

Über die drei isomeren Nitro- und Amino-Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 und einige ihrer Salze

Von

Franz Hernler

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

Das Studium der Brunnerschen Triazolsynthese durch Einwirkung von sekundären Säureamiden auf Semikarbazid- oder Phenylhydrazinsalze, worüber in einer Reihe von Arbeiten berichtet wurde¹, hat gezeigt, daß die Triazolbildung eine für die sekundären Säureamide charakteristische Reaktion ist und auch mit substituierten Phenylhydrazinsalzen schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades durchführbar ist, solange der Substituent keine zu stark sauren Eigenschaften besitzt.

Seinerzeit angestellte Versuche, durch Einwirkung von Diazetamid auf die drei isomeren Nitrophenylhydrazine in essigsaurer Lösung die drei isomeren Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 darzustellen und mit ihrer Hilfe die Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Nitrokörper festzulegen, der durch Nitrieren des Phenyltrimethyltriazols erhalten wird, blieben erfolglos. Trotz Änderung der Versuchsbedingungen, insbesondere der Konzentrationsverhältnisse, konnte in essigsaurer Lösung keine, bzw. nur bei der Einwirkung des Diazetamids auf *m*-Nitrophenylhydrazin eine spurenweise Triazolbildung festgestellt werden. Durch Verschärfung der Arbeitsbedingungen, wie Weglassen jeglichen Lösungsmittels und Anwendung höherer Reaktionstemperaturen, konnte erst die Triazolbildung erzwungen werden, worüber im folgenden kurz berichtet werden soll. Daß dabei keine der Pellizzarischen² Triazolsynthese, durch die allgemein beim Destillieren von Säureamiden und Säurehydraziden substituierte Triazole erhalten werden, analoge Reaktion stattfindet, hat schon Wolchowe³ gezeigt.

Beim Zusammenschmelzen molarer Mengen von Di-

¹ F. Hernler, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 15, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, 1. und 2. Heft; dort auch frühere Literaturangaben.

² Pellizzari, Gazz. chim. 24, II, S. 222; 26, II, S. 413; 31, II, S. 105; 41, II, S. 29.

³ H. Wolchowe, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 239, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 125, 1916, 5. Heft.

azetamid und *p*- bzw. *m*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid verlief die Triazolbildung mit der befriedigenden Ausbeute von etwa 60 bzw. 50% der Theorie bei einer günstigsten Reaktionstemperatur von 155—160° C, während durch Anwendung von zwei Molen Diazetamid auf ein Mol Nitrophenylhydrazinhydrochlorid die Ausbeute auf 70 bzw. 60% der Theorie gesteigert werden konnte. Als Nebenreaktion war dabei deutlich Hydrazidbildung nachweisbar. Nicht so glatt verlief die Einwirkung von Diazetamid auf *o*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid, wobei bei obiger Reaktionstemperatur nur spurenweise das *o*-Nitrophenyldimethyltriazol gebildet wurde, während sich als Hauptreaktion Hydrazidbildung abspielte. Eine Änderung der Mengenverhältnisse der Komponenten war von geringem Einfluß. Nur durch Steigerung der Reaktionstemperatur, die bis zum Kochen der Schmelze bei etwa 185—187° C erhöht wurde, konnte die Triazolbildung etwas gebessert, aber auch nicht über 4% der Theorie gesteigert werden. Auch bei dieser Temperatur wirkt das Diazetamid in der Hauptsache azetylierend unter Bildung von *o*-Nitrophenylhydrazid, während in einer Ausbeute von ungefähr 15—18% ein Körper vom F. P. 232 bis 234° C erhalten wurde, dessen Analyse eine Formel $C_{32}H_{31}N_{13}O_2$ errechnen läßt, dessen Konstitution aber bislang nicht ermittelt werden konnte. Nebenbei bildet sich noch Essigsäure und nach dem Behandeln mit Fehlingscher Lösung ist auch Benzaldehyd in geringer Menge nachweisbar. Es ist auch hier der rein äußerliche Verlauf der Reaktion ein ganz anderer; denn während beim *m*- und *p*-Nitrophenylhydrazin der Eintritt der Reaktion durch ein momentanes Aufkochen und Aufschäumen der Schmelze zu erkennen ist, ist nichts dergleichen bei der Einwirkung des *o*-Isomeren zu bemerken.

In ihrem chemischen Verhalten sind die drei Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 völlig analog dem Nitrokörper, der durch Nitrieren des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4⁴ erhalten wird. Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln nimmt vom *p*- über das *m*- zum *o*-Isomeren zu, während der *o*-Nitrokörper den höchsten, der *m*-Nitrokörper den tiefsten Schmelzpunkt hat. Bei den Platinchloriddoppelsalzen steigt der Schmelzpunkt vom *p*- über den *m*- zum *o*-Körper, von den Pikraten schmilzt die *m*-Verbindung höher als das *p*-Pikrat, während bei den Hydrochloriden das Umgekehrte der Fall ist. Auffallend ist, daß die letzteren, die leicht durch Eindunsten der salzsauren Lösung über Kalziumoxyd und Schwefelsäure im Vakuum oder durch Ausfällen der ätherischen Lösungen mit einer ätherischen Salzsäurelösung erhalten werden können, beim Sublimieren im Vakuum quantitativ die Salzsäure abspalten und in die freien Triazole übergehen.

⁴ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 750,* bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, 10. Heft.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure geben sie in guter Ausbeute die entsprechenden Aminokörper, die ebenfalls mit dem schon früher (l. c.) beschriebenen Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 in ihren Eigenschaften völlige Analogie zeigen, wobei auch hier das *o*-Isomere die größere Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln besitzt. Auch hier zeigen die Schmelzpunkte der verschiedenen Salze keine durchgehende Regelmäßigkeit und ist besonders der tiefliegende Schmelzpunkt des *m*-Isomeren (47—48° C) bemerkenswert. Gegen Mineralsäuren verhalten sich die Aminotriazole einsäurig, so daß z. B. in den Hydrochloriden, die in analoger Weise wie die der Nitrotriazole erhalten werden und ohne Zersetzung im Vakuum sublimierbar sind, ein Molekül Aminotriazol nur ein Molekül Chlorwasserstoff bindet, während sie gegen schwache Säuren, wie Platinchlorwasserstoffsäure oder Pikrinsäure, zweisäurig reagieren und in den Platinchloriddoppelsalzen und Pikraten auf ein Aminotriazol ein Molekül Platinchlorwasserstoffsäure bzw. zwei Moleküle Pikrinsäure kommen. Vom *p*-Aminophenyldimethyltriazol konnten allerdings unter gewissen Fällungsbedingungen mit Pikrinsäure und Platinchlorwasserstoffsäure auch die beiden basischen Doppelsalze erhalten werden, in denen also von einem Aminotriazol nur ein Molekül Pikrinsäure bzw. von zwei Aminotriazolmolekülen nur ein Molekül Platinchlorwasserstoffsäure gebunden wird.

Durch die Übereinstimmung des *p*-Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4 und seiner Salze mit dem durch Nitrieren des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4 erhaltenen Nitrokörper und seinen Salzen ist der neuerliche Beweis für die *p*-Stellung der Nitrogruppe in dem durch Nitrieren von Phenyldimethyltriazol erhaltenem Nitrotriazol erbracht. Auch die aus beiden dargestellten Aminotriazole zeigen gleiche Eigenschaften und gleiche Schmelzpunkte, auch die Mischschmelzpunkte liegen bei derselben Temperatur und dasselbe ist auch bei ihren Salzen der Fall.

Experimentelles.

Einwirkung von Diazetamid auf *o*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid.

Da bei der Einwirkung von molaren Mengenverhältnissen bei einstündiger Erhitzungsdauer auf 155—160° C nur spurenweise Triazolbildung nachgewiesen werden konnte, wurden ein Mol *o*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid und zwei Mol Diazetamid in einer Reibschale innig vermengt und in einem Kolben mit Steigrohr im Ölbad während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Sich vorübergehend abscheidende Kristalle wurden un-

berücksichtigt gelassen. Nach dem Erkalten wurde in Salzsäure (sp. Gew. 1:1) gelöst, eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, um das gebildete Hydrazid zu zerstören, mit Natronlauge übersättigt, mit überschüssiger Fehling'scher Lösung versetzt und zwei Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Bei der darauffolgenden Wasserdampfdestillation geht Ammoniak, Nitrobenzol und geringe Mengen Benzaldehyd über. Der Destillationsrückstand wird zum Sieden erhitzt und filtriert, aus dem Filtrat durch Ausäthern das gesuchte *o*-Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 erhalten, das durch Umfällen der salzsauren Lösung mit Sodalösung gereinigt wurde. Die Menge betrug etwa 4%. Dieses Rohtriazol zeigte den F. P. 186—189° C.

3·286 mg Substanz gaben 0·793 cm³ N (709 mm, 20° C).

Für NO₂·C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃ ber.: N 25·69 %.

Gef.: N 26·23 %.

Trotz verschiedener Versuche konnte dieses Triazol nicht analysenrein erhalten werden. Zur Charakterisierung wurde die salzsaure Lösung mit einer wässerigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure gefällt und dabei ein gelbes, nadelförmig kristallisierendes Doppelsalz erhalten, das sich beim Erhitzen von 270° C an dunkel färbt, ohne bis 360° C zu schmelzen.

6·275 mg Substanz gaben 4·468 mg CO₂, 1·211 mg H₂O, 1·947 mg Pt

4·102 mg 0·351 cm³ N (711 mm, 23° C).

Für C₁₀H₁₂O₂N₄PtCl₆ ber.: C 19·11, H 1·93, N 8·92, Pt 31·08 %.

Gef.: C 19·42, H 2·16, N 9·23, Pt 31·03 %.

Aus dem oben erhaltenen Filtrationsrückstand, der in der Hauptsache aus Kupferoxydul bestand, wurde durch Lösen in heißer, starker Salzsäure, Übersättigen mit Ammoniak, nach dem Destillieren mit Wasserdampf und darauffolgendem Filtrieren der zum Sieden erhitzten Lösung beim Erkalten gelbe Kristallnadeln erhalten, die durch Sublimation bei 200° C und 11 mm Druck gereinigt wurden. Ihre Menge betrug etwa 18% und ihr F. P. lag bei 232—234° C. Bei der Analyse wurden folgende Durchschnittswerte gefunden: 61·11% C; 5·09% H; 28·72% N. Aus diesen Zahlen errechnet sich die Formel C₃₂H₃₁N₁₃O₂. Die Aufklärung der Konstitution dieses Körpers ist bisher nicht gelungen.

Das oben erhaltene, rohe *o*-Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 wurde mit der doppelten Menge Zinn und überschüssiger, konzentrierter Salzsäure reduziert, die Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen am Wasserbad vollständig vertrieben und aus der wässerigen Lösung das Zinn quantitativ mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Eindampfen am Wasserbad bleibt das Hydrochlorid des Aminokörpers als braunes Öl, das nach längerem Stehen im Vakuum über

Schwefelsäure kristallinisch erstarrt. Es ist ungemein hygroskopisch und eine Reinigung gelang weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimation im Vakuum.

Die wässrige Lösung des Hydrochlorids scheidet auf Zusatz von Sodalösung das *o*-Aminophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 als braune, kristalline Fällung aus, die ebenfalls als Pikrat charakterisiert werden mußte, da es nicht gelang, es in analysenreiner Form zu erhalten. Die wässrige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach dem Trocknen und Filtrieren mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung gefällt, die braungelbe Fällung abfiltriert, in Alkohol gelöst und mit Petroläther wieder gefällt. Die so erhaltenen grünlichgelben Kristalle sintern beim Erhitzen sehr stark zusammen, erweichen allmählich und sind bei 170° C klar durchgeschmolzen.

1.158 mg Substanz gaben 1.967 mg CO₂, 0.346 mg H₂O.

Für C₁₀H₁₀N₃.NH₂.C₆H₃N₄O₇ ber.: C 46.02, H 3.63 %.

Gef.: C 46.32, H 3.34 %.

Trotz der unbefriedigenden Analysenergebnisse sowohl beim *o*-Nitro- wie auch beim *o*-Aminokörper muß doch wegen ihres ganzen Verhaltens wie auch ihrer dem *m*- und *p*-Isomeren ganz analogen Darstellung mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß hier die beiden *o*-Derivate des Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazols-1,2,4, wenn auch in unreiner Form, vorliegen.

m-Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

1 Mol *m*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid und zwei Mol Diazetamid werden innig vermengt und in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Ölbad während einer Stunde auf 155–160° C erhitzt. Längeres Erhitzen erhöht die Ausbeute nicht. Der Eintritt der Reaktion macht sich durch Aufschäumen der Schmelze bemerkbar. Nach dem Erkalten wird das von gelben Kristallen durchsetzte rotbraune Öl in Salzsäure (sp. G. 1.1) gelöst, am Rückflußkühler eine Stunde gekocht, nach dem Erkalten mit Natronlauge übersättigt, mit überschüssiger Fehlingscher Lösung versetzt und damit zwei Stunden unter Rückflußkühlung bis zur vollständigen Zerstörung des *m*-Nitrophenylhydrazins erhitzt. Das gebildete Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgeblasen und die kochend heiße Lösung filtriert. Im Filtrat scheidet sich das *m*-Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 teils in nadelförmigen Kristallen, teils als braunes Öl ab, welches letzteres durch Umkristallisieren aus Wasser ebenfalls in den kristallisierten Zustand gebracht wird. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser wird es in fast farblosen bis schwach gelb gefärbten Kristallnadeln erhalten, die durch Sublimation bei 11 mm

Druck und 130° C noch weiter gereinigt werden können. Durch Sublimation bei gewöhnlichem Druck erhält man allerdings unter ziemlich großen Verlusten lange, weiße Kristallnadeln.

Der Rückstand von der Filtration, der aus Kupferoxydul und einem braunen Öl besteht, wird in starker, warmer Salzsäure gelöst, filtriert, mit Ammoniak übersättigt und zur Vertreibung des aus dem Ammoniak stammenden Pyridins mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Filtrieren der zum Sieden erhitzten Lösung scheidet sich das gesuchte Nitrotriazol ebenfalls teils als Kristallnadeln, teils als Öl aus, das, wie oben angegeben, gereinigt wird. Aus den Mutterlaugen kann durch Ausäthern noch eine geringe Menge unreinen Nitrotriazols erhalten werden. Die Gesamtausbeute beträgt 60% der Theorie. Der F. P. liegt bei 136—137° C. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren, schwer bis unlöslich in kalten Alkalien.

3·597 mg Substanz gaben 7·283 mg CO₂, 1·492 mg H₂O
4·097 mg 0·962 cm³ N (715 mm, 21° C).

Für NO₂·C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃ ber.: C 55·02, H 4·62, N 25·69 %.
Gef.: C 55·22, H 4·64, N 25·65 %.

Wird die ätherische Lösung mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung gefällt, so scheidet sich das Pikrat meist als gelbe, amorphe Fällung, die bei längerem Stehen kristallin wird, manchmal aber gleich in schönen, gelben Nadeln aus, die durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Petroläther (K. P. 50—55° C) weiter gereinigt werden können. Sie zeigen den F. P. von 184—186° C bei vorhergehendem starkem Zusammensintern und Dunkelfärbung.

3·010 mg Substanz gaben 0·606 cm³ N (708 mm, 22° C).

Für NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·C₆H₃N₃O₇ ber.: N 21·93 %.
Gef.: N 21·70 %.

Wird die salzsaure Lösung des *m*-Nitrophenyldimethyltriazols im Vakuum über Kalziumoxyd und Schwefelsäure eingedunstet, so wird das Hydrochlorid in gelblichbraun gefärbten Kristallen erhalten. Reiner bekommt man es durch Ausfällen der ätherischen Lösung mit einer ätherischen Salzsäurelösung, wobei es als rein weiße, kristalline Fällung erhalten wird, die nach dem Trocknen im Vakuum den F. P. 129 bis 129½° C zeigt.

3·646 mg Substanz gaben 0·738 cm³ N (716 mm, 23° C).

Für NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl ber.: N 22·01 %.
Gef.: N 21·99 %.

Wird dieses Hydrochlorid im Vakuum sublimiert, so spaltet es quantitativ die Salzsäure ab und man erhält das *m*-Nitrophenyldimethyltriazol in fast farblosen Kristalldrüsen.

2·777 mg Substanz gaben 5·591 mg CO₂, 1·174 mg H₂O
3·156 mg 0·748 cm³ N (716 mm, 21° C).

Für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$ ber.: C 55·02, H 4·62, N 25·69 %.

Gef.: C 54·91, H 4·73, N 25·92 %.

Durch Ausfällen der salzsauren Lösung des *m*-Nitrophenyldimethyltriazols mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure erhält man das Platinchloriddoppelsalz in gelben Kristallnadeln, die bei 287° C unter stürmischem Aufbrausen schmelzen. Sie kristallisieren mit Kristallwasser, das sie aber schon beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig verlieren.

4·927 mg Substanz gaben 5·165 mg CO_2 , 1·228 mg H_2O , 1·124 mg Pt.

Für $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ ber.: C 28·36, H 2·62, Pt 23·07 %.

Gef.: C 28·59, H 2·79, Pt 22·81 %.

m-Aminophenyl-1-dimethyl-triazol-1, 2, 4.

Wird das *m*-Nitrophenyldimethyltriazol mit der doppelten Menge Zinn und überschüssiger, konzentrierter Salzsäure bis zum vollständigen Lösen des Zinns erhitzt, die Lösung unter häufigem Wasserzusatz bis zum Vertreiben der Salzsäure am Wasserbad eingedampft, in Wasser gelöst und das Zinn quantitativ mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die wässrige Lösung des Hydrochlorids eingedampft, so wird das *m*-Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid als braune Kristallmasse erhalten, die leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die Reinigung erfolgt am einfachsten durch Sublimation bei 12 mm und 160—170° C, wobei das Hydrochlorid in weißen Kristalldrusen erhalten wird, die den F.P. 202—204° C zeigen, wobei die Schnelligkeit des Erhitzens von großem Einfluß ist, da die Substanz bei dieser Temperatur rasch verdampft.

3·455 mg Substanz gaben 6·751 mg CO_2 , 1·807 mg H_2O

2·693 mg 0·624 cm³ N (711 mm, 22° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{HCl}$ ber.: C 53·43, H 5·83, N 24·95 %.

Gef.: C 53·29, H 5·85, N 25·08 %.

Die wässrige Lösung des Hydrochlorids gibt mit Sodalösung eine graue Fällung des freien Aminotriazols, das zur Reinigung im Vakuum zu sublimieren versucht wurde. Dabei wurden farblose Öltropfen erhalten, die durch Reiben zum Erstarren gebracht werden konnten. Durch Umkristallisieren aus Ligroin (K. P. 75—85° C) wurde das Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 in weißen Kristallnadeln erhalten, die den F.P. von 47—48° C zeigten. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren, unlöslich in Alkalien.

2·487 mg Substanz gaben 5·840 mg CO_2 , 1·381 mg H_2O

3·001 mg 0·836 cm³ N (708 mm, 22° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$ ber.: C 63·79, H 6·43, N 29·78 %.

Gef.: C 64·04, H 6·21, N 30·08 %.

Durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung wurde das Pikrat als gelbe Fällung erhalten, die löslich ist in Alkohol, unlöslich in Petroläther. F. P. 180—182° C unter Schwarzfärbung und starkem Zusammensintern.

3·243 mg Substanz gaben 0·652 cm³ N (709 mm, 21° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ber.: N 21·68 %.
Gef.: N 21·78 %.

Die salzsaure Lösung des Aminotriazols scheidet auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure nach einigem Stehen das Platinchloriddoppelsalz in gelben Kristallnadeln ab, die sich beim Erhitzen von 270° C an grau färben, ohne bis 360° C geschmolzen zu sein.

5·973 mg Substanz gaben 4·408 mg CO₂, 1·351 mg H₂O, 1·931 mg Pt
4·617 mg „ 0·409 cm³ N (710 mm, 24° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ ber.: C 20·06, H 2·36, N 9·37, Pt 32·64 %.
Gef.: C 20·30, H 2·53, N 9·51, Pt 32·33 %.

p-Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Dieses wurde in analoger Weise wie das *m*-Isomere dargestellt und sofort im kristallisierten Zustand erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser bildet es lange, gelbe Kristallnadeln, die beim Sublimieren im Vakuum bei 11 mm und 145—150° C Badtemperatur in schwach gelb gefärbten Kristalldrüsen erhalten werden, während der Schmelzpunkt⁵ von 154½—155° C dabei unverändert bleibt. Die Ausbeute betrug 70%. In seinen Eigenschaften stimmte es vollständig mit dem durch Nitrieren von Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 erhaltenen Nitrokörper überein und der Mischschmelzpunkt von beiden liegt bei 154½° C, während der des durch Nitrieren erhaltenen Nitrokörpers jetzt zu 154—154½° C gefunden wurde.

3·383 mg Substanz gaben 6·841 mg CO₂, 1·381 mg H₂O
4·406 mg 0·999 cm³ N (718 mm, 13° C).

Für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$ ber.: C 55·02, H 4·62, N 25·69 %.
Gef.: C 55·15, H 4·57, N 25·57 %.

Das wie beim *m*-Isomeren dargestellte Hydrochlorid zeigte den F. P. 176° C, das aus dem durch Nitrieren erhaltenen Nitrokörper dargestellte Hydrochlorid den F. P. 177½° C, während der Mischschmelzpunkt von beiden bei 177° C lag, wobei von 140° C an starkes Zusammensintern und von 150° C beginnen des Erweichens zu beobachten war.

⁵ Die Differenz der Schmelzpunkte des *p*-Nitro- und *p*-Aminodimethyltriazols und ihrer Salze mit den in der früheren Abhandlung angegebenen (Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 749, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1929, S. 749) ist auf die Verwendung eines neuen Schmelzpunktsthermometers zurückzuführen.

3·989 mg Substanz gaben 6·863 mg CO₂, 1·615 mg H₂O
 3·313 mg 0·656 cm³ N (718 mm, 15° C).

Für NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl ber.: C 47·14, H 4·36, N 22·01 %.
 Gef.: C 46·92, H 4·53, N 22·17 %.

Beim Sublimieren im Vakuum bei 11 mm Druck und einer Temperatur von 150—160° C spaltet es wie das *m*-Isomere quantitativ die Salzsäure ab.

4·002 mg Substanz gaben 0·945 cm³ N (708 mm, 22° C).

Für NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃ ber.: N 25·69 %.
 Gef.: N 25·45 %.

Das wie beim *m*-Isomeren dargestellte Pikrat zeigte den F.P. 141—141½° C. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Nitrieren erhaltenen Nitrophenyldimethyltriazolpikrat, dessen F.P. bei derselben Temperatur gefunden wurde, war ebenfalls derselbe.

2·824 mg Substanz gaben 0·566 cm³ N (710 mm, 21° C).

Für NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·C₆H₃N₃O₇ ber.: N 21·93 %.
 Gef.: N 21·74 %.

Das wie beim *m*-Isomeren dargestellte Platinchloriddoppelsalz kristallisiert in orangeroten Kristallprismen, die bei 267° C unter stürmischem Aufbrausen schmelzen. Dasselbe ist bei dem durch Nitrieren erhaltenen Nitrophenyldimethyltriazolplatinchlorid zu beobachten und auch der Mischschmelzpunkt von beiden ist der gleiche.

4·878 mg Substanz gaben 0·208 mg Kristallwasser, 4·906 mg CO₂, 1·033 mg HO₂,
 1·066 mg Pt.

Für [NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl]₂·PtCl₄·2 H₂O ber.: C 27·20, H 2·51,
 Pt 22·13, H₂O 4·08 %.
 Gef.: C 27·43, H 2·37, Pt 21·85, H₂O 4·26 %.

Beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert es sein Kristallwasser vollständig, wie schon am Verwittern der Kristalle zu bemerken ist.

4·198 mg Substanz gaben 4·387 mg CO₂, 0·960 mg H₂O, 0·969 mg Pt.

Für [NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl]₂·PtCl₄ ber.: C 28·36, H 2·62, Pt 23·07 %.
 Gef.: C 28·50, H 2·56, Pt 23·08 %.

p-Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Auch hier war die Arbeitsweise völlig gleich wie bei der Darstellung der *m*-Verbindung und es sollen daher im folgenden nur die Ergebnisse mitgeteilt werden, wobei sich die angegebenen Mischschmelzpunkte wieder auf das Aminotriazol beziehen, das aus dem durch Nitrieren von Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 dargestellten Nitrokörper durch Reduktion erhalten wurde.

F. P. 186—186½° C. Mischschmelzpunkt 185½—186½° C. Sie können außerdem aus ihren unterkühlten Schmelzen durch gegenseitiges Impfen leicht zum Erstarren gebracht werden.

4·394 mg Substanz gaben 10·313 mg CO₂, 2·435 mg H₂O
2·511 mg „ 0·691 cm³ N (710 mm, 20° C).

Für NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃ ber.: C 63·79, H 6·43, N 29·78 %.

Gef.: C 64·01, H 6·20, N 29·95 %.

Hydrochlorid: F. P. 242—245° C, Mischschmelzpunkt 241—244° C, F. P. der zweiten Komponente 240—243° C.

3·251 mg Substanz gaben 6·391 mg CO₂, 1·636 mg H₂O
2·610 mg 0·602 cm³ N (711 mm, 21° C).

Für NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl ber.: C 53·43, H 5·83, N 24·95 %.

Gef.: C 53·61, H 5·63, N 25·05 %.

Pikrat: F. P. 162—164° C.

3·054 mg Substanz gaben 4·595 mg CO₂, 0·723 mg H₂O
2·020 mg 0·408 cm³ N (708 mm, 20° C).

Für NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·2 C₆H₃N₃O₇ ber.: C 40·85, H 2·81, N 21·68 %.

Gef.: C 41·03, H 2·65, N 21·92 %.

Wird die ätherische Lösung nur mit wenig ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt und allmählich auskristallisieren gelassen, so scheidet sich ein Pikrat vom F. P. 177—177½° C aus, das auf ein Molekül Aminotriazol nur ein Molekül Pikrinsäure enthält.

2·776 mg Substanz gaben 0·605 cm³ N (708 mm, 23° C).

Für NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·C₆H₃N₃O₇ ber.: N 23·50 %.

Gef.: N 23·41 %.

Platinchloriddoppelsalz: Wird die salzsaure Lösung des Aminotriazols nur mit wenig einer Platinchlorwasserstoffsäurelösung versetzt, so erhält man ein Platinchloriddoppelsalz, das auf zwei Moleküle Aminotriazol nur ein Molekül Platinchlorwasserstoffsäure im Molekül enthält. Es besitzt orangerote Farbe und beginnt sich bei etwa 250° C zu zersetzen.

4·005 mg Substanz gaben 0·521 cm³ N (709 mm, 23° C).

Für [NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl]₂·PtCl₄ ber.: N 14·25 %.

Gef.: N 13·99 %.

Mit überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure wird ein Doppelsalz erhalten, das dem *m*-Isomeren analog zusammengesetzt ist, orangerote Prismen bildet und sich beim Erhitzen von 260° C an grau färbt, ohne bis 360° C geschmolzen zu sein.

4·977 mg Substanz gaben 0·289 mg Kristallwasser, 3·517 mg CO₂, 0·947 mg H₂O
1·515 mg Pt.

3·323 mg Substanz gaben 0·279 cm³ N (710 mm, 22° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ber.: C 18·92, H 2·23, Pt 30·77,
N 8·84, H_2O 5·68%.
Gef.: C 19·27, H 2·13, Pt 30·44,
N 9·08, H_2O 5·81%.

Beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert es
sein Kristallwasser vollständig.

4·842 *mg* Substanz gaben 3·611 *mg* CO_2 , 0·931 *mg* H_2O , 1·564 *mg* Pt
3·661 *mg* 0·324 *cm*³ N (711 *mm*, 22° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ ber.: C 20·06, H 6·36, N 9·37,
Pt 32·64%.
Gef.: C 20·34, H 2·15, N 9·58,
Pt 32·30%.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Hernler Franz

Artikel/Article: [Über die drei isomeren Nitro- und Amino-Phenyl-I-dimethyl-3, 5-triazole-I, 2, 4 und einige ihrer Salze. 601-611](#)