Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LVIII. Zur Kenntnis der Synthese von Triazolen mittels Natrium und Nitrilen;

von

R. von Walther und E. Krumbiegel.

Während die Umsetzung von Phenylhydrazin, Benzonitril und Natrium sehr befriedigend verläuft, zeigt die Reaktion desselben Hydrazins mit einigen anderen aromatischen Nitrilen, daß in diesen vorhandene Substituenten teilweise einen recht stark hemmenden Einfluß auf den Verlauf des Prozesses ausüben. Gegenüber Benzonitril erweisen sich α - und β -Naphtronitril bedeutend indifferenter und von diesen wieder das erstere in größerem Maße als letzteres. Auch schon die Tolunitrile fallen gegenüber dem Benzonitril beträchtlich ab, doch kommt das p-Tolunitril dem Benzonitril an Umsetzungsfähigkeit noch nahe.¹⁾

Das folgende Material ergänzt diese früheren Beobachtungen vornehmlich nach der Richtung, daß auch Substitutionen beim Phenylhydrazin einen bemerkenswerten Einfluß auf die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes und auf die Ausbeuten hervorrufen.

Wenn schon eine bestimmte Gesetzmäßigkeit hierüber aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial zur Zeit noch nicht abgeleitet werden kann, so scheint es doch, daß durch den Eintritt von Methylgruppen, fortschreitend von der o- zur p-Stellung und durch denjenigen von Chlor in umgekehrter Progression das Phenylhydrazin an Kondensationsfähigkeit verliert und daß die Gegenwart einer Nitrogruppe dieselbe vollständig vernichtet. Ferner wurde festgestellt, daß o-Tolunitril im Gegensatz zur p-Verbindung und, noch wesentlich ausgeprägter, die isomeren Chlorbenzonitrile dem Benzonitril an Reaktionsfähigkeit gegenüber Hydrazinen nachstehen, und daß

¹⁾ S. Abhandlung in der vorigen Nummer dies. Journ.

m-Nitrobenzonitril sich mit Phenylhydrazin nicht mehr oder nur äußerst träge verbindet. Es scheint sonach, daß Nitrogruppen überhaupt und Halogene, sofern sie am Nitrilkern haften, der Triazolkondensation in hohem Maße hinderlich sind.

Bei der Mehrzahl der durchgeführten Ansätze wurde das Auftreten von Nebenprodukten beobachtet, welche sich aus der benzolischen Lösung der Komponenten während der Einwirkung des Natriums als hellfarbiger Schlamm abschieden und zunächst für Cyannatrium gehalten, bei näherer Untersuchung aber als Gemische desselben mit in Wasser schwerlöslichen organischen Substanzen erkannt wurden. Durch Auswaschen der rohen Ausscheidungsprodukte mit kaltem Wasser konnten daraus in allen Fällen aus heißem Benzol umkristallisierbare Körper isoliert werden, welche sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als die den angewandten Nitrilen $R.CN$ entsprechenden Säureamide $R.CO.NH_2$ zu erkennen gaben. Dieses unerwartete Ergebnis mußte um so mehr überraschen, als die gesamten zu den Kondensationen benutzten Substanzen — Hydrazine, Nitrile, Benzol, Natrium — sauerstofffrei waren. Die Entstehung der Säureamide dürfte sonach kaum anders als durch eine auf irgend welche Weise erfolgte Einwirkung von Wasser auf bisher unermittelte primär gebildete sauerstofffreie Reaktionsprodukte zu erklären sein, welche jedoch, da der Zutritt von solchem während der Dauer des Prozesses stets sorgfältigst verhindert wurde und die Ausgangsmaterialien selbst vollkommen wasserfrei waren, nur bei der nachfolgenden Aufarbeitung der schlammigen Substanzen stattgefunden haben könnte. Diese Annahme, daß die ausgeschiedenen Produkte noch nicht die Säureamide selbst, sondern erst unter der Einwirkung von Wasser in dieselben übergehende Substanzen enthielten, schien sich zwar insofern zu bestätigen, als die ersteren eine viel geringere Löslichkeit in trockenem Benzol besaßen als die daraus erhältlichen Amide, konnte aber bisher nicht sicher bewiesen werden, da gleichzeitig mit der Entfernung des Cyannatriums auch stets die vermutliche Umwandlung stattfand. Ein mit einem solchen Niederschlag angestellter Versuch, in der fraglichen primären Verbindung etwa gebundenes Natrium durch Er-

hitzen mit Jodmethyl unter Druck zu eliminieren, lieferte nur eine dunkelfarbige Schmiere, aus welcher analysierbare Produkte nicht isoliert werden konnten.

Neben diesen zweifellos nur von den Nitrilen herrührenden Substanzen wurden in vielen Fällen noch andere und zwar flüssige Nebenprodukte beobachtet, welche nach Beendigung der Reaktion beim Abdestillieren des Benzols als schwerer flüchtig den Triazolen beigemischt blieben, die Kristallisation derselben häufig verzögerten oder hinderten, aber mittels Wasserdampf leicht und rasch übergetrieben werden konnten. Dieselben erwiesen sich in allen Fällen als die den angewandten Hydrazinen zu grunde liegenden Methyl- bzw. Halogenbenzole.

So wurden beispielsweise aus p-Tolylhydrazin und Benzonitril Toluol und Benzamid, aus m-Xylylhydrazin und p-Tolunitril m-Xylol und p-Toluylamid, aus Chlorphenylhydrazin und Chlorbenzonitril Chlorbenzol und Chlorbenzamid erhalten.

Die Mengen dieser Produkte waren in verschiedenen Kombinationsfällen sehr verschieden, aber augenscheinlich immer, soweit sich dies bei der Schwierigkeit der quantitativen Isolierung feststellen ließ, einander entsprechend und im umgekehrten Verhältnis abhängig von der Geschwindigkeit der Triazolbildung, also um so größer, je geringer die Ausbeuten an Triazol ausfielen.

Was nun die Entstehung derselben betrifft, so findet diejenige der augenscheinlich von den Hydrazinen herrührenden Produkte mit Rücksicht auf die lange Dauer der nachfolgend beschriebenen Kondensationsversuche eine einfache Erklärung durch die Zersetzungsreaktion, welcher Phenylhydrazin und in gesteigertem Maße dessen hier in Betracht kommende Kernsubstitutionsprodukte bei andauerndem Erhitzen verfallen und welche durch folgende Gleichung Ausdruck findet¹⁾:

Die Amine, welche hiernach neben den Methyl- bzw. Halogenbenzolen entstanden zu denken sind, treten als solche freilich nicht in merklicher Menge in Erscheinung. Indessen ist wohl anzunehmen, daß sie unter dem Einflusse des metalli-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 471.

schen Natriums mit einem Teil der vorhandenen Nitrile sich zu Amidinen vereinigen, welche zu der nie ausbleibenden Schmierbildung Veranlassung geben.

1-o-Tolyl-3,5-diphenyltriazol (?),

In einem Kochkolben wurden 12,2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) o-Tolylhydrazin (Schmelzp. 56°) und 20,6 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) Benzonitril mit ca. 100 ccm trockenem Benzol aufgenommen, die gelbe Lösung mit einer geringen Menge von unter siedendem Xylol granuliertem, mit Benzol gewaschenem und in ebensolchem aufgeschwemmtem Natrium versetzt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurde dabei das obere Ende des Kühlers mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Die Lösung färbte sich zunächst etwas dunkler, hellte sich aber allmählich unter gleichzeitigem Beginn der Ammoniakentwicklung wieder auf. Sobald die letztere, nach etwa 6 Stunden, nachzulassen begann, wurden durch den Kühler einige Körnchen frisches Natrium mittels Benzol eingespült. Dies wurde wiederholt, bis erneuter Natriumzusatz eine Wiederbelebung der Ammoniakentwicklung nicht mehr bewirkte. Nach dreitägiger Reaktionsdauer — täglich ca. 10 Stunden — war dieselbe beendet. Zur Beseitigung von noch vorhandenem Natriummetall wurde die durch eine geringe Menge eines gelben Ausscheidungsproduktes, welches für Cyannatrium gehalten wurde, getrübte Flüssigkeit noch kurze Zeit mit ca. 1 ccm Alkohol gekocht und darauf das Benzol im Chlorcalciumbade abdestilliert. Der dabei erhaltene Rückstand blieb beim Erkalten ölig und zeigte auch nach dem Waschen mit Wasser und längerem Stehen keine Neigung zum Erstarren. Da er noch merklich nach Benzonitril roch, so wurde er im Kolben mit einem kräftigen Dampfstrom behandelt, wobei noch merkliche Mengen flüchtiger

Produkte übergangen. Nach abermaligem andauernden Stehen wurde er halbfest, ohne jedoch Kristalle abzuschneiden. Auch durch Behandeln mit Lösungsmitteln konnte die Substanz bisher nicht in kristallisierte Form übergeführt werden.

1-o-Tolyl-3,5-di-p-tolyltriazol,

Die Darstellung desselben aus 12,2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) o-Tolylhydrazin und 23,4 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) p-Tolunitril erfolgte in ähnlicher Weise wie die des vorher beschriebenen Triazols. Die Ammoniakentwicklung verlief dabei anscheinend etwas lebhafter und war bereits nach $2\frac{1}{2}$ Tagen beendet. Die Reinigung des Produktes gestaltete sich zufolge seiner ausgezeichneten Kristallisationsfähigkeit sehr einfach. Der beim Abdestillieren des Benzols verbliebene Rückstand erstarrte schon nach kurzer Zeit zu einem gelb gefärbten Kristallkuchen, welcher durch Umkristallisieren aus Alkohol in hellgelbe Nadelchen vom Schmelzp. 137° übergeführt wurde. Dieselben stellten das erwartete Triazol in etwa 90% Ausbeute dar und waren leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. Die Analysen der Substanz ergaben folgende Zahlen:

0,2384 g Substanz lieferten 0,7075 g CO_2 und 0,1343 g H_2O .

0,2514 g Substanz lieferten 27,5 ccm N bei 17° und 755 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3$:	Gefunden:
C	81,35	81,0 %
H	6,24	6,3 „
N	12,41	12,6 „

o-Tolylhydrazin und o-Tolunitril

konnten zu einem faßbaren Triazolkörper nicht vereinigt werden. In der benzolischen Lösung von 12,2 g o-Tolylhydrazin und 23,4 g o-Tolunitril bewirkte granuliertes Natrium selbst während anhaltenden Kochens keine merkliche Ammoniakentwicklung. Nach zweitägigem Sieden wurde die

wenig veränderte Flüssigkeit filtriert und mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt, um unverändertes Hydrazin zu entfernen. Sie lieferte alsdann beim Abdestillieren des Benzols einen öligen Rückstand, aus welchem durch Überreiben mit Wasserdampf und Fraktionieren des übergegangenen Öles 18 g reines o-Tolunitril zurückgewonnen wurden, während als nicht flüchtiger Bestandteil nur eine ganz geringe Menge Harz hinterblieb, welche wohl das erwartete Tri-o-tolyltriazol enthalten mochte — sofern solches überhaupt entstanden war —, aber zu weiterer Verarbeitung wenig einlud.

Um die Menge des unverändert gebliebenen o-Tolyhydrazins annähernd zu ermitteln, wurde ein aliquoter Teil des salzsauren Extraktes der Ansatzlösung nach der Methode von E. v. Meyer mit Jodlösung titriert. Es konnten so etwa 60% des ursprünglich angewandten Hydrazins zurückbestimmt werden. Der Rest von 40% dürfte zu einem beträchtlichen Teile der Zersetzung verfallen sein, da andererseits 75% vom Nitril in reiner Form regenerierbar waren.

Da sich o-Tolyhydrazin, wie vorher mitgeteilt, sowohl mit Benzonitril als mit p-Tolunitril kondensiert, so kann die Beeinträchtigung der Ringbildung bei Verwendung von o-Tolunitril nur durch die Orthoständigkeit der Methylgruppen zu den bindenden Nitrilkohlenstoffatomen bedingt sein. Es mußte daher auffallen, daß das aus Phenylhydrazin und o-Tolunitril kombinierbare 1-Phenyl-3,5-di-o-tolyltriazol nach Angaben von Engelhardt leicht erhältlich sein sollte.¹⁾ Bei einem daraufhin angestellten Kontrollversuch ergab sich, daß die Entstehung desselben nicht viel rascher vor sich geht als die seines nicht isolierbaren Homologen. Selbst bei Anwendung von Toluol an Stelle von Benzol und der dadurch ermöglichten Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Kondensation nicht wesentlich beschleunigt werden. Die Ammoniakentwicklung blieb dabei äußerst spärlich.

o-Tolunitril scheint also zur Bildung des Triazolringes wenig befähigt zu sein.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 54, 159.

1-p-Tolyl-3,5-diphenyltriazol,

12,2 g p-Tolylhydrazin und 20,6 g Benzonitril lieferten in warmer benzolischer Lösung bei zeitweisem Zusatz von granuliertem Natrium unter lebhafter Ammoniakentwicklung das erwartete Triazol, aber gleichzeitig eine beträchtliche Menge eines hellfarbigen, in Benzol unlöslichen Schlammes, welcher sich nach dreitägiger Reaktionsdauer so weit vermehrt hatte, daß er lebhaftes Stoßen der Flüssigkeit verursachte und daher zunächst entfernt werden mußte. Die abgesaugte Lösung entwickelte nach erneutem Natriumzusatz noch zwei Tage lang Ammoniak unter fortdauernder Niederschlagsbildung. Filtriert und von der Hauptmenge des Benzols durch Abdestillieren befreit, ergab sie einen halbflüssigen Rückstand, welcher nach dem Abblasen der noch beigemengten flüchtigen Produkte mittels Wasserdampf kristallinisch fest und durch Umkristallisieren aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmelzp. 108° – 109° erhalten wurde. Dieselben stellten das reine Triazol dar, wie folgende Analysenresultate ergaben:

0,1795 g Substanz lieferten 0,5331 g CO_2 und 0,0921 g H_2O .
 0,2120 g Substanz lieferten 25,5 ccm N bei 25° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3$:		Gefunden:
C	81,15	81,0 %
H	5,50	5,7 „
N	13,53	13,5 „

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug nur etwa 50% der theoretischen.

Um das in Benzol schwer lösliche Ausscheidungsprodukt näher zu untersuchen, wurde es zunächst vorsichtig — wegen des noch beigemengten Natriums — in kaltes Wasser eingetragen und damit digeriert, um das darin enthaltene Cyanatrium zu entfernen. Der dabei als schwerlöslich verbliebene

Rückstand im Gewichte von 3,5 g löste sich äußerst leicht in Alkohol, dagegen nur mäßig in siedendem Benzol und kristallisierte aus letzterem beim Erkalten in weißen glänzenden Blättchen, die durch Zusammensetzung und Eigenschaften als Benzamid erkannt wurden. Sie besaßen den scharfen Schmelzp. 128° und lieferten folgende Analysenresultate:

0,1221 g Substanz gaben 0,3109 g CO_2 und 0,0622 g H_2O .

0,1985 g Substanz gaben 20,05 ccm N bei 13° und 751 mm.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$:		Gefunden:
C	69,42	69,44 %
H	5,78	5,66 „
N	11,57	11,66 „
O	13,23	(13,24 „).

Aus dem vom ursprünglichen Ansatz durch Abdestillieren wiedergewonnenen Benzol und den vom Triazol durch Wasserdampfdistillation abgetrennten Produkten konnten durch sorgfältiges Fraktionieren, anfangs mit einem großen Hempelschen Perlensatz und später mit einem kleinen Kugeldephlegmator 2,5 g einer von 105° — 113° und 3 g einer von 185° — 190° siedenden Flüssigkeit isoliert werden. Dieselben gaben sich durch ihren Geruch zweifellos als Toluol und Benzonitril zu erkennen.

Das Toluol konnte nur aus dem p-Tolylhydrazin entstanden sein, da das zum Ansatz benutzte Benzol den konstanten Siedep. $80,5^{\circ}$ besaß, also sicher höchstens Spuren von Homologen enthielt.

Das 1-p-Tolyl-3,5-diphenyltriazol ist sehr leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und kaltem Alkohol, wenig in Ligroin. Es ist beständig gegen saure und alkalische Kaliumpermanganat- und wässrige Chromsäurelösung, wird in Eisessiglösung durch Chromsäure langsam und in konz. Schwefelsäure beim Zufügen von Kaliumbichromat heftig angegriffen.

Die dabei entstehende Säure wurde nur in geringer Ausbeute und unreiner Form erhalten. Sie fiel beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung flockig, fast schleimig aus und trocknete nach dem Abfiltrieren zu einer braunen amorphen Masse zusammen, welche sich kaum in Äther und leicht in Alkohol löste, sich aber aus letzterem beim Verdünnen mit

Wasser oder Äther wieder flockig ausschied und beim Trocknen abermals bräunte.

p-Tolylhydrazin und o-Tolunitril

lieferten ebensowenig wie o-Tolylhydrazin und o-Tolunitril ein faßbares Kondensationsprodukt. Nach zweitägigem Sieden und mehrmaligem Natriumsatz war noch keine Ammoniakentwicklung zu bemerken. Dementsprechend konnten nach dem Entfernen des unveränderten Hydrazins mittels verdünnter Salzsäure wiederum etwa 70% des angewandten Nitrils zurückgewonnen werden. Die dem Nitrilkohlenstoff benachbarte Methylgruppe erwies sich also auch in diesem Falle als ein Hindernis für die Kondensation.

1,3,5-Tri-p-tolyltriazol,

Das symmetrische Tri-p-methylderivat des Triphenyltriazols konnte, wie zu erwarten, im Gegensatz zum entsprechenden Orthokörper ohne Schwierigkeit erhalten werden.

12,2 g p-Tolylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril, in 125 ccm. Benzol gelöst, entwickelten beim Sieden mit wenig Natrium reichlich Ammoniak, sodaß bereits nach zwei Tagen die Reaktion beendet war. Unlösliche Produkte traten hierbei nur in geringer Menge auf. Das dementsprechend in guter Ausbeute entstandene Triazol erstarrte bald nach dem Abdestillieren des Benzols zu einer wenig gefärbten Kristallmasse und wurde durch Umkristallisieren als Alkohol in körnigen und prismatischen Kristallen von bleibend gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 134° erhalten, welche sich leicht in Benzol, mäßig in heißem und wenig in kaltem Alkohol lösten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1960 g Substanz lieferten 21,6 ccm N bei 24,5° und 757 mm.

Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3$:	Gefunden:
N	12,41
	12,4 %.

1-m-Xylyl-3,5-diphenyltriazol,

aus 13,6 g as-m-Xylylhydrazin, Schmelzp. 88° , und 20,6 g Benzonitril in ca. 125 ccm Benzol.

Die Ammoniakabspaltung verlief bei täglich ein- bis zweimaligem Natriumsatz stetig, aber langsam und unter starker Dunkelfärbung der Lösung. Nach vierzehntägigem Sieden war die Reaktion so weit beendet, daß nach dem Durchsaugen eines Stromes trockner Luft im Verlauf einiger Stunden nur noch ein geringer Ammoniakgeruch bemerkbar wurde. Die von dem reichlich entstandenen Schlamm abfiltrierte rotbraune Lösung lieferte bei der weiteren Verarbeitung als nichtflüchtiges Reaktionsprodukt eine dunkelbraune dickflüssige Masse von nur 11 g Gewicht, welche sich in allen organischen Solventien mit größerer oder geringerer Leichtigkeit löste, aber aus keinem derselben oder der üblichen Gemische wie verdünntem Alkohol, Benzol-Ligroin, verdünntem Pyridin oder Aceton in kristallisierter Form erhalten werden konnte. Tierkohle bewirkte in Ligroinlösung merkliche Entschmierung, ohne aber der öligen Abscheidung beim nachfolgenden Einengen und Erkalten vorzubeugen. Die so erhaltene zähe Masse, welche nur noch mäßig dunkel gefärbt war, konnte jedoch durch Wiederauflösen in Alkohol und Zugabe von einigen Kubikzentimetern einer konz. Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure in gut ausgebildete Kristalle übergeführt werden. Diese Einwirkung des Zinnchlorürs, welche wohl als eine Reduktion von Oxydationsprodukten des m-Xylylhydrazins aufzufassen ist, fand unter fortschreitender Entfärbung der Lösung ziemlich langsam statt, sodaß die Kristallabscheidung erst nach mehrtägigem Stehen beendet war; durch weiteren Zusatz von Salzsäure wurde dieselbe vervollständigt. Die abgesaugten Kristalle wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schließlich vom Schmelzp. 85° und von bleibend

blaßgelber Farbe erhalten. Ihre Zusammensetzung stimmte mit der des erwarteten m-Xylyldiphenyltriazols überein:

0,1120 g Substanz lieferten 0,3339 g CO_2 und 0,0568 g H_2O .

0,1234 g Substanz lieferten 14,1 ccm N bei 14,5° und 747 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_8$:	Gefunden:
C	81,26	81,31 %
H	6,14	5,69 „
N	12,86	13,25 „

Die aus der benzolischen Urlösung unlöslich ausgeschiedenen Reaktionsprodukte wurden in gleicher Weise aufgearbeitet, wie beim p-Tolyldiphenyltriazol beschrieben. Sie konnten gleichfalls in eine wäßrige Cyankaliumlösung und eine beträchtliche Menge, etwa 3 g, aus heißem Benzol in glänzenden Blättchen kristallisierender Substanz geschieden werden, welche sich durch ihren Schmelzp. 128° und alle sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem aus p-Tolyldiazin und Benzonitril erhaltenen Benzamid erwiesen.

Aus den mit Wasserdampf vom ursprünglichen Destillationsrückstand der Ansatzlösung abgetrennten letzten flüchtigen Anteilen derselben wurden bei sorgfältigem Aussieden folgende Fraktionen erhalten:

110°—130°: 0,5 g;	130°—150°: 3,0 g;
150°—170°: 0,4 g;	185°—200°: 4,7 g.

Die letzte Fraktion bestand, am Geruche erkenntlich, offenbar im wesentlichen aus Benzonitril, welches sonach trotz vierzehntägiger Dauer zu etwa 25% der angewandten Menge nicht in Reaktion getreten war. Da ein weiterer nicht unbeträchtlicher Teil desselben zur Bildung von Benzamid Verwendung gefunden hatte, so konnte die geringe Ausbeute an rohem Triazol — 33% — nicht Wunder nehmen.

Die 3 g betragende Fraktion 130°—150°, in welcher vom m-Xylyldiazin herrührendes m-Xylol zu vermuten war, lieferte beim Oxydieren mit einem Gemisch von konz. Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure eine pulvrig ausfallende Säure von über 250° liegendem Schmelzpunkt. Sie stellte sonach augenscheinlich die erwartete Isophthalsäure dar.

1-m-Xylol-3,5-di-p-tolyltriazol,

Die Beendigung der Ammoniakentwicklung eines Ansatzes von 13,6 g as-m-Xylylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril erforderte ebenso wie die des vorigen etwa zwei Wochen. Das dabei reichlich entstandene Ausscheidungsprodukt wurde nach kurzem Versieden der Flüssigkeit mit wenig Alkohol und Durchschütteln mit Wasser abfiltriert, darauf aus Benzol, worin es sich nunmehr in der Hitze ziemlich leicht löste, umkristallisiert und so in weiße Nadelchen vom Schmelzpunkt 159° übergeführt, welche folgende Analysenresultate lieferten:

0,1265 g Substanz gaben 0,3284 g CO₂ und 0,0710 g H₂O.
 0,1253 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 12° und 751 mm.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₅ NO:	Gefunden:
C	71,11	70,8 %
H	6,66	6,3 „
N	10,37	10,5 „
O	11,85	—

Der Körper war hiernach in Analogie zu dem bei den vorher beschriebenen Ansätzen aus Benzonitril entstandenen Benzamid und übereinstimmend mit seinen Eigenschaften — Schmelzpunkt, Löslichkeit in heißer Natronlauge unter Ammoniakentwicklung — als p-Toluylamid anzusprechen.

Der beim Abdestillieren des Benzols erhaltene Rückstand roch noch stark nach Nitril und wurde davon ebenso wie von den übrigen flüchtigen Bestandteilen mittels Wasserdampf befreit. Er erstarrte alsdann rasch zu einem mäßig gefärbten Kuchen, welcher durch einmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol das Triazol in leichten, hellgelben Nadelchen vom scharfen Schmelzp. 168° lieferte. Obwohl hierbei nur wenig verloren ging — der Körper ist leicht lös-

lich in heißem und schwer in kaltem Alkohol — betrug die Ausbeute an reinem Produkt doch nur 12 g = 35%. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2242 g Substanz lieferten 0,6717 g CO₂ und 0,1390 g H₂O.

0,2368 g Substanz lieferten 24,2 ccm N bei 11,5° und 750 mm.

	Berechnet für C ₂₄ H ₂₃ N ₃ :	Gefunden:
C	81,58	81,62 %
H	6,52	6,93 „
N	11,90	11,96 „.

Beim Ausfraktionieren der mit Wasserdampf abgetrennten Produkte wurden 5 g reines p-Tolunitril = 22% der angewandten Menge zurückgewonnen und ferner 3 g Flüssigkeit vom Siedep. 130°—140° isoliert, welche den charakteristischen Geruch des Xylois besaß. 30% des benutzten m-Xylylhydrazins waren sonach der Zersetzung verfallen.

1-o-Chlorphenyl-3,5-diphenyltriazol,

14,3 g o-Chlorphenylhydrazin (Schmelzp. 47°) und 20,6 g Benzonitril in 125 ccm Benzol lieferten während achttägigen Siedens mit halbtäglich erneuertem Natrium das erwartete Triazol in etwa 50% Ausbeute. Nebenher entstand eine sehr beträchtliche Menge von einem unlöslichen Nebenprodukt, welches heftiges Stoßen der Flüssigkeit verursachte und daher zu wiederholten Malen abfiltriert werden mußte. Als nach fünf Tagen die Ammoniakentwicklung nachließ, konnte in einer Probe der Flüssigkeit durch Schütteln mit Silbernitratlösung, welche dabei augenblickliche Reduktion erfuhr, noch reichlich Hydrazin nachgewiesen werden. Da sonach augenscheinlich, wohl infolge starken Verbrauchs zur Niederschlagsbildung, Mangel an Benzonitril vorhanden war, so wurden noch 5 g davon zugesetzt. Die Ammoniakentwicklung begann nun von neuem und dauerte noch drei Tage an. Durch zeitweiliges Probenehmen mit einer ver-

jüngten Glasröhre und Prüfen mit Silbernitrat wurde hierbei das allmähliche Verschwinden des Hydrazins konstatiert.

Die vereinigten Niederschläge lieferten nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Benzol die blättrigen, bei 128° schmelzenden Kristalle des Benzamids in einer Menge von etwa 5 g.

Aus den mit Wasserdampf übergetriebenen hochsiedenden Produkten wurden 3 g Benzonitril und 2,5 g einer zwischen 120° und 140° siedenden Flüssigkeit isoliert, welche sich nach dem Verfahren der Beilsteinschen Halogenprobe als stark chlorhaltig erwies und sonach zweifellos in Analogie zu den früheren Beobachtungen im wesentlichen aus Chlorbenzol bestand.

Das Rohtriazol des Rückstandes war ziemlich stark verschmiert, konnte aber durch längeres Stehenlassen seiner Lösung in etwa 50 ccm Alkohol zu zwei Drittel seines Gewichtes in feine Kristallnadelchen übergeführt werden, welche nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein weiß und vom Schmelzp. 108° erhalten wurden.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1805 g Substanz lieferten 0,4778 g CO_2 und 0,0829 g H_2O .
 0,1119 g Substanz lieferten 12,9 ccm N bei $26,5^{\circ}$ und 756 mm.
 0,2152 g Substanz lieferten 0,0982 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Cl}$:		Gefunden:
C	72,35	72,7 %
H	4,30	5,1 „
N	12,69	12,7 „
Cl	10,73	11,25 „.

Der in der Mutterlauge enthaltene Rest, welcher nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde nach vollständigem Entfernen des Alkohols zwecks Überführung in das Pikrinsäureadditionsprodukt in Eisessig gelöst und mit einer entsprechenden Menge Pikrinsäure versetzt. Während längerem Stehen schieden sich aus dieser Lösung etwa 1 g derbe prismatische Kristalle aus, welche nach dem Umkristallisieren aus Eisessig intensiv gelbe Farbe besaßen und sich bei etwa 190° unter Dunkelfärbung zersetzten, ohne zu schmelzen.

1-o-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol,

Die Kondensation von 14,3 g o-Chlorphenylhydrazin mit 23,4 g p-Tolunitril verlief etwas glatter und rascher als die vorige mit Benzonitril; auch die Menge des dabei entstandenen Niederschlages war wesentlich geringer. Nach sechstägigem Sieden konnte das Verschwinden der Hydrazinreaktion mittels Silbernitrat konstatiert werden. Bei der Aufarbeitung der dunkel gefärbten Lösung resultierten 3 g Chlorbenzol, 2,5 g p-Tolunitril und 25 g stark verschmierter Rückstand, aus welchem das reine Triazol nur schwierig und in geringer Menge isoliert werden konnte. Sein Schmelzpunkt lag bei 159°.

1-m-Chlorphenyl-3,5-diphenyltriazol,

Die heiße benzolische Lösung von 144 g öligem m-Chlorphenylhydrazin und 20,6 g Benzonitril färbte sich auf Zusatz von Natrium zunächst dunkelviolet und wurde beim fort-dauernden Sieden unter Beginn der Ammoniakentwicklung allmählich wieder heller. Dieselbe Folge von Dunkel- und Hellfärbung wiederholte sich bei jedem erneuten Natriumzusatz. Während fünftägiger Reaktionsdauer, nach welcher Zeit keine erhebliche Menge von Hydrazin mehr nachweisbar war, schieden sich etwa 5 g unlösliche Substanz aus, welche bei Aufarbeitung in bekannter Weise 3,5 g reines bei 128° schmelzendes Benzamid lieferten.

Der Destillations- und Dämpfrückstand der benzolischen Lösung war tief dunkel gefärbt, dickflüssig und zeigte während

mehrwöchentlichen Stehens keine Neigung zum Erstarren. Alle Versuche, denselben aus irgendwelchen Lösungsmitteln oder Gemischen derselben zur Kristallisation zu bringen, blieben erfolglos. Indessen ergab sich, daß ein Teil der beigemengten Schmieren in heißem Lignoïn wesentlich weniger löslich war als das Triazol selbst und beim wiederholten Auskochen mit solchem als festes Harz zurückblieb. Durch nachfolgendes Versieden mit Tierkohle konnte die so bereitete Lösung noch wesentlich heller erhalten werden, ohne jedoch nach dem Einengen die Substanz in anderer als dauernd öligor Form wieder abzuscheiden, welche auch durch erneute Anwendung anderer Lösungsmittel nicht verändert wurde.

Ebensowenig gelang es, mit Pikrinsäure in Eisessiglösung ein entschmierbares Pikrat zu gewinnen.

Dagegen war es möglich, unter Vermittlung des Chlorhydrates die beim Behandeln mit Lignoïn und Tierkohle zurückgebliebenen Verunreinigungen noch so weit zu entfernen, daß wenigstens eine kleine Menge des Produktes in kristallisierte Form übergang. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die wasserfreie ätherische Lösung der Substanz oder bequemer beim Zufügen von ätherischer Salzsäure fiel das sich augenblicklich bildende Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Triazols als pulveriger Niederschlag aus, gleichzeitig mit ihm aber auch die beigemengten Schmieren, welche rasches Zusammenballen und Absetzen bewirkten. Wurde nun dieses Ausscheidungsprodukt nach dem Abgießen des salzsäurehaltigen Äthers andauernd mit säure- und wasserfreiem Äther nachbehandelt, so ging die färbende Schmiere, aber auch nur zum Teil, wieder in Lösung, während das Triazoliumchlorid unverändert zurückblieb. Das so gereinigte Produkt gab beim Erwärmen mit Wasser seinen Chlorwasserstoff ab und ging in alsbald erstarrendes, aber immer noch gefärbtes Triazol über, welches aus seiner Lösung in heißem Alkohol zum Teil in gelben prismatischen Kristallen, zum andern und überwiegenden Teil aber wieder als braunes Öl ausfiel. Durch nochmaliges Umkristallisieren wurden die ersteren noch etwas heller und vom Schmelzp. 107—109° erhalten.

1-m-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol,

aus 14,5 g m-Chlorphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in etwa 125 g Benzol.

Auch bei diesem Ansatz verursachte jedesmaliger Natriumzusatz eine außerordentlich starke, allmählich wieder nachlassende Dunkelfärbung. Die Ammoniakabspaltung verlief lebhaft und dauerte vier Tage. Die Schlammbildung war wiederum beträchtlich. Nach dem Verschwinden der Hydrazinreaktion wurde mit wenig Alkohol aufgekocht, mit Wasser durchgeschüttelt und das ungelöst Gebliebene von dem wäßrig-benzolischen Lösungsgemisch abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Die so in einer Menge von 3 g erhaltenen weißen Nadelchen erwiesen sich durch den Schmelzp. 159°, ihr Verhalten gegen Natronlauge und die nachstehend angeführten Analysenresultate als identisch mit dem bereits bei der Kondensation von m-Xyllylhydrazin mit p-Tolunitril erhaltenen p-Toluylamid.

0,1451 g Substanz ergaben 0,3785 g CO₂ und 0,0798 g H₂O.

0,1553 g Substanz ergaben 14,2 ccm N bei 10° und 744 mm.

	Berechnet für C ₈ H ₉ NO:	Gefunden:
C	71,11	71,14 %
H	6,66	6,11 „
N	10,37	10,68 „

Das ausgedämpfte Rohtriazol war schmierig und zeigte weder allein noch in alkoholischer Lösung Neigung zum Kristallisieren. Es konnte durch Auflösen in viel heißem Ligroïn und Nachbehandeln mit Tierkohle ähnlich wie das vorher beschriebene Homologe von einem Teil der Verunreinigungen befreit werden und lieferte aldann beim Einengen der Lösung eine geringe Menge körniger Kriställchen, im übrigen aber wieder ein nicht kristallisierendes Öl. Nach vielfachen vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, aus dessen Lösung in verdünntem pyridinhaltigem Alkohol bei an-

dauerndem Stehen eine mäßige Menge gut ausgebildeter Kristalle zu erhalten. Dieselben wurden von den mit ausgefallenen Schmieren durch Abpressen und Nachwaschen mit verdünntem Alkohol nach Möglichkeit getrennt und konnten nunmehr durch Umkristallisieren aus Alkohol, worin sie in der Hitze leicht, in der Kälte nur wenig löslich waren, weiter gereinigt werden, wobei sie in derbkörniger bis prismatischer Form und mit bleibend hellgelber Farbe und dem Schmelzp. 121° zurückerhalten wurden. Die Ausbeute an reinem Produkt war, der Natur dieser Arbeitsweise entsprechend, gering und betrug nur etwa $5\text{ g} = 15\%$. Aus dem rückständigen Öl konnte eine weitere Kristallisation nicht erzielt werden.

0,1484 g Substanz lieferten 14,9 ccm N bei $11,5^{\circ}$ und 756 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_8$:	Gefunden:
N	11,68	11,85 %.

Tri-m-chlorphenyltriazol (?)

konnte aus einem Ansatz von 14,4 g m-Chlorphenylhydrazin und 27,9 g m-Chlorbenzonitril (Schmelzp. 42°) nicht in faßbarer Form erhalten werden, obschon es während einer acht-tägigen Reaktionsdauer wohl in merklicher, wenn auch geringer Menge entstanden sein mochte, wie nach der freilich äußerst langsam fortschreitenden Ammoniakentwicklung zu vermuten war. Um so reichlicher fand dagegen die Bildung der zu erwartenden Nebenprodukte statt.

Aus dem als dicke Kruste abgesetzten Niederschlag konnten nach dem Extrahieren mit Wasser etwa 5 g, durch Umkristallisieren aus heißem Benzol in gelblichen perlmutterglänzenden Blättchen erhältlichen, chlorhaltigen Produktes gewonnen werden, welches sich durch Zusammensetzung und Schmelzpunkt — 134° — als m-Chlorbenzamid erwies.

0,1310 g Substanz lieferten 10,2 ccm N bei 8° und 749 mm.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{NClO}$:	Gefunden:
N	9,0	9,2 %.

Aus der benzolischen Lösung wurden etwa 60% des angewandten Nitrils zurückgewonnen und 3 g Chlorbenzol vom

Siedepunkt 125° — 135° isoliert, während der beim Abdämpfen verbliebene Rückstand so gering und harzig war, daß seine Aufarbeitung auf Triazol aussichtslos erschien.

1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyltriazol,

entstand aus 14,4 g p-Chlorphenylhydrazin und 20,6 g Benzonitril beim Sieden in benzolischer Lösung mit granuliertem Natrium unter lebhafter Ammoniakentwicklung, welche bereits nach 3 Tagen beendet war. Die Niederschlagsbildung war geringer als bei den isomeren Ortho- und Meta-Verbindungen; um so stärker machte sich dagegen die Schmierbildung bemerkbar. Dessen unbeschadet gelang es zufolge der günstigen Löslichkeitsverhältnisse des Produktes leicht, dasselbe in 70% Ausbeute rein zu erhalten. Es bildete nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hellgelbe Kristallaggregate vom Schmelzp. 119° , welche sich leicht in Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin lösten.

0,1930 g Substanz lieferten 22,0 ccm N bei 25° und 758 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$:	Gefunden:
N	12,69	12,8 %.

1-p-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol,

wurde aus 14,4 g p-Chlorphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril in relativ glatt verlaufender Reaktion erhalten. Die beim ersten Natriumzusatz entstandene Dunkelfärbung reduzierte

sich im Laufe der drei Tage andauernden Ammoniakentwicklung beträchtlich. Die Niederschlagsbildung war hierbei gering, die Ausbeute an isolierbarem Triazol entsprechend gut (75%). Dasselbe erstarrte nach dem Abdestillieren des Benzols sofort zu einem mäßig gefärbten Kristallkuchen, welcher beim Behandeln mit heißem Alkohol fast ausschließlich die färbenden Verunreinigungen abgab, während das Triazol als schwerlösliches gelbes Kristallpulver zum größten Teil ungelöst blieb. Dasselbe konnte auch durch die zwanzigfache Menge Alkohol nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Zum Umkristallisieren wurde daher ein Gemisch von Äthyl- und Amylalkohol benutzt, worin es sich in der Wärme leicht löste. Auf diese Weise in Form von feinen hellgelben Nadelchen erhalten, welche zur vollständigen Entfernung des schwerflüchtigen Amylalkohols mit gewöhnlichem Alkohol nachgewaschen wurden, schmolz der Körper bei 155°.

0,1606 g Substanz lieferten 16,9 cem N bei 25° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_3Cl$:	Gefunden:
N	11,70	11,71 %.

Tri-p-chlorphenyltriazol (?),

Die Ammoniakabspaltung des benzolischen Lösungsgemisches von 14,3 g p-Chlorphenylhydrazin und 27,9 p-Chlorbenzonitril (Schmelzp. 93°—94°) verlief annähernd ebenso träge wie bei den isomeren m-Verbindungen. Während achttägiger Reaktionsdauer entstanden im wesentlichen nur unlösliche Produkte, welche zur Vermeidung des lästigen Stoßens mehrmals abfiltriert werden mußten und bei der Aufarbeitung in bekannter Weise das zu erwartende p-Chlorbenzamid in feinen glänzenden Blättchen vom richtigen Schmelzp. 170°

lieferten. Aus der Lösung wurden weiterhin 2,5 g Chlorbenzol vom Siedep. 125° — 135° isoliert, und etwa 50% des angewandten Nitrils zurückgewonnen. Als vermutlich triazolhaltiger Rückstand verblieb dagegen nur eine relativ geringe Menge harziger Substanz, aus welcher durch langsames Abdunsten ihrer alkoholischen Lösung einige noch stark verschmierte Kristallnadelchen erhalten wurden, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol noch gefärbt waren und den Schmelzp. 168° — 170° besaßen. Sie dürften das erwartete Triazol gewesen sein.

Aus dem ungünstigen Verlauf der Bildungsreaktion dieser symmetrischen Tri-p-Verbindung und der anscheinend noch schwierigeren Entstehung des entsprechenden m-Körpers ergibt sich im Vergleich zu der ausgeprägten Kondensationsfähigkeit der Chlorphenylhydrazine gegenüber Benzo- und p-Tolunitril, daß am Nitrilkern haftendes Chlor der Triazolbildung wesentlich mehr hinderlich ist als an den Hydrazinkern gebundenes.

1-p-Bromphenyl-3,5-di-p-tolyltriazol,

18,7 g p-Bromphenylhydrazin und 23,4 g p-Tolunitril kondensierten sich leicht und glatt unter lebhafter Ammoniakentwicklung. Schon nach zweimaligem Natriumzusatz und fünfzehnstündigem Sieden war die Reaktion beendet, ohne daß erhebliche Mengen von unlöslichen Nebenprodukten entstanden waren. Sonach scheint im Hydrazinkern vorhandenes Brom die Triazolbildung noch weniger zu hemmen als das stärker negative Chlor. Der durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein erhältliche Körper war schwach hellgelb gefärbt und schmolz bei 168° .

0,1560 g Substanz lieferten 14,8 ccm N bei 25° und 758 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Br}$:	Gefunden:
N	10,4	10,6 %.

1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-diphenyltriazol,

p-Chlor-o-tolylhydrazin (15,7 g) lieferte mit Benzonitril (20,6 g) in ziemlich glatt verlaufender Reaktion unter reichlicher Ammoniakentwicklung ein Kondensationsprodukt, welches nur unter erheblicher Reduktion der ursprünglich nicht schlechten Ausbeute von hartnäckig anhaftenden schmierigen Verunreinigungen befreit werden konnte. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äther wurde es schließlich in gelblichen verfilzten Nadelchen vom auffallend niedrig liegenden Schmelzpunkt 103° — 104° erhalten. Dieselben lösten sich schwer in heißem Ligroin und sehr leicht schon in kaltem Alkohol und Benzol.

0,1910 g Substanz lieferten 20,7 cem N bei $24,5^\circ$ und 757 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}$:	Gefunden:
N	12,2	12,2 %.

1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-di-p-tolyltriazol,

Die Kondensation von 15,7 g p-Chlor-o-tolylhydrazin mit 23,4 g p-Tolunitril in benzolischer Lösung verlief glatt und lebhaft. Nach etwa drei Tagen war die Einwirkung des Natriums beendet, ohne daß erhebliche Mengen unlöslicher Produkte entstanden waren. Die gelbe Lösung lieferte nach kurzem Aufkochen mit Alkohol, Ausschütteln mit Wasser und Abdestillieren des Benzols einen rasch erstarrenden, wenig gefärbten Rückstand, welcher bei anhaltendem Digerieren mit

heißem Alkohol in ein hellgelbes Kristallpulver übergang und außer den gefärbten Verunreinigungen nur wenig an denselben abgab. Das nach dem Erkalten abgesaugte, mit Alkohol gewaschene und getrocknete Produkt besaß den Schmelzp. 170° , welcher sich beim Umkristallisieren einer Probe aus viel Alkohol nicht mehr erhöhte. Das mit Alkohol gereinigte Rohprodukt war sonach bereits rein.

Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen einen stark verschmierten Rückstand, aus welchem durch Waschen mit Äther, worin die Schmiere leichter und das Triazol noch wesentlich schwerer löslich war als in Alkohol, eine weitere Menge reines Produkt gewonnen werden konnte. Die Trennung des Triazols von den Verunreinigungen gelang auf diese Weise augenscheinlich annähernd quantitativ.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2617 g Substanz lieferten 25,4 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{20}N_3Cl$:		Gefunden:
N	11,15	11,12 %.

p-Nitrophenylhydrazin und Benzonitril

lieferten selbst bei tagelangem Sieden ihrer benzolischen Lösung mit Natrium ebensowenig wie Phenylhydrazin und m-Nitrobenzonitril die Anzeichen einer Kondensation. Die Ammoniakentwicklung blieb gänzlich aus, und die Ausgangsmaterialien wurden in reichlicher Menge zurückgewonnen. Das Vorhandensein von Nitrogruppen scheint sonach die Triazolkondensation zu verhindern.