

Über Oxydationsprodukte der drei isomeren Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazole-1,2,4

Von

Franz Hernler

X. Mitteilung „Über Triazole“ aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In einer früheren Mitteilung¹ wurde auf verschiedenen Wegen gezeigt, daß beim Nitrieren des Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1,2,4 die Nitrogruppe in den Benzolkern, u. zw. in *p*-Stellung zum Triazolkern, eintritt, auch kurz erwähnt, daß die in Verfolgung dieses Zieles angestellten Versuche, durch Oxydation der drei isomeren Tolyl-1-dimethyl-3,5-triazole-1,2,4 ebenfalls die Eintrittsstelle der Nitrogruppe zu beweisen, erfolglos blieben und die Mitteilung darüber in Aussicht gestellt. Konnte die Oxydation auf die Überführung des Tolyrestes in das Benzoessäureradikal beschränkt werden, so hätte eine der dabei erhaltenen drei isomeren Monokarbonsäuren identisch sein müssen mit der aus dem Nitrokörper über das Amino- bzw. Zyanderivat erhaltenen Monokarbonsäure oder mit ihrem unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Oxydationsprodukt, falls die Oxydation sich nicht nur auf den Tolyrest, sondern auch auf die beiden anderen Methylgruppen erstreckte. Voraussetzung für eine Beweisführung war dabei allerdings, daß die am Benzolkern sitzende Karboxylgruppe bei der Reaktion erhalten blieb und nicht etwa durch Kohlensäureabspaltung in eine Phenyltriazolkarbonsäure überging.

Aber auch noch ein anderes Interesse beanspruchten diese Versuche. In der Literatur der 1,2,3-Triazole scheint neben einer ganzen Reihe von Monokarbonsäuren², die meist noch basische Eigenschaften besitzen, wie ihre Löslichkeit in Säuren zeigt, und sogar, allerdings nur zum geringeren Teil, auch gegen Temperaturerhöhungen recht widerstandsfähig sind und unzerstört destillieren und sublimieren, während die meisten unter Kohlensäureabspaltung in die zugrunde liegenden Triazole übergehen, auch eine erhebliche Anzahl von Dikarbonsäuren³ auf, die sich

¹ VIII. Mitteilung „Über Triazole“, von K. Brunner und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 391, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 391.

² Vgl. u. a.: v. Pechmann, Liebigs Ann. 262, S. 265, 277, 302, 314; Ber. D. ch. G. 21, 1888, S. 2761; Dimroth, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 1029, 1038, 4041; Liebigs Ann. 364, S. 210; Zinke, Liebigs Ann. 371, S. 276; Wolff, Liebigs Ann. 325, S. 129; 394, S. 68; 399, S. 292; Ponzio, J. prakt. Chem. (2) 57, S. 170.

³ Michael, J. prakt. Chem. (2) 48, S. 94; Bladin, Ber. D. ch. G. 26, 1893, S. 545, 2736; Zinke, Liebigs Ann. 297, S. 313, 341; 371, S. 318, 336; 373, S. 291; J. prakt. Chem. (2) 58, S. 239; Dimroth, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 1031; Wolff, Liebigs Ann. 325, S. 133.

durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen; so spaltet sogar die N-Phenylosotriazoldikarbonsäure beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt nicht Kohlensäure, sondern Wasser ab unter Übergang in das Anhydrid⁴, während die größere Anzahl von ihnen dabei unter Gasentwicklung, meist Kohlensäureabspaltung, und Übergang in das zugrunde liegende Triazol zerersetzt werden und nur in ganz wenigen Fällen von einer weitergehenden und tiefer greifenden Zersetzung berichtet wird. Sie sind teilweise so starke Säuren, daß sie aus Karbonaten Kohlensäure in Freiheit setzen, während doch auch bei verschiedenen Dikarbonsäuren ihre Löslichkeit in Eisessig, Salpeter- oder Salzsäure erwähnt wird.

Auch bei den 1, 2, 4-Triazolen sind eine Reihe von Monokarbonsäuren⁵ bekannt, die in ihrer Beständigkeit denen der 1, 2, 3-Triazole ähneln, sie aber anscheinend nicht ganz erreichen, wie ihre verschiedentlich erwähnte Zersetzung schon beim Kochen mit Wasser zeigt, andererseits werden aber auch bei ihnen Salze mit starken Säuren, so mit Salpetersäure und Salzsäure, beschrieben, die aber ebenfalls leicht durch Wasser hydrolytisch gespalten werden. Anders verhalten sich hier schon die Oxytriazolkarbonsäuren, von denen teils über recht beständige⁶ berichtet wird und die so starke Säuren sind, daß sie sogar aus Natriumkarbonat in der Kälte Kohlensäure in Freiheit setzen, teils auch über solche, z. B. die Phenyl-1-oxytriazol-5-karbonsäure-3 und über die Phenyl-1-äthyloxy-5-triazolkarbonsäure-3⁷, die, sobald sie aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt werden, sofort in Kohlensäure und Phenyloxytriazol bzw. den entsprechenden Äthyläther zerfallen, während ihre Ester und Säureamide beständig sind. Von den 3, 5-Dikarbonsäuren der 1, 2, 4-Triazole ist nur das N-4-Aminoderivat⁸ bekannt, das als Nebenprodukt bei der Einwirkung von starker Kalilauge auf N, N'-Dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazin-dikarbonsäure-3, 6 neben der als Hauptprodukt erhaltenen Amino-3-triazol-1, 2, 4-karbonsäure-5 erhalten wird. Das N-Phenylderivat wurde von Bladin⁹ als Zwischenprodukt bei der Oxydation der Phenylmethyltriazolkarbonsäure in Form ihres sauren und neutralen, Kaliumsalzes und des Dimethyl- und Diäthylesters erhalten. Sämtliche Versuche, die freie Säure darzustellen, scheiterten aber an ihrer leichten Zersetzlichkeit, die auch ihre Salze mit Ca, Ba, Cu und Ag zeigten.

⁴ Baltzer und v. Pechmann, Liebigs Ann. 262, S. 308.

⁵ Bladin, Ber. D. ch. G. 18, 1885, S. 1544; 19, 1886, S. 2598; 23, 1890, S. 1810, 3785; 25, 1892, S. 174, 183, 189, 741; Andreocci, Ber. D. ch. G. 25, 1892, S. 225; Gazz. chim. 19, S. 448; ref. Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 737; Bamberger und de Gruyter, Ber. D. ch. G. 26, 1893, S. 2385, 2391; Pellizari und Massa, Gazz. chim. (2) 26, S. 427; Widmann, Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 1962.

⁶ Manchot, Ber. d. ch. G. 34, 1898, S. 2444; Rupe und Metz, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 1101.

⁷ Young, Soc. 71, S. 312.

⁸ Hantsch und Silberrad, Ber. D. ch. G. 33, 1900, S. 75, 3679, Anm.; Curtius und Lang, J. prakt. Chem. (2) 38, S. 552.

⁹ Bladin, Ber. D. ch. G. 23, 1890, S. 1810, 3785.

Durch Oxydation von *o*- und *p*-Tolyl-1-triazol-1, 2, 4 wurde von Pellizari und Maasa¹⁰ die *o*- und *p*-Triazolbenzoesäure erhalten. Durch Oxydation der drei isomeren Tolyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 war nun, wenigstens theoretisch, die Möglichkeit gegeben, zu Trikarbonsäuren zu gelangen, und wenn auch ihre Existenzfähigkeit von vornherein schon sehr fraglich war, so schienen die Versuche doch der Mühe wert zu sein, da man ja mit großer Wahrscheinlichkeit dabei wenigstens mit der Bildung von in der 1, 2, 4-Triazolreihe so wenig bekannten Dikarbonsäuren rechnen konnte.

Bei Durchführung der Oxydation konnte bei Anwendung von etwa 15%iger Salpetersäure weder beim mehrstündigen Kochen am Rückflußkühler noch bei längerem Erhitzen im Einschlußrohr bei einer durchschnittlichen Temperatur von 150° C eine oxydierende Wirkung festgestellt werden. Es wurden dabei lediglich die Nitrate der unveränderten Tolyldimethyltriazole erhalten. Dasselbe war auch beim Kochen der Triazole mit einer 25%igen Salpetersäure der Fall, wobei ebenfalls nur Nitrate erhalten werden konnten. Wurden sie jedoch mit dieser Salpetersäure im Einschlußrohr durch mehrere Stunden hindurch auf durchschnittlich 180° C erhitzt, so resultierten schließlich drei isomere Monokarbonsäuren, die auch bei nochmaliger, gleicher Behandlung unverändert blieben. Schien es durch diesen einheitlichen Verlauf der Reaktion schon einigermaßen wahrscheinlich, daß sich dabei die Oxydation lediglich auf die Methylgruppe des Tolylrestes beschränkte, so konnte dies, wenigstens für das *p*-Tolyldimethyltriazol, dadurch eindeutig gezeigt werden, daß die aus ihm erhaltene Monokarbonsäure mit der durch Verseifung des *p*-Zyanphenyldimethyltriazols mit Kalilauge erhaltenen Monokarbonsäure in ihren Eigenschaften und besonders in ihrem Schmelzpunkt übereinstimmt, auch der Mischschmelzpunkt aus beiden der gleiche war und dasselbe auch für die aus beiden dargestellten Chlorhydrate festgestellt werden konnte, und es darf wohl dieser Befund mit großer Wahrscheinlichkeit auch auf die isomere *o*- und *m*-Verbindung übertragen werden.

Nicht so einheitlich verlief die Oxydation bei Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Nur bei wiederholter und lang andauernder Einwirkung konnten schließlich drei Endprodukte erhalten werden, die sich in ihrer Zusammensetzung vollständig glichen. Durch Änderung der Arbeitsbedingungen, insbesondere der Konzentration, der Zeit und der Temperatur, konnten aber auch bei allen drei Isomeren Oxydationszwischenprodukte erhalten werden, die wohl mit nachstehender Zusammensetzung am besten wiedergegeben werden können.

Wie aus diesem Reaktionsschema zu ersehen ist, wurden vom Zyanphenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 und vom *p*-Tolyl-

¹⁰ Gazz. chim. (2) 26, S. 427.

1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4, sei es nun durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat letzten Endes gleiche Oxydationsprodukte erhalten, wodurch ebenfalls die Stellung der Zyangruppe und damit auch der ihr entsprechenden Nitrogruppe als in *p*-Stellung zum Triazolkern befindlich bezeichnet werden muß.

Beim Ausoxydieren mit Permanganat entstehen aus allen drei Tolyldimethyltriazolen Dikarbonsäuren und es wäre noch die Frage nach der Stellung der Karboxylgruppen zu beantworten. Die experimentelle Entscheidung ist bis jetzt noch nicht gelungen und es wäre der Gedanke naheliegend, mit Analogieschlüssen der Frage beizukommen. Mit großer Sicherheit kann aber angenommen werden, daß nur eine Karboxylgruppe am Triazolkern haftet, denn die Dikarbonsäuren stellen recht stabile Körper dar und zeigen nichts von einer leichten Zeretzlichkeit — wurden doch alle drei durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt —, die von der N-4-Amino-triazol-1,2,4-dikarbonsäure-3,5 berichtet wird, die beim Kochen mit Wasser, Erwärmen mit Alokohl, Übergießen mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure oder auch schon beim längeren Liegen an der Luft Kohlensäure abspaltet, oder von der Phenyl-1-triazol-1,2,4-dikarbonsäure-3,5, von der Bladin (l. c.) mitteilt, daß jegliche Versuche, sie aus ihren Salzen oder Estern in Freiheit zu setzen, an ihrer großen Unbeständigkeit scheiterten.

Was nun die Stellung der Karboxylgruppe im Triazolkern anbelangt, so kommen zwei Möglichkeiten in Frage, die Stellung 3 und die Stellung 5. Bei einer analogen Entscheidung in der Reihe der 1,2,3-Triazole stützt sich Dimroth¹¹ auf die Arbeiten von Claisen und Roosen¹², in denen gezeigt wird, daß bei den Karbonsäuren des Phenylpyrazols die von der N-Phenylgruppe am weitesten entfernte Karboxylgruppe am widerstandsfähigsten ist, während die ihr benachbarte am lockersten haftet. Bei der weitgehenden Analogie zwischen den Pyrazol- und Triazolkörpern wird nun der Schluß gezogen, daß auch bei diesen obiger Satz gilt. Überträgt man dies auch auf die 1,2,4-Triazole, bei denen allerdings die drei Stickstoffatome nicht benachbart sind und daher die Verhältnisse nicht so klar liegen, so muß man annehmen, daß bei der Oxydation der drei Tolyldimethyltriazole die intermediär gebildete Trikarbonsäure von den beiden am Triazolkern gebundenen Karboxylgruppen in Stellung 3 und 5 letztere abspaltet und in den Endoxydationsprodukten die drei isomeren *o*-, *m*- und *p*-Triazol-1,2,4-karbonsäure-3-benzoesäuren vorliegen. Dies steht auch mit der folgenden Tatsache im Einklang, Bladin (l. c.) gibt der aus der Phenyl-1-triazol-1,2,4-dikarbonsäure-3,5 entstehenden „ α -Phenyltriazolkarbonsäure“ die Formel einer Phenyl-1-triazol-1,2,4-

¹¹ Dimroth, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 1030.

¹² Claisen und Roosen, Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 1892; Liebigs Ann. 278, S. 273.

karbonsäure-5, die aber später von Bamberger und de Gruyter¹³ als Phenyl-1-triazol-1, 2, 4-karbonsäure-3 erkannt und auch auf anderem Wege synthetisiert wurde.

Bleiben bei der Salpetersäureoxydation die beiden am Triazolkern gebundenen Methylgruppen intakt und wird nur der Tolyrest in das Benzoessäureradikal übergeführt, so scheint sich bei der Permanganatoxydation der erste Angriff ebenfalls auf diese Methylgruppe zu richten; denn es konnte durch letztere Oxydation beim *o*-Tolyldimethyltriazol eine Monokarbonsäure isoliert werden, deren Analyse noch das Vorhandensein zweier Methylgruppen ergab und deren Schmelzpunkt mit dem der bei der Salpetersäureoxydation erhaltenen Monokarbonsäure recht befriedigend übereinstimmte, was auch vom Mischschmelzpunkt gesagt werden kann.

Die Monokarbonsäuren zeigen sowohl saure wie auch basische Eigenschaften. Sie lösen sich nicht nur in Lauge, sondern auch in Sodalösung ebenso wie in starker Salzsäure, und durch Eindunsten der salzsauren Lösung im Vakuum über Kalziumoxyd konnten von allen dreien die entsprechenden Hydrochloride dargestellt werden. Auch die Bildung der Nitrate ist oben schon erwähnt, während Versuche, auch die entsprechenden Pikrate abzuschneiden, wohl wegen der schon zu geringen Basizität der Monokarbonsäuren ergebnislos blieben. In Äther sind sie fast unlöslich, lösen sich aber in Alkohol und ihre Löslichkeit in Wasser nimmt von der *p*-Verbindung, die sehr schwer darin löslich ist, zum *o*-Isomeren ganz erheblich zu. — Auffällig ist bei den Schmelzpunkten, daß die *m*-Verbindung den tiefsten und die *p*-Isomere den höchsten zeigt, während doch z. B. bei den Pyridinmonokarbonsäuren ebenso wie bei den Aminobenzoensäuren der Schmelzpunkt mit der Entfernung der Karboxylgruppe vom Stickstoffatom regelmäßig ansteigt. Durch Abspaltung von Kohlendioxyd werden sie in Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 übergeführt, wie am F. P. der gebildeten Pikrate erkannt werden konnte.

Die Schmelzpunkte der Dikarbonsäuren zeigen die gleichen Verhältnisse wie die der Monokarbonsäuren. Sie sind verhältnismäßig starke Säuren und setzen aus Karbonaten Kohlensäure in Freiheit, wenn auch die *o*- und *p*-, nicht aber die *m*-Verbindung in warmer, ziemlich konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht werden konnten und durch Abdunsten derselben im Vakuum über Kalziumoxyd die Chlorhydrate in büschelförmigen Kristallen, allerdings nicht in analysenreiner Form, dargestellt werden konnten. Beim raschen Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt starke Gasentwicklung auf, während beim vorsichtigen Anwärmen das Schmelzen meist ohne besonders merkliche Kohlensäureabspaltung erreicht wird.

¹³ Bamberger und de Gruyter, Ber. D. ch. G. 26, 1893, S. 2385.

Experimentelles.

Oxydation des *o*-Tolyl-1-dimethyl- 3,5-triazols-1,2,4.

a) Mit Kaliumpermanganat.

6 g *o*-Tolyldimethyltriazol werden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 4 g Kaliumpermanganat bei der Temperatur des kochenden Wasserbades oxydiert. Nach Auftreten bleibender Rotfärbung wird zunächst der größte Teil des noch vorhandenen Permanganats mit Oxalsäure, der Rest mit Alkohol entfärbt. Nach dem Absaugen und gründlichen Waschen des Braunsteins mit warmer verdünnter Natronlauge wird das Filtrat wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdampfen desselben wenig eines gelben Öls erhalten, das am F. P. seines Pikrates als unverändertes *o*-Tolyldimethyltriazol erkannt werden konnte. Die vom Äther abgezogene Flüssigkeit wurde bis zum Auftreten einer Trübung mit Salzsäure angesäuert und der Kristallisation überlassen. Die Menge der durch Absaugen und Waschen mit Wasser erhaltenen Rohsäure betrug ungefähr 80% der theoretischen und sie zeigte den unscharfen F. P. von 221—225° C, der durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser, allerdings nur unter großem Substanzverlust auf den konstant bleibenden F. P. von 237—238° C gesteigert werden konnte.

4·562 mg : 10·138 mg CO₂, 1·993 mg H₂O

4·454 mg : 0·784 cm³ N (718 mm, 18° C).

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.

Gef. C 60·61, H 4·89, N 19·51%.

1·691 mg brauchen 0·81 cm³ n/100 NaOH¹⁴ (Phenolphthalein).

Ber. 0·78 cm³ n/100 NaOH.

Die Monokarbonsäure ist verhältnismäßig leicht löslich in Wasser, u. zw. mit saurer Reaktion, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther; sie löst sich sowohl in Laugen wie auch Alkalikarbonatlösungen leicht auf und wird auch von Salzsäure leicht in Lösung gebracht. Durch Eindunsten der salzsauren Lösung im Vakuum über Kalziumoxyd und Schwefelsäure erhält man das Hydrochlorid vom F. P. 242—243° C. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

4·368 mg : 0·649 cm³ N (717 mm, 19° C).

3·771 mg : 2·106 mg AgCl.

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH.HCl. Ber. N 16·57, Cl 13·98%.

Gef. N 16·39, Cl 13·82%.

1·4 g der freien Monokarbonsäure wurden nochmals in starker Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Kaliumpermanganat gekocht. Nach dem Entfärben der Lösung mit Oxalsäure und

¹⁴ Sämtliche im folgenden angegebenen Titrationen wurden mit einer in 1/100 cm³ geteilten 2-cm³-Bürette ausgeführt.

Alkohol und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Braunsteins wurde durch Ansäuern mit Salzsäure eine weiße, fein kristalline Substanz in einer Ausbeute von 38% erhalten, die nach wiederholtem Umkristallisieren den F. P. von 235—240° C zeigt.

3·525 mg : 6·669 mg CO₂, 0·989 mg H₂O

1·780 mg : 0·297 cm³ N (713 mm, 22° C).

C₂N₃·(H·COOH)C₆H₄COOH. Ber. C 51·48, H 3·03, N 18·03%.

Gef. C 51·60, H 3·14, N 18·11%.

2·535 mg brauchen 2·18 cm³ n/100 NaOH (Phenolphthalein).

Ber. 2·17 cm³ n/100 NaOH.

Diese zweibasische Säure löst sich in ungefähr 800 Teilen kochendem und 1200 Teilen kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion. Bei nochmaliger Oxydation blieb sie unverändert. Sie kann auch mit einem Molekül Kristallwasser erhalten werden, das sie aber bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig abgibt.

3·445 mg : 6·025 mg CO₂, 1·170 mg H₂O.

4·241 mg : 0·661 cm³ N (705 mm, 22° C).

7·738 mg : 0·563 mg H₂O.

C₂N₃·(H·COOH)C₆H₄COOH·H₂O. Ber. C 47·79, H 3·61, N 16·74, H₂O 7·18%.

Gef. C 47·70, H 3·80, N 16·73, H₂O 7·28%.

In Wasser suspendiert und mit Sodalösung versetzt, tritt Lösung unter Kohlensäureentwicklung ein. Beim Eindunsten der Lösung in starker Salzsäure im Vakuum über Kalziumoxyd und Schwefelsäure werden an den Spitzen abgeflachte Kristallnadeln erhalten, die aber nur ein unreines Hydrochlorid darstellen.

b) Mit Salpetersäure.

Wird das *o*-Tolyldimethyltriazol mit überschüssiger 15% iger Salpetersäure am Rückflußkühler durch mehrere Stunden hindurch gekocht oder im Einschlußrohr ebenfalls mehrere Stunden auf 150° C erhitzt, so tritt keinerlei Oxydation ein und es kann durch Eindunsten der so erhaltenen Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure, Kalziumoxyd und Natronkalk unter wiederholtem Wasserzusatz nur das Nitrat des Triazols erhalten werden. Das gleiche Nitrat erhält man auch beim Kochen des Triazols mit 25% iger Salpetersäure, wobei die zunächst auftretende Rotfärbung wieder in Gelb umschlägt. Auch hier muß das Nitrat durch Eindunsten im Vakuum abgeschieden werden und wird schließlich als ein hellgelbes Öl erhalten, das nach vollständigem Vertreiben der Salpetersäure leicht kristallisiert, da man durch Ausfrieren des Nitrates beim Abkühlen mit Kohlensäureschnee und Äther nicht zum Ziele gelangt; aus dem dabei erhaltenen Kristallbrei gelingt es nicht, durch Absaugen das Nitrat zu fassen, da es schon beim kurzen Saugen schmilzt und restlos durch das Gasfilter geht. Etwas rascher kann man zum Ziele kommen durch wiederholtes Eindampfen am Wasserbad unter häufigem Wasserzusatz, wobei schließlich das Nitrat als

gelbe Kristallmasse resultiert, die schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades zu sublimieren beginnt. Gereinigt wird das Nitrat durch Sublimation bei einer Temperatur von 120 bis 130° C und einem Druck von 10 *mm*. Es ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther. Sein F. P. liegt bei 146—147° C, wobei schon vorher starkes Zusammensintern bemerkbar ist. Die Ausbeute an Rohnitrat beträgt ungefähr 93% d. Th., während bei der Sublimation nur eine Ausbeute von etwa 50% erreicht wird.

4·327 *mg* : 8·409 *mg* CO₂, 2·135 *mg* H₂O

2·761 *mg* : 0·567 *cm*³ N (715 *mm*, 22° C).

C₁₁H₁₃N₃·HNO₃. Ber. C 52·77, H 5·64, N 22·40%.

Gef. C 53·00, H 5·52, N 22·36%.

Wird hingegen das *o*-Tolyldimethyltriazol mit 25%iger Salpetersäure im Einschlußrohr während sechs Stunden auf durchschnittlich 200° C erhitzt, so tritt Oxydation ein. Da der flüssige Rohrinhalt auch nach mehrtägigem Stehen keine Karbonsäure ausscheidet, wird vorsichtig mit Sodalösung versetzt, so daß aber die Flüssigkeit noch sauer bleibt. Dabei scheidet sich zunächst ein gelbes Öl ab, das nach längerem Stehen kristallisiert, während sich auch in der darüberstehenden Flüssigkeit ebenfalls noch gelbliche Kristalle ausscheiden. Die Ausbeute an dieser Rohsäure beträgt 76%. Da selbst nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser die dabei erhaltenen tafelförmigen Kristalle noch eine schwach gelbe Färbung zeigen, werden sie bei 180—200° C und 10 *mm* Druck sublimiert, wobei nur ein Teil in schönen farblosen Kristalldrusen erhalten wurde, während das übrige Sublimat noch immer gelb gefärbt war. Dieses wurde daher bei einer Temperatur von 150—160° C und einem Druck von ungefähr 0·02 *mm* nochmals sublimiert und dabei ebenfalls fast rein weiß erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 238—240° C, der Mischschmelzpunkt mit der oben beschriebenen Monokarbonsäure bei 237—239° C.

4·890 *mg* : 10·942 *mg* CO₂, 2·176 *mg* H₂O

2·981 *mg* : 0·534 *cm*³ N (712 *mm*, 22° C).

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.

Gef. C 61·02, H 4·98, N 19·42%.

1·811 *mg* brauchen 0·85 *cm*³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).

Ber. 0·83 *cm*³ *n*/100 NaOH.

In ihren Eigenschaften gleicht sie völlig der oben beschriebenen Monokarbonsäure. Das durch Eindunsten der salzsauren Lösung erhaltene Hydrochlorid zeigt den F. P. 243 bis 245° C, während der Mischschmelzpunkt mit obigem Säurehydrochlorid zu 242—244° C gefunden wurde.

3·118 *mg* : 0·476 *cm*³ N (714 *mm*, 19° C)

5·444 *mg* : 3·041 *mg* AgCl.

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH·HCl. Ber. N 16·57, Cl 13·98%.

Gef. N 16·77, Cl 13·82%.

Oxydation des *m*-Tolyl-1-dimethyl-
3,5-triazols-1,2,4.

a) Mit Kaliumpermanganat.

Da dabei im großen und ganzen wie bei der *o*-Isomeren gearbeitet wurde, so sollen im folgenden nur die Ergebnisse kurz mitgeteilt werden. Bei Ausführung der Oxydation bei Wasserbadtemperatur wurde mit einer Ausbeute von ungefähr 42% eine Rohsäure erhalten, die nach häufigem Umkristallisieren aus Wasser schließlich den scharfen F. P. von 242° C bei vorherigem Zusammensintern zeigte. Aus der Analyse ergibt sich, daß die Säure zweibasisch ist und noch eine unveränderte Methylgruppe hat. Sie löst sich in ungefähr 1600 Teilen kochendem und 3000 Teilen kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion, ist löslich auch in Alkohol, unlöslich in Äther.

3·947 mg : 7·718 mg CO₂, 1·278 mg H₂O

3·612 mg : 0·581 cm³ N (711 mm, 21° C).

C₂N₃(CH₃·COOH)C₆H₄COOH. Ber. C 53·42, H 3·67, N 17·01 %.

Gef. C 53·33, H 3·62, N 17·47 %.

Wie weit die angenommene Formel bei dem nicht gut stimmenden Stickstoffwert, der bei einigen Analysen sogar noch etwas höher gefunden wurde, zu Recht besteht, muß dahingestellt bleiben.

Hydrochlorid konnte von dieser Säure keines erhalten werden. In Natronlauge ist sie mit stark positiver Wärmetönung löslich und scheidet bei großer NaOH-Konzentration das Natriumsalz in schönen Kristallwürfeln ab, die sehr leicht löslich sind in Wasser.

Bei nochmaliger Oxydation bei Siedetemperatur wurde mit ungefähr 51%iger Ausbeute eine Säure erhalten, die sich in ungefähr 2000 Teilen kochendem und 8500 Teilen kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion löst, löslich ist in Alkohol, unlöslich in Äther. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser blieb ihr F. P. konstant bei 233—234° C und blieb auch nach nochmaliger Oxydation unverändert. Die Analyse stimmt auf eine methylnfreie Dikarbonsäure und gab folgende Werte:

3·553 mg : 6·715 mg CO₂, 0·975 mg H₂O

4·349 mg : 0·731 cm³ N (706 mm, 22° C).

C₂N₃(H·COOH)C₆H₄COOH. Ber. C 51·48, H 3·03, N 18·03 %.

Gef. C 51·54, H 3·07, N 18·07 %.

2·365 mg brauchen 2·06 cm³ n/100 NaOH (Phenolphthalein).

Ber. 2·03 cm³ n/100 NaOH.

Das Hydrochlorid konnte von dieser Säure nicht erhalten werden, da weder in verdünnter noch konzentrierter, kalter oder warmer Salzsäure Lösung erzielt werden konnte und auch Versuche durch Ausfällen ihrer alkoholischen Lösung mit einer ätherischen Lösung von Salzsäure erfolglos blieben. In Wasser suspendiert und mit Sodalösung versetzt, tritt Lösung unter Kohlensäureentwicklung ein.

b) Mit Salpetersäure.

Die verschiedenen Versuche ergaben die gleichen Ergebnisse wie beim *o*-Isomeren. Das schließlich durch Eindunsten im Vakuum erhaltene Nitrat fiel zunächst als rotgelbes Öl in guter Ausbeute an und konnte erst nach wiederholten Versuchen kristallisiert und nur mit großen Verlusten im Vakuum sublimiert werden, wobei es allerdings in rein weißen, langen Kristallnadeln erhalten wurde. Leichter war die Darstellung durch Kochen mit 25%iger Salpetersäure, wobei es beim wiederholten Eindampfen auf dem Wasserbad unter häufigem Wasserzusatz sofort kristallisiert erhalten wurde und keine besonderen Schwierigkeiten bei der Reinigung durch Sublimation bei 120 bis 130° C und 10 *mm* Druck bereite. Sein Schmelzpunkt liegt bei 139—140° C. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

3·917 mg : 7·609 mg CO₂, 1·955 mg H₂O

2·752 mg : 0·565 cm³ N (713 *mm*, 24° C).

C₁₁H₁₃N₃·HNO₃. Ber. C 52·77, H 5·64, N 22·40%.

Gef. C 52·98, H 5·59, N 22·14%.

Bei der Druckoxydation mit 25%iger Salpetersäure wurden ebenfalls die gleichen Bedingungen eingehalten wie bei der *o*-Verbindung und die Rohsäure in einer Ausbeute von fast 80% erhalten. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird die Säure in weißen Kristallnadeln erhalten, die sich in ungefähr 200 Teilen kochendem und 3500 Teilen kaltem Wasser lösen, ebenfalls löslich sind in Alkohol, unlöslich in Äther. Der F. P. liegt bei 198—199° C. Zur Analyse wurde die Säure durch Sublimation bei 180° C und 10 *mm* Druck gereinigt.

4·225 mg : 9·451 mg CO₂, 1·880 mg H₂O

3·895 mg : 0·691 cm³ N (714 *mm*, 23° C).

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.

Gef. C 61·01, H 4·98, N 19·22%.

4·198 mg brauchen 1·96 cm³ *n*/100 NaOH (Phenolphthalein).

Ber. 1·93 cm³ *n*/100 NaOH.

Das Hydrochlorid dieser Monokarbonsäure schmilzt bei 253—256° C unter starker Gasentwicklung.

3·089 mg : 0·468 cm³ N (714 *mm*, 22° C).

5·723 mg : 3·259 mg AgCl.

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH·HCl. Ber. N 16·57, Cl 13·98%.

Gef. N 16·47, Cl 14·09%.

Oxydation des *p*-Tolyl-1-dimethyl- 3,5-triazols-1,2,4.

a) Mit Kaliumpermanganat.

Da auch bei diesem Isomeren die gleiche Arbeitsweise eingehalten wurde, so sollen im folgenden ebenfalls nur die Ergebnisse mitgeteilt werden.

Bei der Durchführung der Oxydation bei Wasserbadtemperatur wurde nach häufigem Umkristallisieren aus Wasser eine rein weiße Substanz erhalten, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

3·405 mg : 6·758 mg CO₂, 1·331 mg H₂O

2·707 mg : 0·475 cm³ N (704 mm, 17° C).

C₂N₃(H·CH₃)C₆H₄COOH·H₂O. Ber. C 54·26, H 5·02, N 19·01 %.

Gef. C 54·13, H 4·38, N 19·13 %.

Auch die Formel dieses Oxydationszwischenproduktes als eine Monokarbonsäure mit noch einer Methylgruppe muß wegen des schlecht stimmenden Wasserstoffwertes nur mit Vorbehalt wiedergegeben werden. Die Ausbeute an Rohsäure betrug über 80%. Sie löst sich in ungefähr 500 Teilen kochendem und 2000 Teilen kaltem Wasser mit saurer Reaktion, ist ebenfalls löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Bei energischerer Oxydation wurde eine methylnfreie Dikarbonsäure erhalten, die auch bei nochmaliger Oxydation unverändert blieb. Aus Wasser umkristallisiert ist sie rein weiß, löst sich in ungefähr 1000 Teilen kochendem und 5000 Teilen kaltem Wasser mit saurer Reaktion, ebenfalls in Alkohol, nicht aber in Äther. Ihr F. P. liegt bei 302—303° C.

3·820 mg : 7·241 mg CO₂, 1·121 mg H₂O

2·652 mg : 0·439 cm³ N (712 mm, 20° C).

C₂N₃(H·COOH)C₆H₄COOH. Ber. C 51·48, H 3·03, N 18·03 %.

Gef. C 51·70, H 3·28, N 18·07 %.

1·635 mg brauchen 1·42 cm³ n/100 NaOH (Phenolphthalein).

Ber. 1·40 cm³ n/100 NaOH.

Durch Eindunstenlassen der wässerigen Lösung kann sie mit einem Molekül Kristallwasser erhalten werden:

4·355 mg : 0·677 cm³ N (710 mm, 19° C).

C₁₀H₇N₃O₄·H₂O. Ber. N 16·74 %

Gef. N 16·98 %.

Durch Lösen in starker Salzsäure und Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure und Kalziumoxyd wird das Hydrochlorid in verästelten und zu Büscheln vereinigten Kristallen, allerdings nicht analysenrein, erhalten.

b) Mit Salpetersäure.

Die beim Kochen mit 25%iger Salpetersäure erhaltene Lösung wurde, nachdem durch Ausschütteln mit Äther der darin lösliche Anteil entfernt war, sich selbst überlassen, wobei sich rechteckige Kristalle abschieden, deren Menge durch Einstellen in eine Kältemischung auf 65% d. Th. erhöht werden konnte. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und Kalziumoxyd zeigten sie den F. P. von 173—174° C unter Gasentwicklung und sind im reinen Zustand verhältnismäßig schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

4·967 mg : 9·598 mg CO₂, 2·442 mg H₂O

3·601 mg : 0·744 cm³ N (704 mm, 19° C).

C₁₁H₁₃N₃·HNO₃. Ber. C 52·77, H 5·64, N 22·40%.

Gef. C 52·70, H 5·50, N 22·37%.

Bei der Oxydation unter Druck schied sich die Monokarbonsäure beim Entleeren des flüssigen, grün gefärbten Bombeninhaltes in schönen Kristallblättchen ab, deren Menge 62% d. Th. betrug. Schon nach einmaligem Umkristallisieren zeigen sie den konstanten F. P. von 296¹/₃—296³/₄° C.

4·335 mg : 9·656 mg CO₂, 1·921 mg H₂O

3·562 mg : 0·634 cm³ N (711 mm, 18° C).

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.

Gef. C 60·75, H 4·96, N 19·53%.

3·119 mg brauchen 1·48 cm³ n/100 NaOH (Phenolphthalein).

Ber. 1·44 cm³ n/100 NaOH.

Das Hydrochlorid dieser Säure sintert bei 295° C, um bei 296—296¹/₂° C bei vorherigem Graufärben zu schmelzen. Es kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser:

4·971 mg : 0·419 cm³ N (716 mm, 21° C)

2·112 mg : 2·208 mg AgCl.

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH·HCl·H₂O. Ber. N 15·47, Cl 13·06%.

Gef. N 15·43, Cl 13·28%.

Bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert es sein Kristallwasser vollständig:

3·878 mg : 0·580 cm³ N (712 mm, 20° C).

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH·HCl. Ber. N 16·57%.

Gef. N 16·32%.

Oxydation von Benzoesäure-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Diese Säure, die, wie in einer früheren Mitteilung¹⁵ berichtet wurde, durch Verseifen des aus dem Nitrokörper des Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1,2,4 hergestellten Nitrils erhalten wurde, stimmt in ihren Eigenschaften, besonders aber auch in ihrem F. P. 296—296¹/₂° C¹⁵ mit der Monokarbonsäure des *p*-Tolyldimethyltriazols, erhalten durch Oxydation mit Salpetersäure unter Druck, vollständig überein und bleibt bei der analogen Behandlung mit 25%iger Salpetersäure unter Druck unverändert, wie die Analyse und ihr F. P. 296—296³/₄° C zeigt, und die Identität beider Säuren wird auch durch den Mischschmelzpunkt erhärtet, der bei 296¹/₂—297° C gefunden wurde.

3·417 mg : 7·611 mg CO₂, 1·583 mg H₂O.

3·562 mg : 0·634 cm³ N (711 mm, 18° C).

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH. Ber. C 60·80, H 5·11, N 19·35%.

Gef. C 60·75, H 5·18, N 19·53%.

¹⁵ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 400, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 400. Die Schmelzpunktdifferenz von 2° C erklärt sich durch die Verwendung eines neuen Thermometers.

2·698 mg brauchen 1·20 cm³ n/100 NaOH (Phenolphthalein).

Ber. 1·24 cm³ n/100 NaOH.

Das Hydrochlorid dieser Säure schmilzt, ebenfalls bei vorherigem Graufärben und Zusammensintern bei 296½—297° C, während der Mischschmelzpunkt mit dem *p*-Produkt bei 296½ bis 297° C gefunden wurde, wobei ebenfalls schon vorher Graufärbung und Zusammensintern zu beobachten ist. Es kristallisiert auch mit einem Molekül Kristallwasser, das ebenfalls schon bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig abgegeben wird.

4·353 mg : 0·618 cm³ N (713 mm, 17° C).

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH.HCl.H₂O. Ber. N 15·47%.

Gef. N 15·68%.

3·479 mg : 0·517 cm³ N (718 mm, 18° C).

5·231 mg : 2·927 mg AgCl.

C₂N₃(CH₃)₂C₆H₄COOH.HCl. Ber. N 16·57, Cl 13·98%.

Gef. N 16·47, Cl 13·84%.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte kein Oxydationszwischenprodukt erhalten werden, sondern es resultierte sofort eine methyloffreie Dikarbonsäure, die zunächst mit einem Molekül Kristallwasser erhalten wurde.

4·241 mg : 7·438 mg CO₂, 1·326 mg H₂O.

5·179 mg : 0·384 mg H₂O.

3·928 mg : 0·608 cm³ N (707 mm, 21° C).

C₂N₃(H.COOH)C₆H₄COOH.H₂O. Ber. C 47·79, H 3·61, N 16·74, H₂O 7·18%.

Gef. C 47·83, H 3·50, N 16·72, H₂O 7·41%.

Bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert sie ihr Kristallwasser vollständig:

4·146 mg : 0·691 cm³ N (701 mm, 17° C).

C₂N₃(H.COOH)C₆COOH. Ber. N 18·03%.

Gef. N 18·09%.

1·521 mg brauchen 1·27 cm³ n/100 NaOH (Phenolphthalein).

Ber. 1·31 cm³ n/100 NaOH.

Durch Eindunsten der salzsauren Lösung im Vakuum über Kalziumoxyd wird das Hydrochlorid, allerdings auch nur in unreinem Zustand, in zu Büscheln vereinigten Kristallnadeln erhalten.

Die freie Dikarbonsäure schmilzt bei 301—302° C und stimmt darin sowie in ihren sonstigen Eigenschaften mit der aus *p*-Tolyldimethyltriazol erhaltenen Dikarbonsäure überein. Der Mischschmelzpunkt von beiden liegt bei 301½—302½° C.