschen 1·737 mg Pt.

3·565 mg lufttrockenes Salz: 0·323 cm<sup>3</sup> N (706 mm, 14° C).

4·933 mg " " 5·214 mg AgCl.

Ber. für (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 4·39, Pt 23·80, N 10·25, Cl 25·94%.

Gef.: H<sub>2</sub>O 4·26, Pt 23·63, N 10·01, Cl 26·15%.

Der F. P. liegt wie beim wasserfreien Salz bei 220—223° C, bei vorherigem starken Zusammensintern.

3·642 mg vakuumtrockene Substanz: 4·512 mg CO<sub>2</sub>, 1·211 mg H<sub>2</sub>O, 0·899 mg Pt

5·232 mg " " 0·523 cm<sup>3</sup> N (704 mm, 16° C).

4·844 mg " " 5·353 mg AgCl.

Ber. für (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>: C 33·66, H 3·60, N 10·72, Cl 27·13, Pt 24·89%

Gef.: C 33·79, H 3·72, N 10·94, Cl 27·34, Pt 24·68%.

Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

### Quecksilberchloriddoppelsalze des *m*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Versetzt man die wässrige Lösung des Triazols mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich ein voluminöser, weißer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure, Kalziumoxyd und -chlorid getrocknet, den F. P. 181° C zeigt, wobei schon einige Grade vorher Zusammensintern zu beobachten ist. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

7·038 mg Substanz gaben: 7·436 mg CO<sub>2</sub>, 1·741 mg H<sub>2</sub>O.

2·593 mg " " 0·225 cm<sup>3</sup> N (713 mm, 22° C).

6·736 mg " " 4·215 mg AgCl.

9·905 mg " " 4·305 mg Hg.

Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3 \cdot HgCl_2$ : C 28·78, H 2·86, N 9·16, Cl 15·46, Hg 43·74%.  
 Gef.: C 28·82, H 2·77, N 9·42, Cl 15·48, Hg 43·46%.

Versetzt man die salzsaure Lösung des *m*-Tolyldimethyltriazols mit überschüssiger wässriger Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich zunächst ein hellgelbes Öl ab, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Nach dem Abdekantieren der Flüssigkeit und Waschen mit Wasser zerfällt es beim Zerdrücken in einen Brei feiner Kristallnadeln, die nach dem Trocknen im Vakuum bei der F.-P.-Bestimmung ein Zusammensintern bei 180° C. ein teilweises Schmelzen bei 190° C unter Hinterlassung eines Kristallskeletts erkennen lassen, das erst bei 215 bis 220° C schmilzt. Die Analyse ergibt für dieses Salz die Formel für ein salzsaures Quecksilberchloriddoppelsalz.

3·256 mg Substanz gaben: 3·211 mg CO<sub>2</sub>, 0·762 mg H<sub>2</sub>O.  
 9·360 mg " " 0·754 cm<sup>3</sup> N (710 mm, 23° C).  
 10·995 mg " " 4·408 mg Hg.  
 8·255 mg " " 7·068 mg AgCl.

Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3 \cdot HCl \cdot HgCl_2$ : C 26·66, H 2·85, N 8·49, Cl 21·48, Hg 40·52%.  
 Gef.: C 26·90, H 2·62, N 8·68, Cl 21·18, Hg 40·09%.

Die abdekantierte Flüssigkeit scheidet sowohl als solche, als auch über dem Öl längere Zeit stehend feine Kristallnadeln ab, die abgesaugt, gewaschen und getrocknet den F. P. von 178—180° C zeigen und normales Quecksilberchloriddoppelsalz darstellen.

6·529 mg Substanz gaben: 6·889 mg CO<sub>2</sub>, 1·862 mg H<sub>2</sub>O.  
 2·991 mg " " 0·260 cm<sup>3</sup> N (713 mm, 23° C).  
 7·959 mg " " 4·894 mg AgCl.  
 7·672 mg " " 3·333 mg Hg.

Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3 \cdot HgCl_2$ : C 28·78, H 2·86, N 9·16, Cl 15·46, Hg 43·74%.  
 Gef.: C 28·78, H 3·19, N 9·40, Cl 15·21, Hg 43·45%.

### Darstellung des *p*-Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Die Darstellungsweise war wie bei der *o*- und *m*-Verbindung. Bei Anwendung molarer Mengen von salzsaurem *p*-Tolyldihydrazin, Natriumazetat und Diacetamid betrug die Ausbeute etwas über 30%, die jedoch bei Anwendung von freiem *p*-Tolyldihydrazin (1 Mol) in essigsaurer Lösung und 1½ Mol Diacetamid auf 45% gesteigert werden konnte. Der K. P. liegt bei 11 mm Druck zwischen 151—153° C, der F. P. der aus Petroläther kristallisierten Substanz in der zugeschmolzenen Kapillare bei 47—49° C.

3·444 mg Substanz gaben: 8·929 mg CO<sub>2</sub>, 2·207 mg H<sub>2</sub>O.  
 2·897 mg " " 0·601 cm<sup>3</sup> N (707 mm, 19° C).

Ber. für  $C_{11}H_{13}N_3$ : C 70·54, H 7·00, N 22·46%.  
 Gef.: C 70·75, H 7·17, N 22·56%.



*p*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid.

Dieses Doppelsalz wurde wie seine Isomeren dargestellt und besitzt nach der Sublimation im Vakuum reinweiße Farbe und zeigt in der zugeschmolzenen Kapillare den F. P. 233—235° C.

2·856 mg Substanz gaben: 6·167 mg CO<sub>2</sub>, 1·616 mg H<sub>2</sub>O.

3·388 mg „ „ 0·584 cm<sup>3</sup> N (715 mm, 18° C).

5·861 mg „ „ 3·756 mg AgCl.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HCl: C 59·04, H 6·31, N 18·79, Cl 15·86%.

Gef.: C 58·89, H 6·33, N 19·02, Cl 15·85%.

*p*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-pikrat.

Dieses wird wie seine Isomeren in schönen gelben Kristallnadeln erhalten und zeigt den F. P. 128—129° C.

2·987 mg Substanz gaben: 5·385 mg CO<sub>2</sub>, 0·989 mg H<sub>2</sub>O.

3·376 mg „ „ 0·623 cm<sup>3</sup> N (709 mm, 15° C).

Ber. für C<sub>11</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 49·02, H 3·88, N 20·20%.

Gef.: C 49·17, H 3·71, N 20·40%.

Platinchloriddoppelsalz des *p*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Dieses Doppelsalz bildete sich manchmal durch Stehenlassen der mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des Hydrochlorids in verdünnter Salzsäure in schönen Kristalldrusen von rotbrauner Farbe, häufiger kam es dabei aber zu öligen Abscheidungen. Am sichersten gelangt man zum Ziel, wenn man entweder die ölige Fällung in verdünnter Salzsäure löst, oder die verdünnte, mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzte salzsaure Lösung im Vakuum über Schwefelsäure und Kalziumoxyd eindunstet und die sich leicht bildende übersättigte Lösung durch Schütteln zum Kristallisieren bringt. Es schmilzt bei 223—225° C unter Gasentwicklung.

3·678 mg Substanz gaben: 4·513 mg CO<sub>2</sub>, 1·228 mg H<sub>2</sub>O, 0·908 mg Pt.

5·732 mg „ „ 0·569 cm<sup>3</sup> N (702 mm, 14° C).

5·036 mg „ „ 5·478 mg AgCl.

Ber. für (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>: C 33·66, H 3·60, N 10·72, Cl 27·13, Pt 24·89%.

Gef.: C 33·46, H 3·73, N 10·91, Cl 26·91, Pt 24·69%.

Quecksilberchloriddoppelsalze des *p*-Toly-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Durch Ausfällen der wässrigen Lösung mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung wurde eine weiße, käsige Fällung erhalten, die nach dem Trocknen einen F. P. von 144—147° C zeigte. Da die Analyse keine der oben angegebenen Formeln zuließ, wurde das Doppelsalz bei gewöhnlichem Druck der Sublimation unterworfen, wobei ein rein weißes, flaumiges Sublimat er-

halten wurde, das aber wieder den unveränderten F.P. von 144 bis 147° C zeigte. Die Analyse stimmt auf ein Doppelsalz, zusammengesetzt aus vier Molekülen Triazol und drei Molekülen Quecksilberchlorid.

2·970 mg Substanz gaben: 3·665 mg CO<sub>2</sub>, 0·863 mg H<sub>2</sub>O.  
 4·733 mg " " 0·476 cm<sup>3</sup> N (705 mm, 20° C).  
 7·303 mg " " 4·065 mg AgCl.  
 5·863 mg " " 2·264 mg Hg.

Ber. für (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·3 HgCl<sub>2</sub>: C 33·78, H 3·35, N 10·75, Cl 13·61, Hg 38·50%.  
 Gef.: C 33·65, H 3·25, N 10·87, Cl 13·77, Hg 38·62%.

Das normale Quecksilberchloriddoppelsalz wird durch Ausfällen der salzsauren Lösung des Triazols mit einer wässrigen Quecksilberchloridlösung erhalten. Das sich dabei meist ölig abscheidende Produkt wird zur Überführung in den kristallisierten Zustand am besten in Alkohol gelöst, mit Äther versetzt und die Lösung langsam verdunsten gelassen. Es wird dabei in langen, feinen, seidenglänzenden, weißen Nadeln erhalten und zeigt nach dem Trocknen den F. P. 150—152° C bei vorhergehendem Zusammensintern.

3·922 mg Substanz gaben: 4·172 mg CO<sub>2</sub>, 1·088 mg H<sub>2</sub>O.  
 5·588 mg " " 0·481 cm<sup>3</sup> N (710 mm, 22° C).  
 6·235 mg " " 3·825 mg AgCl.  
 7·876 mg " " 3·425 mg Hg.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·HgCl<sub>2</sub>: C 28·78, H 2·86, N 9·16, Cl 15·46, Hg 43·74%.  
 Gef.: C 29·01, H 3·10, N 9·31, Cl 15·18, Hg 43·49%.