

Mittheilungen.

504. Astrid Cleve: Ueber einige Phenyltriazole.

(Eingeg. am 17. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In diesen Berichten hat Prof. Widman unlängst eine Reihe durch Behandeln von α -Acidylphenylsemicarbaziden mit verdünnter Alkalilauge erhaltener Phenyltriazole beschrieben¹⁾. Die Ueberführung dieser Verbindungen in die entsprechenden Phenyltriazole wurde von ihm schon im vorigen Herbst mir gütigst überlassen, und habe ich schon einige dieser Triazole sowohl nach dem Andreocci'schen Verfahren, d. h. durch Reduction mit Phosphorpentasulfid, wie nach einer anderen, unten näher zu besprechenden Methode dargestellt, wenn auch die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Da indessen Young²⁾ neuerdings einen von diesen Körpern, das Diphenyltriazol, beschrieben hat und mit einer Untersuchung in gleicher Richtung beschäftigt ist, sehe ich mich veranlasst, die bisherigen Resultate meiner Untersuchung schon jetzt mitzutheilen.

Bald erwies es sich, dass die Methode Andreocci's viel zu wünschen übrig liess. Sie ergab nämlich eine geringe Ausbeute an sehr unreinen Triazolen, wodurch die Untersuchung speciell einiger hierher gehöriger, nichtkrystallisirender Triazole erschwert wurde. Aus diesem Grunde suchte ich am Beispiel des Diphenyloxytriazols eine andere Methode zur Erreichung des Zieles auszuarbeiten, und zwar durch Chlorsubstitution der Oxytriazole mit Phosphorpentachlorid und Reduction der so gebildeten Chlortriazole.

Indessen blieben die ersten Versuche, die Chlortriazole darzustellen, infolge der grossen Beständigkeit des Diphenyloxytriazols gegenüber dem Phosphorpentachlorid ohne Erfolg. Ein besseres Resultat wurde aber bei Wiederholung der Behandlung im zugeschmolzenen Rohr erhalten. Die Versuche wurden auf andere, aliphatisch substituirte Phenyltriazole ausgedehnt, und es erwies sich dann als eine allgemein gültige Regel, dass die fraglichen Oxytriazole durch drei- bis fünfstündiges Erhitzen auf 150 — 200° mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid sammt etwas Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr in die entsprechenden Chlortriazole übergeführt werden. Die Umsetzung wird leicht vollständig und liefert eine gute Ausbeute an Chlortriazol. Erst als dunkel gefärbtes Oel durch Zusatz von Wasser abgeschieden,

¹⁾ Diese Berichte 29, 1946.

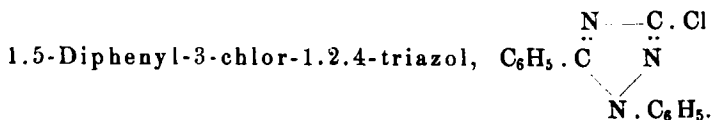
²⁾ Diese Berichte 29, 2311; Journ. Chem. Soc. 1895, 1063.

wird das Chlortriazol mit Aether extrahirt, später durch Destillation mit Wasserdampf oder, wenn es krystallisationsfähig ist, durch Umkrystallisation aus Alkohol oder Ligroïn gereinigt.

Die Chloratome sind sehr fest gebunden, und die Chlortriazole lassen sich deshalb nur schwer reduciren. Nachdem Natriumamalgam, Zink und Salzsäure, sowie Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor sich als ganz oder beinahe wirkungslos erwiesen hatten, führte endlich ein ca. dreistündiges Erhitzen des Chlortriazols mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) sammt ein wenig rothem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 150° bis 160° zum Ziel. Nach beendeter Reaction herrscht ein starker Druck im Rohre, dessen Inhalt entfärbt ist. Die Ausbeute an Triazol ist eine fast quantitative, das Triazol wird nach ein Paar Krytallisationen aus Ligroïn oder nach Destillation mit Wasserdampf völlig rein erhalten.

Die bisher von mir nach der oben beschriebenen Methode dargestellten Phenylchlortriazole sind entweder wohl krystallisirende, niedrig schmelzende Körper, wie die Diphenyl- und Isopropylphenyl-Verbindungen, oder Oele, die es mir wenigstens bisher nicht krystallisirt zu erhalten gelungen ist, wie z. B. *n*-Propylphenylchlortriazol. Die Triazole selbst gleichen in vielen Beziehungen den entsprechenden Chlortriazolen sehr. Die Krytallisationsfähigkeit ist oft dieselbe und die Schmelzpunkte liegen einander sehr nahe.

Den beiden Körper-Kategorien gemeinsam ist ein ziemlich geringer Grad von Flüchtigkeit mit Wasserdampf, die Schwer- bis Unlöslichkeit in Wasser und die Leichtlöslichkeit in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn, worin die Löslichkeit in der Kälte eine geringere ist. Die Körper schmelzen ohne Zersetzung und sind bei höheren Temperaturen flüchtig. Die Triazole haben einen schwachen, etwas anilinartigen Geruch und deutlich, wenn auch schwach basische Eigenschaften, während die Chlortriazole nur selten Hydrochlorate bilden können.



5 g Diphenyloxytriazol, nach der Methode Widman's aus Benzoylphenylsemicarbazid dargestellt, wurden mit Phosphorpentachlorid in oben angeführter Weise erhitzt. Um den Angriff auf die hoch schmelzende Oxyverbindung zu erleichtern, wurden circa 10 g Phosphoroxychlorid hinzugefügt. Diphenylchlortriazol krystallisirt aus Alkohol und Ligroïn in langen feinen Prismen oder dicken Rhomboëdern. Oft werden beide Formen gleichzeitig aus einer Lösung ab-

geschieden. Farblos, bei 96° schmelzend, in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslich, in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich.

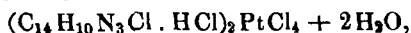
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_3Cl$.

Procente: N 16.44, Cl 13.90.

Gef. » » 16.52, » 13.92.

Diphenylchlortriazol wird mit Schwierigkeit von kochender, rauchender Salzsäure gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorat in farblosen, wohl ausgebildeten, dünnen, rhombischen oder sechseckigen Tafeln ab. Das Salz giebt Salzsäure schon im Exsiccator ab, wurde deswegen nicht analysirt.

Diphenylchlortriazolchloroplatinat,

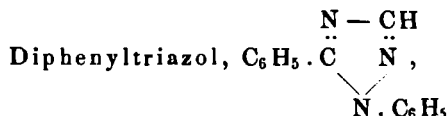


krystallisirt leicht in rothgelben, schiefen Tafeln oder Prismen aus einer Lösung von Diphenylchlortriazol in heisser, concentrirter Salzsäure nach Zusatz von Platinchloridlösung. Bei 100° getrocknet, enthält das Salz noch zwei Moleküle Krystallwasser. Es wird unter lebhafter Gasentwicklung bei 195° zersetzt.

Analyse (auf bei 100° getrocknetes Salz): Ber. für $(C_{14}H_{10}N_3ClHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: C 35.13, H 2.72, Cl 29.69, Pt 20.33.

Gef. » » 34.95, » 2.73, » 29.62, » 20.33.



durch Reduction des Diphenylchlortriazols erhalten, stellte nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol weisse Nadeln, aus Ligoïn schiefe Prismen und Schuppen dar. Bei 91° schmelzend, in heissem Wasser etwas, in rauchender Salzsäure leicht löslich. Die Eigenschaften stimmen also mit denen, welche Young¹⁾ für sein auf anderem Wege erhaltenes Präparat angiebt, gut überein.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$.

Procente: C 76.02, H 4.97, N 19.01.

Gef. » » 75.86, » 5.01, » 19.25.

Das Diphenyltriazo-chloroplatinat soll nach Young mit 4 Mol. Wasser krystallisiren. Ausser diesem Wassergehalt habe ich bei verschiedenen Bereitungen zweimal eine Gewichtsabnahme von 13 pCt. bei 100° constatirt. Hier mag nur erwähnt werden, dass $3H_2O + 2HCl$, auf $(C_{14}H_{11}N_3HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O + 2HCl$ berechnet, 13 pCt. verlangen.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes: Ber. für $(C_{14}H_{11}N_3HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 39.46, H 2.82, Cl 25.02, Pt 22.8.

Gef. » » 39.26, » 3.15, » 25.09, » 22.7, 22.9.

¹⁾ loc. cit. S. 1068.

Diphenyltriazolpikrat, $C_{14}H_{11}N_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelbweissen, schräge abgeschnittenen, bei 139° schmelzenden Prismen aus, wenn concentrirte alkoholische Lösungen von Diphenyltriazol und Pikrinsäure gemischt werden. Wurde mit Alkohol gewaschen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}N_6O_7$.

Procente: C 53.33, H 3.11.

Gef. » » 53.17, » 3.54.

Diphenylmethoxytriazol, $C_{14}H_{10}N_3 \cdot OCH_3$.

Berechnete Mengen von Diphenyloxytriazol, in Methylalkohol gelöstem Natriummetall und Jodmethyl wurden ca. 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis nichts von der Oxyverbindung übrig war. Nach Abdestillation des Alkohols wurde mittels Natronlauge ein leicht erstarrendes Oel ausgefällt. Dieses Product war nicht einheitlich, durch Auskochen desselben mit Ligoïn wurde indessen eine Fraction erhalten, woraus ein Methoxytriazol der oben erwähnten empirischen Zusammensetzung isolirt werden konnte. Es krystallisirt aus Ligoïn in schönen, dicken, schräge abgeschnittenen farblosen Prismen, die bei 88° schmelzen. Wird von Wasser oder verdünnten Alkalien nicht verseift.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente: C 71.71, H 5.18, N 16.73.

Gef. » » 71.64, » 5.15, » 17.00.

Das Hydrochlorat krystallisirt leicht in dünnen glänzenden Prismen aus einer Lösung des Diphenylmethoxytriazols in rauchender Salzsäure. Schon über Schwefelsäure scheint das Salz Krystallwasser und Chlorwasserstoff zu verlieren. Wird von Wasser zersetzt.

Das Chloroplatinat, ziemlich leicht löslich, scheidet sich langsam in rothgelben Blättern ab. Wie schon erwähnt, machte der eben beschriebene Aether nicht das ganze Reactionsproduct von Diphenyloxytriazol, Natriummethylat und Jodmethyl aus. Es ist mir jedoch noch nicht gelungen, die höher schmelzende, in Ligoïn unlösliche, aber in Bênzol lösliche Fraction rein zu erhalten. Sie wird näher untersucht werden.

Ein Versuch, die Methoxyverbindung durch Kochen des Diphenylchlortriazols mit Natriummethylat darzustellen, blieb infolge mangelnder Einwirkung ohne Erfolg.

Young¹⁾ hat die dem Diphenylmethoxytriazol entsprechende Aethylverbindung dargestellt.

¹⁾ loc. cit. pg. 1066.



Das durch Behandeln des Isopropylphenyloxytriazols mit Phosphorpentachlorid entstandene Rohproduct, ein braunes Oel, wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Hierbei krystallisirt das farblose Isopropylphenylchlortriazol bei guter Abkühlung schon im Kühlrohr. In heissem Wasser schwer löslich, wird die Verbindung beim langsamen Erkalten in langen, dünnen, glänzenden Nadeln abgeschieden. Aus Lignoïn krystallisirt sie in dicken Prismen oder Rhomboëdern. Der Schmelzpunkt liegt bei 56°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}$.

Procente: C 59.60, H 5.42, N 18.96, Cl 16.03.

Gef. » » 59.19, » 5.43, » 19.32, » 16.19.

Isopropylphenylchlortriazol wird allerdings von heisser, rauchender Salzsäure gelöst, bildet jedoch kein Hydrochlorat, denn die Lösung hinterlässt nach freiwilligem Verdampfen nur das Chlortriazol selbst. Mit Platinchloridlösung wird kein Chloroplatinat erhalten.



Nach Reduction des Isopropylphenylchlortriazols erstarrte der Rohrinhalt zu einer blättrig-krystallinischen Masse vom Hydrojodat der gebildeten Base. Mit Natronlauge als schwach gefärbtes, erstarrendes Oel isolirt, stellt das Isopropylphenyltriazol nach einer Umkrystallisation aus Lignoïn dicke, schräg abgeschnittene, farblose Prismen dar, die bei 58° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol und rauchender Salzsäure sehr leicht, in heissem Wasser etwas löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$.

Procente: C 70.59, H 6.95, N 22.46.

Gef. » » 70.69, » 6.93, » 22.54.

Isopropylphenyltriazolhydrochlorat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, krystallisirt in dünnen, strahligen Blättern, wenn eine concentrirte Lösung des Triazols in rauchender Salzsäure im Vacuum eingedampft wird. Das Salz ist luftbeständig, wird aber von Wasser zersetzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$.

Procente: HCl 16.31.

Gef. » » 16.21.

Isopropylphenyltriazolchloroplatinat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, wird aus einer concentrirten Lösung in dünnen, schiefen, gelbrothen Tafeln abgeschieden. Im Exsiccator verliert das Salz alles Krystallwasser, während die Farbe sich aufhellt.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{14}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 24.82. Cl 27.19

Gef. » » 24.87, » 27.44.

Isopropylphenyltriazolhydrojodat, $C_{11}H_{13}N_3HJ$, bildet schöne, farblose Blätter oder Prismen, die in kalter Jodwasserstoffsäure, auch ziemlich verdünnter, schwer löslich sind und daraus umkrystallisiert werden können. Luftbeständig, wird von Wasser ein wenig unter Zersetzung gelöst.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3.HJ$.

Procente: HJ 40.59.

Gef. » » 40.50.

n-Propylphenylchlortriazol, $C_{11}H_{12}N_3Cl$, stellt nach Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf ein farbloses Oel dar, das in keiner Weise zum Erstarren gebracht werden konnte. Wird von rauchender, kochender Salzsäure gelöst; kein Hydrochlorat oder Chlorplatinat konnte aber isoliert werden. In verdünnten Säuren unlöslich.

n-Propylphenyltriazol, $C_{11}H_{13}N_3$, habe ich bisher nach der Methode Andreocci's aus dem *n*-Propylphenyloxytriazol dargestellt. Farbloses, nicht erstarrendes Oel von schwachem Geruch, mit Wasserdampf ziemlich flüchtig, in heissem Wasser nicht unbedeutend, in rauchender Salzsäure leicht löslich.

n-Propylphenyltriazolchloroplatinat, $(C_{11}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbrothe, schiefe Prismen, die in Salzsäure leicht löslich sind. Das Salz enthält 4 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{14}N_3Cl)_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Procente: 4 H_2O 8.42, Pt 22.73.

Gef. » » 8.32, » 23.16.

Das *n*-Propylphenyltriazolpikrat krystallisirt in feinen, gelbweissen, strahlig verbundenen, bei 128—130° schmelzenden Nadeln.

n-Butylphenylchlortriazol, $C_{12}H_{14}N_3Cl$, stellt ein farbloses, nicht krystallisirendes Oel dar. Giebt mit Säuren keine Salze.

n-Butylphenyltriazol, $C_{12}H_{15}N_3$, wurde durch Reduction des entsprechenden Oxytriazols erhalten. Farbloses Oel, in rauchender Salzsäure löslich.

n-Butylphenyltriazolchloroplatinat, $(C_{12}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelbrothen, büschelig verbundenen Prismen, die nach dem Trocknen im Exsiccator wasserfrei sind.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{16}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 23.97.

Gef. » » 23.75.

Die Untersuchung wird fortgesetzt; besonders werde ich die oben besprochenen öligen Verbindungen analysiren und deren Kochpunkte zu bestimmen suchen. Ausserdem werde ich die öligen Chlortriazole

reduciren und die Chlorirungsversuche auf die übrigen, von Widman dargestellten Oxytriazole ausdehnen.

Schliesslich kann ich nicht umhin, dem Hrn. Professor Widman für seinen werthvollen Rath und Beistand, deren ich mich stets zu erfreuen gehabt, hier meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1896.

505. Hugo Weil: Die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe.

(Eingeg. am 31. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Erwiderung des Hrn. v. Georgievics¹⁾ auf meine vor einiger Zeit publicirten²⁾ Versuche giebt mir Veranlassung, meinen Standpunkt nochmals kurz zu präcisiren.

1. Der rothe Niederschlag, den man beim Versetzen von concentrirter Fuchsinlösung mit der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte erhält, ist keine gefärbte Base³⁾, sondern ein Gemenge von Rosanilin mit Fuchsin, gleichgültig ob man sich genau an die Angaben des Hrn. v. Georgievics hält oder dieselben mehr oder minder variirt.

Der Niederschlag enthält um so mehr Fuchsin, je concentrirter die angewandte kalte Fuchsinlösung und je geringer der Ueberschuss an Natronlauge war.

2. Die Anwesenheit von Fuchsin wird leicht daran erkannt, dass der aschefrei gewaschene Niederschlag anfängt sich in Wasser mit Fuchsinfarbe zu lösen und Chlor in direct (nach meinen Angaben³⁾) nachweisbarer Form, also als Chlorhydrat enthält. Der Niederschlag lässt reinen Aether ungefärbt. Der Mangel eines Aschengehaltes schliesst die von Hrn. v. Georgievics discutierte Anwesenheit von Chlornatrium wohl genügend beweiskräftig aus, und es muss deshalb dem Chlorgehalt allerdings eine »besondere Bedeutung« beigelegt werden, da er wohl das sicherste Kriterium für die Anwesenheit von Fuchsin im Gegensatz zu einer gefärbten Base ist.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2015.

²⁾ Diese Berichte 29, 1541.

³⁾ Anders verhält es sich wohl mit der von Homolka entdeckten und zuerst von Nietzki (Chemie d. org. Farbat. 1894) publicirten ätherlöslichen Fällung aus Neufuchsin (Triamidotri-*o*-tolylcarbinol). Die beim Neufuchsin gewonnenen Beobachtungen dürfen jedoch keineswegs generalisirt werden, da hier die Amidogruppen von den orthoständigen Methylgruppen beeinflusst werden. Versagt ja doch auch hier die für die übrigen Fuchsine so charakteristische Phenylierung der Amidogruppen.