

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium
der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.

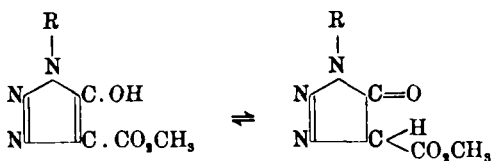
Ueber intramolekulare Umlagerungen;

von *Otto Dimroth*.

(Eingelaufen am 24. November 1908.)

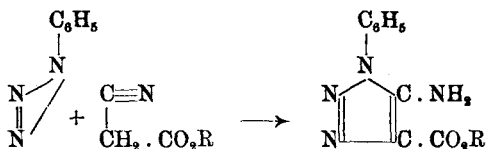
Umlagerungen in der Reihe des 1, 2, 3-Triazols.

Vor einigen Jahren¹⁾ berichtete ich ausführlich über die umkehrbare Umlagerung der *1-Aryl-5-oxy-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureester* und *Aryltriazoloncarbonsäureester*:

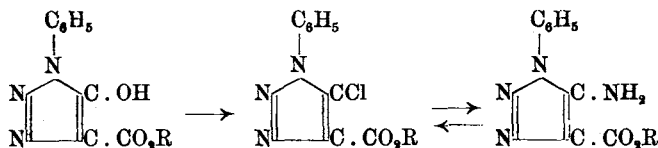


Wie der Phenyl-oxy-triazolcarbonsäureester durch Condensation von *Phenylazid* mit *Malonester* erhalten wird, so lässt sich durch Einwirkung von Phenylazid auf *Cyanessigester* bei Gegenwart von Natriumäthylat der *1-Phenyl-5-amino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureester* synthetisch darstellen.

¹⁾ Diese Annalen **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1905).



Die Zusammengehörigkeit der beiden Reihen ergibt sich auch durch ihre genetischen Beziehungen. Im Phenylxytriazolcarbonsäureester kann man mit Phosphor-pentachlorid Hydroxyl durch Chlor ersetzen und die so gewonnene 1-Phenyl-5-chlortriazol-4-carbonsäure tauscht das Chloratom schon beim Stehen mit Ammoniak in der Kälte gegen die Aminogruppe aus. Umgekehrt kommt man vom 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäureester durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure über die Diazoverbindung zum Chlortriazolcarbonsäureester. Es bestehen also folgende Beziehungen:



Wie der Phenylxytriazolcarbonsäureester ist nun auch der Phenylaminotriazolcarbonsäureester zu intramolekularer Umlagerung befähigt. Erhitzt man ihn zum Schmelzen, so erhält man ein schön krystallisirendes Isomeres, das sich von ihm dadurch unterscheidet, dass es den Charakter einer Säure besitzt und sich in Alkali löst, während jener neutral ist.

Der Vorgang ist umkehrbar, die Schmelze enthält die beiden Isomeren im Gleichgewichtszustand. Wie bei allen solchen Processen lässt sich, da die eine Form eine Säure ist, die Umlagerung nach einer bestimmten Richtung hin lenken, wenn man durch eine Base die Säure bindet. Mit Natriumäthylat oder Pyridin erhält man aus der Neutralform quantitativ das saure Isomere. Von der Umlagerung des Phenyltriazoloncarbonsäureesters in den Phenylxy-

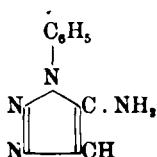
triazolcarbonsäureester und von anderen desmotropen Verschiebungen unterscheidet sich diese Umlagerung wesentlich durch eine erheblich geringere Reaktionsgeschwindigkeit. In jenem Falle wirkt Natriumäthylat praktisch momentan auch schon bei niederer Temperatur; den Phenylaminotriazolcarbonsäureester aber muss man einige Stunden mit Natriumäthylatlösung kochen, ehe die Umwandlung vollständig ist.

Desmotrope pflegen sich unter dem Einfluss von *Lösungsmitteln* umzulagern, und es ist bekannt, welch' ausserordentlich grossen Einfluss die Natur des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit dieses Vorganges und auf das Gleichgewicht ausübt.

Auch unsere neuen Isomeren lassen sich durch Lösungsmittel umlagern, aber auch hier macht sich eine grosse Reactionsträgheit auffällig bemerklich. Zehn-stündiges Kochen mit Alkohol verändert den Phenylaminotriazolcarbonsäureester noch nicht in nachweisbarer Weise, erhitzt man aber die Lösung im Einschlussrohr 3 Stunden auf 150°, so ist er zu 77% in das Isomere umgelagert. Umgekehrt verwandelt sich dieses unter den gleichen Bedingungen zu 23% in den Neutralester.

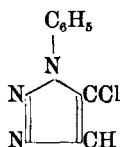
Ebenso stellt sich bei der gleichen Temperatur in Benzollösung ein Gleichgewicht her. Die relative Menge der Neutralform ist darin grösser, sie beträgt 43%.

Verseift man die beiden Ester mit alkoholischem Kali, so bleibt auch bei den Carbonsäuren die Isomerie noch bestehen. Erhitzt man aber die beiden isomeren Säuren zum Schmelzen, so geben sie unter Verlust von Kohlendioxyd ein und dieselbe Substanz vom Schmelzpt. 139°. Diese besitzt saure Eigenschaften, kann also nicht die Constitution des 1-Phenyl-5-aminotriazols:



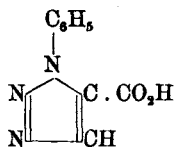
haben, sondern entspricht zweifellos der Aciform des Esters. Man musste vermuthen, dass das 1-Phenyl-5-aminotriazol sich während der Darstellung durch den Einfluss der hohen Temperatur in das saure Isomere umlagert.

Dieser Schluss liess sich durch Auffindung einer geeigneten Darstellungsmethode für das *1-Phenyl-5-aminotriazol* bestätigen. Man erhält die Substanz aus dem 1-Phenyl-5-chlor-1, 2, 3-triazol



das sich aus dem oben erwähnten Phenylchlorotriazol-carbonsäureester durch Verseifen und Abspalten des Carboxyls leicht darstellen lässt, durch Umsetzen mit Ammoniak in der Kälte.²⁾

Eine zweite Methode zur Gewinnung des 1-Phenyl-5-aminotriazols geht aus von der früher beschriebenen *1-Phenyl-1, 2, 3-triazol-5-carbonsäure*³⁾



und benutzt die von Curtius aufgefundene Reactionsfolge, welche über das Säurehydrazid und Azid zum Urethan und Amin führt. Die Constitution des 1-Phenyl-5-aminotriazols ist also durch doppelte Synthese gesichert.

Es schmilzt bei 110° und hat rein basischen Cha-

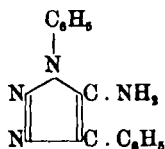
²⁾ Im Gegensatz zu den 5-Chlorpyrazolen (Michaelis, diese Annalen 339, 119) ist das Chlor in den 5-Chlorotriazolen äusserst reaktionsfähig.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1034 (1902).

rakter. Die Aminogruppe ist mit salpetriger Säure nachweisbar, man erhält eine kupplungsfähige Diazoniumverbindung.

Erhitzt man das 1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol zum Schmelzen, so lagert es sich in kürzester Zeit in das oben erwähnte saure Isomere vom Schmelzp. 139° um. Es stellt sich dabei nicht, wie bei dem Carbonsäureester ein Gleichgewichtszustand in der Schmelze her, sondern die Isomerisation ist — wenigstens praktisch innerhalb der Grenzen der analytischen Genauigkeit — vollständig. Es ist auch nicht gelungen, eine Methode zu finden, um diese Umwandlung rückgängig zu machen. Im übrigen sollen nach dieser Richtung noch weitere Versuche angestellt werden, ebenso bildet der Einfluss von Lösungsmitteln auf diese Umlagerung noch der Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Darauf hin wurde das durch Condensation von Phenylazid mit Benzylcyanid dargestellte⁴⁾ 1,4-Di-phenyl-5-aminotriazol vom Schmelzp. 179°⁵⁾



einer Untersuchung unterworfen. Zur Sicherstellung der Constitution dieser Substanz wurde zunächst festgestellt, dass sie sich in saurer Lösung mit salpetriger Säure diazotiren lässt. Die Diazoniumverbindung koppelt mit β -Naphthol und wird durch Kupferchlorürlösung unter Stickstoffentwicklung in das 1,4-Di-phenyl-5-chlorotriazol vom Schmelzp. 137° übergeführt, das sich auch aus dem 1,4-Di-phenyl-5-oxytriazol mit Phosphorpentachlorid erhalten lässt.⁶⁾

⁴⁾ Dimroth u. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4058 (1902).

⁵⁾ Ebenda 40, 2388 (1907).

⁶⁾ Dimroth u. Letsche, diese Annalen 335, 106 (1904).

Umlagerungsversuche mit Natriumäthylat waren erfolglos, aber bei mehrstündigem Kochen mit Pyridin erhielt man ein Isomeres (Schmelzpt. 167°), das in Natronlauge löslich ist.

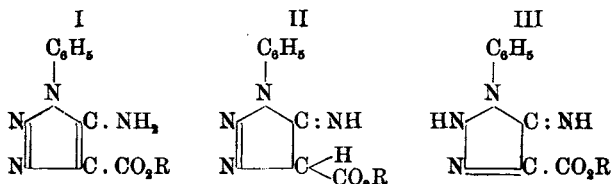
Diese Umlagerung vollzieht sich auch im Schmelzfluss und führt wie bei dem Phenylaminotriazolcarbonsäureester zu einem Gleichgewichtszustand, der von beiden Seiten aus erreichbar ist.

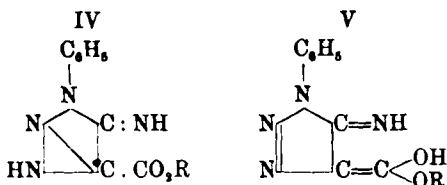
Die Befähigung zur Umlagerung in alkalilösliche Isomere ist also eine allgemeine Eigenschaft der 1-Phenyl-5-aminotriazole.

Vor Allem war nun die Aufgabe zu lösen, Structurbilder aufzustellen, welche geeignet sind, diese Isomerisation zu veranschaulichen. Da die Constitutionsformeln der Neutralformen keinem Zweifel unterliegen, handelte es sich nur mehr um die Constitution der sauren Isomeren.

Bei der nicht zu verkennenden Aehnlichkeit der Erscheinungen mit dem Desmotropiefall beim Phenyl-oxotriazolcarbonsäureester musste man in erster Linie daran denken, auch diese reversible Umlagerung als *Desmotropieerscheinung* zu deuten, also durch Abwanderung eines Wasserstoffatoms aus der Aminogruppe, verbunden mit einer Verschiebung der Doppelbindung zu erklären. Die verschiedenen Möglichkeiten, die sich unter dieser Voraussetzung ergeben, seien an dem Beispiel des Phenylaminotriazolcarbonsäureesters (Formel I) erläutert.

Es könnte das Wasserstoffatom seinen neuen Platz entweder am (4)-Kohlenstoffatom (Formel II) oder am (2)- oder (3)-Stickstoffatom (Formel III und IV) oder schliesslich am Sauerstoffatom des Carbäthoxyls (V) einnehmen.





Die Formel V lässt sich ohne Weiteres erledigen, denn da die Isomerie auch bei den carboxylfreien Verbindungen existirt, kann sie nicht von einer Veränderung an dem Carbäthoxyl bedingt sein.

Bei der Formel II würde der Säurecharakter durch das Vorhandensein einer Imidogruppe, bei III und IV besser durch die NH-Gruppe im Triazolring seine Erklärung finden. Wenn man von dem Einwand, dass doppelt an Kohlenstoff gebundene Imidogruppen durch Säuren meist sehr leicht abgespalten werden, zunächst absieht, so erhebt sich gegen diese Formelbilder folgendes Bedenken:

Man muss erwarten, dass bei der Condensation von Phenylazid und Cyanessigester und bei der Schliessung des Triazolringes sich in *allererster Linie* ein Gebilde der Formel II bildet, da dies durch die kleinstmögliche Atomverschiebung aus den Ausgangsmaterialien hervorgeht.⁷⁾ *Secundär* kann dann daraus irgend eine der anderen Gruppierungen entstehen. Käme also dem Aciester diese Structurformel II zu, so müsste er als *primäres* Reactionproduct bei der Synthese auftreten. Thatsächlich erhält man aber — trotz der Anwesenheit von Natriumäthylat, welches die Entstehung der aciden Form begünstigt — primär nicht den Aciester, sondern die Neutralform I. Daraus folgt, dass dem Aciester nicht die Structurformel II zukommen kann, diese repräsentirt offenbar kein irgendwie stabiles Gebilde, sondern lagert sich sofort in I um.

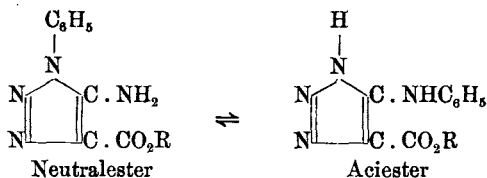
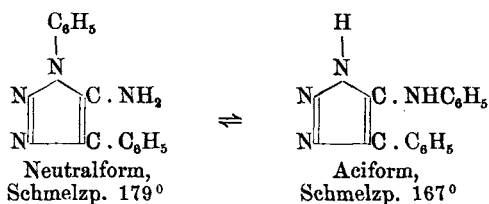
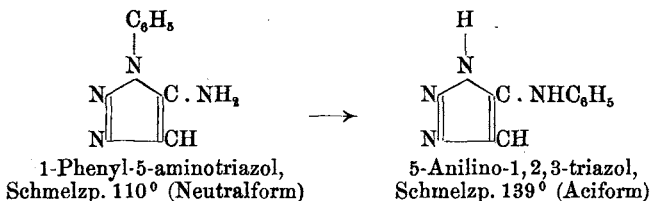
Aber auch die Formulierungen III und IV würden es nicht gut verstehen lassen, warum der Aciester erst

⁷⁾ Analoges gilt für die Condensation mit Benzylcyanid.

indirect aus der Neutralform dargestellt werden kann und nicht schon gleich bei der Condensation auftritt. Denn die Herstellung dieser Atomanordnung würde keine weitergehende Wanderung des Wasserstoffs erfordern als die Formel I des Neutralesters.

Diese Ueberlegungen veranlassten mich zu dem Schluss, dass die Isomerisation der Neutralform zur Aciform nicht durch die blosse Umstellung eines Wasserstoffatoms — verbunden mit Bindungswechsel — zu erklären sei, sondern auf eine eingreifendere Veränderung des Structurbildes zurückgeführt werden müsse. Die relativ grosse Trägheit, welche diese Umlagerung charakterisirt, bestärkte mich in dieser Annahme.

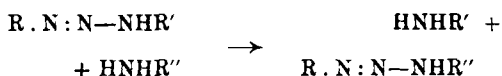
Als endgültige Formulirung, welche allen Einwänden Stand hielt, ergaben sich schliesslich die folgenden Structurbilder:



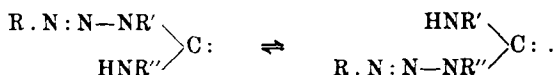
Man kann den Chemismus dieser Umlagerung am besten verstehen, d. h. auf eine schon bekannte und ein-

fachere Reaction zurückführen, wenn man davon ausgeht, dass die 1,2,3-Triazole *ringförmige Diazoaminoverbindungen* sind und bis zu einem gewissen Grade die Beweglichkeit dieser Körperklasse besitzen.⁸⁾

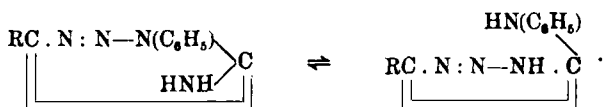
Diazoaminoverbindungen sind bekanntlich im Stande, bei Einwirkung von Basen ihren Aminrest in folgender Weise auszutauschen:



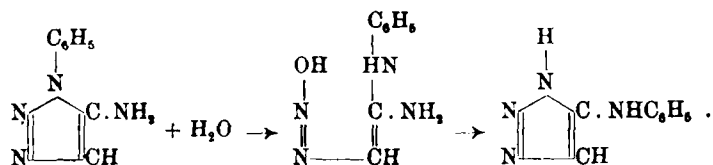
Es ist wahrscheinlich, dass sich auch Fälle auffinden lassen werden, wo ein solcher Platzwechsel sich intramolekular abspielt, etwa im Sinne der Gleichung:



Ueberträgt man dies Schema auf cyclische Diazoaminokörper, so veranschaulicht es die Umlagerungen der Aminotriazole:



Von vornherein mag man wohl geneigt sein, sich um den Mechanismus der Umlagerung dadurch eine Vorstellung bilden, dass man eine intermediäre Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser (oder Alkohol) annimmt:



⁸⁾ Vergl. die Ringsprengungen der Phenyltriazoloncarbonsäure (Diese Annalen 335, 90) sowie die weiter unten beschriebenen Spaltungen des Phenylaminotriazols und der Phenylaminotriazolcarbonsäure.

Zuerst entstände durch Sprengung des Triazolringes eine Diazoverbindung, die dann — nach Art einer Kupplungsreaction — mit der Aminogruppe reagirt. So naheliegend diese Darstellungsweise auch ist, so giebt sie doch ein falsches Bild von dem Reactionsverlauf. Denn die Isomerisation geht beim Erhitzen der trockenen Substanzen vor sich; und selbst wenn man die nirgends fehlenden Spuren von Wasser zur Erklärung zu Hülfe ruft, dann müsste man bei der 100° übersteigenden Temperatur erwarten, dass die Diazoverbindung Stickstoff abspaltet, nicht aber, dass sie kuppelt. Auch wenn die Umlagerung durch Kochen mit Natriumäthylatlösung vorgenommen wird, so würde eine etwa sich bildende Diazoverbindung sich gewiss sofort zersetzen und nicht von Neuem kuppeln. Es ist also die Hypothese einer intermediären Addition und Abspaltung zu verwerfen.

Ganz allgemein vermag ich mich nicht dem von vielen Fachgenossen vertretenen Standpunkt⁹⁾ anzuschliessen, dass man eine im Endresultat auf Radicalaustausch beruhende Reaction unter allen Umständen auf Additions- und Abspaltungsreactionen zurückführen müsse, um sie dem Verständniss näher zu bringen.

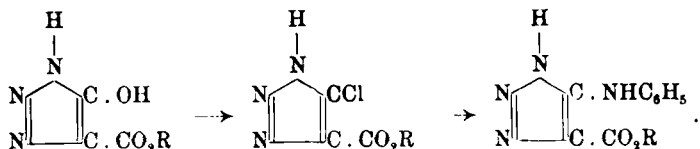
Mir scheint dagegen, dass die Vorstellung, dass Atome und Atomgruppen, die innerhalb des Moleküls Schwingungen ausführen, bei abnormer Ueberschreitung ihrer mittleren Wegelängen schliesslich die Plätze vertauschen, an Anschaulichkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Um die Constitutionsformeln der Aciformen sicherzustellen, wurden folgende Experimente angestellt. Zuerst wurde versucht, durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid aus dem 5-Oxytriazol-4-carbonsäureester¹⁰⁾

⁹⁾ Vergl. z. B. die Interpretation der Beckmann'schen Umlagerung durch Wallach (diese Annalen **345**, 272 [1906]). Dagegen Montagne, Rec. trav. chim. **25**, 376 (1907).

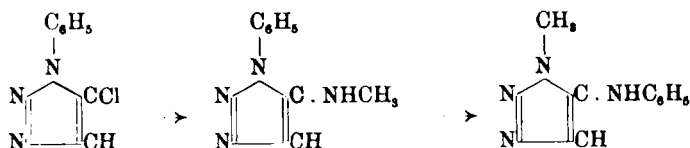
¹⁰⁾ Dimroth und Aickelin, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4390 (1906).

den 5-Chlortriazolcarbonsäureester darzustellen, um dann durch Umsetzung mit Anilin den 5-Anilintriazolcarbonsäureester zu erhalten, der mit unserem Aciester identisch sein sollte.



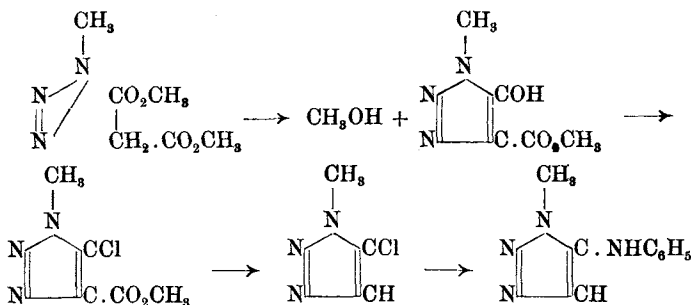
Doch reagierte der am Stickstoff nicht substituirte Oxytriaazolcarbonsäureester mit Phosphorpentachlorid nicht in der gedachten Weise.

Schliesslich führt folgender Weg zum Ziel: 1-Phenyl-5-chlortriazol reagirt leicht schon in der Kälte mit Methylamin. So entsteht das *1-Phenyl-5-methylaminotriazol*, eine Base vom Schmelzpt. 102°, die in ihren Eigenschaften durchaus dem 1-Phenyl-5-amino-1, 2, 3-triazol entspricht. Wie dieses, lagert sie sich beim Erhitzen in eine isomere Substanz (Schmelzpt. 172°) um, der man, die oben gegebene Interpretation des Umlagerungsprocesses als richtig vorausgesetzt, die Constitution eines *1-Methyl-5-anilino-1, 2, 3-triazols* zutheilen musste.



Diese Structurformel liess sich nun exact beweisen: Durch Condensation von Methylazid mit Malonsäureester stellten wir den 1-Methyl-5-oxytriaazolcarbonsäureester und daraus mit Phosphorpentachlorid den 1-Methyl-5-chlortriazolcarbonsäureester dar. Verseifung und Abspaltung der Carboxylgruppe ergab das 1-Methyl-5-chlortriazol. Dies setzte sich mit Anilin um und die so erhaltene Substanz, die nach der Synthese nichts anderes

sein kann als das 1-Methyl-5-anilino-triazol erwies sich als identisch mit unserem Körper vom Schmelzpt. 172°.



Der Analogieschluss auf die Constitution des Umlagerungsproductes der methylofreien Verbindung, des zugehörigen Esters, und des Diphenylaminotriazols ist zwingend.

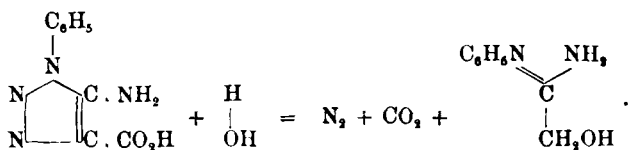
Zudem bestätigen die Eigenschaften dieser Substanzen die Richtigkeit der Formulirung.

Während, wie schon erwähnt, das 1-Phenyl-5-amino-triazol als primäre Base sich diazotiren lässt, giebt das isomere 5-Anilino-triazol mit salpetriger Säure ein *Nitrosamin*, das mit Leichtigkeit rückwärts gespalten wird.

Die dem Triazolring angehörende Amidogruppe macht sich dadurch geltend, dass sie den Substanzen schwachsaure Eigenschaften verleiht. Sie lösen sich, wie erwähnt, sämmtlich in Natronlauge und auch, immerhin weniger leicht, in Natriumcarbonat, werden aber auch durch Einleiten von Kohlensäure aus der Sodalösung wieder ausgefällt. Beim Anilino-triazolcarbonsäureester verstärkt das Carbäthoxyl die Acidität so weit, dass die Substanz Lakmuspapier röthet, während das Anilino-triazol und das 4-Phenyl-5-anilino-triazol auf Lakmus nicht mehr reagiren.

Besonders charakteristisch ist ferner die Fähigkeit zur Bildung sehr beständiger Silbersalze, die in Wasser, Ammoniak und kalter verdünnter Salpetersäure schwer löslich sind.

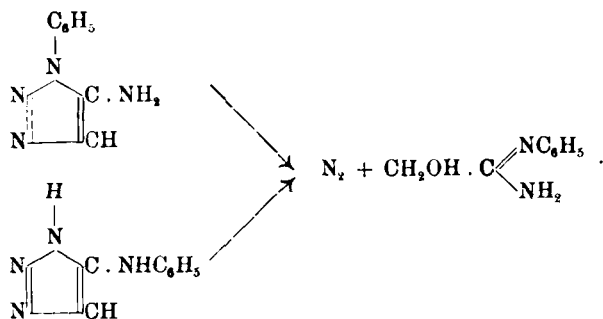
Als weitere Bestätigung der aufgestellten Structurformel sei die Spaltung erwähnt, welche das 1-Phenyl-5-aminotriazol und das isomere 5-Anilintriazol beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleiden. Diese Reaction haben wir zuerst mit der 1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäure durchgeführt. Erwärmt man diese mit Säuren, so entwickelt sich lebhaft Stickstoff und Kohlensäure. Die Lösung enthält eine Base, das *Glycolsäurephenylamidin*



Das Glycolsäurephenylamidin zerfällt mit verdünntem Alkali in Ammoniak und *Glycolsäureanilid*.

Diese Aufspaltung der Phenylaminotriazolcarbonsäure ist durchaus analog der früher beschriebenen Zerlegung der Phenyltriazoloncarbonsäure in Glycolsäureanilid, Stickstoff und Kohlensäure.¹¹⁾

Aus dem Phenylaminotriazol und seinem Umlagerungsproduct, dem Anilintriazol, erhält man dieselben Spaltstücke:

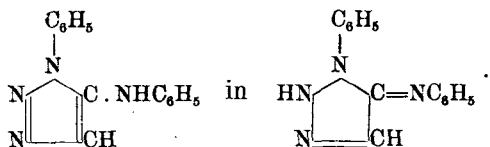


Ein Unterschied zeigt sich nur in der Reaktionsgeschwindigkeit. Das erheblich stabilere Anilintriazol lässt sich schwerer zerlegen als das Isomere.

¹¹⁾ Diese Annalen 335, 90 (1904).

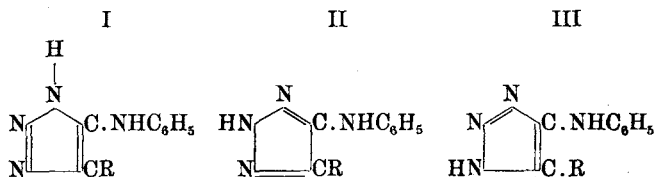
Auch noch auf Grund einer Ueberlegung von ganz anderer Art liess sich die Richtigkeit der Formulierung beweisen.

Beruhet die Umlagerung der Aminotriazole auf einer Wanderung eines Wasserstoffatoms, so ist kein Grund einzusehen, warum nicht auch das 1-Phenyl-5-anilino-triazol sich in ein Isomeres umlagern könnte.



Nach unserer Deutung des Umlagerungsprocesses aber ist bei Gleichheit der beiden am Stickstoff gebundenen Radicale keine Isomerie möglich. Dies 1-Phenyl-anilino-triazol, aus dem 1-Phenyl-5-chlortriazol durch Umsetzung mit Anilin dargestellt, erleidet auch bei sehr energischer Behandlung — Erhitzen mit Pyridin im Einschliessrohr auf 150° — keine Umlagerung. Man erhielt das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Vor mehreren Jahren¹²⁾ habe ich festgestellt, dass die am Stickstoff nicht substituirten Triazole mit benachbarten Stickstoffatomen zu den tautomeren Substanzen gehören. Da es nur eine ν -Triazolcarbonsäure und nur ein ν -Triazol giebt, ist zu erwarten, dass den drei möglichen Formeln eines Anilino-triazols mit benachbarten Stickstoffatomen



nicht drei verschiedene Individuen entsprechen, vielmehr dürfte die Wanderung des Wasserstoffatoms mit so grosser

¹²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1041 (1902).

Geschwindigkeit vor sich gehen, dass die Isolirung der Einzelformen ausserhalb des Bereiches unserer jetzigen experimentellen Methode liegt.

Man konnte deshalb auch nicht voraussagen, welchen Platz im Molekül substituierend eintretende Alkyle oder Acyle einnehmen werden.

Die Methylierung des Anilino-triazols ist in der That eine recht verwickelte Reaction und führt je nach dem angewandten Verfahren zu verschiedenen Isomeren oder zu Gemischen solcher. Diese Versuche sind indess noch nicht abgeschlossen und es wird später zusammenhängend darüber berichtet werden.

Wenn in dieser Abhandlung für jene Substanzen der Kürze halber ein bestimmtes Symbol (Formel I) angewandt wird, so ist das mit der Einschränkung zu verstehen, dass der Platz des Wasserstoffatoms nicht als festgestellt zu betrachten ist. Die Stellung des Säureradicals bei den im experimentellen Theil beschriebenen Acylverbindungen ist vorläufig noch unsicher.

Die Structurformeln des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters und Phenyltriazoloncarbonsäureesters.

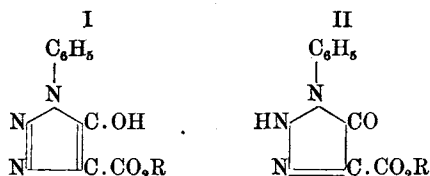
Der Gedankengang, der die Untersuchung des Phenyl-aminotriazolcarbonsäureesters veranlasste, war folgender:

Da der früher bearbeitete Phenyloxytriazolcarbonsäureester sich als interessantes Beispiel einer desmotrop umwandlungsfähigen Substanz erwiesen hatte, lag die Frage nahe, ob auch die analoge Aminoverbindung sich ähnlich verhalten werde.

In der That wurde gefunden, dass der Phenylaminotriazolcarbonsäureester sich ohne Schwierigkeit isomerisirt. Aber die eingehendere Untersuchung führte zu einer Formulirung dieses Umlagerungsvorganges, die gänzlich abweicht von dem Structurschema, das für die Umlagerung des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters gedient hatte.

Daraus ergibt sich die Nothwendigkeit, nochmals auf das sorgfältigste zu überlegen, ob nicht vielleicht die Structurformeln des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters und Phenyltriazoloncarbonsäureesters einer Abänderung bedürfen.

Vor Kurzem hat ausserdem Michael¹³⁾ sich dahin ausgesprochen, die von mir gegebene Formulirung des aciden Esters (I) erscheine ihm unsicher; er meint, dass — in Anbetracht der Acidität der Stickstoffwasserstoffsäure — die Constitutionsformel II den stark ausgeprägt sauren Charakter jener Substanz besser zum Ausdruck bringe



Nun ist allerdings der Stickstoffwasserstoff zwar nicht im eigentlichen Sinne eine starke Säure, aber immerhin eine Säure von etwa der gleichen Dissociationsconstante wie die Essigsäure¹⁴⁾; aber man muss bedenken, dass die Ringerweiterung zum Triazol den Säurecharakter ganz ausserordentlich schwächt. Sowohl das vicinale¹⁵⁾, wie das 1,2,4-Triazol¹⁶⁾ vermögen zwar noch mit Schwermetallen Salze zu bilden, aber ihre Lösungen reagiren *neutral*.

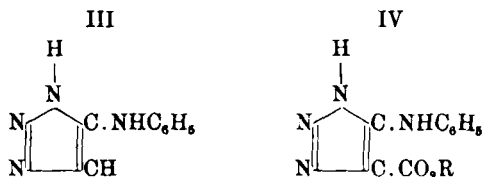
Das in dieser Abhandlung beschriebene Anilino-triazol (III) löst sich allerdings in Alkali und auch in Soda, reagirt aber ebenfalls auf Lakmus nicht. Erst durch den Eintritt eines Carbäthoxyls wird der Säurecharakter soweit verstärkt, dass sich die Substanz (IV) eben noch titriren lässt.

¹³⁾ Diese Annalen 363, 26, Anm.

¹⁴⁾ Abegg, Handbuch III, 3, 212.

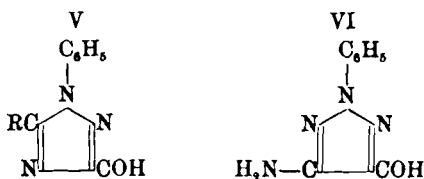
¹⁵⁾ v. Pechmann, diese Annalen 262, 321 (1891).

¹⁶⁾ Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 88 (1900).



Durch Kohlensäure aber wird auch dieser Stoff aus der alkalischen Lösung leicht wieder ausgefällt, ist also keineswegs eine starke Säure. Man kann demnach nicht sagen, dass das Formelbild II geeignet sei, die stark saure Natur des Enolesters zu versinnbildlichen.

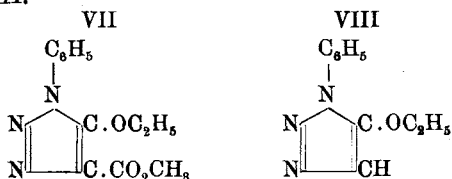
Nun ist es, soweit die Literaturangaben erkennen lassen, eine ganz allgemeine Eigenschaft der Oxytriazole — auch in der Reihe des 1,2,4-Triazols —, dass sie in der Acidität nicht den Phenolen gleichen, sondern diese erheblich übertreffen. Vielleicht würde das von mir dargestellte 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol und der Phenyloxytriazolcarbonsäureester eine weniger isolirte Stellung als besonders starke Säure einnehmen, wenn häufiger Bestimmungen der Dissociationsconstanten ausgeführt würden. Immerhin findet man bei den vielen bisher beschriebenen Oxytriazolen stets die Angabe, dass sie sauer reagiren und sich leicht in Natriumcarbonat lösen. Beispielsweise sagt Widman¹⁷⁾ von den Oxytriazolen vom Typus V, dass sie scharf ausgeprägten Säurecharakter besitzen. Auch das Oxyaminophenylotriazol von Thiele und Schleussner¹⁸⁾ VI reagirt trotz der Aminogruppe noch sauer.



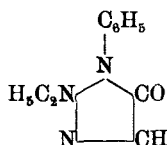
¹⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1946 (1896).

¹⁸⁾ Diese Annalen 295, 158 (1897).

Gegen die Formel II für den Enolester spricht auch in entscheidender Weise das Resultat der Alkylierung. Wie seiner Zeit mitgeteilt wurde, erhält man aus dem Silbersalz des Oxytriazolcarbonsäureesters einen Aethyläther von der Constitution VII und daraus durch Verseifung und Abspalten von Kohlendioxyd das Aethoxytriazol VIII.

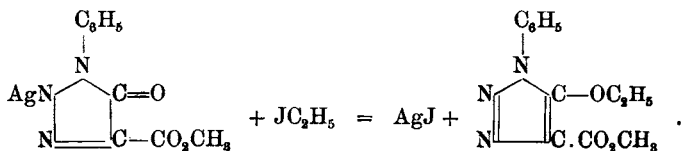


Dass in dieser Substanz das Aethyl nicht am Stickstoff¹⁹⁾ sitzt,



geht, wie ergänzend nachgetragen werden möge, daraus hervor, dass sie mit siedender Jodwasserstoffsäure glatt Jodäthyl abspaltet. Ein noch zuverlässiger Beweis für diese Structurformel ergibt sich daraus, dass derselbe Aether auch durch Umsetzung von 1-Phenyl-5-chlor-1, 2, 3-triazol mit Natriumäthylat in der Kälte entsteht.

Nun ist es freilich eine allbekannte Thatsache, dass Alkylierungen häufig mit einem Platzwechsel verbunden sind, und man könnte deshalb einwenden, dass, wenn auch im Aethoxytriazolcarbonsäureester das Aethyl sicher am Sauerstoff und nicht an Stickstoff gebunden ist, doch in dem Silbersalze des Esters das Silber und im freien Ester das Wasserstoffatom am Stickstoff sitzen könnte:

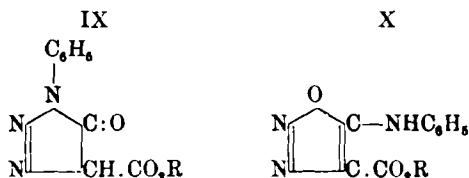


¹⁹⁾ Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. 51, 535 (1905).

Aber solche Verschiebungen sind nur im umgekehrten Sinne bekannt, dass nämlich ein Alkyl sich an den Stickstoff begibt, obgleich das Metallatom an Sauerstoff gebunden war. Eine Umlagerung bei der Alkylierung nach der oben angeschriebenen Formulierung wäre ein Vorgang ohne jede Analogie.

Ich komme also zu dem Schluss, dass die in der früheren Abhandlung für den Enolester gebrauchte Formulierung der beste Ausdruck der Thatsachen ist.

Die zweite Frage ist, ob das für den neutralen „Keto“ester gebrauchte Structurbild (IX) beizubehalten oder etwa durch die Formel (X) zu ersetzen sei.



Die Umlagerung wäre dann durchaus der des 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäureesters in 5-Anilino-1, 2, 3-triazolcarbonsäureester analog.

Der „Ketoester“ wäre alsdann ein Abkömmling eines Diazoanhydrids, einer Körperklasse, die von L. Wolff²⁰⁾ eingehend untersucht worden ist.

Mit dieser Annahme würde die Spaltung, welche die Ketosäure — nicht der Ketoester — beim Kochen mit Säuren erleidet und zum Glycolsäureanilid führt, gut vereinbar sein. Aber diese Aufspaltbarkeit ist kein Grund für die Formulierung als Diazoxyd, denn wie oben mitgeteilt, erleiden typische Triazole dieselbe Ringsprengung.

Vergleicht man das Gesamtverhalten des Ketoesters mit den Eigenschaften der Diazoxyde, so nimmt man so tiefgehende Unterschiede wahr, dass man zu der Ueberzeugung kommt, dass der Ketoester unmöglich in

²⁰⁾ Diese Annalen 325, 129 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3612 (1903).

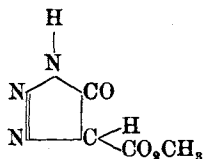
die Gruppe der Diazoxyde eingereicht werden kann.²¹⁾ Diazoxyde werden durch Alkalien in der Hitze unter Stickstoffentwicklung zersetzt; vor Allem aber ist charakteristisch, dass der Brückensauerstoff in den Diazoxyden mit grosser Leichtigkeit gegen Schwefel und gegen Aminreste ausgetauscht werden kann; eine Reactionsfähigkeit die dem Ketoester völlig abgeht.

Die Alkyl- und Aryl-triazoloncarbonsäureester lassen sich mit Phosphorpentachlorid in glatter Reaction — sogar unter Umständen mit besserer Ausbeute als die Enolester²²⁾ — in 5-Chlortriazolcarbonsäureester umwandeln, eine Reaction, die bei Annahme der Diazoxydformel völlig unverständlich wäre.

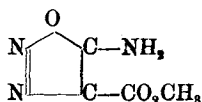
Es besteht also durchaus keine Veranlassung, die Strukturformel der Triazoloncarbonsäureester abzuändern, und alle Zweifel, ob die wechselseitige Umlagerung dieser Isomeren wirklich einen Fall von Keto-Enol-Desmotropie repräsentire, sind ohne Grund.

Die experimentelle Untersuchung ist gemeinsam mit den Herren G. Werner, J. Marshall und F. Hess ausgeführt worden.

²¹⁾ Kürzlich habe ich gemeinsam mit Herrn Aickelin durch Umlagerung des am Stickstoff nicht substituirten Oxytriazolcarbonsäureesters (Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4390 [1906]) den Ketoester



dargestellt. Nach der Formulirung als Diazoxyd



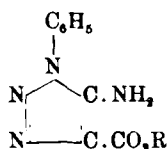
müsste diese Substanz ein primäres Amin und stark basisch sein, was nicht der Fall ist.

²²⁾ Vergl. den experimentellen Theil.

Experimenteller Theil.

1-Phenyl-5-amino-1, 2, 3-triazol-4-carbonsäureester

(G. Werner)



Aequivalente Mengen Phenylazid, Cyanessigester und Natriumäthylat bezw. Natriummethylat in absolut alkoholischer Lösung werden gemischt; die einsetzende Reaction macht sich durch Temperatursteigerung bemerklich. Man kühlt dann, doch nicht zu intensiv, mit Wasser und lässt noch einige Zeit stehen. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Reactionsproduct in nahezu reiner Form aus. Ausbeute ca. 70% der Theorie.

Der *Aethylester* ist schon kurz beschrieben worden²³⁾; der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt aber nicht, wie damals irrthümlich angegeben wurde, bei 122°, sondern bei 126°. Der Ester ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether. Aus heissem Wasser, in dem er sich nicht unbeträchtlich löst, krystallisirt er in rechtwinkligen Säulen.

Der *Methylester* ist in allen Lösungsmitteln erheblich schwerer löslich, er krystallisirt aus Methylalkohol in weissen Nadelchen vom Schmelzp. 173°. Wie der Aethylester löst er sich in rauchender Salzsäure und fällt beim Verdünnen wieder aus. Unlöslich in Natronlauge.

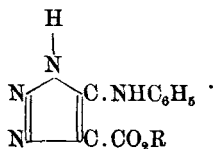
0,1635 g gaben 0,3290 CO₂ und 0,0691 H₂O.

0,2125 g „ 49,8 ccm Stickgas bei 19° und 726 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₄	Gef.
C	55,00	54,88
H	4,62	4,73
N	25,74	25,92

²³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4059 (1902).

5-Anilino-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester



1-Phenyl-5-amino-triazolcarbonsäureäthylester wird mit der äquivalenten Menge alkoholischer Natriumäthylat-lösung so lange gekocht, bis eine Probe sich mit Wasser klar verdünnen lässt, was nach etwa 3 Stunden erreicht ist. Man giebt dann Wasser zu und fällt den neugebildeten Stoff mit Salzsäure aus.

Sehr glatt gelingt auch die Umlagerung mit Pyridin. Man kocht zu diesem Zwecke 1 Theil Ester mit 3 Theilen trockenem Pyridin 3 Stunden am Rückflusskühler und verdünnt dann mit Wasser. Der grösste Theil des Esters fällt sofort aus, der Rest wird durch Ansäuern erhalten.

Der *Anilino*triazolcarbonsäureäthylester krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol in sehr feinen verfilzten Nadeln, die bei 129—130° schmelzen. Er löst sich reichlich in kaltem Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Benzol, sehr schwer auch in siedendem Wasser.

0,1148 g gaben 0,2388 CO₂ und 0,0506 H₂O.

0,1538 g „ 33,4 ccm Stickgas bei 21° und 733 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂	Gef.
C	56,83	56,73
H	5,21	4,93
N	24,18	24,32

Der Ester löst sich leicht in Natronlauge, auch in Soda, besonders bei gelindem Erwärmen, fällt aber durch Einleiten von Kohlensäure rasch wieder aus. Die alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat eine opalescirende Fällung eines in Wasser unlöslichen Silbersalzes, das sich nur in einem sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak löst.

Die verdünnte alkoholische Lösung des Esters reagirt merklich sauer auf Lakmuspapier. Mit Phenol-

phtalëin als Indicator lässt er sich in alkoholischer Lösung titriren.

0,3952 g verbrauchten 16,75 ccm n_{10} Kalilauge statt 17,0 ccm.

Wird der 1-Phenyl-5-amino-triazolcarbonsäureester im Metallbad zum Schmelzen erhitzt, so verwandelt er sich in kürzester Frist zum Theil in das saure Isomere, indem sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, in dem die beiden etwa zu gleichen Theilen vorhanden sind. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einem farblosen Glas. Man löst in Alkohol und trennt die Isomeren durch Zusatz verdünnter Natronlauge.

Auch Lösungsmittel bewirken die Isomerisation, aber mit mässiger Geschwindigkeit. Auch nach 10stündigem Kochen in alkoholischer oder Benzollösung war aus Neutralester noch keine merkliche Menge des soda-löslichen Isomeren entstanden. Als man jedoch im Einschlussrohr im Volhard'schen Ofen 3 Stunden auf 150° erhitzte, erfolgte theilweise Isomerisation. Um zu constatiren, ob unter diesen Bedingungen sich ein Gleichgewichtszustand erreichen lässt, wurden gleichzeitig Lösungen der beiden Isomeren erhitzt und der Gehalt an der aciden Form durch Titration ermittelt.

0,4708 g Neutralester und 0,5034 g Aciester wurden mit je 25 ccm absolutem Alkohol 3 Stunden auf 150° erhitzt. Die erste Lösung verbrauchte hierauf zur Neutralisation 15,5 ccm $n/10$ -Kalilauge, es waren also 76,3% in die saure Form verwandelt worden. Die zweite Lösung verbrauchte 16,75 ccm $n/10$ -Kalilauge, enthielt also noch 77,2% der aciden Form.

0,4986 g Neutralester und 0,3802 g Aciester wurden mit je 40 ccm trockenem Benzol in derselben Weise erhitzt, die Lösungen mit Alkohol verdünnt und mit Kalilauge titrirt.

Die erste Lösung verbrauchte 12,1 ccm entsprechend 56,3% Aciform.
 „ zweite „ „ 9,55 ccm „ 58,2% „

Die Uebereinstimmung ist also eine befriedigende.

Als man dann die Lösung verdunstete und den Rückstand mit Wasser auszog, hinterblieb reiner Phenylaminotriazolcarbonsäureester.

Eine *Acetylverbindung* des Anilintriazolcarbonsäureesters erhält man durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in wenigen Minuten. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Die Substanz krystallisiert aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 90° .

0,1977 g gaben 0,4121 CO_2 und 0,0912 H_2O .

0,1653 g „ 29,1 ccm Stickgas bei 12° und 725 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4$	Gef.
C	56,89	56,85
H	5,15	5,16
N	24,02	20,11

Dasselbe Acetylderivat erhält man auch, wenn man den isomeren 1-Phenyl-5-amino-triazolcarbonsäureester mit Essigsäureanhydrid kocht, indem sich die Neutralform in das acide Isomere umwandelt. Dass thatsächlich das Acetylderivat ein Abkömmling dieses letzteren ist, ergibt sich daraus, dass es sich mit der allergrössten Leichtigkeit zum 5-Anilintriazolcarbonsäureester verseifen lässt. Kurzes Aufkochen mit $\frac{1}{10}$ normal Sodalösung genügt, um die Acetylgruppe abzuspalten. Die Substanz geht in Lösung und beim Ansäuern fällt der Anilintriazolcarbonsäureester aus. Durch einen Controlversuch wurde erwiesen, dass nicht etwa durch das Kochen mit Sodalösung der neutrale Ester in das saure Isomere umgewandelt worden ist. Die Neutralform wird durch kurzes Kochen mit verdünnter Sodalösung überhaupt nicht verändert; bei länger andauernder Einwirkung nicht isomerisiert, sondern zur Phenylaminotriazolcarbonsäure verseift.

Der *5-Anilintriazolcarbonsäuremethylester* aus seinem Isomeren durch Umlagerung im Schmelzfluss oder durch mehrstündiges Kochen mit Pyridin dargestellt, krystallisiert aus kochendem Methylalkohol in feinen Nadelbüscheln, die bei 154° schmelzen.

0,0996 g gaben 0,2009 CO₂ und 0,0426 H₂O.

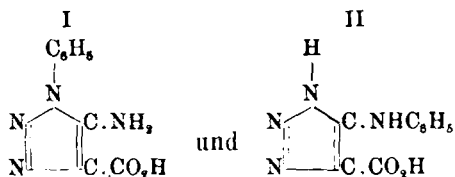
0,0861 g „ 20,0 ccm Stickgas bei 20° und 728 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₄ N ₄	Gef.
C	55,00	55,01
H	4,62	4,78
N	25,74	25,92

Verseifung der isomeren Ester.

(G. Werner und F. Hess.)

Der neutrale und der acide Ester lassen sich durch Kochen mit alkoholischem Kali zu den zugehörigen Säuren



verseifen. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist erheblich verschieden. Entsprechend der von E. Fischer²⁴⁾ gefundenen Regel, dass die Anwesenheit salzbildender Gruppen die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend herabsetzt, bedarf der acide Ester einer mehrstündigen (12—15 Stunden) Einwirkung von kochendem alkoholischen Kali zur Vollendung der Reaction, während der neutrale Ester schon in etwa einer halben Stunde verseift wird.

Die Kaliumsalze der beiden Säuren sind in Alkohol schwer löslich und krystallisiren während der Reaction aus; durch Auflösen in Wasser und Ansäuern erhält man die freien Carbonsäuren.

Die 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäure (I) krystallisiert aus Alkohol oder heissem Wasser in kleinen prismatischen Krystallen, die bei 142° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser, löslich in viel heissem Alkohol, fast unlöslich in Benzol.

²⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3206 (1898).

Löslich in rauchender Salzsäure und fällt beim Verdünnen wieder aus.

0,1369 g gaben 0,2660 CO₂ und 0,0505 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₈ O ₂ N ₄	Gef.
C	52,89	53,00
H	53,00	4,13

Dieselbe Säure wurde auch aus der *1-Phenyl-5-chlor-triazolcarbonsäure*, die weiter unten beschrieben wird, erhalten, indem man dieselbe mit überschüssigem Ammoniak mehrere Wochen bei Zimmertemperatur stehen lässt. Beim Ansäuern fällt die Aminosäure aus.

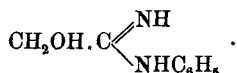
Die isomere *5-Anilino-triazolcarbonsäure* (II) krystallisiert aus warmem Wasser in viereckigen Schuppen, die unter Gasentwicklung bei 153° schmelzen, sie ist reichlich löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, löslich in rauchender Salzsäure. Die verdünnt alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat einen dicken, käsigen Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich, in Ammoniak dagegen löslich ist.

Beide Carbonsäuren entwickeln beim Schmelzen lebhaft Kohlendioxyd. Als Reactionsproduct erhält man ein und dieselbe Substanz, da das aus der Säure I primär entstehende *1-Phenyl-5-aminotriazol* sich bei der Schmelztemperatur momentan in *5-Anilino-triazol* umlagert.

Nebenher entsteht unter Entwicklung von Isonitrilgeruch etwas schmierige Substanz, von der man das *5-Anilino-triazol* durch Auskochen mit Wasser trennt. Es krystallisiert aus Wasser in grossen glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 139°.

Aufspaltung der 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäure.

Glycolsäurephenylamidin



4 g Carbonsäure wurden mit 30 ccm 20%iger Schwefelsäure am Wasserbad erwärmt, bis die zuerst

lebhaft eintretende Gasentwicklung beendet war. Darauf wurde auf 0° abgekühlt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt.

Glycolsäurephenylamidin fällt aus und kann durch rasches Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt werden. Man erhält es in schönen fast farblosen Nadeln vom Schmelzpt. 130°. Da die Substanz sich beim Kochen mit Wasser besonders bei Gegenwart von Alkali sehr rasch zersetzt, mischt sich leicht *Glycolsäureanilid* bei, das durch Ausziehen mit wenig Aether entfernt werden kann.

Das *Amidin* ist eine wenig beständige Substanz, die beim Aufbewahren im Präparatenglas zu einer braunen Masse zerfließt. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in der Kälte, unlöslich in Aether, löslich in Säuren.

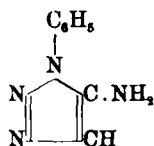
0,1752 g gaben 0,4090 CO₂ und 0,1058 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₀ ON ₃	Gef.
C	63,93	63,67
H	6,71	6,76

Beim Kochen mit verdünntem Alkali entweicht Ammoniak, beim Eindampfen scheidet sich Glycolsäureanilid aus, das aus heissem Wasser in farblosen Krystallen vom Schmelzpt. 92° erhalten wird. Durch Analyse und Vergleich mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat wurde die Substanz identificirt.

1-Phenyl-5-amino-1,2,3-triazol

(J. Marshall und F. Hess.)

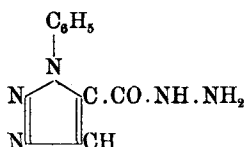


Wie schon erwähnt, lagert sich diese Substanz bei höherer Temperatur in das isomere 5-Anilino-1,2,3-triazol um und kann deshalb aus der zugehörigen Phenylaminotri-

azolcarbonsäure durch Schmelzen nicht erhalten werden. Zwei Wege zu ihrer Darstellung wurden aufgefunden, es entsteht aus der 1-Phenyl-1,2,3-triazol-5-carbonsäure durch Austausch des Carboxyls gegen die Aminogruppe nach der Methode von Curtius und aus dem 1-Phenyl-5-chlor-triazol mit Ammoniak bei niederer Temperatur.

1. Darstellung aus der 1-Phenyltriazol-5-carbonsäure.

1-Phenyl-1,2,3-triazol-5-carbonsäurehydrazid



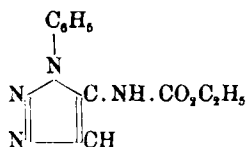
Der nach der Vorschrift von Dimroth²⁵⁾ dargestellte 1-Phenyltriazol-5-carbonsäureester wurde mit Hydrazinhydrat — auf 10 g Ester 6 g Hydrazinhydrat von 50% — 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde sorgfältig mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 143°, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich sind.

0,1987 g	gaben 65,0 ccm Stickgas bei 25° und 718,5 mm Druck.
	Ber. für C ₉ H ₉ ON ₅
N	34,54
	Gef.
	34,57

Das Hydrazid wird in Wasser gelöst, gut gekühlt und die berechnete Menge Natriumnitrit zugegeben. Schliesslich fügt man Eisessig zu und reinigt das ausgeschiedene Azid durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser. Schöne glänzende Blättchen, die bei 99° unter Zersetzung schmelzen, und in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind.

Durch einstündiges Kochen mit Alkohol wird das Azid quantitativ in das Urethan²⁶⁾ übergeführt.

²⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1034 (1902).



umgewandelt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpt. 98° , ist in Wasser ziemlich löslich, ebenso in Alkohol und Benzol. Es löst sich leicht in verdünnter Natronlauge. Durch Schmelzen oder Kochen mit Pyridin lässt es sich nicht umlagern.

0,2135 g gaben 48,0 ccm Stickgas bei 19° und 715 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4$		Gef.
N	24,14	24,25

Die Zerlegung des Urethans durch Kochen mit verdünnter Salzsäure führt zu einer vollkommenen Zertrümmerung des Moleküls. Das gesuchte *1-Phenyl-5-aminotriazol* liess sich durch Verseifen mit Alkali gewinnen. Man kocht eine Stunde mit verdünnter Natronlauge, saugt nach dem Erkalten ab und krystallisirt die Base aus Wasser oder Benzol um. Die Mutterlauge enthält noch eine kleine Menge derselben Base, die sich durch Ausäthern isoliren lässt.

Das *1-Phenyl-5-aminotriazol* krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, aus Benzol in Blättchen; es löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Aether, ist fast unlöslich in Ligroin. Es löst sich leicht unter Salzbildung in verdünnter Salzsäure, ist aber — zum Unterschied von der isomeren Base — unlöslich in Natronlauge. Es schmilzt bei 110° .

0,1440 g gaben 0,3182 CO_2 und 0,0641 H_2O .

0,2027 g „ 64,4 ccm Stickgas bei $14,5^\circ$ und 720 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$		Gef.
C	59,94	60,26
H	5,03	4,94
N	35,05	35,22

Durch Erhitzen der Base auf 145° oder durch einstündiges Kochen mit Pyridin wird sie glatt in das

isomere 5-Anilino-1,2,3-triazol umgelagert, das aus Wasser in blättrigen Krystallen vom Schmelzp. 139° herauskommt und durch die Löslichkeit in Natronlauge charakterisirt ist. Auch Kochen mit Essigsäureanhydrid veranlasst diese Isomerisation. Man erhält das bei 137° schmelzende Acetylderivat des 5-Anilino-1,2,3-triazols, das sich durch kurzes Kochen mit Natronlauge verseifen lässt.

2. Darstellung des 1-Phenyl-5-aminotriazols aus 1-Phenyl-5-chlortriazol.

Der zu diesen Versuchen nöthige *1-Phenyl-5-chlortriazol-4-carbonsäureester* kann auf zwei Wegen hergestellt werden, entweder aus dem *1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäureester* durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure oder bequemer aus dem 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester mit Phosphorpentachlorid.

Zu diesem Zwecke wurden 8,5 g Phenyltriazolon-carbonsäuremethylester mit 10 g Phosphorpentachlorid eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das Phosphoroxychlorid wurde im Vacuum abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Der 1-Phenyl-5-chlortriazol-4-carbonsäuremethylester krystallisirt in zwei physikalisch isomeren Formen, in farblosen Nadeln vom Schmelzp. $85-86^{\circ}$ und in derben rhombischen Krystallen, die bei $87-88^{\circ}$ schmelzen. Die niedriger schmelzenden Nadeln verwandeln sich unter Methylalkohol beim Animpfen mit den rhombischen Krystallen, bisweilen auch spontan, in diese letztere Form um. Eine Umkehrung dieser Verwandlung gelingt nicht; die Nadeln sind also die metastabile Form.

0,3152 g gaben 55,0 ccm Stickgas bei $19,5^{\circ}$ und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_8O_2ClN_3$	Gef.
N	18,79	18,83

Aus dem 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäuremethylester kann man dieselbe Substanz erhalten, indem man ihn in methylalkoholischer Salzsäure löst und bei

niedriger Temperatur die berechnete Menge Amylnitrit zugeibt. Dann lässt man 48 Stunden bei 0° stehen, giesst in Wasser, saugt ab und krystallisirt aus Methylalkohol um.

Zur *Verseifung* löst man den Ester in Methylalkohol, gibt die berechnete Menge methylalkoholisches Kali zu und lässt, ohne zu erwärmen, einige Stunden stehen. Das Kaliumsalz der Säure krystallisirt aus, es wird abgesaugt, in Wasser gelöst und die Lösung angesäuert. Die *1-Phenyl-5-chlor-1,2,3-triazol-4-carbonsäure* fällt in Form feiner Nadeln aus, sie lässt sich aus Aether-Gasolin umkrystallisiren. Feine, weisse Nadeln, die unter stürmischer Kohlendioxydentwicklung bei 136° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt erhält man aus der Carbonsäure in völlig glatter Reaction das *1-Phenyl-5-chlor-1,2,3-triazol*, das aus Gasolin in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 50° krystallisirt. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Wasserdämpfen lässt es sich langsam überdestilliren.

0,2470 g gaben 53,1 ccm Stickgas bei 20° und 710 mm Druck.

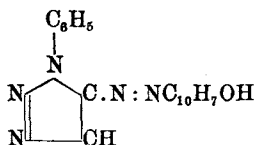
	Ber. für $C_8H_6ClN_3$	Gef.
N	23,39	23,55

Phenylchlortriazol wurde mit bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak in eine Bombenröhre eingeschlossen und 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen lassen. Hierauf verdunstet man den Alkohol und trennt das 1-Phenyl-5-aminotriazol vom Chlorammonium durch Krystallisation aus Wasser und Benzol. Die Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus der Phenyltriazolcarbonsäure hergestellten Präparate überein. Der Schmelzpunkt lag bei 110°.

Erhitzt man das Phenylchlortriazol zur Umsetzung mit Ammoniak im Einschlussrohr auf höhere Temperatur, so erhält man statt des 1-Phenyl-5-aminotriazols durch Umlagerung das isomere 5-Anilino-triazol.

Verhalten des Phenylaminotriazols gegen salpetrige Säure.

5 g Base wurden in 30 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und bei 0° die äquivalente Menge Natriumnitrit zugegeben. Die Lösung, die sich schwach gelb färbt, giesst man langsam in schwach alkalische β -Naphthol-lösung und tropft gleichzeitig Natronlauge zu, sodass die Reaction stets schwach alkalisch bleibt. Man erhält den Azofarbstoff als schwer lösliches Natriumsalz, das man absaugt und mit warmem Eisessig zerlegt. Auf Wasserzusatz fällt das freie

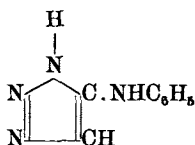
1-Phenyltriazol-5-azo- β -Naphthol

aus. Man krystallisirt aus Alkohol und erhält schön rote Tafeln, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Der Azokörper löst sich leicht in heissem Benzol und Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit purpurrother Farbe auf.

0,2365 g gaben 0,5921 CO₂ und 0,0885 H₂O.

0,2149 g „ 45,0 ccm Stickgas bei 20° und 705 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₃ ON ₅	Gef.
C	68,49	68,29
H	4,16	4,15
N	22,23	22,15

5-Anilinotriazol

Diese Substanz ist in der älteren Abhandlung unter der unrichtigen Bezeichnung eines 1-Phenyl-5-aminotri-

azols beschrieben. Sie entsteht, wie erwähnt, aus dieser isomeren Verbindung durch Umlagerung beim Schmelzen, man erhält sie also auch aus der 1-Phenyl-5-aminotriazolcarbonsäure als secundäres Reactionsproduct, wenn man durch Erhitzen auf Schmelztemperatur Kohlendioxyd abspaltet.

Das Anilintriazol unterscheidet sich von seinem Isomeren, abgesehen von dem höheren Schmelzpunkt — 139° — durch die sauren Eigenschaften. Zwar reagirt die wässrige Lösung nicht auf Lakmuspapier, doch löst sich die Substanz leicht in verdünnter Natronlauge, ferner auch in überschüssiger Sodalösung. Durch Einleiten von Kohlensäure fällt sie rasch wieder aus. Aus der wässrigen Lösung fällt Silbernitrat einen weissen, pulvrigen Niederschlag, der in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure löst sich die Fällung auf, zugleich findet Gasentwicklung statt und die Flüssigkeit färbt sich tief gelb, kurz darauf fällt ein gelber Niederschlag aus.

0,3303 g gaben 0,1523 Ag₂S.

	Ber. für C ₆ H ₇ N ₄ Ag	Gef.
Ag	40,42	40,15

Mit Kupferacetat giebt die Lösung des Anilintriazols einen flockigen grünlichen Niederschlag, mit Mercuronitrat und Quecksilberchlorid pulvrige weisse Fällungen.

Zugleich besitzt die Substanz deutlich basischen Charakter, sie löst sich in verdünnter Salzsäure und giebt mit ätherischer Salzsäure ein Chlorhydrat, das bei 128° schmilzt.

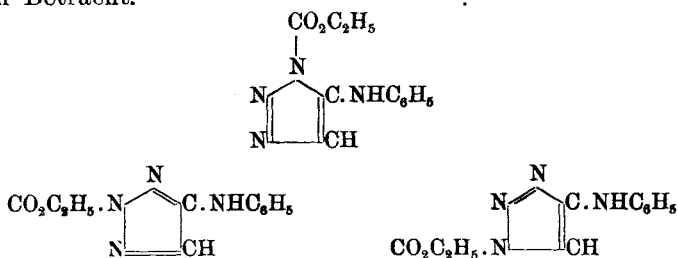
Eine *Acetylverbindung* erhält man durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid. Sie krystallisirt aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmelzp. 137—138°.

0,1390 g gaben 34,8 ccm Stickgas bei 19° und 730 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	Gef.
N	27,77	28,11

Schon durch kurzes Kochen mit Sodalösung wird sie verseift unter Rückbildung des Ausgangsmaterials. Aus dem isomeren 1-Phenyl-5-aminotriazol entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter intramolekularer Verschiebung dieselbe Acetylverbindung.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester entsteht ein *Urethan*, das isomer ist mit dem oben beschriebenen Urethan des 1-Phenyl-5-aminotriazols. Die Stellung der Carbäthoxygruppe — wie auch der Acetyl- und der Nitroso-Gruppe in der Acetyl- und Nitrosoverbindung — ist noch unsicher. Es kommen die folgenden drei Formeln in Betracht.



Zur Darstellung des *Urethans* löst man das Anilino-triazol in Natronlauge und schüttelt mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureester durch. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält weisse blättrige Krystalle vom Schmelzp. 147°. Die Substanz ist unlöslich in Natronlauge, durch alkoholisches Kali wird sie sofort verseift und man erhält das Anilino-triazol quantitativ zurück.

0,1876 g gaben 41,3 ccm Stickgas bei 17° und 723 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2$	Gef.
N	24,14	24,28

Die Einwirkung der *salpetrigen Säure* ist ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der beiden Isomeren. Während das 1-Phenyl-5-aminotriazol in eine kupplungsfähige Diazoniumverbindung umgewandelt wird, erhält man aus dem Anilino-triazol ein wenig stabiles *Nitroso-derivat*.

0,8 g Substanz werden in 50 ccm doppelt normaler Salzsäure gelöst, und dazu bei -5° die äquivalente Menge Natriumnitritlösung langsam eingetroppt. Es fällt ein schwach gelbliches krystallinisches Pulver aus, das man mit Eiswasser auswäscht und auf Ton trocknet. Die Nitrosoverbindung lässt sich umkrystallisiren, indem man sie in kaltem Alkohol löst, etwas Wasser zuspritzt und in eine Kältemischung stellt. Sie krystallisirt in hübschen strauchartig verzweigten Gebilden von gelblicher Farbe, die unter Gasentwicklung bei $115-116^{\circ}$ schmelzen.

0,1557 g gaben 0,2905 CO_2 und 0,0529 H_2O .

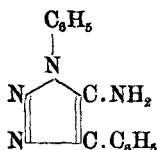
0,1025 g „ 34,4 ccm Stickgas bei 24° und 736 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$	Gef.
C	50,74	50,74
H	3,73	3,80
N	37,10	37,35

Sie löst sich auffallender Weise — wohl unter tautomerer Verschiebung — in Natronlauge und fällt beim Ansäuern wieder aus. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Natriumamalgam wird die Nitrosoverbindung abgespalten und die ursprüngliche Base regenerirt. Die Nitrosoverbindung giebt sehr schön die Liebermann'sche Reaction.

Kocht man das Anilino-triazol mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man unter Stickstoffentwicklung *Glycolsäurephenylamidin* und daraus *Glycolsäureanilid*. Dieselben Spaltstücke liefert das isomere 1-Phenyl-5-aminotriazol. Die Arbeitsmethode war die bei der Phenylaminotriazol-carbonsäure beschriebene. Ein sehr wesentlicher Unterschied in der Geschwindigkeit dieser Aufspaltung macht sich dabei bemerklich. Während bei dem 1-Phenyl-5-aminotriazol die Stickstoffentwicklung schon nach etwa 10 Minuten beendet ist, wurde bei dem Anilino-triazol nach einstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure noch die Hälfte der Base unverändert vorgefunden.

1,4-Diphenyl-5-aminotriazol



Ueber die Darstellung und Eigenschaften dieser im reinen Zustand bei 179° schmelzenden Substanz wurde schon früher berichtet.²⁶⁾ Nachzutragen ist nur das Verhalten gegen salpetrige Säure.

2,3 g Substanz wurden mit 100 ccm rauchender Salzsäure übergossen. Sie geht dabei zuerst in Lösung, bald darauf scheidet sich ein krystallinisches Chlorhydrat ab. Man kühlt die Lösung unter -5° ab und giebt tropfenweise sehr langsam unter ständigem Schütteln einen kleinen Ueberschuss von Natriumnitritlösung zu. Die Lösung färbt sich gelb, und nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist das Chlorhydrat in Lösung gegangen. Die Lösung lässt sich nun mit Eiswasser verdünnen, ohne einen Niederschlag abzuscheiden. Giesst man nun zu einer alkalischen Lösung von β -Naphtol, so fällt sofort ein rother Azofarbstoff aus, den man absaugt, wäscht und aus viel heissem Eisessig umkrystallisirt.

Das Di-phenyltriazol-azo- β -naphtol krystallisirt in schönen rothen Nadeln, die bei 204° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe.

0,2196 g gaben 0,5944 CO_2 und 0,0836 H_2O .

0,1446 g „ 22,9 ccm Stickgas bei 17° und 732 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{ON}_5$

Gef.

C	73,60	73,62
H	4,37	4,26
N	17,94	17,97

Giebt man zu der Lösung des Diazoniumsalzes eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, so erfolgt lebhaft Gasentwicklung. Beim Verdünnen mit Wasser

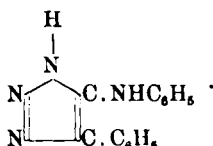
²⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4058 (1902).

scheidet sich eine gelblichweisse Substanz aus, die man absaugt und zur Reinigung aus Alkohol krystallisirt. Sie schmilzt bei 137° und erweist sich als identisch mit dem 1,4-Diphenyl-5-chlortriazol, das aus dem 1,4-Diphenyl-5-oxytriazol mit Phosphorpentachlorid erhalten worden war.²⁷⁾

0,1578 g	gaben	0,3802 CO ₂	und	0,0587 H ₂ O.
0,1488 g	„	22,0 ccm	Stickgas	bei 15° und 728 mm Druck.
0,1724 g	„	0,0980	AgCl.	
	Ber. für	C ₁₄ H ₁₀ N ₃ Cl		Gef.
C		65,71		65,34
H		3,94		4,13
N		16,48		16,77
Cl		13,87		14,05

4-Phenyl-5-anilino-triazol

(F. Hess)



Während selbst mehrstündiges Kochen mit Natrium-äthylatlösung das 1,4-Diphenyl-5-aminotriazol nicht wesentlich verändert, kann die Umlagerung mit Pyridin leicht bewirkt werden.

3 g wurden mit 10 g trockenem Pyridin am Rückflusskühler gekocht. Nach 12 Stunden war die Umlagerung vollständig, eine Probe des mit Wasser isolirten Productes war in verdünnter Kalilauge restlos löslich. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das 1-Phenyl-5-anilino-triazol im ersten Moment ölig ab, erstarrt aber sofort beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab zu Nadeln, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 167° schmelzen. Es ist leicht löslich in warmem Alkohol, ebenso in Aether, schwer in Benzol, schwer löslich in Ligroin. Es löst sich ferner in heisser,

²⁷⁾ Diese Annalen 335, 106 (1904).

mässig verdünnter Salzsäure, beim Erkalten krystallisiert ein Chlorhydrat in langen Nadeln aus, das mit Wasser sich leicht hydrolytisch spaltet, in concentrirter Salzsäure aber schwer löslich ist.

Die Substanz löst sich leicht in verdünnter Kalilauge, Natronlauge oder warmer Sodalösung. Mit etwas concentrirter Natronlauge bildet sich ein schwer lösliches Natriumsalz. Aus der alkoholischen Lösung fällt mit Silbernitrat ein in Wasser, Ammoniak und kalter Salpetersäure schwer lösliches Silbersalz aus.

Die Analyse des Phenyl-anilino-triazols gab folgende Zahlen:

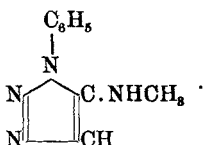
0,1857 g gaben 39,9 ccm Stickgas bei 17° und 722 mm Druck.		
	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N ₄	Gef.
N	23,78	24,03

Die beiden Isomeren lagern sich im Schmelzfluss wechselseitig in einander um, wobei ein Gleichgewichtszustand eintritt, in welchem auf 1 Theil Diphenylamino-triazol etwa 3 Theile Phenylanilino-triazol vorhanden sind.

Es wurde je 1 g der beiden Isomeren im Oelbad auf Schmelzpunktstemperatur erhitzt; nach 5 Minuten kühlte man die wasserklare Schmelze rasch durch Wasser ab, wobei sie zu einem farblosen Glas erstarrt. Dies wurde gepulvert und mit verdünnter Kalilauge erwärmt, wobei nur das 4-Phenyl-5-anilino-triazol in Lösung geht, das man aus dem Filtrat durch genaues Neutralisiren mit Salzsäure wieder ausfällt.

1-Phenyl-5-methylamino-1, 2, 3-triazol

(F. Hess)



5 g 1-Phenyl-5-chlortriazol wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 20 g 33% iger Methylaminlösung versetzt und die Mischung drei Wochen bei Zimmertemperatur

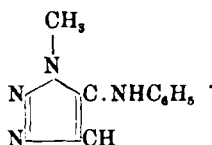
sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit wurde darauf im Exsiccator verdunstet, der Rückstand zur Entfernung von salzsaurem Methylamin mit Eiswasser gewaschen, darauf mit Aether ausgezogen, um eventuell unverändertes Chlortriazol wegzuschaffen, und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so das Phenylmethylamino-triazol in derben prismatischen Krystallen, die einen Stich ins Gelbliche besitzen und bei 102° schmelzen. Es löst sich reichlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether. In verdünnter Salzsäure ist es löslich und fällt mit Alkali wieder aus.

0,2340 g gaben 68,5 ccm Stickgas bei 16° und 708,5 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ N ₄	Gef.
N	32,18	32,19

1-Methyl-5-anilino-1, 2, 3-triazol

(F. Hess)



Das Phenyl-methylamino-triazol isomerisirt sich mit grosser Leichtigkeit zum 1-Methyl-5-anilino-triazol. Diese Umlagerung erfolgt schon bei mehrstündigem Kochen mit Wasser²⁸⁾, leichter noch beim Kochen mit Pyridin. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das neue Isomere aus, das aus heissem Wasser in weissen Blättchen krystallisirt, die bei 172° schmelzen. Es löst sich reichlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser.

0,1682 g gaben 0,3814 CO₂ und 0,0910 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ N ₄	Gef.
C	62,07	61,83
H	5,74	6,01

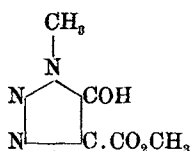
²⁸⁾ Es empfiehlt sich deshalb nicht, das Phenyl-methylamino-triazol aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, da dabei ein Theil stets der Umlagerung unterliegt.

Mit besonderer Leichtigkeit entsteht dies Methyl-anilino-triazol aus seinem Isomeren im Schmelzfluss. Eine Probe des Phenyl-methylaminotriazols wurde im Paraffinbad geschmolzen und die Temperatur auf 110° gesteigert. Als dann mit einer kleinen Spur der Substanz vom Schmelzp. 172° geimpft wurde, begann sofort die Krystallisation, und nach einigen Minuten erstarrte die ganze Masse krystallinisch und schmolz dann erst wieder bei 172° . Die Umlagerung ist also unter diesen Bedingungen quantitativ. Ob im *homogenen* Gleichgewicht, also über 172° , sich das nieder schmelzende Isomere wieder zurückbildet, wurde einstweilen noch nicht untersucht.

**Darstellung des 1-Methyl-5-anilino-triazols aus dem
1-Methyl-5-chlor-1,2,3-triazol.**

Zu diesem Zwecke war es zunächst erforderlich, den 1-Methyl-5-oxytriazolcarbonsäureester darzustellen, um von diesem ausgehend durch dieselbe Reihenfolge von Operationen, die zum 1-Phenyl-4-chlortriazols geführt hatte, das 1-Methyl-5-chlortriazol zu erhalten.

1-Methyl-5-oxytriazolcarbonsäuremethylester



In eine Lösung von Malonsäuremethylester in Methylalkohol mit der äquivalenten Menge Natriummethylat, die sich in einem Einschmelzrohr befindet und durch Kältemischung abgekühlt wird, leitet man gasförmiges Methylazid²⁹⁾ ein, bis die Gewichtszunahme annähernd einem Molekül entspricht. Man schmilzt dann zu und erhitzt mehrere Stunden im kochenden Wasserbad. Darauf ver-

²⁹⁾ Dargestellt nach Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3906 (1906).

dunstet man den Methylalkohol im Exsiccator und behandelt den zurückbleibenden Krystallkuchen mit verdünnter Salzsäure. Hierauf verdunstet man abermals im Exsiccator und extrahirt das restirende Gemenge von Kochsalz und *Methyloxytriazolcarbonsäureester* mit heissem absoluten Alkohol. Der letztere krystallisirt beim Erkalten aus und wird zur völligen Reinigung ein zweites Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet charakteristische sechseckige Krystalle, die bei 136° schmelzen.

0,1783 g gaben 49,5 ccm Stickgas bei 20,5° und 720 mm Druck.

Ber. für C₅H₇N₃O₂

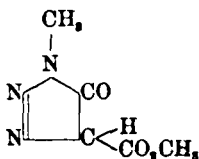
Gef.

N 26,75

26,90

Der Ester löst sich leicht in Wasser mit stark saurer Reaction, er ist sehr löslich in heissem Alkohol, mässig in der Kälte. Die wässrige sowie die alkoholische Lösung färben sich mit Eisenchlorid intensiv rothbraun.

1-Methyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester

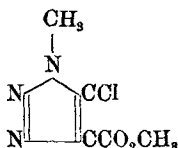


Entsprechend der von mir gefundenen Gesetzmässigkeit, dass der Eintritt negativer Gruppen in den Triazol-kern die Umlagerungsgeschwindigkeit vergrössert, die Substitution positiver Gruppen sie verkleinert,³⁰⁾ lagert sich der Methyloxytriazolcarbonsäureester sehr viel langsamer in die Ketoform um als der Phenyloxytriazolcarbonsäureester. Man kann ihn sogar ohne Bedenken aus siedendem Alkohol umkrystallisiren. Sehr leicht und quantitativ aber erfolgt die Ketisirung beim Schmelzen. Beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab erstarrt die Schmelze. Der Ketoester krystallisirt aus heissem

³⁰⁾ Diese Annalen 338, 143 (1905) und Dissertation von B. Brahn, Tübingen 1906, sowie von H. Aickelin, München 1908.

Wasser in gelben Nadeln, die bei 75° schmelzen. Er löst sich in Wasser erheblich schwerer als das Enol und mit neutraler Reaction, ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. Die Lösungen färben sich nicht mit Eisenchlorid. In verdünnter Natronlauge löst sich der Ester nur sehr langsam und unter Umlagerung. Momentan erfolgt die Rückisomerisation zum Enol mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung.

1-Methyl-5-chlortriazolcarbonsäureester



Der Enolester lässt sich, obwohl er energisch mit Phosphorpentachlorid reagiert, weniger glatt in den Chlortriazolcarbonsäureester umwandeln als der Ketoester. Wie es scheint, entstehen bei jenem phosphorhaltige Verbindungen. Der Ketoester reagiert jedenfalls in der Weise, dass zuerst das Ketosauerstoffatom durch zwei Atome Chlor ersetzt wird, worauf sich Chlorwasserstoff abspaltet.

Man verfährt also in der Weise, dass man zunächst den Enolester durch Schmelzen umlagert und dann die äquivalente Menge Phosphorpentachlorid zugiebt. Hierauf erwärmt man auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der lebhaften Salzsäureentwicklung, giesst das ölige Gemenge langsam in Eiswasser und saugt nach vollendeter Zersetzung des Phosphorpentachlorids den gechlorten Ester ab. Er krystallisirt aus Benzol-Gasolin in weissen länglichen Blättchen vom Schmelzp. 112°, die leicht in warmem Alkohol und Benzol, schwer in Gasolin löslich sind. Zur Verseifung lässt man den Ester mit der theoretischen Menge alkoholischem Kali in der Kälte stehen, saugt das in atlasglänzenden Nadelchen auskrystallisierende Kaliumsalz ab und setzt daraus die Säure in Freiheit.

Die *1-Methyl-5-chlortriazolcarbonsäure* krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, die bei 167° schmelzen.

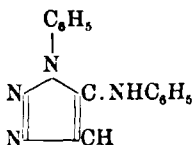
Beim Schmelzen verliert die Säure Kohlendioxyd und es hinterbleibt das *1-Methyl-5-chlor-1,2,3-triazol* als Oel, das auch bei starker Abkühlung nicht krystallisiren wollte. Da das Material kostbar und mühsam darzustellen ist, wurden keine weiteren Versuche nach dieser Richtung gemacht, sondern sofort an die Umsetzung mit Anilin geschritten.

Man erwärmt das Oel mit 2 Mol. Anilin 6 Stunden auf dem Wasserbad. Dann trennt man durch Zusatz von Wasser das Anilin ab und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Wasser.

Die so erhaltene Substanz erwies sich in allen Eigenschaften, Löslichkeit, Schmelzpunkt und durch das Fehlen einer Schmelzpunktsdepression bei der Mischprobe als identisch mit dem oben beschriebenen *1-Methyl-5-anilino-1,2,3-triazol*.

1-Phenyl-5-anilino-1,2,3-triazol

(F. Hess)



Zur Darstellung dieser Substanz wurden 2 g Phenylchlortriazol mit 3 g Anilin 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Gemisch erstarrt zu einem Krystallkuchen, den man zur Abtrennung des Anilins mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden quadratischen Täfelchen vom Schmelzp. 142° .

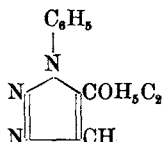
0,1840 g gaben 0,4795 CO_2 und 0,0835 H_2O .

0,1561 g „ 33,8 ccm Stickgas bei 17° und 707,5 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$	Gef.
C	71,19	71,12
H	5,08	5,08
N	23,73	23,67

Das Phenylanilinothiazol besitzt nur schwach basische Eigenschaften, es löst sich zwar in rauchender Salzsäure, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Seiner Konstitution entsprechend lässt es sich durch Erhitzen mit Pyridin nicht umlagern, auch wenn man im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt.

1-Phenyl-5-äthoxy-1,2,3-triazol



Lässt man Phenylchlortriazol mit der äquivalenten Menge Natriumäthylatlösung bei Zimmertemperatur stehen, so fällt bald Kochsalz aus und nach einigen Tagen ist die Umsetzung vollendet. Das Äthoxytriazol wird mit Wasser ausgefällt und aus Ligroin umkrystallisirt. Es bildet hübsche farblose Krystalle vom Schmelzp. 64—65°. Das aus Phenyläthoxytriazolcarbonsäure hergestellte Präparat³¹⁾ erhöhte bei nochmaliger Krystallisation seinen Schmelzpunkt ebenfalls auf 64—65°. Bei derselben Temperatur schmolz ein Gemisch der beiden Präparate, sodass an ihrer Identität kein Zweifel bestehen kann.

³¹⁾ Diese *Annalen* **335**, 80 (1904).