

Über die Umsetzung von Cyanacethydraxid mit
Anilin zum 5-Methyl-3-anilino-1,2,4-triazol
in Gegenwart von Schwefelsäure

Staatsexamensarbeit von Manfred J u s t

Mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät
der Pädagogischen Hochschule Potsdam
Fachrichtung Chemie

Gutachter: Prof. Dr. H. G e h l e n

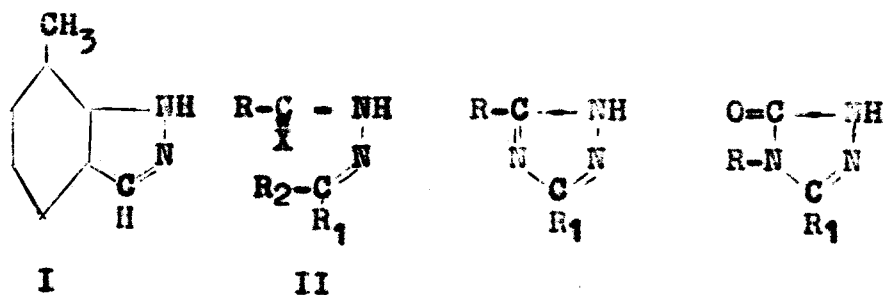
1957

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I Über die Verwendung der Triazole	1
II Darstellung des Cyanacethydrazids	3
III Untersuchungen über die Eigenschaften der Reaktionsprodukte und die Möglichkeit ihrer Isolierung	
1. Abtrennung des Anilins	6
2. Löslichkeit und Trennung des Triazols und des Triazolons	8
3. Schmelzkurve von Triazol-Triazolon-Gemischen	9
4. Farbreaktion des Triazols	14
5. Eigenschaften der Verunreinigung	16
IV Auswertung der Versuchsergebnisse	
1. Allgemeiner Vergleich	17
2. Variation der Reaktionszeit	20
3. Variation der Anilinmenge	21
4. Einfluß von Ammoniumsulfat	23
5. Übersicht	25
6. Theorie des Reaktionsablaufes	26
7. Zusammenfassung	30
V Beschreibung der Versuche	
1. Arbeitsweisen	31
2. Trennungsmethoden	33
3. Tabelle der Triazol- und Triazolonausbeuten	36
4. Tabelle der Gesamt- und der Diphenylharnstoffausbeuten	37
5. Ergebnisse der Einzelversuche	38
VI Literaturangaben	54

In den letzten Jahren nehmen die Veröffentlichungen über neue Derivate des 1,2,4-Triazols ständig zu. Zahlreich sind die Patente, in denen die Verwendung dieser Verbindungen bzw. ihre Herstellung geschützt wird. So sollen Verbindungen mit der Gruppe -NH-C(=N)-N= in Metallreinigungsmitteln das Anlaufen von Nichteisenmetallen verhindern (1). Zur selektiven Entwicklung von Teilfarbenschichten von photographischen Mehrschichtenfilmen wird vorgeschlagen, dem Entwickler Verbindungen zuzusetzen, die schwerentwickelbare Silberverbindungen bilden und je nach Konzentration die Entwicklung der 1. oder der 1. und 2. Schicht verzögern. In Frage kommen unter anderen Merkaptotriazole (2). Im DBP 911568 wird die Verwendung von sulfonsäure- oder carbonsäuregruppen-tragenden substantiven Dihydrothiocoluidin-, Benzidin- oder Diaminostilbenverbindungen mit einem oder mehreren Triazolringen als optische Aufhellungsmittel geschützt (3). Der I.G.-Farbenindustrie wurden Kondensationsreaktionen von Verbindungen mit einem oder zwei Fünfferringen, in denen die Gruppierung X-NH-C=N zweimal vorkommt, und Aldehyden patentiert (12). Das 3-B-Aminoäthyltriazol und einige Derivate wirken blutdrucksenkend und histaminähnlich (4,5,6). Benzotriazole, besonders das 4-Methoxy-6-nitrobenzotriazol zeigen wachstumshemmende Wirkung bei Mäusetumoren (7). In der Hoffnung Anitumormittel zu erhalten, wurden mit Triazolen gekuppelte Thiodiazole hergestellt (8). H.A.OFFE, W.SIEFKEN, G.DOMAGK zeigten, daß wichtige Tuberkulostatika die Gruppierung $\text{R-C(=X)-NH-N=CR}_1\text{R}_2$ enthalten (9). Daraufhin sind Thiodiazole und auch Oxydiazolone (10, 11) hergestellt und untersucht worden. Angaben, daß 1,2,4-Triazole auf ihre tuberkulostatische Wirkung untersucht wurden, konnten nicht gefunden werden. Das Pyrazol-pyrimidin (I) erwies sich als wirksam. Es enthält die erwähnte Gruppierung (II), bei der anstelle der -C=X -Bindung die -C=C- -Bindung steht. In gleicher Weise werden aber
das

1,2,4-Triazol und das 1,2,4-Triazolon mit ihren Deriva-
ten der Strukturforderung entsprechen.



Die Verwendungsmöglichkeiten von Derivaten des
1,2,4-Triazols sind also sehr mannigfaltig und erst
zu einem geringen Teil erschlossen.

Die von H. GEHLEN und E. BENATZKY (13) beschriebene
Darstellungsmethode durch Reaktion von Cyancarbonsäure-
hydraziden mit primären aliphatischen oder aro-
matischen Aminen bietet die Möglichkeit, bisher noch
nicht beschriebene 1,2,4-Triazole herzustellen. Ab-
weichend von den übrigen beschriebenen Reaktionen
tritt bei der Umsetzung von N^β-Cyanacethydrizid mit
Anilin neben dem 5-Methyl-3-anilino-1,2,4-triazol
als Nebenprodukt das 4-Phenyl-5-methyl-1,2,4-tri-
azol-3 auf. Die Ausbeuten an Triazol und Triazol-3 (x)
erwiesen sich als stark abhängig von der Salzsäuremenge,
die dem Gemisch von Cyanacethydrizid und Anilin zu-
gegeben wird. Die Beeinflussung dieser Reaktion durch
verschieden große Anteile Schwefelsäure zu untersu-
chen, ist das Ziel dieser Arbeit.

(x) Die kürzere Bezeichnung "Triazol" steht auf den
folgenden Seiten für 5-Methyl-3-anilino-1,2,4-
triazol und "Triazol-3" für 4-Phenyl-5-methyl-
1,2,4-triazol-3.

25-

Für die Durchführung der geplanten Experimente wurden etwa 250 g N^{β} -Cyanacethydrasid benötigt. Die Darstellung dieser Verbindung ist erstmalig von H. GEHLEN (14) beschrieben worden. Danach ergibt ein Versuchsansatz 6 Gramm (64%) Rohausbeute. Selbst, wenn die Mengen jedes Ansatzes auf das 5-fache erhöht werden, ist der Zeitaufwand zur Herstellung der benötigten Menge beträchtlich. Auf das Abdampfen des Wassers im Vakuum bei 45° (bei 5-fachem Ansatz etwa 1 Liter) entfällt der größte Anteil der Zeit. Es wurde deshalb zunächst untersucht, ob ohne größere Verluste die Wassermenge reduziert werden kann. Bei einigen Vorversuchen lagen die Ausbeuten bei 60-80 %, wenn nur der 10.Teil des laut Beschreibung notwendigen Wassers verwendet wurde. Es zeigte sich außerdem, daß es gleichgültig ist, ob Kalium- oder Natriumhydrogencarbonat zugesetzt wird. Höhere Reaktionstemperaturen erniedrigen die Ausbeute, denn in einem Fall stieg die Temperatur während der Reaktion auf 85° und die Ausbeute betrug dann nur 51%. Mit einem Überschuß an Hydrogencarbonat kann die Ausbeute noch etwas erhöht werden. Wird die Temperatur des Wasserbades bis zum Siedepunkt des Wassers erhöht, ist keine Verschlechterung der Ausbeute festzustellen. Die Destillationsgeschwindigkeit wird jedoch beträchtlich größer. Zum Extrahieren des Abdampfrückstandes wurde nicht absoluter sondern nur 96%-iger Alkohol verwendet, da das Rohprodukt doch noch einmal umkristallisiert werden muß. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 180° . Das Umkristallisieren aus Aceton erwies sich bei den benötigten Mengen als unzweckmäßig, da die Löslichkeit verhältnismäßig gering ist. Alkohole eignen sich dafür besser. Das aus absolutem Alkohol umkristallisierte Produkt schmolz bei $185,5-186^{\circ}$. n-Butanol war als Lösungsmittel noch besser geeignet als absoluter Alkohol, da beim Umkristallisieren die Temperatur höher genommen werden kann und beim Einengen der Lösungen immer wasserfreies Butanol zurückgewonnen wird. Beim Filtrieren im Vakuum sind die Verdampfungsverluste nicht ganz so groß wie bei der Verwendung von Ethanol.

Mit der folgenden Arbeitsweise wurden die besten Ergebnisse erzielt.

145 g Acethydrazid wurden geschmolzen, mit 300 ml Wasser versetzt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wurden 200 g Natriumhydrogencarbonat zugegeben und im 2-l-Rundkolben unter Schütteln oder Rühren im Verlaufe von 40 Minuten 210 g Bromcyan in kleinen Portionen eingeworfen. Durch Kühlung wurde die Temperatur unter 35° gehalten. Das Gemisch blieb über Nacht stehen und wurde dann im Vakuum im siedenden Wasserbad zur Trockene eingedampft. Bei einigen Ansätzen neigte das Gemisch beim Einengen sehr zum Stoßen. Die Apparatur muß deshalb entsprechend aufgebaut sein. Der Rückstand wurde herausgekratzt und in einer großen Reibschale mit etwas 96%-igem Alkohol gründlich verrieben. Dieser Brei ist dann mit 1,5 l Alkohol unter Rühren bis zum Sieden erhitzt worden. Dann wurde durch einen großen Büchner-Trichter im Vakuum filtriert. Der Rückstand wurde in der gleichen Weise noch zweimal mit 500 ml Alkohol ausgezogen. Aus den vereinigten Filtraten kristallisiert nach Einengen und Abkühlen das N^B-Cyanacethydrazid in großen weißen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge konnte nach wiederholtem Einengen und Auskristallisieren noch eine beträchtliche Menge gewonnen werden. Beim Einengen scheidet sich im Kolben gelegentlich Natriumbromid ab, das dann sehr heftiges Stoßen verursacht und eventuell zwischendurch abfiltriert werden muß.

Ausbeute mit 200 g Natriumhydrogencarbonat: 189 g
97%

mit 260 g Kaliumhydrogencarbonat: 184 g
95%

Umkristallisiert wurde aus n-Butylalkohol. Die Rohsubstanz wurde unter Rühren mit 1 l Lösungsmittel auf 80° erhitzt. Vom Rückstand wurde dekantiert und die abgossene Lösung weiter auf 100° erwärmt. Filtriert wurde wieder im Vakuum durch einen großen Büchner-Trichter. Die Ausbeute an Reinsubstanz betrug nach wiederholtem Einengen und Lösung und

Ausziehen des Rückstandes 154 g (79%).

In zwei Fällen wurde versucht, das Wasser durch Erhitzen auf dem Asbestdrahtnetz schneller abzusdampfen. Dabei war eine teilweise Überhitzung des Rückstandes nicht zu vermeiden. Die Rohausbeute ging auf 70% bzw. 75% zurück. Nach dem Ausziehen des Rückstandes kristallisierten aus der grünlichen Lösung keine Nadeln, sondern gelbe Blättchen aus, die bei etwa 180° schmolzen. Erst nach dem zweiten Umkristallisieren bildete das Cyanacethydrazid die typischen langen Nadeln.

Bei der Herstellung des benötigten Cyanacethydrazids wurde von 800 ml 30%-iger Hydrazinlösung ausgegangen. Sorgfältige Fraktionierung ergab 291 g eines Destillats, das zwischen 118 und 122° überging. Aus den Vorläufen und dem Rückstand konnten 40 g Hydrazinsulfat gewonnen werden. Mit den 291 g Hydrazinhydratlösung und 510 ml Essigsäureäthylester sind 344 g Acethydrazid und nach Aufarbeitung des Destillates 92 g Hydrazinsulfat erhalten worden. Bei einer durchschnittlichen Ausbeute von 75% sind aus den 344 g Acethydrazid 345 g N^B-Cyanacethydrazid zu gewinnen.

Um die Arbeitsweise kennenzulernen und sie eventuell zu verbessern oder zu vereinfachen, wurde zunächst eine Versuchsreihe nach der von H. GEHLLEN und E. BENATZKY (13) veröffentlichten Vorschrift durchgeführt (Versuchsreihe A). Die Säurekonzentrationen der benachbarten Proben innerhalb einer Reihe standen im Verhältnis von 1 : 3 bzw. 1 : 3,33. Diese Abstufung ist auch bei den anderen Reihen beibehalten worden. Es zeigte sich, daß in der beschriebenen Weise das Anilin nur sehr unvollständig abdestilliert werden kann. Obwohl zu erwarten war, daß das Anilin, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei etwa 75-85° siedet, auf dem 100° heißen Wasserbad übergehen würde, war auch nach 2-stündiger Destillation noch nahezu die Hälfte vom Gemisch Triazol-Triazolon-Diphenylharnstoff festgehalten worden. Das überschüssige und nicht abdestillierte Anilin mußte nach dem Aufnehmen mit Wasser durch längeres Kochen abgetrieben werden. Im Versuch B.4a und B.4b sollte das Anilin im Vakuum durch Erhitzen mit kleiner Flamme abdestilliert werden. Die Temperatur in der Schmelze stieg dabei auf 160° und wurde 15 Minuten gehalten. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser ging trotzdem noch Anilin über. Darum wurde dann in Versuch B.4c und B.4d von der Wasserdampfdestillation Gebrauch gemacht. Da diese Arbeitsweise sehr einfach ist, wurde bei den übrigen Versuchsreihen nur danach gearbeitet.

Triazolausbeute bei verschiedener Arbeitsweise

Vakuumdest. im Wasserbad	0,92 g
Vakuumdest. mit direkter Flamme	0,76 g 0,88 g
Wasserdampfdestillation	0,76 g 0,71 g

Beim Vergleich der Triazolmengen ist die Ausbeute bei der Wasserdampfdestillation am ungünstigsten. Wie die Versuchsreihe 5 später zeigte, ist dies die Folge der kürzeren Erhitzungsdauer bzw. der niedrigeren Destillationstemperatur. Für einen Vergleich der Ergebnisse ist diese Differenz ohne Bedeutung, da alle Versuche unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden (Zeit der Wasserdampfdestillation, Volumen der Lösungen usw.)

Da mit Ansätzen von 2,5 g Cyanacethydrasid in 100 ml-Rundkolben gearbeitet wurde, ist beim Sieden die Anilin-Wassermenge im Dampfraum im Verhältnis zur Gesamtmenge erheblich, so daß die Siedetemperatur nicht allein von der Zusammensetzung des Gemisches sondern auch vom Erhitzen abhängt. Um auch in dieser Hinsicht bei Parallelversuchen ähnliche Bedingungen einstellen zu können, wurde ein Kolben mit einem Ansatz für ein Thermometer, dessen Quecksilber bis in die Mischung reichte, verwendet.

Versuche mit geringen Säuremengen, also größeren Triazolanteilen, ergeben ein Rohprodukt, das durch Umkristallisieren aus Wasser nur unvollständig oder gar nicht in Triazol und Triazolon zerlegt werden kann. Die nach der Umkristallisation erhaltene Menge an Reinsubstanz entspricht dann in keinem Fall auch nur annähernd dem wirklichen Verhältnis dieser Stoffe im Reaktionsgemisch. In Bezug auf die Triazolausbeute sind die Experimente mit geringen Säuremengen zwar uninteressant, zum Vergleich wäre es jedoch wertvoll, nach einer Trennungsmethode zu arbeiten, die es gestattet, Aussagen über die wirkliche Zusammensetzung des Gemisches zu machen. Die dazu notwendigen Löslichkeitsversuche konnten aber erst durchgeführt werden, als aus den Versuchen der nächsten Reihen genügend Triazol und Triazolon vorhanden war. Die unrealen Werte der ersten Versuche wurden später berichtigt.

Da in der Literatur (13) nur qualitative Angaben über die Löslichkeit gemacht worden sind, wurden einige orientierende Bestimmungen durchgeführt. Es wurde der Rückstand eines bestimmten Volumens gesättigter Lösung gewogen.

Versucht wurde auch eine fraktionierte Fällung durch Ansäuern der Lösung in 10%-igeratronlauge. 1 g eines Gemisches mit dem Schmelzintervall 122-140° wurde in der gerade notwendigen Menge Lauge gelöst und dann tropfenweise mit Essigsäure versetzt. Es begann bald ein flockiger Niederschlag auszufallen, der bei einem p_H -Wert von ungefähr 8 abfiltriert wurde und bei etwa 207° schmolz.

Es waren 0,4 g. Durch weitere Zugabe von Essigsäure fielen noch 0,2 g aus, die zwischen 132 und 142° schmolzen. Diese Trennungsmethode ist jedoch nicht besonders günstig. Wenn der Rückstand der Wasserdampfdestillation direkt danach behandelt wird.

Löslichkeit des Triazols und des Triazolons

Lösungsmittel	Gramm in 100 ml Lösung			
	Triazol		Triazolon	
	17,5°	Siedep.	18°	Siedep.
Aceton	1,97	3,85	3,94	16,1
1-Amylalkohol	1,44	15,9	1,9	46,7 ^x
Äther	0,075	--	0,4	
Äthylalkohol	3,17	13,7	4,27	41,9
Benzin	sehr wenig	sehr wenig	0,03	1,4
Benzol	0,009	0,23	0,26	7,58
Dioxan	3,1	14,6	4,34	51,4 ^x
Essigsäureäthylester	0,975	2,23	0,94	6,84
Tetrachlormethan	sehr wenig	0,035	sehr wenig	0,159
Wasser	0,045	1,01	0,577	10,5

^x bei 95,5° gesättigt (noch nicht beim Sieden)

Die Fällung aus saurer Lösung brachte entscheidende Vorteile. In verdünnter Salzsäure ist das Triazol sehr gut löslich. Das Triazolon löst sich darin nicht besser als in Wasser. Aus der eingeeengten salzsauren Lösung läßt sich nach dem Abkühlen das in spröden Kristallen ausfallende Triazolon abtrennen. Durch Zugabe von 25%-iger Ammoniaklösung im Überschuß kann dann fast reines Triazol ausgefällt werden, das, wenn in siedender Lösung gefüllt wird, in größeren Blättchen beim Abkühlen auskristallisiert.

Um die Zusammensetzung des Rohproduktes annähernd aus dem gemessenen Schmelzintervall zu bestimmen, wurde die Schmelzkurve von Triazol-Triazolgemischen aufgenommen. Dabei zeigte es sich, daß das eutektische Gemisch bei $120,5^{\circ}$ schmilzt. Die zur Untersuchung verwendeten Gemische wurden längere Zeit in einer Reibschale zerrieben. Die Homogenisierung durch Schmelzen wurde versucht. Gemische mit etwa 10-70% Triazol erstarrten beim Abkühlen zu harten glasigen Massen. Durch 6-stündiges Erhitzen der Schmelzen in siedendem Wasser konnte bei einigen Mischungen noch die Kristallisation erreicht werden. Die Taupunkte der glasig gebliebenen Zusammensetzungen lagen bei etwa 116° . Nach der Trennung konnten jedoch keine Verunreinigungen festgestellt werden.

Triazol, das durch wiederholtes Umkristallisieren oder durch Sublimation gereinigt wurde, schmilzt bei $209,6^{\circ}$, reines geschmolzenes Triazol jedoch bei 192° . Die Kristalle dieser Form unterscheiden sich deutlich von der anderen. Man erhält sie durch rasches Abkühlen der Schmelze auf dem Objektträger unter dem Deckglas. (Bild 1)

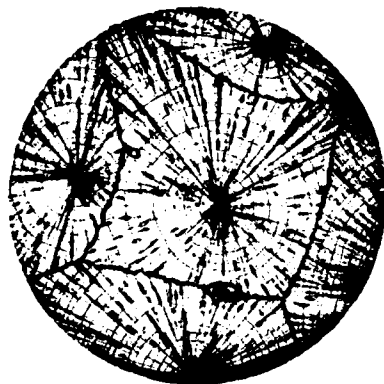


Bild 1
Erstarrtes Triazol
Schmelzpunkt: 192°

Auch bei wiederholtem Schmelzen und schnellem Abkühlen blieb der Schmelzpunkt des erstarrten Triazols bei 192° . Erst nach fünfzehnmaligem Schmelzen war eine Erniedrigung des Schmelzpunktes festzustellen, die auf eine geringe Zersetzung zurückzuführen sein dürfte. Wurde eine Probe des bei $209-210^{\circ}$ geschmolzenen Triazols während 8 Stunden langsam auf 160° abgekühlt, dann schmolz sie zwischen $198-204^{\circ}$. Erstarrte Proben wurden nach 2 Stunden, 8 Stunden, 2 Tagen, 1 Woche und 4 Wochen untersucht. Selbst nach 2 Tagen lag der Schmelzpunkt noch bei 192° . Die Proben, die 4 Wochen aufbewahrt wurden, schmolzen zwischen 198 und 210° .

Wird das erstarrte Produkt vom Objektträger gekratzt und wieder geschmolzen, so liegt der Schmelzpunkt bei etwa 209° . Schon das Verletzen des Kristallgefüges oder das Anheben des Deckgläschens genügen, um den Schmelzpunkt zu erhöhen.

Impft man geschmolzenes Triazol mit nicht geschmolzenem an, so erstarrt es zu Kristallen, die bei $209-210^{\circ}$ schmelzen. (Bild 2)

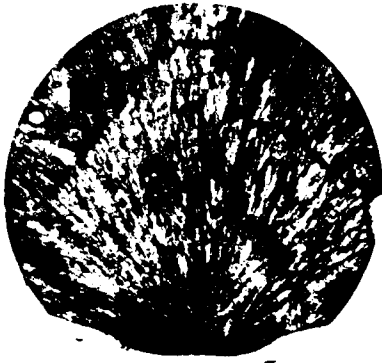


Bild 2

Triazol, Schmelze geimpft
Schmelzpunkt: 209°



Bild 3

Kristalle des bei 192°
und des bei 209° schmel-
zenden Triazols.

Beim raschen Abkühlen nach dem Impfen erhält man beide Formen nebeneinander (Bild 3). Beim Erhitzen auf 192° schmilzt jedoch in diesem Falle die eine Form nicht, sondern lagert sich sichtbar in die bei 209° schmelzende um (Bild 4 und 5).

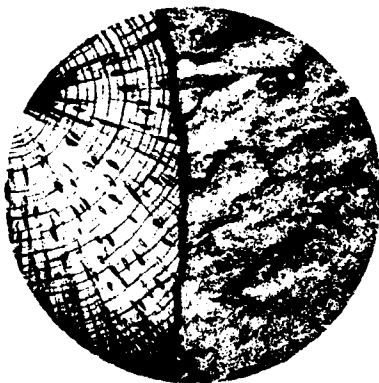


Bild 4

Kristalle beider Formen



Bild 5

Präparat von Bild 4 nach
Erhitzen auf 195°

Bild 6 zeigt Kristalle des aus Wasser umkristallisierten Triazols.

Aus den Lösungsmitteln, mit denen die Versuche zur Löslichkeit durchgeführt wurden, kristallisiert das Triazol in Kristallen aus, die bei 209-210° schmelzen.



Bild 6

Triazolkristalle aus
Wasser

Beim Erhitzen des bei Zimmertemperatur getrockneten Triazolons wurde beobachtet, daß bei 137° zunächst Wasser entweicht. Erst nach längerem Trocknen bei 110° ist das Triazolon wasserfrei zu erhalten. Es schmilzt dann ebenso wie das wasserhaltige bei 153°. Aus den bereits genannten Lösungsmitteln kristallisiert das Triazolon in Nadeln oder Blättchen, die bei 153° schmelzen. Aus Essigsäureäthylester wurden nebeneinander bis zu einem Zentimeter lange Nadeln und bis zu 3 mm breite quadratische Blättchen von 1 mm Dicke erhalten. Der Schmelzpunkt beider Formen lag bei 153°.

Wird das bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Triazolon längere Zeit im Trockenschrank auf 110° erhitzt, so ist ein Gewichtsverlust festzustellen und vorher spröden, glänzenden und durchscheinenden Kristalle sind teilweise zerfallen, leicht zerdrückbar. Sie sehen dann weiß verwittert aus. Bei Triazolon, das aus organischen Lösungsmitteln auskristallisierte, war diese Erscheinung ebenfalls festzustellen.

Quantitative Untersuchungen ergaben folgende Werte:

Nr.	Gewicht vor dem Trocknen	Gewicht nach dem Trocknen	Differenz	Gewichtsverlust in %	Bemerkung
1	4,127	3,890	0,237	5,74	fein zerriebene Krist.
2	3,381	3,188	0,193	5,71	kleine Kristalle
3	7,205	6,788	0,417	5,79	große Kristalle
4	9,061	8,548	0,513	5,66	fein zerriebene Krist.
5	3,267	3,075	0,192	5,88	kleine Kristalle
6	3,004	2,845	0,159	5,29	aus 1-Amylalkohol
7	3,248	3,162	0,086	2,65	aus absola. Methanol

Die kleinen Kristalle wurden durch schnelles Abkühlen und Rühren gesättigter wäßriger Lösungen erhalten und die großen in üblicher Weise gezüchtet. Ein Teil dieser Kristalle wurde in der Reibschale fein zerrieben. Die Probe 1 blieb bei Normaldruck im Exsiccator über Kieselgel, die übrigen Proben blieben bei Zimmertemperatur etwa 14 Tage an der Luft bis zur Gewichtskonstanz stehen.

Ein Mol trockenes Triazolon kann bei Zimmertemperatur etwa 0,6 Mol (10,68 g) Wasser, 0,11 Mol Amylalkohol und 0,15 Mol Methylalkohol festhalten. Die Werte der Versuche 6 und 7 sind unsicher, da es nicht unwahrscheinlich ist, daß die Kristalle aus der Luft Feuchtigkeit aufgenommen haben. In beiden Fällen war bei etwa 137° Aufblähen und Dampfentwicklung zu beobachten, allerdings schwächer als bei den Kristallen, die aus Wasser umkristallisiert wurden.

Diese Untersuchungen zeigen, daß es notwendig ist, anzugeben, ob das Triazolon bei Zimmertemperatur oder bei 110° getrocknet worden ist. In dieser Arbeit sind alle Angaben auf das wasserfreie Triazolon bezogen worden.

Während z.B. das 4,5-Diamino-1,2,4-triazol als Verbindung beschrieben wurde, die sich durch oxydierende Stoffe nicht rot färbt (15), gibt das 5-Methyl-3-anilino-1,2,4-triazol mit Oxydationsmitteln in konzentrierter Schwefelsäure eine sehr intensive violette Färbung. Untersucht wurde diese Farbreaktion mit Mischungen von konzentrierter Schwefelsäure und Chromsäure, Cer(IV)-sulfat, Mangan(IV)-oxyd, Kaliumchlorat, Eisen(III)-sulfat, Wasserstoffperoxyd (30%), Natriumnitrid und Natriumnitrat. Ein Überschuß des Oxydationsmittel führt zu rötlicheren Farbtönen. Mit Wasserstoffperoxyd bildet sich erst nach einiger Zeit eine Blaufärbung, die dann in ein schmutziges Braun übergeht. Ähnlich war die Reaktion mit Eisen(III)-sulfat. Nur verblaßte in diesem Fall die Färbung langsam. Wasserstoffperoxyd mit Silbersulfat in konzentrierter Schwefelsäure reagierten nicht schneller. Mit Natriumnitrit und Natriumnitrat sind keine intensiven Färbungen erhalten worden. Beim Erwärmen oder Verdünnen mit Wasser verschwindet die violette Färbung und es bleibt eine schwach gelbe Lösung. Die gleichen Oxydationsmittel wirken in verdünnter Schwefelsäure nicht.

Die Reaktion kann kaum durch die Oxydation eines noch vorhandenen Nebenproduktes verursacht werden. Einige Male aus verschiedenen Lösungsmittel umkristallisiertes Triazol gab die Färbung in gleichem Maße, wie das durch Sublimation gereinigte. Sublimiert wurde bei 210° . Unter diesen Bedingungen dürften sich noch vorhandene Nebenprodukte (Dihydro-tetrazine) zersetzen. Wenn sie flüchtig sind, müßte der Schmelzpunkt des Sublimates herabgesetzt werden. Das ist aber nicht der Fall.

Reines Triazolon gibt diese Färbung nicht. Triazol in Triazolon läßt sich durch diese Reaktion sehr empfindlich nachweisen. Mit Triazol verunreinigter Diphenylharnstoff zeigt zunächst ebenfalls die Violett-färbung, die bald tief blau-grün wird. Auch mit verdünnter Säure ausgekochter und aus Alkohol um-

kristallisierter Diphenylharnstoff zeigt eine schnell verschwindende Violettfärbung. In gleicher Weise reagierte N,N-Diphenylharnstoff, der aus Diphenylthioharnstoff hergestellt worden war (16). Ein Hinweis auf die chemischen Vorgänge bei der gefundenen Farb-reaktion konnte nicht gefunden werden. Das 1,2,4-Triazol als Grundkörper des 5-Methyl-3-anilino-1,2,4-triazols wird als nahezu unempfindlich gegen Oxydationsmittel beschrieben (17). THIELE oxydierte Amidomethyl-triazol in wäßriger alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und erhielt das gelb gefärbte Azomethyl-Triazol (18). Das Silbersalz ist orange und das Kupfersalz dunkelgrün. REILLY und DRUMM oxydieren in ähnlicher Weise das 5-Amino-3n-Propyl-1,2,4-triazol und erhielten das 3,3²-Di-n-propyl-5,5²-azo-1,2,4-triazol als gelben Körper. Die entsprechenden Hydrazoverbindungen sind farblos (19).

Im ultravioletten Licht fluoresziert das Triazol schwach violett. N,N²-Diphenylharnstoff verhält sich ähnlich. Das Triazolon dagegen leuchtet verhältnismäßig hell weiß bis bläulich.

Das getrocknete Triazol und auch der Diphenylharnstoff werden vom Wasser nur schlecht benetzt. Beim Umkristallisieren des Triazols ist diese Erscheinung von Bedeutung. Größere Mengen Triazol lösen sich selbst bei starkem Rühren nur langsam in siedendem Wasser. Wesentlich schneller ist die Lösung zu sättigen, wenn das Triazol mit Alkohol angeteigt wird. Die Zugabe von Netzmitteln (Fewa, Fit, Avirol) zum Wasser erwies sich ebenfalls als sehr wirkungsvoll. Der Schmelzpunkt des Reintriazols wird durch diese Stoffe, wenn es nach dem Abnutschen mit wenig destilliertem Wasser gewaschen wurde, nicht beeinflusst.

Bei einigen Versuchen, besonders bei denen mit längerer Reaktionsdauer oder höherer Reaktionstemperatur, konnte aus den eingeengten wäßrigen Lösungen noch ein öliger harziger Stoff isoliert werden, wie z.B. aus den Rückständen vom Versuch 10.5b. Bei der Versuchsreihe 11 konnte aus der sauren eingeengten Lösung Triazolhydrochlorid und Triazolol abgetrennt werden. Aus dem Filtrat schied sich nach Zugabe von Ammoniak die erwähnte Verunreinigung ab. Die Färbung dieses Stoffes war verschieden (gelb, grün, braun oder violett). Eine geringe Abhängigkeit von der Reinheit des verwendeten Anilinsalzes war zu beobachten.

Diese Verunreinigung ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. Sie ist unlöslich oder sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton und in verdünnten Säuren. Wird die salzsaure Lösung mit wenig Nickelsulfatlösung versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht, fällt ein schmutzig violetter Niederschlag aus. Nach Zugabe von Kobaltsulfatlösung und Natronlauge fällt ein schmutzig brauner Niederschlag aus. COHN beschreibt die gleiche Reaktion bei der Verwendung von salzsaurem 3,5-Diamino-1-phenyl-1,2,4-triazol. Da das 5-Methyl-3-anilino-1,2,4-triazol diese Reaktion nicht gibt, wird es sich bei COHN (20) vielleicht auch um die Reaktion einer Verunreinigung handeln. Triazol-Triazolol-Gemische können durch umkristallisieren aus Wasser von dieser Verunreinigung getrennt werden. Die abgeschiedene harzige Masse enthält stets noch etwas Triazol.

Als Nachweis für Kobalt oder Nickel ist die von COHN beschriebene Reaktion nicht geeignet. Die Empfindlichkeit wäre wesentlich geringer als die Nachweisreaktion mit α -Nitroso- β -naphthol und Dimethylglyoxim bzw. Rubeanwasserstoff.

Es wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

Versuchsreihe	A	mit 4 n Schwefelsäure
Versuchsreihe	B	verschiedene Arbeitsweisen
Versuchsreihe	C	sonstige Versuche
Versuchsreihe	1	mit 1 n Schwefelsäure
Versuchsreihe	2	mit 4 n Schwefelsäure
Versuchsreihe	3	mit 4 n Salzsäure
Versuchsreihe	4	mit 12 n Schwefelsäure
Versuchsreihe	5	mit Wasser
Versuchsreihe	6	Variation der Reaktionszeit
Versuchsreihe	7	Variation der Anilinemenge
Versuchsreihe	8a	mit Anilinsulfat bei 118°
	8b	mit Anilinsulfat bei 132°
Versuchsreihe	9a	mit Anilinsulfat bei 143°
	9b	mit Anilinsulfat bei 164°
Versuchsreihe	10a	mit Anilinsulfat bei 182°
	10b	mit Anilinsulfat bei 225°
Versuchsreihe	11	mit Ammoniumsulfat
Versuchsreihe	12	mit Anilinsulfat bei veränderten Reaktionsbedingungen

Die von H. GHHLEN und L. BENATZKY (13) getroffene Feststellung, daß die Triazolausbeute bei einer bestimmten Salzsäuremenge ein Maximum erreicht, wurde durch die Versuchsreihe 3 bestätigt, und durch die Versuchsreihen 1, 2, 4 konnte gezeigt werden, daß mit Schwefelsäure die gleiche Abhängigkeit zu beobachten ist. Die Ergebnisse der Versuche mit 4 n Salzsäure (Reihe 3) und 4 n Schwefelsäure (Reihe 2) sind annähernd gleich. Damit ist bewiesen, daß die Reaktion nicht von der Art der Säure, sondern nur von deren Menge und Stärke beeinflusst wird, sofern keine störenden Nebenreaktionen eintreten. Die Bildung von Sulfanilsäure durch Umlagerung des Anilinsulfates, die bei einem Teil der durchgeführten Ver-

suche möglich wäre, trat nicht störend in Erscheinung. Sulfanilsäure, Cyanacethydrazid und etwas Schwefelsäure reagierten nicht beim Erhitzen. Die Ausgangsstoffe konnten zwar nicht quantitativ zurückgewonnen werden, der Rückstand aus den Lösungen enthielt jedoch noch einen großen Teil des Cyanacethydrazides neben etwas Sulfanilsäure. Die Menge eines entstandenen Reaktionsproduktes könnte nur sehr gering sein. Eine Störung der Versuche mit Cyanacethydrazid, Anilin und Schwefelsäure bzw. Anilinsulfat bei höheren Reaktionstemperaturen war also nicht zu erwarten.

Da das Anilinsulfat schwerer löslich ist als das Anilinhydrochlorid, tritt beim Versuch mit größeren Schwefelsäuremengen die Schwierigkeit auf, das Triazolol vom Anilinsulfat zu trennen. Durch Fällen des Sulfates mit Bariumhydroxyd, Auskochen des Anilins und Fällen des überschüssigen Bariumhydroxyds mit Ammoniumcarbonat ist eine Trennung möglich. Da aber besonders die Triazolausbeute interessierte, ist dieses Verfahren nur in einigen Fällen angewendet worden.

Leider sind bei der Verwendung wäßriger Säure zwei Reaktionsbedingungen miteinander verknüpft. Die maximale Temperatur wird durch die Säuremenge festgelegt. Es war anzunehmen, daß beide Bedingungen - Säuremenge und Reaktionstemperatur - die Reaktion in gleicher Weise beeinflussen. Da aber mit steigender Säuremenge die Siedetemperatur niedriger wird, muß bei einer mittleren Säuremenge ein Maximum der Triazolausbeute erhalten werden. Bekräftigt wird dies durch die Tatsache, daß bei Zugabe von Wasser (Reihe 5) mit steigender Menge und damit fallender Siedetemperatur die Ausbeute geringer wird. Bei den Versuchsreihen mit Anilinsulfat konnten Säuremenge und Temperatur beliebig variiert werden. Hier zeigte sich dann, daß mit steigender Säuremenge auch die Triazolausbeute größer wird. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt in der gleichen Weise.

Daß auch ohne Säurezusatz, selbst bei reinsten Ausgangsstoffen, Anilin und Cyanacethydrazid mit-

einander reagierten, konnte bestätigt werden. Auch in diesem Fall ist bei höherer Temperatur eine größere Ausbeute erhalten worden. Bei 143° fand keine Umsetzung mehr statt. Aus einem Ansatz, der bei 160-164° reagierte, konnten Triazol und Triazolone isoliert werden (9a.0, 5.3). Mit Säure trat bei Temperaturen um 100° noch Triazol und Triazolone im Reaktionsprodukt auf.

Bei allen Versuchen ist die praktische Ausbeute wesentlich geringer als die theoretische. Das kann auf eine unvollständige Umsetzung oder auf eine Zersetzung der Ausgangs- oder (und) Zwischenprodukte zurückzuführen sein. Die Endprodukte können sich bei den Reaktionsbedingungen nur geringfügig oder gar nicht zersetzen (C.1, C.2). Bei den Versuchen 1.4, 1.5 und 2.5 konnte in den Rückständen nach der Abtrennung der drei Reaktionsprodukte noch Cyanacethydrazid nachgewiesen werden. In den 30 Minuten war also trotz Anilinüberschuß nicht alles Cyanacethydrazid umgesetzt worden. Bei den Versuchen 1.1, 2.1, 10a.2, 10b.5 und 12.1, bei denen die Reaktions-temperatur hoch war, war nach der Reaktion kein Cyanacethydrazid festzustellen. Dagegen war eine stärkere Bildung von Ammoniak, Hydrazin und Kohlendioxyd zu beobachten. Bei den Versuchen mit größeren Säuremengen trat bei der Reaktion der Geruch nach Essigsäure auf.

Bei niedrigen Reaktionstemperaturen ist also nach 30 Minuten noch nicht alles Cyanacethydrazid umgesetzt worden, während bei höheren Temperaturen durch die starke Zersetzung die Bildung des Triazols beeinträchtigt wird.

In der Veröffentlichung von H. GEMLEN und E. BENATZKY (13) werden 30 Minuten als optimale Reaktionsdauer angegeben. Es fehlt der Hinweis, ob diese Feststellung für alle angegebenen Versuche gilt oder nur für den Ansatz mit der günstigsten Triazolausbeute. Da das Cyanacethydrazid nicht vollständig umgesetzt wurde, lag es nahe, bei verschiedenen Säurekonzentrationen die Reaktionsdauer zu variieren (Versuchsreihe 6).

4 n H ₂ SO ₄ ml	Reaktions- dauer Stunden	Diphenyl- harnstoff Gramm	Triazol Gramm	Triazolone Gramm
0,1	1/2	0,11	0,55	1,15
	2	0,0	0,6	1,17
	6	0,0	0,44	1,09
	18	0,0	0,16	1,1
	1/2	0,04	0,74	0,26
1,0	2	0,23	1,1	0,38
	6	0,42	1,08	0,37
	18	0,65	1,1	0,13
	1/2	-	-	-
10	2	0,04	?	?
	6	-	-	-
	18	0,92	?	?

Mit zunehmender Reaktionszeit steigt die Menge des Diphenylharnstoffs. Nach 2 Stunden ist das Maximum der Triazol- und Triazolonausbeute erreicht. Interessant ist, daß bei längeren Reaktionszeiten als 2 Stunden mit 0,1 ml Säure die Triazolmenge abnimmt, während mit 1 ml Säure die Triazolmenge geringer wird. Außerdem entstehen größere Mengen einer schmierigen Verunreinigung, die bei Ansätzen mit 10 ml Säure eine Trennung unmöglich machte. Diese ölige oder harzige Masse war teilweise stark gefärbt.

Ähnliche Versuche mit Anilinsulfat bei bestimmten Temperaturen und verschiedenen Säurevolumen bei gleichen Anilinnengen konnten leider aus Zeitmangel nicht durchgeführt werden.

Versuch 12.5 zeigt, daß bereits bei 30 Minuten bei Temperaturen über 160° das Maximum erreicht

sein muß, denn die Verlängerung der Reaktionsdauer bringt keine Vorteile im Vergleich zu Versuch 12.4 und 12.3. Eine Verkürzung der Zeit auf nur 6 Minuten wirkt sich nur geringfügig auf die Triazolausbeute aus, wie der Versuch 12.6 erkennen ließ.

Bei niedrigen Reaktionstemperaturen ist also das Maximum der Triazolausbeute nur durch eine entsprechende Verlängerung der Dauer des Siedens zu erreichen.

Bei der Bildung des Triazols aus dem Acetaminoguanidin wird Wasser abgespalten. Durch die Zugabe wässriger Säure und das Erhitzen unter Rückfluß wird diese Reaktion kaum begünstigt. Im Versuch B.5a wurde das Gemisch so erhitzt, daß das Wasser abdampfen konnte. Beim Versuch B.5b wurde die Säure in Form von Anilinsulfat zugegeben. Es wäre eine Ausbeutesteigerung festzustellen. Wurden die gleichen Mengen wie 9a.3 bei 143° unter Rückfluß erhitzt (B.3), so ging die Triazolausbeute zurück.

Nr.	Bedingung	Diphenylharnstoff	Triazol	Triazolon
2.5	3 ml 4 n H ₂ SO ₄ Rückfluß	0,07	0,55	0,24
B.5a	3 ml 4 n H ₂ SO ₄ ohne Rückfluß (185°)	0,29	0,87	0,2
B.5b	1,71 g Anilinsulfat ohne Rückfluß (185°)	0,35	1,21	0,67
9a.3	1,71 g Anilinsulfat ohne Rückfluß (143°)	0,015	0,44	0,35
B.3	1,71 g Anilinsulfat mit Rückfluß (143°)	0,07	0,41	0,36

es ist also vorteilhaft, Bedingungen zu schaffen, bei denen das während der Reaktion entstehende Wasser entfernt wird. Die Versuchsreihen 8,9,10,11 und 12 sind auf diese Weise durchgeführt worden.

Wie durch eine Änderung der Anilinmenge die Reaktion beeinflusst wird, sollte die Versuchsreihe 7 zeigen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle gegenübergestellt.

Nr.	Cyan- acethyd. Reaktionsdauer: 30 min	Anilin:	Säure	Diphenyl- harnstoff	Triazol	Triazolon
7.1	1	: 0,75	: 0,008	0,0	0,375	1,23
7.2	1	: 1	: 0,008	0,0	0,52	1,22
2.2	1	: 1,5	: 0,008	0,11	0,55	1,15
7.3	1	: 2,5	: 0,008	0,19	1,09	1,16
7.5	1	: 0,75	: 0,08	0,08	0,76	0,075
7.6	1	: 1	: 0,08	0,04	0,8	0,05
2.4	1	: 1,5	: 0,08	0,04	0,82	0,26
7.7	1	: 2,5	: 0,08	0,03	1,04	0,27
Reaktionsdauer: 2 h						
7.4	1	: 1	: 0,008	0,0	0,21	1,27
6.1	1	: 1,5	: 0,008	0,0	0,6	1,17
7.8	1	: 1	: 0,08	0,25	1,08	0,015
6.2	1	: 1,5	: 0,08	0,23	1,1	0,38

Mit steigender Anilinmenge erhöht sich also deutlich die Triazolausbeute. Bei kleinen Säureanteilen ist die Beeinflussung besonders auffallend. Die Triazolombildung ist wenigstens bei geringen Säurezusätzen nur unbedeutend von der Anilinmenge abhängig. Mit 1 ml Säure ist auch eine Erhöhung der Triazolonausbeute bei der Zunahme der Anilinmenge festzustellen.

Anilin, das 30 Minuten zum Sieden erhitzt wurde, hinterließ nach der Wasserdampfdestillation eine geringe Menge eines flockigen braunen Rückstandes, der unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Säure ist.

Bei Versuchen mit einem Anilinüberschuß tritt dieser Stoff als Verunreinigung im Reaktionsgemisch auf. Ob durch ihn die Niederschläge von Nickel- und Kobalt-hydroxyd angefärbt werden (Seite 16), wurde nicht untersucht.

Werden Cyanacethydrazid und Anilin anstelle von Anilinsulfat mit Ammoniumsulfat versetzt, wird ebenfalls die Bildung des Triazols begünstigt. Die Wirkung ist aber entsprechend der kleineren Acidität geringer. Die Bildung des Triazolons, die unter Abspaltung von Ammoniak erfolgt, kann durch das Zugabe von Ammoniumsalzen nicht zurückgedrängt werden, wie die Versuche der Reihe 11 zeigen. Die Anwendung von Ammoniumsulfat bringt also keine Vorteile.

Bei diesen Versuchen wurde beobachtet, daß durch Ammoniumsulfat die Löslichkeit des Triazolhydrochlorids beträchtlich erniedrigt wird. Aus der eingeengten salzsauren Lösung fällt beim Abkühlen nicht nur das Triazolon, sondern auch der größte Teil des salzsauren Triazols aus. Wird das Filtrat mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich eine geringe Menge eines triazolhaltigen Öles aus.

Auf diese Weise wurde die Reinigung von stark gefärbtem Rohtriazol versucht. Das Verfahren ist aber nicht vorteilhafter als das Umkristallisieren aus Wasser. 1 g tiefviolett gefärbtes Rohtriazol vom Versuch 12.5, das bei 204-205^o schmolz, wurde in einer Lösung von 2 g Ammoniumsulfat in 10 ml Wasser aufgeschwemmt und salzsauer gemacht. Es wurde erwärmt, bis sich alles gelöst hatte, und nach Abkühlen und längerem Stehen abgesaugt. Der Rückstand wurde mit wenig gesättigter Ammoniumsulfatlösung gewaschen, mit 50 ml Wasser zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak versetzt. Es schied sich beim Abkühlen 0,7 g Triazol ab, das nur wenig gefärbt war und bei 208-209^o schmolz.

Alle Versuche mit Säuremengen, die dem zugegebenen Anilin äquivalent sind, ergeben auch unter veränderten Reaktionsbedingungen zwar Diphenylharnstoff und Triazololol aber kein Triazol (oder so wenig, daß es nicht isoliert werden konnte). Um also eine günstige Triazolausbeute zu erhalten, muß ein genügender Überschuß an freiem, nicht als Salz gebundenem Anilin vorhanden sein.

Wird anstelle von Anilinsulfat (12.4) die äquivalente Menge Anilinhydrochlorid (C.4) verwendet, ist kein großer Unterschied der Triazolausbeute festzustellen.

In der Reihe 12 sind die Versuche mit dem Ziel durchgeführt worden, die maximalen Triazolausbeuten der bisherigen Versuche unter Berücksichtigung aller beeinflussenden Faktoren weiter zu steigern. Die Substanzgemische wurden zunächst im Heizbad erwärmt. Wie der Versuch 12.4 zeigt, bringt das Erhitzen mit kleiner Flamme keine Nachteile.

Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit wird die Ausbeute wenig geringer. Die Reaktionsprodukte sind dann aber sehr stark gefärbt.

Die höchste Ausbeute wurde beim Versuch 12.4 erreicht. Sie betrug etwa 34% des theoretischen Wertes bezogen auf das Cyanacetylhydrazid. In der Veröffentlichung von H.GEHLLEN und E.BENATZKY (13) wird die Ausbeute nach der Aufarbeitung der Mutterlauge mit 40% angegeben. Da es sich in diesem Fall nur um das Rohprodukt handeln kann, fehlt zum Vergleich die Angabe, wieviel Reintriazol vom angegebenen Schmelzpunkt gewonnen wurden. Der Versuch C.3 sollte diese Unklarheit beseitigen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieses Versuches den in der Veröffentlichung angegebenen Werten gegenübergestellt.

	Diphenylharnstoff	Gesamt- ausbeute	Reintriazol
Literatur	0,1	3,4 g 39%	? ?
Vers. C.3	1,06	3,76g 43%	2,58 g 29%

Die durchgeführten Versuche lassen folgende Zusammenhänge erkennen:

Die Triazolausbeute wird erhöht, wenn

die Säuremenge größer ist,
die Menge des freien Anilins größer ist,
die Reaktionstemperatur höher ist und
die Reaktionsdauer verlängert wird.

Das Maximum wird bei Anwendung größerer Säuremengen bereits in verhältnismäßig kurzer Reaktionszeit erreicht.

Die Anwesenheit von freiem, nicht als Salz vorliegendem Anilin ist eine Voraussetzung für die Triazolbildung.

Die Triazolonausbeute wird erhöht, wenn

die Reaktionstemperatur und
die Reaktionszeit optimal sind,
Säure vorhanden, aber die Säuremenge
sehr gering ist.

Die Ausbeuteänderung bei Variation der Anilinmenge ist außerdem abhängig von der Menge der zugesetzten Säure.

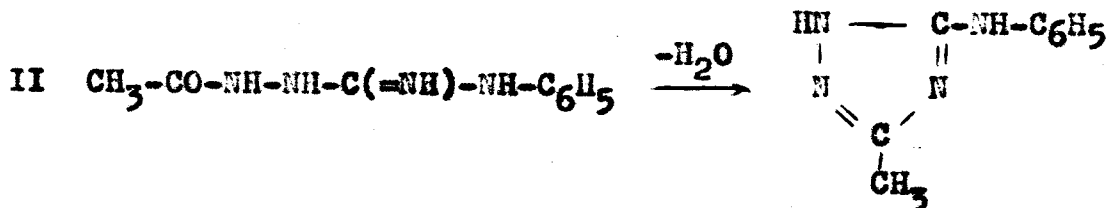
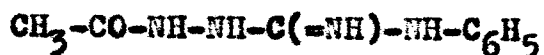
Die Diphenylharnstoffausbeute wird erhöht, wenn

die Reaktionstemperatur höher ist,
die Reaktionsdauer verlängert wird und
die Säuremenge größer ist.

Die Auswirkung bei der Variation der Anilinmenge ist abhängig von der Menge der zugegebenen Säure.

Wird zu dem Gemisch von Acetycyanhydrasid und Anilin wenig Natronlauge zugegeben, so wird die Gesamtausbeute geringer (C.5). Mit größeren Mengen Lauge erfolgt keine Umsetzung mehr (C.6).

Von H.GEHLW und E.BENNETZKY wird als Zwischenprodukt der Triazolbildung das substituierte Aminoguanidin angenommen und folgender Reaktionsablauf angegeben:



Die Reaktion II, die Triazolbildung aus Acylaminoguanidin und seinen Derivaten, ist bereits in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben worden. Aus Acetylaminoguanidin stellten J.THIELE und W. MANCHOT (23) bzw. J.THIELE und K.HEIDENREICH (18) Triazol her. Aus substituiertem Aminoguanidin und Essigsäureanhydrid erhielten es M.BUSCH und P.BAUER (21). Die Reaktion von Aminoguanidinnitrat mit verschiedenen aliphatischen Carbonsäuren untersuchten REILLY und DRUMM (19). LIEBER und SCHIFF reduzierten in Essigsäure das Nitroaminoguanidin und erhielten das entsprechende Triazol (22). Aus substituierten Acylaminoguanidinen ist an der Pädagogischen Hochschule Potsdam das Triazol dargestellt worden (13). Das entspricht der Reaktion nach Gleichung II.

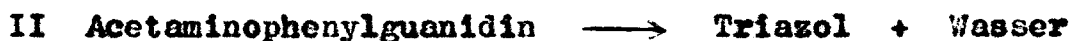
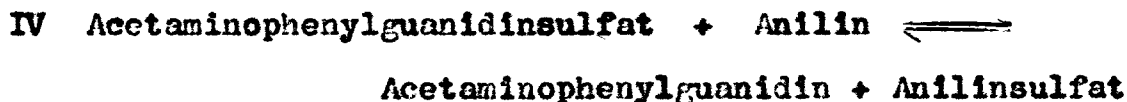
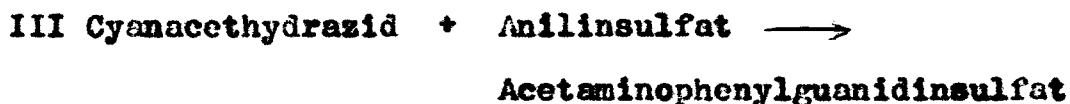
Wie die durchgeführten Versuche zeigen, wird die Triazolbildung durch Säurezugabe begünstigt. Es ist anzunehmen, daß durch die Säure besonders die Reaktion nach Gleichung II katalysiert wird, denn der Ringschluß der substituierten Aminoguanidine erfolgt, wie aus den oben zitierten Veröffentlichungen hervorgeht, auch in befriedigender Ausbeute, wenn keine starken Mineralsäuren zugegen sind. Die Anwesenheit starker Säuren ist jedoch keine Bedingung für die Triazolbildung, wie die Versuche der Reihe 5 beweisen.

Daß es sich um eine katalytische Wirkung handelt, ergibt sich aus der Tatsache, daß mit wesentlich weniger Säure bei einer entsprechenden Verlängerung der Reaktionszeit die gleiche Triazolausbeute erhalten wird. Theoretische Erwägungen zur Säurekatalyse der Aminoguanidinbildung wurden von H. GEHLEN und E. BRUNATZKY gemacht (13).

Mit den Gleichungen I und II läßt sich jedoch nicht erklären, warum ohne freies Anilin, mit überschüssigem Anilinsalz kein Triazol, sondern nur Triazolon gebildet wird.

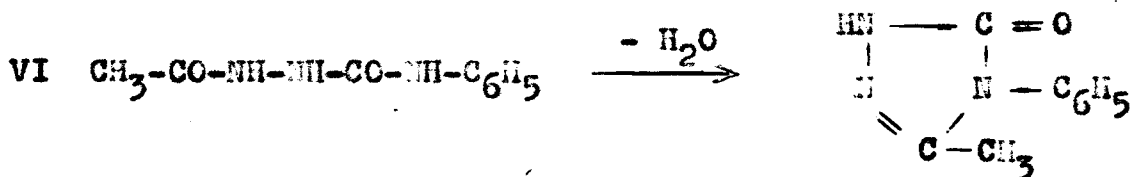
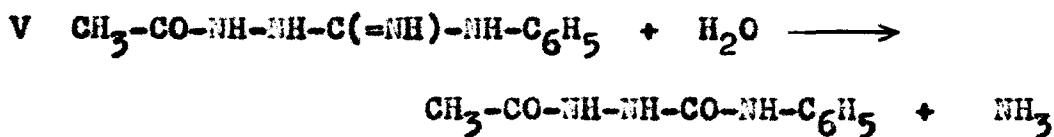
Diese Erscheinung ließe sich deuten, wenn angenommen wird, daß sich nur aus dem Aminoguanidin und nicht aus seinem Salz das Triazol bilden kann. Durch Versuche mit dem Acetaminophenylguanidin könnte diese Frage beantwortet werden.

Es ergibt sich dann folgender Reaktionsablauf:



Nach Reaktion IV kann die Erhöhung der Triazolausbeute beim Überschuß von Anilin durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes erklärt werden.

Triazolon bildet sich aus dem durch Vorseifen des Aminoguanidins entstandenen Semicarbazid (13).



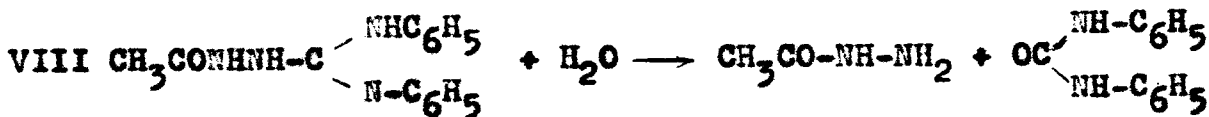
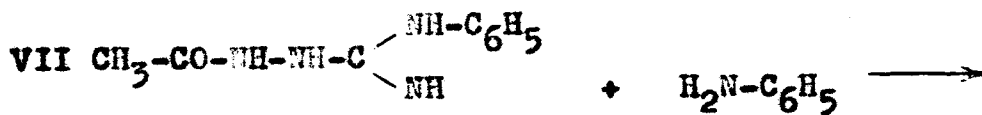
Die Bildung von Triazolonen ist von H. GEHLBON aus den Acylsemicarbaziden mit verdünnter Kalilauge durchgeführt worden (14). Auch WIDMANN arbeitete mit verdünnten Laugen (24). Bei Zugabe von Natronlauge zu dem Gemisch von Cyanacethydraxid und Anilin und 30 Minuten langem Sieden bildete sich jedoch kein Triazolon. Acetylamino Guanidin scheint sich also in alkalischer Lösung schlechter zu bilden, denn bereits sehr kleine Säuremengen genügen, um die Triazolonausbeute wesentlich zu erhöhen. Es ist dabei notwendig, daß die Reaktionstemperatur hoch genug ist (Reihe 10a). Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Triazolonausbeute bei Zugabe von wenig Säure nur geringfügig zu. Sie erhöht sich aber, wenn mehr Säure zugesetzt wird. Beim Abbruch der Reaktion ist^{III} in diesen Fällen die Umsetzung noch nicht vollständig.

Die Geschwindigkeit der Reaktion nach Gleichung V scheint mit zunehmender Säuremenge kleiner zu werden, so daß dann der Reaktionsablauf nach Gleichung II überwiegt. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß das Aminoguanidin und seine Derivate relativ beständig gegen saure Hydrolyse sind (16, Seite 193).

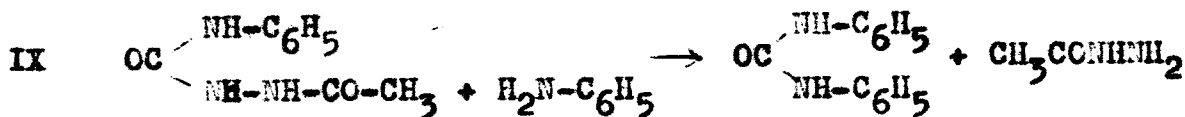
Das gebildete Semicarbazid wird aber unter den Reaktionsbedingungen der durchgeführten Versuchsreihen weiter verseift, und nur ein Teil wandelt sich in das Triazolon um. Die Endprodukte dieser Spaltung sind Essigsäure, Hydrazin, Kohlendioxyd und außerdem wird bei der Hydrolyse des Acetylamino phenylguanidins Ammoniak gebildet. Qualitativ sind alle diese Verbindungen nachgewiesen worden. Bei Temperaturen über 170° wird besonders die Kohlendioxydentwicklung stärker.

Da sich Guanidinsalze mit primären Aminen beim Schmelzen zu substituierten Guanidinen und Ammoniak umsetzen (16, Seite 187), ist es nicht abwegig, diese Reaktion auch auf das substituierte Aminoguanidinsalz zu übertragen, zumal Harnstoffe (16, Seite 151) und Semicarbazide (16, Seite 167) in gleicher Weise reagieren.

Durch thermische Spaltung des entstandenen Produktes, eventuell katalysiert durch Säure, kann dann N,N'-Diphenylharnstoff entstehen.



Denkbar wäre auch die Diphenylharnstoffbildung durch Umamidierung des Semicarbazids. Die Darstellung substituierter Harnstoffe durch Umamidierung ist präparativ von Bedeutung (16, Seite 151).



Diese Reaktion könnte auch durch Spaltung des Semicarbazids in Acethydrazid und Phenylisocyanat und Umsetzung des Isocyanates mit Anilin erklärt werden.

Versuche zur Bestätigung dieser Reaktionsfolgen wurden nicht durchgeführt.

Zusammenfassung

Die Beeinflussung der Triazolausbeute durch Variation der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer, der Anilin- und der Säuremenge wurde untersucht.

Verschiedene Arbeitsweisen und Trennungsmethoden wurden angewendet und miteinander verglichen.

Es wurde gezeigt, daß Schwefelsäure und Salzsäure in ihrer Wirkung ähnlich sind.

Die Triazolausbeute konnte nur geringfügig (bis auf 34%) gesteigert werden. Es war nicht möglich, die Reaktion so zu beeinflussen, daß das Triazol als einziges Reaktionsprodukt in größeren Mengen entsteht. Die Gesamtausbeute an Triazol und Triazolon betrug maximal 47%.

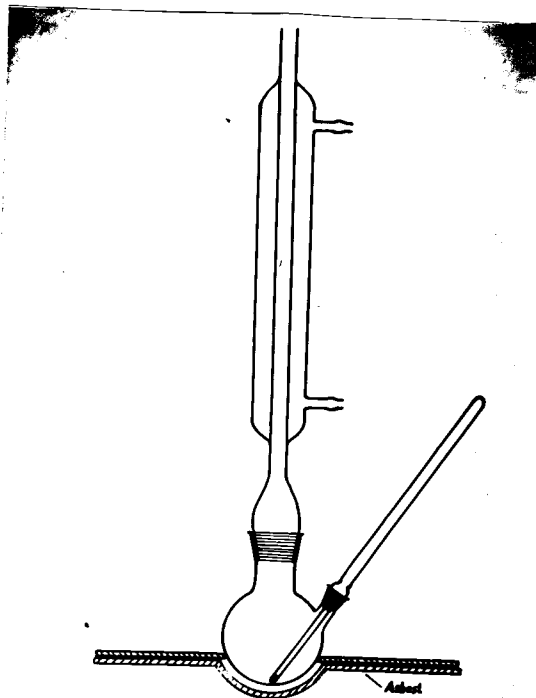
Eine Farbreaktion des Triazol wurde beschrieben.

Orientierend wurde die Löslichkeit des Triazols und des Triazolons in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und die Schmelzkurve von Triazol-Triazolon-Gemischen aufgenommen.

Zur Darstellung des Cyanacethydrazids wurden einige ergänzende Bemerkungen gemacht.

Arbeitsweise I

In einem 100 ml Rundkolben mit Rückflußkühler (Bild 7) wurde das Gemisch mit kleiner Flamme erhitzt. Nachdem es homogen war, wurde die Temperatur abgelesen, und von da an wurde die in den Tabellen angegebene Zeit gerechnet. Nach deren Ablauf wurde wieder die Temperatur abgelesen und die Flamme entfernt. Dann wurde der Kolben im siedenden Wasserbad erhitzt und Anilin und Wasser im Vakuum der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Der p_H -Wert wurde mit Unitestpapier bestimmt (nach dem das Gemisch homogen war und zum zweiten Mal, nachdem der Destillationsrückstand mit Wasser aufgenommen und das restliche Anilin herausgekocht worden war). Es wurde 30 Minuten destilliert.



Arbeitsweise II

Die Umsetzung wurde wie bei der Arbeitsweise I durchgeführt. Der Kolben ist jedoch während der Destillation nicht im Wasserbad, sondern mit kleiner entleuchteter Flamme erhitzt worden. Die Innentemperatur stieg dabei auf 140° . Es wurde 20 Minuten destilliert.

Arbeitsweise III

Die Umsetzung wurde wie bei der Arbeitsweise I durchgeführt. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes auf

etwa 100-110° wurden 75 ml heißes Wasser zugegeben, und dann wurde mit schwacher Flamme bei Normaldruck 20 Minuten destilliert. Bei Versuchen mit 3,8 ml Anilin sind etwa 20 ml Wasser überzutreiben.

Arbeitsweise IV

Das Reaktionsgemisch wurde im offenen Gefäß (bei Temperaturen bei 162° im 25 ml Becherglas, bei Temperaturen über 162° im 28 mm weiten und auf 120 mm verkürzten Reagenzglas) im Ölbad auf die angegebene Temperatur erhitzt. Mit einer Statexanlage wurde die Temperatur konstant gehalten. Als Reaktionsdauer wurde die Zeit zwischen dem Bintauchen in das aufgeheizte Bad und dem Herausnehmen bezeichnet. Nach dem Abkühlen auf etwa 100° wurde Wasser zugegeben und bei Normaldruck Anilin und Wasser abdestilliert. Es wurde wieder 20 Minuten zum Sieden erhitzt.

Arbeitsweise V

Das Reaktionsgemisch wurde im verkürzten 28 mm Reagenzglas mit sehr kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Bei etwa 140-150° beginnt unter Schäumen und Wasserdampfentwicklung die Reaktion. Die Flamme wurde so reguliert, daß nach der Beendigung des Schäumens das Gemisch gleichmäßig siedete und die Kondensationszone sich ungefähr 3-7 cm über der Flüssigkeitsoberfläche befand. Nach dem Abkühlen auf etwa 100° wurde der Inhalt des Reagenzglases mit heißem Wasser in einen Rundkolben gespült und 20 Minuten lang Anilin und Wasser abdestilliert.

Trennungsmethode I (Versuchsreihe A)

Der Destillationsrückstand wurde mit heißem Wasser auf etwa 75 ml aufgefüllt und nach kurzem Aufkochen wurde der Diphenylharnstoff abgesaugt. Es wurde auf genau 75 ml aufgefüllt. Die Lösung blieb über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Kristallisat A wurde abgesaugt und das Filtrat auf 12 ml eingeeengt. Zu weit eingeeengte Lösungen wurden mit Wasser auf 12 ml aufgefüllt. Nach etwa 15 Stunden wurde das Kristallisat B (Triazolon) abgesaugt. Bei weiterem Stehen scheidet sich oft noch eine geringe Menge Rohsubstanz aus. Nur in einigen Fällen wurde das letzte Filtrat auf 1-2 ml eingeeengt. Neben Anilinsulfat wurde im Rückstand bei einigen Versuchen durch Sublimieren und Bestimmen des Mischschmelzpunktes noch Cyanacetylhydrazid nachgewiesen.

Trennungsmethode II

Der Destillationsrückstand wurde mit wenig heißer Natronlauge erwärmt. Vom ungelösten Diphenylharnstoff wurde abgesaugt. Nach dem Abkühlen ist dann das Filtrat tropfenweise mit Essigsäure versetzt worden. Das ausfallende Triazol wurde noch vor dem Erreichen des Neutralpunktes abgenutscht. Aus dem Filtrat kristallisiert nach Ansäuern und einigem Stehen das Triazolon aus.

Trennungsmethode III (bei fast allen Versuchsreihen)

Der Destillationsrückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und schnell bis zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Diphenylharnstoff abgesaugt und das Filtrat auf 20 ml aufgefüllt. Diese Lösung blieb einige Stunden stehen. Es fällt das Kristallisat B (Triazolon) aus. Bei Gemischen, die viel Triazol enthalten, scheidet sich manchmal sehr langsam das Triazolhydrochlorid

in weißen faserigen Kristallbüscheln aus, die sich deutlich vom auskristallisierten Triazolon unterscheiden. In diesem Fall wurde sofort abgesaugt und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt und zum Sieden erhitzt. Durch tropfenweise Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung wird die Lösung alkalisch gemacht. Nach dem Abkühlen ist das Triazol (Kristallisat A) abgenutscht worden.

Trennungsmethode IV

Es wurde wie bei der Trennungsmethode III gearbeitet, nur wurde nach dem Abfiltrieren des Diphenylharnstoffes nicht auf 20 ml sondern auf 80 ml aufgefüllt.

Trennungsmethode V (Versuchsreihe 11)

Der Destillationsrückstand soll nicht mehr als 15 ml betragen. Er wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und einige Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Dann wurde abgesaugt. Der Rückstand wurde mit möglichst wenig Wasser gewaschen bis sich die verfilzten Nadeln des Triazolhydrochlorids gelöst hatten. Es bleibt Triazolon (Kristallisat B) zurück. Das Filtrat (etwa 30 ml) wurde zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Beim Abkühlen und Stehen kristallisiert das Triazol aus (Kristallisat A). Aus dem Filtrat des angesäuerten Destillationsrückstandes kann nach dem Alkalisigmachen die ölige Verunreinigung abgetrennt werden.

Trennungsmethode VI

Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und zum Sieden erhitzt. Der Diphenylharnstoff wurde abfiltriert und mit 20 ml Wasser ausgekocht und wieder abgesaugt. Die 120 ml Filtrat bleiben über Nacht im Eisschrank stehen. Das ausgefallene Triazol wird

abgesaugt und das Filtrat auf 20 ml eingeengt und angesäuert. Beim Abkühlen kristallisiert das Triazol aus. Wird nach dem Absaugen das Filtrat alkalisch gemacht, so scheidet sich eine triazolhaltige schmierige Masse ab.

Diese Methode eignet sich besonders zur Trennung von triazolreichen Reaktionsprodukten. Das danach gewonnene Triazol ist sehr rein und im Verhältnis zu den anderen Methoden am wenigsten gefärbt.

5-Methyl-3-anilino-1,2,4-triazol
(Ausbeute in Gramm)

aus 2,5 g Cyanacethydräzid
und 3,8 ml Anilin

Reihe Nr.	1	2	3	4	5 H ₂ O	8a 118°	8b 132°	9a 143°	9b 162°	10a 185°	10b 225°
0	--	--	--	--	0,3	--	0,0	0,0	--	0,3	--
1	0,37	0,46	0,44	0,7	--	--	--	--	--	--	--
2	0,51	0,55	--	0,92	0,28	--	--	0,0	--	0,9	--
3	0,64	0,78	0,72	1,13	0,24	--	0,27	0,44	--	0,96	--
34 4	0,32 0,21	0,82	0,82	0,87	0,0	0,68	--	0,9	--	1,01	--
5	0,28	0,55	0,49	0,0	0,0	0,96	1,3	1,28	1,34	1,27	1,38
56 6	0,12	--	--	--	--	--	--	1,27	--	--	--

5-Methyl-4-phenyl-1,2,4-triazolon
(Ausbeute in Gramm)

aus 2,5 g Cyanacethydräzid
und 3,8 ml Anilin

Reihe Nr.	1	2	3	4	5 H ₂ O	8a 118°	8b 132°	9a 143°	9b 162°	10a 185°	10b 225°
0	--	--	--	--	1,1	--	--	0,0	--	0,73	--
1	1,6	1,37	1,57	1,43	0,0	--	--	--	--	--	--
2	1,57	1,15	--	1,15	1,43	--	--	0,12	--	1,35	--
3	0,98	1,0	0,92	0,78	1,17	--	0,27	0,35	--	1,01	--
34 4	0,24 0,0	0,26	0,67	0,24	0,95	0,16	--	0,38	--	0,9	--
5	0,1	0,24	0,53		0,0	0,15	0,39	0,55	0,39	0,65	0,69
56 6	0,36	--	1,2	0,27	--	--	--	0,46	--	0,65	--

Triazol + Triazolon
(Ausbeute in Gramm)

aus 2,5 g Cyanacethydrasid
und 3,8 ml Anilin

Reihe Nr.	1.	2	3	4	5 H ₂ O	8a 118°	8b 132°	9a 143°	9b 162°	10a 185°	10b 225°
0	---	---	---	---	1,4	--	--	0,0	--	1,03	--
1	1,97	1,83	2,01	2,13	--	--	--	--	--	--	--
2	2,08	1,7	--	2,07	1,71	--	--	0,12	--	2,25	--
3	1,62	1,78	1,64	1,91	1,41	--	0,54	0,79	--	1,97	--
34	0,56										
4	0,21	1,08	1,49	1,11	0,95	0,84	--	1,28	--	1,91	--
5	0,38	0,79	1,02	?	0,0	1,14	1,69	1,83	1,73	1,92	2,07
56								1,73			
6	0,58	--	1,2	0,27	--	--	--	--	--	0,65	--

Diphenylharnstoff
(Ausbeute in Gramm)

aus 2,5 g Cyanacethydrasid
und 3,8 ml Anilin

Reihe	1	2	3	4	5 H ₂ O	8a 118°	8b 132°	9a 143°	9b 162°	10 a 185°	10b 225°
0	--	--	--	--	0,33	--	--	0,0	--	0,15	--
1	0,31	0,16	0,22	0,17	--	--	--	--	--	--	--
2	0,21	0,11	--	0,12	0,3	--	--	0,01	--	0,23	--
3	0,15	0,12	0,25	0,32	0,32	--	0,0	0,015	--	0,25	--
34	0,025										
4	0,0	0,04	0,26	0,1	0,0	0,0	--	0,11	--	0,25	--
5	0,0	0,07	0,09	0,08	0,0	0,0	0,14	0,26	0,4	0,37	0,22
56								0,26			
6	0,0	--	0,0	0,0	--	--	--	--	--	0,15	--

Arbeitsweise I, Trennungsmethode I

Versuchsreihe A (mit 4 n Schwefelsäure

2,5 g Cyanacethydrasid, 3,8 ml Anilin

Reaktionszeit: 30 Minuten

Nr.	ml Säure & H ₂ SO ₄	Rkt.tem. PH-Wert	Diphenylharnstoff		Kristallisat A (Triazol)		Kristallisat B (Triazol)		Bemerkung
			Gramm	Grad	Gramm	Grad	Gramm	Grad	
A.0	----	185-210 8 / 7-8	0,61	243-244	---		1,42 x 0,65	117-139 141-152	B aus 12 ml, aus 50 ml fiel nichts aus, Bx aus 20 ml
A.1	1 Trpf.	185-215 8 / 7-8	0,32	242-244	1,5 x 0,82 xx 0,59	123-140 124-148 124-147	0,16 x 0,18 x 0,67	140-147 124-147	Az und Ax aus 100ml x, xi aus 6 ml Axix 0,17 148-151°
A.2	0,1 ml 0,0196 g	177-180 8/7-8	0,12	241-242	1,67 x 1,13 xx 0,59	120-155 123-165 178-201	0,42 x; xi 0,5 Bx 0,38	123-142 124-146 149-151	Bz aus 12 ml (Roh- substanz B und Pro- dukt aus Mutterlauge)
A.3	0,3 ml 0,059 g	132-136 7 / 6-7	0,26	240-241	1,76 x 1,04	120-136 122-150	0,16 x 0,22	133-149 122-146	x aus 100 ml x aus 6 ml
A.4	1,0 ml 0,196	110-115 7 / 6	0,11	238-242	1,1 x 0,54	122-177 205-208	0,23 x 0,42	144-152 123-145	A aus 100ml!! B aus 12 ml aus 1 ml 0,088 186°!
A.5	3,0 ml 0,588 g	100-102 6 / 5	0,08	242-243	0,92 0,67	207-208	0,35 x 0,17	141-150 134-150 136-151	
A.6	10,0 ml	100	----	--	--	--	1,65	130-?	B enthält sehr viel Anilinsulfat

Versuchsreihe B

Reaktionszeit: 30 Minuten

Nr.	Mengen wie bei Nr.	Arbeits- weise	Trennungs- methode	Diphenyl- harnstoff	Kristallisat A	Kristallisat B	Bemerkung
B.0	wie A.0	I	I	---	---	0,71 x 0,51 130-151 151-153	2 Stunden im Vakuum bei 100 destilliert
B.4a	wie A.4	II	I	0,0	0,76 208-209		B nicht abgetrennt
B.4b	wie A.4	II	I	0,0	0,88 208-209	0,3 137-149	
B.4c	wie A.4	III	I	0,02	0,76 208-209	0,18 146-149	
B.4d	wie A.4	III	I	0,05	0,71 208-209	0,22 130-143	
B.5a	wie A.5	(bei 185°) IV	V	0,29	0,87 204-205	0,2 153-154	
B.5b	wie A.5 statt SMU- re 1,71 & Anilinsulf.	(bei 185°) IV	V	0,35	1,21 207-209	0,67 158-153	
B.5	wie 9a.3	Rückfluß I (bei 143°)	V	0,07	0,41 202-205	0,36 146-149	

Versuchsreihe C

Nr.	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches	Reaktions- bedingungen	Diphenyl- harnstoff	Kristallizier- Triazol	Kristallizier- Triazol	Bemerkung
C.1	2 g Triazol 4 ml Anilin	Arbeitsweise V 2 Stunden	---	---	1,8	152-153
C.2	2 g Triazol 4 ml Anilin	Wie C.1	---	1,62	208-209	Nach Arbeitw. I wurden 30 mg Di- phenylh. und 1,86g Triazol erhalten
C.3	2,5 g Cyanacethy- 3,8 ml Anilin 1 ml 20%ige HCl	Arbeitsw. I Trennmeth. III 30 Minuten	0,53	1,29	199-202	B aus 10 ml
C.4	2 g Cyanacethy- 1,25g Anilinhydro- chlorid 10 ml Anilin	Arbeitsw. V Trennmeth. III 30 Minuten	0,39	1,11	203-205	191-193
C.5	2,5 g Cyanacethy- 3,7 ml Anilin 2 Tropf. 1n NaOH	Arbeitsw. V 30 Minuten	0,08	---	0,0	106-130 B nach anothern aus 10 ml
C.6	2,5 g Cyanacethy- 3,7 ml Anilin 1 ml 4 n NaOH	Arbeitsw. I Reaktionstemp- ratur 105-115	---	---	1,57	187-189 aus 20 ml nichts aus 5 ml wenig B aus 2 ml, B war Cyanacethydrizid

Versuchsreihe I

Arbeitsweise III

Reaktionszeit: 30 Minuten

1 n Schwefelsäure, 2,5 g Cyanacetylhydrat, 3,8 ml Anilin

Nr.	ml Säure g H ₂ SO ₄	Rkt. tem. pH-Wert	Trenn- meth.	Diphen- barnst. Gramm	Kristallisat A (Triazol) Grad Gramm	Kristallisat B (Triazol) Grad Gramm	Bemerkung
1.1	1 Tropf. 0,002 g	170-193 8 / 7-8	I	0,325 x 0,27	123-146	128-148	Bei der Reaktion ent- weicht Ammoniak
					140-152	148-152	
1.2	0,12 ml 0,00588 g	160-182 8 / 7-8	III	0,37	206-208	151-153	NH ₃ -Entwicklung bei der Reaktion
1.3	0,4 ml 0,0196 g	125-135 8 / 7	I	0,23	123-147	137-150	NH ₃ -Entwicklung
					127-165	151-153	
1.3/4	0,8 ml	110-114 7-8/6-7	III	0,21	127-180	134-149	NH ₃ -Entwicklung
					206-208	150-152	
1.4	0,4 ml 0,0196 g	125-135 8 / 7	I	0,36 x 0,78	125-196	141-151	NH ₃ -Entwicklung
					208-209	124-147	
1.5	1,2 ml 0,588 g	100-108 6-7/5-6	III	0,15	207-208	150-152	NH ₃ -Entwicklung
					206-2075	148-151	
1.6	0,4 ml 0,0196 g	100-108 6-7/5-6	I	0,025	208-209	183-191	B besteht zum größten Teil aus Cyanacetylhydr.
					208-209	205-207	
1.6	1,2 ml 0,588 g	100-107 5-6/5	III	0,0	207-208	185-189	B besteht zum größten Teil aus Cyanacetylhydr.
					208-209	185-187	
1.6	1,2 ml 0,588 g	99-108 5 / 5	I	0,0	208-209	124-146	
					208-209	143-153	
1.6	1,2 ml 0,588 g	99-108 5 / 5	I	0,12	0,365 x 0,3	147-152	
					0,12	152-153	

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

| Nr. | ml Säure
& H ₂ SO ₄ | Rht. tem.
pH-Wert | Trenn-
metho. | Diphen-
harast. | Kristallisat A
(Triätholen) | Kristallisat B
(Triätholen) | Bemerkung | | |
|-----|--|----------------------|------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|----------|--|
| 2.1 | 1 Tropf. | 165-186
7-8/7 | I | 0,15 | 1,66 | 123-154 | 0,36 | 130-150 | Bei der Reaktion
entweicht Ammoniak |
| | | | III | 0,16 | 0,46 | 207-208 | 1,37 | 152-1535 | |
| 2.2 | 0,1 ml
0,0196 g | 165-183
7/7 | I | 0,12 | 1,53 | 124-174 | 0,44 | 122-149 | Bei der Reaktion
entweicht Ammoniak |
| | | | III | 0,11 | 0,53 | 207-208 | 1,15 | 151-153 | |
| 2.3 | 0,3 ml
0,0588 g | 135-137
6-7/7 | I | 0,25 | 1,56 | 124-193 | 0,39 | 129-150 | Bei der Reaktion
entweicht Ammoniak |
| | | | III | 0,12 | 0,78, | 207-208 | 1,0 | 143-152 | |
| 2.4 | 1,0 ml
0,196 g | 110-113
6 / 6 | I | 0,04 | 0,74 | 208-209 | 0,26 | 131-152 | |
| | | | III | 0,04 | 0,82 | 202-204 | 0,26 | 152-153 | |
| 2.5 | 3,0 ml
0,588 g | 102-109
6 / 5 | II | 0,07 | 0,55 | 208-209 | 0,24 | 135-151 | |

Versuchsreihe 3 4 n Salzsäure, 2,5 g Cyanacetat, 3,8 ml Anilin

Reaktionszeit: 30 Minuten

Arbeitsweise III

| Nr. | ml Säure | Rkt. tem.
pH-Wert | Trenn-
meth. | Diphen.
harnst.
Gramm | Kristallisiert A
(Triazol) | | Kristallisiert B
(Triazolon) | | Bemerkung |
|-----|----------|----------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|---------------------------------|---------|---|
| | | | | | Gramm | Grad | Gramm | Grad | |
| 3.1 | 1 Tröpf. | 170-195
8 / 7 | I | 0,15 | 1,69 | 124-190 | 0,405 | 138-149 | NH ₃ -Entwicklung
mit Kohle behandelt |
| | | | | | x 0,92 | 124-195 | x 0,23 | 124-147 | |
| 3.3 | 0,3 ml | 135-141
8 / 6-7 | I | 0,22 | 0,44 | 199-204 | 1,57 | 152-153 | A war etwas gelb |
| | | | | | x 0,73 | 124-196 | 0,41 | 136-150 | |
| 3.4 | 1,0 ml | 110-127
6 / 6 | III | 0,26 | 0,92 | 207-208 | 0,92 | 152-153 | x aus 75 ml
x' aus 5 ml |
| | | | | | x 0,21 | 124-152 | 0,56 | 140-149 | |
| 3.5 | 3,0 ml | 105-116
5-6/5-6 | I | ? | 0,82 | 207-208 | 0,675 | 149-152 | Diphenylharnstoff
nicht gewogen |
| | | | | | x 0,49 | 185-203 | 0,53 | 150-152 | |
| 3.6 | 10,0 ml | 100-112
4 / 3-4 | I | 0,085 | 0,88 | 160-201 | x 0,32 | 129-149 | mit Kohle behandelt |
| | | | | | x 0,485 | 208-208,5 | 0,47 | 150-152 | |
| 3.6 | 10,0 ml | 100-112
4 / 3-4 | I | 0,0 | 0,06 | 150-152 | 0,26 | 150-153 | mit Kohle behandelt |
| | | | | | 0,55 | 150-153 | 0,65 | 136-150 | |

Arbeitsweise III, Reaktionszeit: 30 Minuten

Versuchsreihe 4 12 n Schwefelsäure 2,5 g Cyanacethydrizid, 3,8 ml Anilin

| Nr. | ml Säure
g H ₂ SO ₄ | Rkt. temp.
pH-Wert | Trenn-
meth. | Diphen-
harzst. | Kristallisat A
(Triazol) | | Kristallisat B
(Triazol) | | Bemerkung |
|-----|--|-----------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|
| | | | | | Gramm | Grad | Gramm | Grad | |
| 4.1 | 1 Trpf. | 85-179
8 / 7 | I | 0,145 | 1,46 | 126-192 | 0,66 | 142-147 | |
| | | | | | x 0,8
xx 0,5 | 198-207
207-208 | x,xx 0,45 | 124-147 | |
| 4.3 | 0,33 ml
= 0,194 g | 130-140
7/5-6 | I | 0,31 | 1,35 | 125-192 | 0,53 | 127-142 | |
| | | | | | x 0,67 | 205-207 | x 0,4 | 124-147 | |
| 4.4 | 1,0 ml
= 0,588 g | 110-119
6 / 5 | III | 0,32 | 1,13 | 199-204 | 0,78 | 149-152 | |
| | | | | | 0,87 | 208-208,5 | 0,24 | 146-152 | |
| 4.5 | 3,33 ml
1,96 g | 100-103
5 / 4-5 | III | 0,08 | 0,01 | 203-ab
210 Zers. | 1,32 | 158- | A und B bestand zum
größten Teil aus Ani-
linsulfat |
| | | | | | | | 4,0 | ab 200
Zersets,
152-153 | |
| 4.6 | 10 ml | 100 107 | | 0,0 | | | 0,27 | | Sulfat gefällt, nach
dem Aufarbeiten x |
| 4.2 | 3 Tropf. | 170-178 | I | 0,1 | 1,81 | 124-177 | 0,2 | 124-140 | |
| 4.2 | 3 Trpf. | 170-178
7-8/ 6 | III | 0,12 | 0,92 | 200-206 | 1,15 | 152-153 | |

Arbeitsweise III, Reaktionszeit: 30 Minuten
 2,5 g Cyanacethydrizid, 3,8 ml Anilin

Versuchsreihe 5 mit Wasser

| Nr. | ml Wasser | Rkt.tem.
Ph-Wert | Trenn.
meth. | Diphen.
harzst.
Gramm | Kristallisiert A
(Triazol) | | Kristallisiert B
(Triazol) | | Bemerkung |
|-----|-----------|---------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|---------|-------------------------------|---------|-------------------------------------|
| | | | | | Gramm | Grad | Gramm | Grad | |
| 5.0 | 0,0 ml | 188-201
7-8/7 | I | 0,35 | 0,55 | 124-147 | 1,16 | 127-147 | |
| | | | | | | | | | |
| 5.2 | 0,1 ml | 170-187
7-8/7 | I | 0,3 | 1,19 | 140-200 | 0,7 | ? | B nicht untersucht |
| | | | | | | | | | |
| 5.3 | 0,3 ml | 160-164
7-8/8 | I | 0,31 | 1,1 | 124-141 | 0,39 | 124-135 | |
| | | | | | | | | | |
| 5.4 | 1,00 ml | 107-114 | I | 0,0 | 0,0 | -- | 0,95 | 1888190 | B besteht aus Cyan-
acethydrizid |
| | | | | | | | | | |

Arbeitsweise III, Reaktionszeit: veränderlich
 2,5 g Cybacethydrasid, 3,8 ml Anilin
 Trennungsmethode III

Versuchsreihe 6

| Nr. | ml Säure | Rkt. tem. | Diphenyl
harzst.
Gramm | Kristallinat A
(Triazol) | | Kristallinat B
(Triazol) | | Bemerkung |
|-----|----------|-----------|------------------------------|-----------------------------|---------|-----------------------------|-----------|--|
| | | | | Gramm | Grad | Gramm | Grad | |
| 6.1 | 0,1 ml | 165-203 | 0,0 | 0,6 | 205-207 | 1,17 | 153-153,5 | A und B schwach violett |
| 6.2 | 1,0 ml | 115-116 | 0,23 | 1,1 | 208-209 | 0,38 | 145-150 | A und B nur sehr wenig
gefärbt |
| 6.3 | 1,0 ml | 101-104 | 0,04 | | | | | Aus der gelben öligen
Masse ließ sich nur etwas
(0,01 g) Diphenylharzst.
gewinnen |
| 6.4 | 0,1 ml | 170-200 | 0,0 | 0,44 | 204-206 | 1,09 | 152-153 | B schwach violett
A rot-violett |
| 6.5 | 1,0 ml | 110-205 | 0,36 | 1,12 | 192-202 | 0,68 | 130-146 | A und B violett |
| 6.6 | 1,0 ml | 110-116 | 0,42 | 1,08 | 204-207 | 0,36 | 150-153 | A rosa |
| 6.7 | 0,1 ml | 170-200 | 0,0 | 0,16 | 195-202 | 1,1 | 151-153 | Gemisch war sehr schmierig
und wurde nicht getrennt
B grau-violett
A fast schwarz |
| 6.8 | 1,0 ml | 110-114 | 0,65 | 1,1 | 202-206 | 0,13 | 151-153 | A und B schwach violett |
| 6.9 | 1,0 ml | 100-104 | 0,92 | | | | | reichliche Mengen eines
gelben Öles konnten mit
Äther gelöst werden |

Versuchsreihe 7

Arbeitsweise III, Trennungsmethode III
4 n Schwefelsäure, 2,5 g Cyanacetylhydrazid, 30 Minuten

| Nr. | ml Anilin | Rkt.tem. | Diphenyl-
harnstoff
Gramm | Kristallisat A
(Triazol) | | Kristallisat B
(Triazolon) | | Bemerkung |
|-----|-----------|----------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------|-------------------------------|---------|--|
| | | | | Gramm | Grad | Gramm | Grad | |
| 7.1 | 1,9 ml | 170-186 | 0,0 | 0,375 | 202-206 | 1,23 | 151-153 | A schwach rosa |
| 7.2 | 2,4 ml | 170-188 | 0,0 | 0,52 | 193-204 | 1,22 | 151-153 | A schwach rosa |
| 7.3 | 6,5 ml | 170-180 | 0,19 | 1,09 | 205-207 | 1,16 | 151-153 | |
| 7.4 | 2,4 ml | 170-190
2 Stunden | 0,0 | 0,21 | 196-201 | 1,27 | 150-152 | Ansatz wie 7.2, aber mit
2 Stunden Reaktionszeit
A und B grau-violett |
| 7.5 | 1,9 ml | 110-114 | 0,08 | 0,76 | 203-206 | 0,075 | 140-144 | |
| 7.6 | 2,4 ml | 110-113 | 0,04 | 0,8 | 199-208 | 0,05 | 235-241 | Nach Methode I getrennt
B war noch Diphenylharnst. |
| 7.7 | 6,5 ml | 110-114 | 0,03 | 1,04 | 199-204 | 0,27 | 135-160 | Nach Methode I getrennt |
| 7.8 | 2,4 ml | 110-114
2 Stunden | 0,25 | 1,08 | 200-207 | 0,015 | 201-207 | Ansatz wie 7.6, aber mit
2 Stunden Reaktionszeit
Nach Methode I getrennt |

0,1 A Serie

1,0 B Serie

Versuchsreihe 8a (bei 118°)
 8b (bei 132°)
 9b (bei 162°)
 10b (bei 225°)

Arbeitsweise IV, Trennungsmethode III
 Reaktionszeit: 30 Minuten
 2,5 g Cyanacethydrizid,

| Nr. | Anilin-
sulfat g
H ₂ SO ₄ | ml Anilin | Temperatur
des
Heisbades | Diphenyl-
barnstoff
(Gramm) | Kristallizier A
(Triazol) | | Kristallizier B
(Triazol) | | Bemerkung |
|-------|---|-----------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------|------------------------------|--------------------|---|
| | | | | | Gramm | Grad | Gramm | Grad | |
| 8a.4 | 0,567 g
0,196 g | 3,4 ml | 118° | 0,0 | 0,68 | 205-208 | 0,01
0,16 | 220-240
149-153 | aus 20 ml
aus 5 ml |
| 8a.5 | 1,71 g
0,588 g | 2,7 ml | 118° | sehr
wenig | 0,96 | 208-209 | 0,15 | 150-153 | Als Diphenylbarnstoff
wurden nur einige
braune Flecken abfil-
triert-nicht gewogen |
| 8b.3 | 0,171 g
0,059 g | 3,7 ml | 132° | 0,0 | 0,27 | 201-205 | 0,27 | 152-153 | |
| 8b.5 | 1,71 g
0,588 g | 2,7 ml | 132° | 0,14 | 1,3 | 208-2085 | 0,39 | 151-153 | |
| 9b.5 | 1,71 g
0,588 g | 2,7 | 162° | 0,4 | 1,34 | 205-207 | 0,47 | 151-153 | |
| 10b.5 | 1,71 g
0,588 g | 2,7 ml | 225° | 0,22 | 1,36 | 203-206 | 0,69 | 150-152 | A war leicht grau |

Arbeitsweise IV, Reaktionszeit: 30 Minuten
2,5 g Cyanacethydrizid

Versuchsreihe 9a (bei 143°)

| Nr | g Anilin-
sulfat
& H ₂ SO ₄ | ml Anilin | Trennungs-
methode | Diphenyl-
barbitstoff | Kristallisiert A
(Triazol)
Gramm Grad | Kristallisiert B
(Triazol)
Gramm Grad | Bemerkung |
|-------|---|-----------|-----------------------|--------------------------|---|---|---|
| 9a.0 | --- | 3,8 ml | I | 0,0 | 0,0 | 170-182 | B war Cyanacethydrizid |
| 9a.2 | 0,0567 g
0,0196 g | 3,8 ml | III | 0,01 | 0,14 | 150-153 | Als Triazol wurden nur einige selbstarzige Tröpfchen festgestellt |
| 9a.3 | 0,171 g
0,059 g | 3,6 ml | III | 0,15 | 0,44 | 201-207 | |
| 9a.4 | 0,567 g
0,196 g | 3,4 ml | III | 0,11 | 0,9 | 200-207 | |
| 9a.5 | 1,71 g
0,588 g | 2,7 ml | III | 0,26 | 1,28 | 200-206 | A war schwach gelb |
| 9a.56 | 2,6 g
0,894 g | 2,7 ml | IV | 0,26 | 1,27 | 204-206 | A war gelb |
| 9a.6 | 5,67 g | (2,7 ml) | III | 0,38 | 1,27 | 195-204 | Ohne Anilin erfolgt keine Reaktion
A war stark gelb |

Versuchsreihe 10a (bei 165°)

Arbeitsweise IV, Reaktionszeit: 30 Minuten
2,5 g Cyanacethydrazid

| Nr. | g Anilin-
sulfat
g H ₂ SO ₄ | ml Anil.
methode | Diphenyl-
harnstoff
Gramm | Kristallisiert A
(Triazol) | | Kristallisiert B
Triazol
Gramm Grad | Bemerkung |
|-------|---|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|---|--|
| | | | | Gramm | Grad | | |
| 10a.0 | --- | 3,8 ml | 0,15 | 0,3
x 0,16 | 190-200
200-220 | 150-151 | A war schmierig gelb
In Ax war noch Dähen
harnstoff |
| 10a.2 | 0,0567 g
0,0196 g | 3,8 ml | 0,23 | 0,9
x 0,54 | 195-201
195-202 | 150-152 | A etwas schmierig |
| 10a.3 | 0,171 g
0,059 g | 3,6 ml | 0,25 | 0,96 | 195-201 | 150-154 | A etwas schmierig |
| 10a.4 | 0,567 g
0,196 g | 3,4 ml | 0,25 | 1,01 | 195-202 | 153,5 | |
| 10a.5 | 1,71 g
0,588 g | 2,7 ml | 0,37 | 1,45
x 0,86 | 185-200
203-206 | 146-151 | |
| 10a.6 | 5,67 g
1,96 g | --- | 0,37 | 1,27 | 207-209 | 152-153 | A war etwas grau
Als A nur dunkle
Schmierer
B war schwach violett |

Versuchsreihe 11 (mit Ammoniumsulfat), Arbeitsweise IV, Reaktionszeit: 30 Min.

| Nr. | Zusammensetzung des Reaktionsgemisches | Trennmethode | Diphenylharnstoff | Kristallisat A (Trikel) | | Kristallisat B (Triaxolon) | | Bemerkung |
|------|---|--------------|-------------------|------------------------------------|--|----------------------------|--------------------|---|
| | | | | Gramm | Grad | Gramm | Grad | |
| 11.2 | 10 ml Anilin
2 g Cyanacetylhydrazid
2 g Ammoniumsulfat
1,37 g Anilinsulfat | VI | 0,24 | 0,99 | 204-205 | 0,57 | 152-154 | A war schwach grau |
| 11.3 | 10 ml Anilin
2 g Cyanacetylhydrazid
0,5 g Ammoniumsulfat | V | 0,15 | 0,9
x 0,6
x' 0,05 | 190-202
208-209
130-142 | 0,55 | 150-153 | AX aus 50 ml |
| 11.4 | 10 ml Anilin
2 g Cyanacetylhydrazid
2g Ammoniumsulfat | V | 0,14 | 1,39
x 0,95
xx 0,63 | 153-185
165-198
207-208 | 0,35
x,xx'
0,05 | 151-153
135-148 | AX aus 50 ml
AXX aus 50 ml
x' und xx' aus 10 ml |
| 11.5 | 10 ml Anilin
2 g Cyanacetylhydrazid
8 g Ammoniumsulfat | V | 0,24 | 1,6
x 1,5
xx 1,36
xxx 0,7 | 160-184
170-200
172-201
208-209 | 0,00
x,xx,xxx
0,45 | -----
150-160 | |

Versuchsreihe 12

| Nr. | Zusammensetzung
des
Reaktionsgemisches | Reaktions-
bedingungen | Diphenyl-
harzst.
Gramm | Kristallisat
Triazol
Gramm Grad | Kristallisat
Triazol
Gramm Grad | Bemerkung | | |
|------|---|---|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|--|
| 12.1 | 2 g Cyanoethydrasid
1,4 g Anilinsulfat
5 ml Anilin | Arbeitsw. IV
Badtemp. 225°
Trennmeth. III
30 Minuten | 0,25 | 1,14 | 205-206 | 0,61 | 151-152 | A war grünlich
B aus 12 ml |
| 12.2 | wie 12.1 | wie 12.1, aber
Badtemp. 160° | 0,24 | 1,14 | 201-204 | 0,61 | 151-153 | A war gelblich-grün |
| 12.3 | 2 g Cyanoethydrasid
1,4 g Anilinsulfat
10 ml Anilin | Trennmeth. IV
sonst wie
wie 12.2 | 0,245 | 1,17 | 205-207 | 0,38
10,24
0,24 | 152-153
148-151 | Z ist nach dem Abnut-
schen von A aus dem
Filtrat auskristall. |
| 12.4 | wie 12.3 | Arbeitsw. V
Trennmeth. III | 0,32 | 1,22 | 190-198 | 0,47 | 150-153 | A war grün |
| 12.5 | wie 12.3 | wie 12.4, aber
Reaktionszeit
2 Stunden | 0,22 | 1,0 | 204-205 | 0,42 | 150-153 | A war stark violett
gefärbt, B war
etwas heller |
| 12.6 | wie 12.3 | Arbeitsw. V
nach 1,5 min
120°, nach 6 min
beendet (189°) | 0,24 | 1,02 | 206-207 | 0,59 | 149-152 | Getrennt nach
Methode IV |

Versuch 13.1

Ein Gemisch von

9 g Cyanacethydrasid

9 g Anilinsulfat

60 ml Anilin

wurde in 250 ml Rundkolben mit absteigendem Kühler in einem 160° heißen Ölbad erhitzt. Durch die Schmelze wurde Stickstoff geleitet, um die gasförmigen Reaktionsprodukte wegzuspülen, die dann entsprechend nachgewiesen wurden. Es wurde so festgestellt, daß kein Hydrazin und nur sehr wenig Kohlendioxyd frei wurde. Nach 1 Stunde wurde das Ölbad entfernt und 15 Minuten später heißes Wasser in den Kolben gegeben und 75 Minuten lang das Anilin mit Wasserdampf übergetrieben (300 ml Wasser-Anilin-Gemisch). Der Rückstand im Kolben (150 ml) wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und heiß vom Diphenylharnstoff abgenutscht. Das Filtrat blieb einige Stunden bei 5° stehen. Dabei schied sich etwas Triazol ab. Nach dem Filtrieren wurde auf 300 ml aufgefüllt, zum Sieden erhitzt und schnell bis zur schwach alkalischen Reaktion mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Die schwach gelbe Lösung trübt sich zunächst nur. Es wurde sofort durch einen vorgewärmten Büchnertrichter gesaugt. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser gekocht und das Filtrat davon mit dem anderen vereinigt. Nach 24 Stunden hatte sich das Triazol in leichten weißen Kristallen abgeschieden. Es wurde abgenutscht und mit etwas Äther gewaschen. Das Filtrat wurde auf 50 ml eingengt und angesäuert. Nach 5 Stunden hatte sich das Triazol abgeschieden, das abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde.

| | | |
|-------------------|-------------|------------|
| Ausbeute: Triazol | 4,7 g (22%) | 209-209,5° |
|-------------------|-------------|------------|

| | | |
|---------|--------------|---------|
| Triazol | 1,66 g (10%) | 152-153 |
|---------|--------------|---------|

| | | |
|-----------------|-------|------|
| Diphenylharnst. | 138 g | 242° |
|-----------------|-------|------|

Eingeringer Rücklauf des Reaktionswassers war nicht zu vermeiden. Beim Erhitzen im offenen Gefäß wäre die Ausbeute vielleicht größer gewesen. (Arbeitsweise IV oder V).

Literaturangaben

- 1 C 1955, I, Seite 598
- 2 W.Schneider, K.O.Gauguin; C 1955, Seite 6671
- 3 DBP 911368; C 1955, Seite 1171
- 4 A.P. 2710 296; C 1955 Seite 5914
- 5 C.Ainsworth, R.G.Jones; C 1955, Seite 1887
- 6 C.Ainsworth, Jones Reuben; C 1955 Seite 6514
- 7 H.B.Gillespie, M.Engelmann, S.Graff; C 1954, S.11434
- 8 Matsuo, Kanaoka; Pharmaceutical Bulletin, Nr.5
Okt. 1957, S.385
- 9 H.A.Offe, W.Siefken, G.Domagk; Naturwiss. 39 (1952) 118
- 10 A.Dornow, S.Lüpfert; Arch. d. Pharma. 288/60 (1955) 311
- 11 Wojahn, H.; Arch. d. Pharm. 285/57 (1952) 122
- 12 I.G.Farbenf. F.a.M.; C 1938, II, 4323
- 13 H.Gehlen, E.Benatzky; A 615, 60
- 14 H.Gehlen; A 563, 185
- 15 C 1951, II, 2
- 16 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 1952
Band 8 (Sauerstoffverb.)
- 17 Fr. Klages, Lehrbuch der org. Chemie
- 18 J.Thiele, K.Heidenreich; B 26 (1893) S. 2598
- 19 Reilly, Drumm; J. chem. Soc. London, 1926, S.1729
- 20 Cohn; J.f.prakt. Chem. 84 (1911) S.394
- 21 M.Busch, P.Bauer; B 1900, I, S.1058
- 22 Lieber, Schiff, Henry; J. org. Chem. 18 (1953) S.218
- 23 J.Thiele, W.Manhot; A 303 (1898) S.33
- 24 Widmann; B 29 (1896) S.1946

Herrn Prof. Dr. Gehlen möchte ich für die Stellung dieses interessanten Themas meinen Dank aussprechen.

Dem wissenschaftlichen Assistenten Herrn Lemme danke ich für die Betreuung während der Zeit meiner experimentellen Arbeit.

Ich versichere, daß ich die vorstehende Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Mühlhausen, den 15. Februar 1959