

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB
MATEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER, BIND XX, NR. 20

ZUR KENNTNIS DER AZOLE

VON

K. A. JENSEN UND A. FRIEDIGER



KØBENHAVN

I KOMMISSION HOS EJNAR MUNKSGAARD

1943

Printed in Denmark.
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

1. Einleitung.

Unter Azolen versteht man nach HANTZSCH¹ die stickstoffhaltigen, heterocyclischen Fünfringe mit zwei Heteroatomen (Imidazol, Oxazol, Thiazol, Pyrazol, Isoxazol, und Isothiazol); dieser Name wurde später auch auf die stickstoffhaltigen Fünfringe mit vier Heteroatomen (Triazole, Thiodiazole, Oxdiazole, Tetrazol) übertragen². Diese Azole sind sämtlich durch ihren ausgesprochenen »aromatischen« Charakter ausgezeichnet; vom Benzol und den einfachsten heterocyclischen Fünfringen, Furan, Thiophen und Pyrrol, unterscheiden sie sich jedoch zum Teil erheblich durch ihren mehr »polaren« Charakter, der sich z. B. in hohen Siedepunkten und grosser Wasserlöslichkeit äussert. Auch im chemischen Verhalten weichen sie in mehreren Punkten stark vom Benzol ab, und im übrigen bestehen im Verhalten der einzelnen Azole oft auffallende Unterschiede, die auf klassischer Grundlage ganz unverständlich sind. Ein tieferes Verständnis der Eigentümlichkeiten der Azole versprechen die neueren Vorstellungen über den aromatischen Bindungszustand zu geben. Um diese Vorstellungen auswerten zu können, bedarf es jedoch noch der Kenntnis einer Reihe physikalischer Konstanten der Azole. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, durch systematische Messungen der Dipolmomente von Azolen und Azolderivaten einen Beitrag zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in den Azolen zu liefern³.

¹ A. HANTZSCH, Liebigs Ann. d. Chem. **249** (1888), 1.

² RICHTER-ANSCHÜTZ, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 11. Aufl., Bd. II (Bonn 1913), S. 765; 12. Aufl., Bd. III (Leipzig 1931), S. 87.

³ Nach Inangriffnahme dieser Untersuchung wurde uns eine kurz vorher erschienene Abhandlung von W. HÜCKEL, J. DATOW und E. SIMMERSBACH (Zeitschr. phys. Chem. Abt. A **186** (1940), 129) bekannt, in der unter teilweiser Verfolgung anderer Ziele auch die Dipolmomente von Imidazol, 4- und 1-Methylimidazol, Pyrazol und 1,2,4-Triazol bestimmt wurden.

2. Resonanzerscheinungen bei den Azolen.

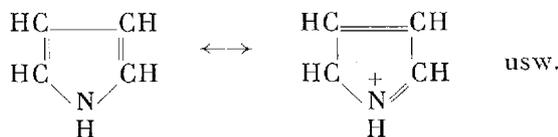
Die Azole gehören zu den sogenannten »benzoiden Systemen«, d. h. sie besitzen »aromatischen« Charakter und sind ebenso wie Benzol relativ gesättigte, sehr stabile Ringsysteme. Die Konstitution des Benzols ist bekanntlich mit Hilfe quantenmechanischer Methoden weitgehend aufgeklärt worden¹. Nach diesen Ergebnissen enthält der Benzolring 6 unlokalisierte Elektronen (π -Elektronen, »Elektronen zweiter Art« nach E. HÜCKEL), die eine abgeschlossene Gruppe von $2 + 4$ Elektronen bilden. Dass bei den Atomen ein Oktett ($2 + 6$ Elektronen), bei den (planen) Ringen dagegen ein Sextett ($2 + 4$ Elektronen) als abgeschlossene Gruppe auftritt, beruht darauf, dass im ersten Fall Kugelsymmetrie vorliegt, im zweiten aber nur eine Symmetrieachse vorhanden ist. Die Ladungsverteilung im Benzol ist völlig symmetrisch, die Bindung zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ist deshalb überall gleich stark. Dies entspricht am ehesten der Benzolformel von THIELE². Nach dem sogenannten »ersten Näherungsverfahren« (PAULING) kann man aber bei der Diskussion der Konstitution des Benzols auch folgendermassen vorgehen: Indem man die 6 π -Elektronen in verschiedener Weise paart, gelangt man u. a. zu den beiden Kekulé-Strukturen und den drei Dewar-Strukturen (durch diese fünf von einander unabhängigen, sogenannten »kanonischen« Strukturen sind alle anderen formulierbaren, ebenen Valenzstrukturen des Benzols gegeben). Diese Valenzstrukturen entsprechen aber nicht je einem bestimmten Molekülzustand, sondern der ebenen Anordnung von 6 CH-Gruppen entspricht nur ein bestimmter Molekülzustand, für welchen keine bestimmte Valenzstruktur angegeben werden kann. Der wahre Zustand liegt zwischen allen denkbaren, formulierbaren »Grenzzuständen«. Die zu dem bestimmten Molekülzustand gehörige Eigenfunktion lässt sich aber durch Überlagerung der zu den fünf kanonischen Strukturen gehörigen (fiktiven) Eigenfunktionen bilden. Diese Überlagerung bezeichnet man nach PAULING als Resonanz oder nach INGOLD, sowie nach E. HÜCKEL, als Mesomerie. Die Konstitution des Benzols

¹ E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen (Berlin 1938). L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond (New York 1939). Daselbst weitere Literatur.

² J. THIELE, Liebigs Ann. d. Chem. **306** (1899), 127.

lässt sich also nicht durch eine bestimmte Valenzformel beschreiben, wohl aber durch eine Gesamtheit mehrerer; man kann auch sagen, im Benzolmolekül bestehe Resonanz zwischen den Kekulé- und den Dewar-Formeln. Der Gesichtspunkt des »ersten Näherungsverfahrens« hat sich für chemische Zwecke als besonders anschaulich und fruchtbar erwiesen. Die rein formale Bedeutung der »Resonanzstrukturen« oder »mesomeren Grenzzustände« sei jedoch ausdrücklich betont¹.

Die heterocyclischen Fünfringe enthalten nun ebenfalls eine Sechs-Elektronengruppe, indem die CH-Gruppen und N-Atome je ein Elektron, die O- und S-Atome und die NH-Gruppe dagegen je zwei π -Elektronen liefern. Der aromatische Charakter dieser Verbindungen erklärt sich somit dadurch, dass das zentrale Elektronensystem dem des Benzols entspricht. Wenn man aber die Konstitution der heterocyclischen Verbindungen vom Standpunkt der Resonanztheorie betrachtet, unterscheiden diese Verbindungen sich vom Benzol dadurch, dass für ihre Konstitution polare Formeln von wesentlicher Bedeutung sind. Für Pyrrol gibt es z. B. nur eine Formel, in der jedes Kohlenstoffatom mit vier Bindungen an Nachbaratome gebunden ist. Um den aromatischen Charakter des Pyrrols zu erklären, müssen jedoch auch andere Strukturen zu dem Zustand des Moleküls beitragen. Diese müssen dann polar sein:



PAULING und SHERMAN² haben versucht, auf Grundlage thermochemischer Daten die Resonanzenergie des Pyrrols und einiger anderer heterocyclischer Verbindungen zu berechnen. Wenn

¹ Es sind von verschiedenen Seiten Einwendungen gegen die Verwendung des Resonanzbegriffs erhoben worden. So schreibt A. J. STAVERMANN (Chemisch Weekblad **39** (1942), 344): »Door invoering van het elastische begrip resonantie bereikt Pauling inderdaad het gestelde doel, maar om het gevaer te bezweren, dat zich in plaats van werkelijk begrip van de zaak en soort jargon ontwikkelt sonder dieper betekenis«. — Es muss zugegeben werden, dass eine derartige Gefahr tatsächlich besteht; aber ein jeder, der die Entwicklung der organischen Chemie in den letzten 15 Jahren aufmerksam verfolgt hat, wird den sehr grossen heuristischen Wert des Resonanzbegriffs nicht bestreiten können.

² L. PAULING u. J. SHERMAN, Journ. Chem. Physics **1** (1933), 606.

auch ihre Berechnungen zu Bedenken Anlass gegeben haben, ist an dem rein qualitativen Ergebnis, dass Resonanzstrukturen vom angegebenen Typus für die Konstitution des Pyrrols von Bedeutung sind, kaum zu zweifeln.

Eine Stütze für die Annahme von polaren Resonanzformeln kann auch aus den Dipolmomenten der heterocyclischen Ringe abgeleitet werden, wie zuerst von SUTTON¹ nachgewiesen wurde. Betrachtet man die Dipolmomente² der heterocyclischen Ringe mit einem Heteroatom (Messungen von DE VRIES ROBLES³):

	μ		μ		μ
Furan	0,67	Dihydrofuran ..	1,53	Tetrahydrofuran	1,68
Thiophen....	0,54			Tetrahydrothiophen	1,87
Selenophen..	0,41			Tetrahydroseleophen ..	1,79
Pyrrol.....	1,80	Pyrrolin.....	1,42	Pyrrolidin	1,57

so sieht man, dass die Dipolmomente des Furans, Thiophens und Selenophens wesentlich kleiner als die der Tetrahydroderivate sind. Die letzteren sind etwas grösser als die der Äther ($\infty 1,2$), Thioäther ($\infty 1,6$), und Selenoäther ($\infty 1,5$), die ersteren dagegen erheblich kleiner. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Bindungsmomente O-C, S-C und Se-C (O, S und Se negativ) durch die Resonanz kleiner werden, weil O, S und Se in den polaren Resonanzformeln positiv geladen sind. Das Dipolmoment des Dihydrofurans zeigt, dass dieser Effekt bereits bei Aufhebung der einen Doppelbindung praktisch verschwunden ist. In Tetrahydropyrrol (Pyrrolidin) ist das Stickstoffatom offenbar positiv, da das Dipolmoment des Pyrrols grösser als das des Pyrrolidins ist. Bei Pyridin ($\mu = 2,11$) kommt man dagegen bei Berücksichtigung der Resonanzformeln zu dem Schluss, dass das Stickstoffatom negativ ist. Wenn man die Dipolmomente von Pyrrol- und Pyridinderivaten vergleichen will, ist also zu beachten, dass sie entgegengesetzt gerichtet sind.

Die Anschauungen von SUTTON erklären somit sehr anschaulich die für die heterocyclischen Ringe mit einem Heteroatom gefundenen Momente. Es ist jedoch zu beachten, dass ein Unterschied zwischen den gefundenen und den aus den Bindungsmo-

¹ L. E. SUTTON, Trans. Faraday Soc. **30** (1934), 789.

² Alle Dipolmomente sind in dieser Arbeit in Debye-Einheiten ($1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ e.s.E.}$) angegeben.

³ H. DE VRIES ROBLES, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58** (1939), 111.

menten berechneten Werten nicht notwendigerweise auf Resonanz (Mesomerie) zurückzuführen ist, sondern auch auf einer intramolekularen, elektrostatischen Induktion beruhen kann¹. Der letztere Effekt kann jedoch nur geringfügigere Unterschiede erklären.

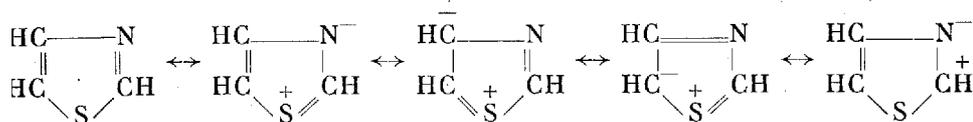
Um den Vorhandensein polarer Resonanzsysteme bei den Azolen zu untersuchen, haben wir die Dipolmomente folgender Verbindungen bestimmt:

Thiazol	μ 1,64	1,2,3-Triazol	μ 1,77
Isoxazol	2,81	1,2,4-Triazol	3,17
Pyrazol	1,57	Tetrazol	5,11
3-Methylpyrazol	1,43	1-Methyltetrazol	5,38
1-Methylpyrazol	2,28		

Das Oxazol, das bisher nicht dargestellt worden ist, würde, nach dem Dipolmoment des Benzoxazols zu urteilen, ein Dipolmoment von derselben Grössenordnung wie Thiazol haben. Das Dipolmoment des Imidazols wurde von HÜCKEL, DATOW und SIMMERSBACH zu etwa 4,6 D in Dioxan und 6,2 D in Benzol gefunden (vgl. indessen unten).

Man könnte erwarten, dass Heteroatome leichter aufgeladen werden als Kohlenstoffatome, und dass die Dipolmomente deshalb mit der Anzahl der Heteroatome steigen würden. Dies ist wohl auch im grossen und ganzen der Fall; auffallend ist jedoch das kleine Moment von 1,2,3-Triazol und das ungemein grosse Moment von Imidazol. Eigentümlich ist auch, dass das Dipolmoment von Isoxazol wesentlich grösser als das des Thiazols (Oxazols) ist, während bei den Diazolen die »Iso-Verbindung« (Pyrazol) bei weitem das kleinste Dipolmoment hat.

Für das Thiazol sind folgende Resonanzstrukturen zu erwarten:

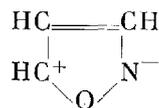


Man könnte erwarten, dass das Thiazol wegen der ersten der obigen Resonanzstrukturen stärker polar sei als Pyridin. Dies

¹ C. G. LE FÈVRE u. R. J. W. LE FÈVRE, Journ. Chem. Soc. **1937**, 196, 1088.

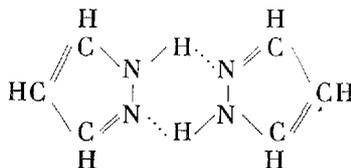
ist aber offenbar nicht der Fall; polare Zustände spielen beim Thiazol eher eine kleinere Rolle als beim Pyridin.

Wenn das Isoxazol ein ziemlich grosses Dipolmoment besitzt, kann dies nicht auf dem Moment der N-O-Bindung beruhen, denn dieses ist, nach den Dipolmomenten der Oxim-O-äther zu urteilen¹, nur klein. Das grosse Moment des Isoxazols muss vielmehr darauf beruhen, dass eine Resonanzstruktur vom Typus:



von Bedeutung ist (vgl. das Dipolmoment von Anthranil, S. 20).

Das von uns gefundene Dipolmoment des Pyrazols ist praktisch identisch mit dem von HÜCKEL u. Mitarb. (l. c.) gefundenen. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung² hat HÜCKEL jedoch die Hypothese aufgestellt, dass Pyrazol in Wirklichkeit ein grosses Dipolmoment (4-6 D) besitze und dass der kleine gefundene Wert darauf beruhe, dass das Pyrazol weitgehend zu Doppelmolekülen mit dem Dipolmoment Null assoziiert sei:



Wenn dies der Fall wäre, müsste das 1-(N-)Methylpyrazol jedoch ein grosses Dipolmoment besitzen, da es nicht unter Bildung von Wasserstoffbrücken assoziieren kann. Tatsächlich ist das Dipolmoment des 1-Methylpyrazols nur wenig grösser als das des Pyrazols. Das Dipolmoment des Pyrazolringsystems kann deshalb nur klein sein; der für Pyrazol gefundene Wert gibt seine Grössenordnung richtig wieder, wenn auch der Wert rein numerisch etwas durch die Assoziation beeinträchtigt wird. Eine genaue Messung des Dipolmoments bei extrem kleinen Konzentrationen konnte nicht durchgeführt werden; diese Messungen zeigen jedoch auch, dass eine wesentliche Erhöhung des Dipolmoments bei der Dissoziation nicht stattfindet.

¹ T. W. J. TAYLOR u. L. E. SUTTON, Journ. Chem. Soc. **1933**, 63.

² W. HÜCKEL u. W. JAHNENTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **75** (1942), 1438.

Das kleine Dipolmoment des Pyrazols bedeutet, dass polare Resonanzformeln für diese Verbindung keine grosse Rolle spielen. Unerwartet gross ist dagegen das Dipolmoment von Imidazol.

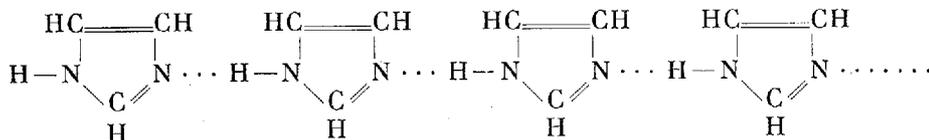
Zur Erklärung dieses abnorm grossen Dipolmoments hat W. HÜCKEL¹ zwei Argumente ins Feld geführt:

1. Bei gleichem Ladungsunterschied der Stickstoffatome ist die polare Grenzformel des Imidazols stärker polar als die des Pyrazols wegen der grösseren Entfernung der aufgeladenen Atome.

2. Die Polarität betrifft beim Pyrazol zwei Nachbaratome, beim Imidazol nicht. Die Kräfte die einer Aufladung zweier chemisch unmittelbar verbundenen Atome entgegenwirken, sind aus elektrostatischen Gründen grösser, als wenn die Atome entfernt sind.

Diese Umstände erklären, warum das Dipolmoment des Imidazols grösser als das des Pyrazols ist, sie erklären aber nicht, warum es auch grösser als die Dipolmomente der Triazole, des Tetrazols und des 1-Methylimidazols ist (das Dipolmoment der letzteren Verbindung wurde von HÜCKEL u. Mitarb. zu 3,5—3,8 D gefunden).

Die Erklärung liegt aber darin, dass das Imidazol — nach den Messungen von HÜCKEL u. Mitarb. — stark assoziiert ist. Wenn man die assoziierten Moleküle mit Wasserstoffbrücken formuliert:

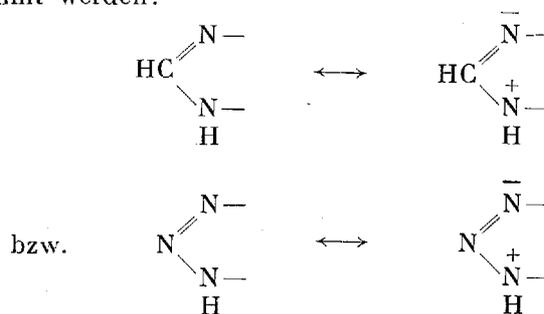


so ist ersichtlich, dass ein derartiges Molekül ein wesentlich grösseres Dipolmoment pro Imidazolmolekül haben wird als das monomere Molekül, denn die Wasserstoffatome sind in den assoziierten Molekülen lockerer gebunden. Durch Annäherung des basischen Stickstoffatoms an eine saure NH-Gruppe wird das Wasserstoffatom der letzteren gelockert, aber nicht ganz gelöst; es befindet sich sozusagen in der Schwebe zwischen den zwei Stickstoffatomen, ohne vorzugsweise an das eine oder an-

¹ HÜCKEL, DATOW u. SIMMERSBACH, l. c.

dere gebunden zu sein, es bildet also eine »Wasserstoffbrücke«¹ die zwei Imidazolmoleküle zusammenhält. HÜCKEL u. Mitarb. haben die Assoziation als Erklärungsmöglichkeit für das grosse Dipolmoment ausser Betracht gelassen, weil bei ihren Messungen das Dipolmoment ziemlich unabhängig vom Assoziationsgrad war. Das von ihnen untersuchte Konzentrationsintervall war jedoch nur klein, und wir haben deshalb das Dipolmoment des Imidazols bei ganz kleinen Konzentrationen gemessen. Dabei zeigte sich, dass das Dipolmoment mit abnehmender Konzentration stark abnimmt und bei unendlicher Verdünnung nur etwa 3,8 D beträgt. Die von HÜCKEL u. Mitarb. gefundenen, grossen Werte beruhen also auf Assoziation, und das monomere Imidazol besitzt in Wirklichkeit ein Dipolmoment von derselben Grösse wie das des 1-(N-)Methylimidazols. In Übereinstimmung mit dieser Erklärung ist das 1-Methylimidazol nicht assoziiert.

Das Dipolmoment des Imidazols ist aber doch noch wesentlich grösser als das des Pyrazols, und das Dipolmoment des 1-Methylimidazols ist ebenfalls grösser als das des 1-Methylpyrazols. Die letzteren Dipolmomente können als charakteristisch für die beiden Ringsysteme betrachtet werden, da sie nicht durch Assoziationseinflüsse kompliziert werden. Zur Erklärung des Unterschiedes zwischen diesen beiden Dipolmomenten glauben wir, dass die von W. HÜCKEL erwähnten Umstände massgebend sind, d. h. dass eine Aufladung vorzugsweise an nicht benachbarten Stickstoffatomen stattfindet. Wir meinen deshalb, dass die grossen Dipolmomente des 1-Methylimidazols, des 1,2,4-Triazols und des Tetrazols hauptsächlich durch folgende Resonanzformeln bestimmt werden:

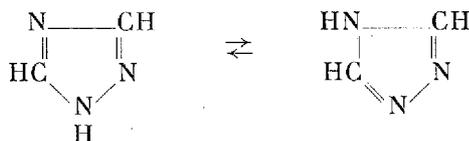


¹ Über die Wasserstoffbrücke (H-Brücke, the hydrogen bond) vgl. L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond* (New York 1939), S. 264; B. EISTERT, *Tautomerie und Mesomerie* (Stuttgart 1938) S. 165.

Es ist zu beachten, dass sowohl für 1,2,4-Triazol als auch für Tetrazol zwei tautomere Formeln aufgestellt werden können, die aber beide die angeführte Atomgruppierung enthalten, Bei 1, 2, 3-Triazol dagegen unterscheiden die beiden tautomeren Formen:



sich wesentlich, indem die erste mit Imidazol, die zweite aber mit Pyrazol vergleichbar ist. Es wäre also für die erste ein grosses, für die zweite dagegen nur ein kleines Dipolmoment zu erwarten. Da das Dipolmoment des 1,2,3-Triazols tatsächlich nur wenig grösser als das des Pyrazols ist, scheint in dieser Verbindung vorwiegend die zweite tautomere Form vorzuliegen. Für die beiden tautomeren Formen des 1,2,4-Triazols:



wäre dagegen in beiden Fällen ein grosses Dipolmoment zu erwarten. Tatsächlich liegt es erheblich über dem Moment des isomeren 1,2,3-Triazols.

Eine Folgerung aus dieser Annahme ist, dass die Dipolmomente zweier isomerer N-Alkyl- oder N-Aryl-1,2,3-triazole sehr verschieden gross sein sollten; das der 1-substituierten Verbindung sollte gross, das der 2-substituierten Verbindung nur klein sein. Dagegen sollten die Dipolmomente zweier isomerer N-Alkyl(Aryl)-1,2,4-triazole beide gross sein. Diese Voraussage wurde durch Messung der Dipolmomente von vier isomeren Phenyltriazolen bestätigt (der Unterschied der Dipolmomente der beiden Derivate des 1,2,4-Triazols war jedoch grösser als erwartet):

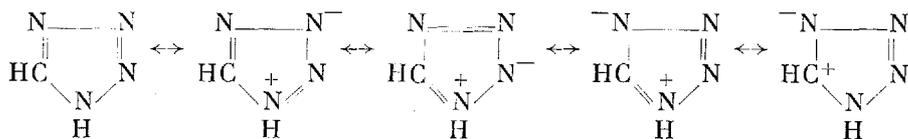
1-Phenyl-1,2,3-triazol.....	μ 4,08	1-Phenyl-1,2,4-triazol.....	μ 2,88
2-Phenyl-1,2,3-triazol.....	0,97	4-Phenyl-1,2,4-triazol.....	5,63

Da das Dipolmoment von 4-Phenyl-1,2,4-triazol wesentlich grösser als das des 1,2,4-Triazols ist, scheint in letzterer Verbin-

derung hauptsächlich die erste der angeführten tautomeren Formen vorzuliegen.

Zur Beurteilung der Dipolmomente der C-Alkyl(Aryl)-derivate liegt kein grösseres Material vor. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass diese wesentlich verschieden von denen der Stammkörper sind. 3-Methylpyrazol hat nach unserer Messung fast dasselbe Dipolmoment wie Pyrazol, und 4-Methylimidazol hat nach HÜCKEL u. Mitarb. fast dasselbe Dipolmoment wie Imidazol.

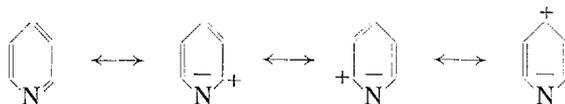
Ein besonders grosses Dipolmoment hat das Tetrazol. Dass dieses Moment für das Ringsystem selbst charakteristisch und nicht etwa wie beim Imidazol auf andere Umstände zurückzuführen ist, geht daraus hervor, dass das 1-Methyltetrazol fast das gleiche Dipolmoment besitzt. Für Tetrazol kommen folgende Resonanzformeln in Betracht:



sowie entsprechende Formeln für die tautomere Form mit dem beweglichen Wasserstoffatom in Stellung 2.

Das Vorhandensein einer Sechsergruppe von Elektronen in den Azolen verleiht ihnen eine Reihe von Eigenschaften, die als typisch aromatisch gelten: Ihre Amine sind nur schwach basisch und können durch Diazotieren in kuppelungsfähige Diazoniumkörper übergeführt werden, ihre Hydroxylderivate haben Phenoleigenschaften: Löslichkeit in Alkali, Kuppelungsfähigkeit usw. Dagegen lassen sich nicht alle Azole nitrieren, halogenieren und sulfurieren, und sie sind nicht alle den Reaktionen von FRIEDEL-CRAFTS, CANNIZZARO, PERKIN, TIEMANN-REIMER und GATTERMANN zugänglich. Das vom Benzol abweichende Verhalten der heterocyclischen Verbindungen lässt sich auf der Grundlage der Resonanzformeln in grossen Zügen verständlich machen, wie dies von OCHIAI und Mitarbeiter¹ durch Untersuchungen an Pyridin, Pyrimidin u. a. gezeigt wurde. Aus den Resonanzformeln von Pyridin:

¹ E. OCHIAI, Journ. pharm. Soc. Japan 59 (1939), 2; E. OCHIAI u. F. NAGASAWA, ibid. 43; E. OCHIAI u. M. YANAI, ibid. 97; E. OCHIAI u. M. SIBATA, ibid. 256.



lässt sich z. B. schliessen, dass das Pyridin in α - und γ -Stellung gegenüber nucleophilen Reagenzien (Natriumamid, Lithiumalkyl) aktiv ist. Gegenüber elektrophilen Reagenzien ist es dagegen sehr beständig, bei energischem Nitrieren, Sulfurieren und Halogenieren findet jedoch Substitution statt, aber nur in β -Stellung.

In ähnlicher Weise lässt sich verständlich machen, dass Pyrazol nur in 4-Stellung und Imidazol nur in 4- oder 5-Stellung nitrierbar sind, während Thiazol, die Triazole und Tetrazol überhaupt nicht mehr dem direkten Nitrieren und Halogenieren zugänglich sind. Man könnte erwarten, dass sie dann gegenüber nucleophilen Reagenzien aktiv wären; das vorliegende experimentelle Material ist aber in dieser Hinsicht noch sehr dürftig, und es lag ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit, es zu erweitern.

In ihren physikalischen Eigenschaften weichen die Azole noch mehr vom Benzol ab. Die Azole mit mehreren Stickstoffatomen haben ungewöhnlich hohe Schmelz- und Siedepunkte und sind in Wasser (und anderen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln) spielend löslich, während sie schwerlöslich in Benzol und Äther und praktisch unlöslich in Ligroin sind. Die Schmelzpunkte und Siedepunkte der hier untersuchten Körper gehen mit den Dipolmomenten symbar:

	Schmp.	Siedep.	μ
Pyrazol	70°	185°	1,57
Imidazol	90°	256°	3,8
1,2,3-Triazol	23°	203°	1,77
1,2,4-Triazol	121°	260°	3,17
Tetrazol	155°	..	5,11

Demnach beruhen ihre hohen Schmelz- und Siedepunkte teilweise darauf, dass ihre Moleküle durch relativ starke elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden. Dass es jedoch nicht genügt, die Dipolmomente heranzuziehen, um die hohen Siedepunkte zu erklären, geht daraus hervor, dass die Azole

mit nur einem Stickstoffatom, wie z. B. Thiazol und Isoxazol, wesentlich niedriger sieden. Das besondere Verhalten der Azole mit zwei, drei und vier Stickstoffatomen beruht vielmehr darauf, dass sie amphotere Verbindungen sind: Die positiv geladene NH-Gruppe verleiht ihnen ausgesprochenen Säurecharakter; wegen des einsamen Elektronenpaares an den anderen Stickstoffatomen haben sie aber gleichzeitig die Fähigkeit, Wasserstoffionen anzulagern. Somit kann durch Bildung von Wasserstoffbrücken eine intermolekulare Assoziation stattfinden, die wohl nicht immer so weitgehend, aber von ähnlicher Art wie beim Imidazol ist (dass die Assoziation beim Imidazol besonders ausgeprägt ist, beruht wahrscheinlich auf dem symmetrischen Bau des Imidazolmoleküls und vielleicht auch auf seiner relativ grossen Basenstärke). Beim N-Alkylieren verschwindet der Säurecharakter dieser Verbindungen und die so erhaltenen Derivate haben deshalb ähnliche Siedepunkte wie Derivate der »Monazole« mit demselben Dipolmoment. Beispielsweise ist 1-Methylpyrazol eine ölige Flüssigkeit von pyridinähnlichem Geruch mit fast demselben Siedepunkt (127°) wie 2-Methylthiazol. Die Bedeutung der N-Substitution für die Schmelz- und Siedepunkte wird weiterhin durch die folgende Tabelle veranschaulicht:

N-Derivate			C-Derivate		
	Schmp.	Siedep.		Schmp.	Siedep.
1-Methylimidazol...	-6°	198°	2-Methylimidazol...	139°	268°
			4-Methylimidazol...	56°	263°
1-Methylpyrazol....	..	127°	3-Methylpyrazol....	..	204°
			4-Methylpyrazol....	..	205°
1-Methyl-1,2,4-triazol	20°	178°	3-Methyl-1,2,4-triazol	95°	265°
4-Methyl-1,2,4-triazol	90°	..			
1-Phenyl-1,2,4-triazol	47°	266°	3-Phenyl-1,2,4-triazol	118°	..
4-Phenyl-1,2,4-triazol	121°	..			
1-Phenyl-1,2,3-triazol	156°	..	5-Phenyl-1,2,3-triazol	145°	..
2-Phenyl-1,2,3-triazol	Öl	..			
1-Phenyltetrazol....	66°	..	5-Phenyltetrazol....	213°	..

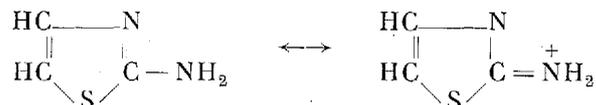
In den N-Derivaten ist die Wirkung der NH-Gruppe eliminiert, und die Schmelz- und Siedepunkte werden deshalb hauptsächlich durch das Dipolmoment bestimmt. Dass 1-Methylimidazol höher als 1-Methylpyrazol siedet, ist also lediglich auf das grössere Dipolmoment des Imidazolringes zurückzuführen. Man sieht bei den vier Phenyltriazolen, für welche die Dipolmomente

oben angeführt wurden, dass die Schmelzpunkte und Dipolmomente symbar gehen. Beim Vergleich der Schmelz- und Siedepunkte der N- und C-Derivate muss daran erinnert werden, dass man durch N-Substitution Derivate erhalten kann, die ein wesentlich grösseres Dipolmoment als der Grundkörper besitzen (vgl. oben), und dass diese Wirkung eventuell die Wirkung der Eliminierung der NH-Gruppe neutralisieren könnte. So sieht man, dass die in 4-Stellung substituierten 1,2,4-Triazole (die ein wesentlich grösseres Dipolmoment als 1,2,4-Triazol selbst besitzen) fast dieselben Schmelzpunkte haben wie die 3-Derivate. Es handelt sich also bei der Wirkung des Dipolmoments und der Assoziation um Effekte von derselben Grössenordnung.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Di-, Tri- und Tetrazole sind ebenfalls dadurch zu erklären, dass ihre Kristallgitter sowohl durch elektrostatische Kräfte wie durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Ihre Schwerlöslichkeit in den typischen organischen Lösungsmitteln beruht darauf, dass diese Lösungsmittel praktisch nicht im Stande sind, einen derartigen Gitterverband zu lösen. Bei N-Alkylierung wird die eine dieser Kräfte ausser Spiel gesetzt, und wenn das Dipolmoment nur relativ klein ist, bekommt man Verbindungen, wie z. B. 1-Methylpyrazol, die in Äther und Ligroin leichtlöslich sind. Wenn das Dipolmoment gross ist, sind auch die N-Alkylderivate, wie z. B. 1-Methyltetrazol, stets wenig löslich in diesen Lösungsmitteln. Hydroxylhaltige Lösungsmittel besitzen dagegen gutes Lösungsvermögen, weil sich zwischen dem einsamen Elektronenpaar der Stickstoffatome und der Hydroxylgruppe eine Wasserstoffbrücke herstellen kann. Wasserlöslichkeit besteht also, sobald ein derartiges einsames Elektronenpaar vorhanden ist, weshalb auch Verbindungen wie Pyridin und Thiazol wasserlöslich sind. Da die hydroxylhaltigen Lösungsmittel amphoter sind, wird die Löslichkeit aber noch erhöht, wenn die zu lösende Verbindung eine saure NH-Gruppe enthält, die sich ebenfalls durch Herstellung einer Wasserstoffbrücke an der Bindung mit den Molekülen des Lösungsmittels beteiligen kann. Nach den polaren Resonanzformeln haben die Azole mit den grossen Dipolmomenten (Imidazol, die Triazole, Tetrazol) eine formale Ähnlichkeit mit Aminosäuren, und tatsächlich erinnern mehrere ihrer physikalischen Eigenschaften an diejenigen der Aminosäuren.

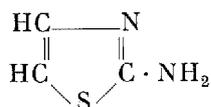
Die Basenstärke der Azole ist durchweg nur klein (eine Ausnahme bildet nur das Imidazol), und es scheint kein Zusammenhang zwischen Basenstärke und Dipolmoment zu bestehen. Dies steht im Widerspruch zu den polaren Resonanzstrukturen, wonach man bei erhöhter negativer Ladung der Stickstoffatome auch eine erhöhte Basenstärke erwarten könnte. Dass die Stickstoffatome in benzoiden heterocyclischen Ringen nur schwach basisch sind, beruht wahrscheinlich darauf, dass eine Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen und den σ -Elektronen des einsamen Elektronenpaares stattfindet; es fehlt aber noch das theoretische Verständnis einer derartigen Wechselwirkung, und es lässt sich deshalb nichts darüber aussagen, von welchen Faktoren sie beeinflusst wird. Es ist z. B. bis jetzt ganz unerklärlich, warum Imidazol eine wesentlich stärkere Base ($p_B = 7$) als die anderen Azole ($p_B \approx 12$) ist. Dagegen ist die Acidität der Azole gut erklärbar, weil in den Resonanzformeln eine positiv geladene NH^+ -Gruppe auftritt. Falls die Basenstärke nur wenig vom Dipolmoment beeinflusst wird, ist deshalb auch ein Anstieg der Säurestärke mit dem Dipolmoment zu erwarten. Während Pyrazol eine ausserordentlich schwache Säure ist, haben 1,2,3-Triazol und 1,2,4-Triazol tatsächlich eine ähnliche Säurestärke wie Phenol, und Tetrazol lässt sich sogar mit Phenolphthalein als Indikator als einbasische Säure titrieren.

Wir haben ferner den Einfluss der Einführung von Hydroxyl- und Aminogruppen in die heterocyclischen Ringe untersucht (derartige Verbindungen können auch als Oxo- und Iminoverbindungen formuliert werden). Bei Gegenwart dieser Substituenten erhöht sich die Anzahl der möglichen Resonanzstrukturen, und es bestünde die Möglichkeit, dass polare Resonanzstrukturen bei derartigen Verbindungen von grösserer Bedeutung wären als bei den Stammkernen. Für 2-Aminothiazol wäre z. B. mit folgenden Formeln zu rechnen:

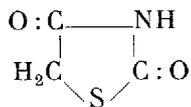


Die Messungen zeigen jedoch, dass eine derartige »extranucleare« Resonanz gewöhnlich nur geringfügig ist; die Dipolmo-

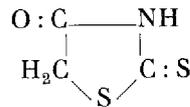
mente der Oxy- und Aminoderivate sind durchweg von derselben Grössenordnung wie die der Stammkerne:



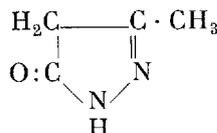
2-Aminothiazol
 $\mu = 1,75$



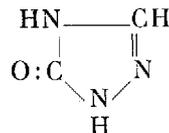
2,4-Dioxothiazolidin
(»Senfölessigsäure«)
 $\mu = 2,03$



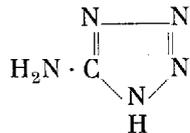
2,4-Thio-oxo-thiazolidin
(»Rhodanin«)
 $\mu = 2,20$



3-Methyl-pyrazolon(5)
 $\mu = 2,54$



1,2,4-Triazolon(5)
 $\mu = 3,30$



5-Aminotetrazol
 $\mu = 5,71$

In gewissen Fällen können Resonanzformeln von der angegebenen Art jedoch von ausschlaggebender Bedeutung sein, wie dies aus den grossen Dipolmomenten des Antipyrins und Thiopyrins hervorgeht (vgl. S. 29).

Endlich wurden die Dipolmomente einiger kondensierter Ringsysteme vom Naphtalintypus bestimmt:

	μ		μ
Benzoxazol	1,47	Benzimidazol	3,93
Benz- α, β -isoxazol (Indoxazen)	3,03	Benzpyrazol (Indazol)	1,83
Benz- β, γ -isoxazol (Anthranil)	3,06	Benztriazol	4,07

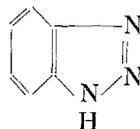
Von den fünfgliedrigen Ringen mit einem Heteroatom ist Indol von COWLEY und PARTINGTON¹ gemessen worden. Sein Dipolmoment wurde zu 2,05 gefunden, ein wenig grösser als das des Pyrrols (1,80 D).

Da im Naphtalinmolekül nur 10 π -Elektronen zur Verfügung stehen, wird der Bindungszustand im Naphtalin weniger aromatisch als der des Benzols sein. Wegen des unsymmetrischen Baus der Benzoderivate der Azole ist es jedoch nicht wahrscheinlich, dass der aromatische Charakter bei diesen Verbindungen in beiden Ringen gleichmässig herabgesetzt ist. Dass Verbindun-

¹ E. G. COWLEY u. J. R. PARTINGTON, Journ. Chem. Soc. 1936, 47.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Mat. fys. Medd. XX, 20.

gen wie Benztriazol und Benzimidazol bei der Oxydation unter Zerstörung des Benzolringes Dicarbonsäuren der entsprechenden Azole geben, könnte darauf deuten, dass die Beständigkeit des Benzolringes stärker herabgesetzt ist als die des Heteroringes. Jedenfalls scheint der Bindungszustand in den kondensierten Azolderivaten nicht sehr verschieden von dem der einfachen Azole zu sein, und es wäre deshalb auch zu erwarten, dass ihre Dipolmomente von ähnlicher Grösse wie die der nichtkondensierten Verbindungen wären. Tatsächlich sind die Dipolmomente der meisten der Verbindungen von der erwarteten Grösse. Das Dipolmoment des Benztriazols liegt jedoch erheblich über dem des 1,2,3-Triazols, und es scheint deshalb, dass die kondensierte Verbindung überwiegend in der tautomeren Form mit dem Wasserstoffatom in 1-Stellung vorliegt:



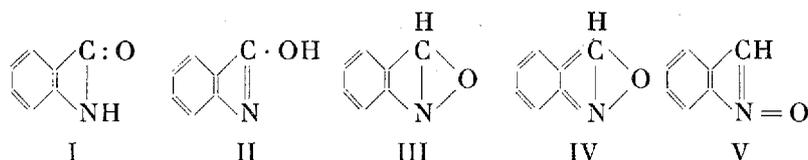
Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Dipolmomente des Benzoxazols, des Indoxazens und des Anthranils. Die Konstitution des Anthranils ist bekanntlich eines der am heftigsten diskutierten Probleme der heterocyklischen Chemie. Die Entdecker des Anthranils, FRIEDLÄNDER und HENRIQUES¹, hielten es für ein inneres Anhydrid der Anthranilsäure, I (tautomer mit II), später kamen jedoch FRIEDLÄNDER und SCHREIBER² zu dem Schluss, dass die Auffassung der Verbindung als ein inneres Anhydrid des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds (III) wahrscheinlicher sei. Die letztere Auffassung, wonach Anthranil als Benz- β,γ -isoxazol zu bezeichnen ist, wurde von BAMBERGER durch sehr eingehende Untersuchungen gestützt³, andererseits wurde sie auch von einigen Chemikern abgelehnt, z. B. entspann sich über diese Frage eine sehr leidenschaftliche

¹ P. FRIEDLÄNDER u. R. HENRIQUES, Ber. dtsh. chem. Ges. **15** (1882), 2105.

² P. FRIEDLÄNDER u. W. SCHREIBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **28** (1895), 1382.

³ E. BAMBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **36** (1903), 819; E. BAMBERGER u. E. DEMUTH, *ibid.* **34** (1901), 4015; E. BAMBERGER u. F. ELGER, *ibid.* **36** (1903), 3645; E. BAMBERGER u. J. LUBLIN, *ibid.* **42** (1909), 1676; E. BAMBERGER, *ibid.* **42** (1909) 1647; Journ. prakt. Chem. **81** (1910), 254.

Diskussion zwischen BAMBERGER und G. HELLER, der für die Laktamformel (I) mehrere Argumente ins Feld führte¹.



Die refraktometrischen Konstanten des Anthranils glaubten ANSCHÜTZ und SCHMIDT² als Beweis für Formel I verwenden zu können, während BRÜHL³ sie zugunsten der Formel III auslegte. Dieser »von beiden Seiten mit ebensoviel Scharfsinn wie Gründlichkeit geführte Streit« (v. AUWERS), führte indessen auch nicht zu einer klaren Entscheidung. Später hat v. AUWERS⁴ jedoch das Anthranil vom spektrochemischen Standpunkte aus wiederum untersucht, und seine Ergebnisse sprechen entschieden gegen die Laktamformel und für die Benzisoxazol-Formel, wenn man nicht das Symbol III, sondern das Symbol IV zu Grunde legt. Auch das Ramanspektrum von Anthranil stimmt nach KOHLRAUSCH⁵ am besten mit dieser Formel überein.

Von STAUDINGER und MIESCHER wurde die »Nitronformel« (V) vorgeschlagen⁶; diese wurde aber von BAMBERGER⁷ wiederum abgelehnt.

Alles in allem spricht das grosse Material als Ganzes entschieden für die Benzisoxazol-Formel, wenn auch kein einzelnes Argument zwingend ist. Selbst HELLER schreibt in seiner zusammenfassenden Abhandlung über die Konstitution des Anthranils: »Will man auf Grund des vorliegenden Materials eine Formel für das Anthranil aufstellen, so könnte es nur eine Gleichgewichtsformel sein . . .«.

¹ G. HELLER, Journ. prakt. Chem. **77** (1908), 145, 161.

G. HELLER, Über die Konstitution des Anthranils. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **23** (1917), 327.

² R. ANSCHÜTZ u. O. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 3470. O. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903), 2465. Zeitschr. phys. Chem. **58** (1907), 539.

³ J. W. BRÜHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903), 3637, 4294. Zeitschr. phys. Chem. **59** (1907), 507.

⁴ K. v. AUWERS, Liebigs Ann. d. Chem. **437** (1924), 63.

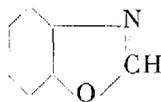
⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH u. R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938), 1564.

⁶ H. STAUDINGER u. K. MIESCHER, Helv. chim. acta **2** (1919), 555. K. MIESCHER, Nitrone und Nitrene. Dissertation, Zürich 1918.

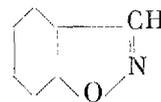
⁷ E. BAMBERGER, Helv. chim. acta **7** (1924), 814.

Ein Gleichgewicht zwischen Molekülen der Formel I (bzw. II) und III (bzw. IV) wird man jedoch nicht ohne besonders zwingende Gründe annehmen können, und man wird versuchen, ob die experimentellen Tatsachen sich nicht mit der Benzisoxazol-Formel in Übereinstimmung bringen lassen. Dass viele Anthranilderivate — z. B. C-Methylantranil, C-Phenylantranil und Anthroxansäure (Antranil-C-carbonsäure) — nur von der Benzisoxazol-Formel abgeleitet werden können, spricht wohl auch zu Gunsten der Isoxazolformel des Grundkörpers, wenn auch dieses Argument von HELLER nicht als zwingend angesehen wurde.

Die Dipolmessung am Anthranil liefert nun einen Beitrag zur Beleuchtung dieses Problems. Das Dipolmoment des Anthranils wurde zu 3,06 gefunden, ein ähnlicher Wert wie der der isomeren Verbindung Indoxazen, während für Benzoxazol ein wesentlich kleinerer Wert gefunden wurde:



Benzoxazol
 $\mu = 1,47$

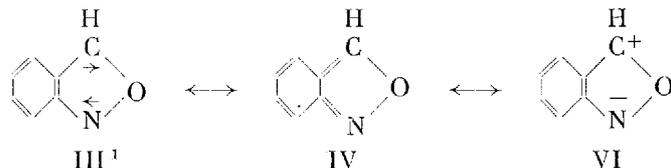


Indoxazen
 $\mu = 3,03$

Da das einfache Isoxazol das Dipolmoment 2,83 besitzt, deuten diese Werte darauf hin, dass Anthranil ebenso wie Indoxazen einen Isoxazol-Ring enthält. Es fragt sich aber, warum das Dipolmoment des Anthranils wesentlich grösser als das des Benzoxazols ist. Die beiden bisher aufgestellten Formeln III und IV geben keine Erklärung hierfür. Es sei hier sogleich festgestellt, dass diese beiden Formeln nur mesomere Grenzzustände desselben Moleküls darstellen (LEUCHS¹ hat versucht die Anthroxansäure in optisch aktive Komponenten zu spalten, um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen; diese Aufgabe ist aber nach unserem jetzigen Wissen gegenstandslos, da die Formeln sich nur in der Verteilung der Elektronen unterscheiden). Ausser diesen beiden lassen sich aber noch mehrere andere mesomere Grenzzustände des Moleküls formulieren, von denen namentlich dem von der auf Seite 8 angeführten polaren Formel des Isoxazols abgeleiteten eine ge-

¹ H. LEUCHS, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925), 1452.

wisse Bedeutung zukommen dürfte. Ein Benz- β,γ -isoxazol würde demnach folgendermassen zu formulieren sein:



Von diesen drei Formeln erklären die beiden ersten die Mehrzahl der Eigenschaften des Anthranils, die dritte erklärt aber das grosse Dipolmoment und diejenigen Reaktionen — z. B. die Bildung der sogenannten Acylanthranile (die wahrscheinlich Methoxazine sind) —, bei denen das Stickstoffatom der Angriffspunkt ist, und die von HELLER als Beweis für die Laktamformel angesehen wurden. Da die Benzisoxazolformel somit dem gesamten Verhalten des Anthranils gerecht wird, während andererseits mehrere Eigenschaften des Anthranils — z. B. die enge Beziehung zu *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd und die Ähnlichkeit in den chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen Anthranil und C-Methylanthranil — durch die Laktamformel schwer erklärbar sind, darf man wohl jetzt annehmen, dass Anthranil tatsächlich Benz- β,γ -isoxazol ist.

Es muss hervorgehoben werden, dass die Dipolmessung an sich die Laktamformel nicht ausschliesst, denn diese könnte auch ein Dipolmoment in der Nähe von 3 D ergeben (Dipolmoment des Benzamids 3,5 D). Dagegen wird bereits durch die Dipolmessung die Nitronformel V ausgeschlossen; eine derartige Verbindung müsste als ein Aminoxyd ein wesentlich grösseres Moment als das gefundene besitzen (vgl. das Dipolmoment des Dimethylfuroxans, S. 30).

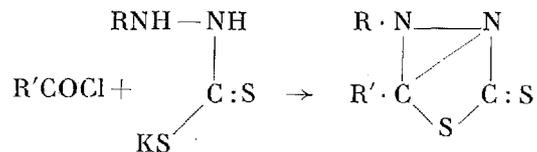
3. Über die Konstitution der Endo-Verbindungen von Busch.

Im Laufe der umfassenden »Untersuchungen in der Biazolreihe« von M. BUSCH und Mitarbeitern² wurden einige sehr in-

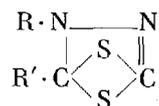
¹ Nichtnachbaratome werden am besten nicht mit Bindungsstrichen verbunden; vgl. E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen (Berlin 1938), S. 23.

² M. BUSCH u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. **60** (1899), 187; **67** (1903), 201, 216, 243, 257, 263. M. BUSCH, Journ. prakt. Chem. **124** (1930), 301. M. BUSCH u. G. MEHRTENS, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905), 4049.

teressante Verbindungen, die »Isodithiobiazolone« entdeckt. Diese Verbindungen wurden zuerst bei einem eigenartigen Zerfall gewisser Thiazolindisulfide beobachtet und dann durch Einwirkung von Carbonsäurechloriden auf phenyldithiocarbaminsaures Kalium synthetisiert. Die letztere Reaktion wurde von Busch anfangs folgendermassen formuliert:

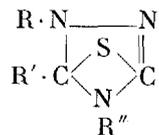


Später wurden diese Verbindungen jedoch — u. a. weil sie sich bei der Einwirkung von HgO nicht entschwefeln lassen — als Endothio-thiodiazoline formuliert:

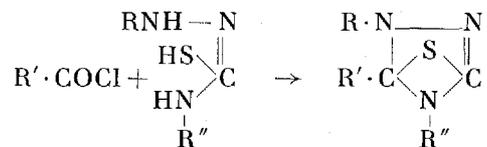


Die genannte Reaktion hat sich als sehr verallgemeinerungsfähig erwiesen.

Durch Einwirkung primärer aromatischer Amine auf diese Verbindungen wird ein Schwefelatom gegen NR'' ausgetauscht, und man kommt dann zu Verbindungen, die von Busch als Endothiotriazoline (= Endiminothiodiazoline) formuliert werden:



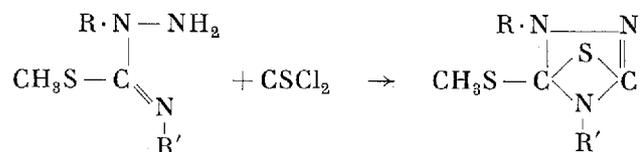
Sie lassen sich auch in direkter Synthese aus 1,4-Diarylthiosemicarbaziden und Carbonsäurechloriden gewinnen:



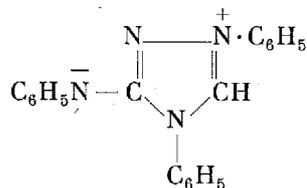
Die Tendenz zur Bildung dieser Verbindungen ist sogar so gross, dass sie sich durch Einwirkung von Benzaldehyd auf 1,4-Dialkylthiosemicarbazide bei höherer Temperatur bilden (der dabei entstehende Wasserstoff wird durch Nebenreaktionen verbraucht).

In ähnlicher Weise wie die Endothiotriazoline können Endoxytriazoline und Endiminotriazoline durch Wasserabspaltung aus Acyl-1,4-diarylsemicarbaziden und Acyl-1,4-diarylaminoguanidinen bereitet werden. Das bekannte Salpetersäurereagens »Nitron« (Diphenyl-endoanilotriazolin) gehört zur letzteren Kategorie.

Endoxy- und Endothio-Verbindungen entstehen ferner nach BUSCH durch Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf S-Methyl-2,4-diarylisothiosemicarbazide, z. B.:



Die endo-Verbindungen von BUSCH nehmen eine Sonderstellung ein; die für diese Verbindungen postulierte Verknüpfung eines viergliedrigen und eines fünfgliedrigen Ringes findet man bei keiner anderen endo-Verbindung. WITTIG hat auf Grund der BREDT'schen Regel und der Spannungsverhältnisse die Richtigkeit der von BUSCH aufgestellten Formel des Nitrons in Zweifel gestellt¹. Ebenfalls auf Grund der BREDT'schen Regel² (»In Brückensystemen ist eine Doppelbindung am Brückenkopf unmöglich«), die sich in der Terpenchemie gut bewährt hat, verwirft A. SCHÖNBERG die Formeln von BUSCH und stellt eine neue Formel auf, wonach die Verbindungen als Amphoionen (Zwitterionen) betrachtet werden³. Beispielsweise wird das »Nitron« folgendermassen formuliert:

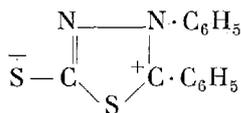


¹ G. WITTIG, Stereochemie (Leipzig 1930), S. 179 (Fussnote 3).

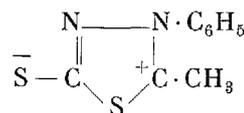
² J. BREDT, Liebigs Ann. d. Chem. **437** (1924), 1.

³ A. SCHÖNBERG, Journ. Chem. Soc. **1938**, 824.

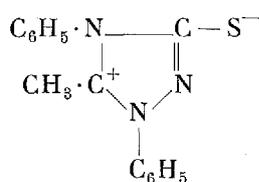
F. L. WARREN¹ hat auf die Aufforderung SCHÖNBERG's das Dipolmoment von Nitron bestimmt und den Wert 7,2, gefunden. Dieser grosse Wert rechtfertigt die Formel von SCHÖNBERG. Wegen der weittragenden Bedeutung der Annahme von SCHÖNBERG schien es angemessen, sie noch an einigen anderen endo-Verbindungen zu prüfen. Einer genaueren Bestimmung der Dipolmomente dieser Verbindungen steht allerdings ihre Schwerlöslichkeit in dipolfreien Lösungsmitteln im Wege. Grössenordnungsmässig lassen sich jedoch die Dipolmomente bestimmen. Es wurden folgende Verbindungen untersucht:



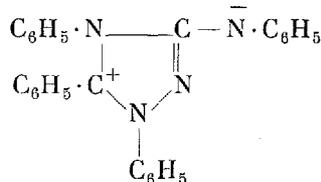
»2,3-Diphenyl-2,5-endothio-
1,3,4-thiodiazolin«
 $\mu = 8,8$ (Benzol)
 $\mu = 9,1$ (Dioxan)



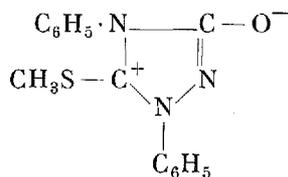
»2-Methyl-3-phenyl-2,5-endothio-
1,3,4-thiodiazolin«
 $\mu = 8,8$ (Benzol)



»1,4-Diphenyl-5-methyl-3,5-
endothio-1,2,4-triazolin«
 $\mu = 8,4$ (Chloroform)



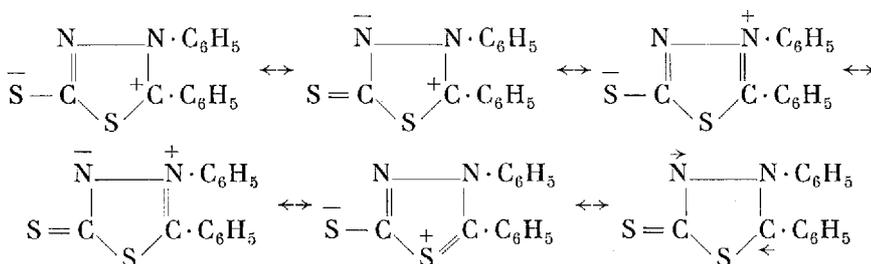
»1,4,5-Triphenyl-3,5-endoanilo-
1,2,4-triazolin«
 $\mu = 9,1$ (Benzol)
 $\mu = 8,8$ (Dioxan)



»1,4-Diphenyl-5-methylmercapto-
3,5-endoxy-1,2,4-triazolin«
 $\mu = 7,7$ (Dioxan)

¹ F. L. WARREN, Journ. Chem. Soc. 1938, 1100.

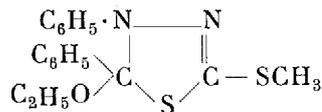
Die Dipolmomente sind also sehr gross; sie sind von derselben Grössenordnung wie die der Alkalihalogenide. Die Formulierung dieser Verbindungen als endo-Verbindungen ist deshalb nicht zutreffend, sondern die Verbindungen sind als Amphoionen zu formulieren. Jedoch lässt ihre Konstitution sich nicht durch eine einzige Formel wiedergeben, sondern es liegt Resonanz zwischen mehreren Formeln vor, was auch bereits von SCHÖNBERG vermutet wurde. Dies geht daraus hervor, dass die Dipolmomente dieser Verbindungen, obwohl sehr gross, nicht die Werte erreichen, die sich für die einzelnen Amphoionenstrukturen berechnen lassen. Den angeführten Formeln entsprechen Dipolmomente von der Grössenordnung 20 D; mesomere Formeln mit den Ladungen an Nachbaratomen würden Dipolmomente von der gefundenen Grössenordnung ergeben, derartige Formeln würden jedoch (wenn sie nicht gleichzeitig biradikaloid sind) die Ladungen an zwei Stickstoffatomen tragen und kommen deshalb nach dem chemischen Verhalten der Verbindungen jedenfalls als alleinige Möglichkeiten nicht in Betracht. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass für die Konstitution dieser Verbindungen auch unpolare, biradikaloiden Formeln von Bedeutung sind, so dass z. B. die Konstitution von »Diphenyl-endothio-thiodiazolin« durch folgendes mesomere System wiedergegeben werden kann:



Die letzte dieser Formeln ist äquivalent mit der ersten von BUSCH aufgestellten Formel, die einen Dreiring enthielt.

Die Eigenschaften der »endo-Verbindungen« sind in bester Übereinstimmung mit diesen Formeln. Es sind sehr beständige, hochschmelzende Verbindungen, die in den gewöhnlichen Solventien sehr schwerlöslich sind. Sehr charakteristisch ist ihre Reaktion mit Methyljodid, womit sie sehr glatt unter Selbst-

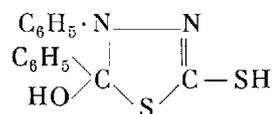
liegt eine wahre Äthoxyverbindung vor, und die Busch'sche Formulierung besteht in diesem Fall zu Recht:



2-Methylthio-4,5-diphenyl-5-äthoxy-
1,3,4-thiodiazolin.

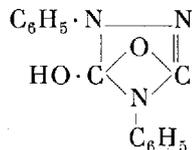
Die Verbindungen dieser Art können also mit den halochromen Triphenylcarbinolderivaten verglichen werden: Die Carbinole und Alkoxyde sind offenbar homöopolare Verbindungen, während die Halogenide wahre Salze sind. Auch in den Farbverhältnissen besteht eine Analogie zu den Triphenylcarbinolderivaten, indem die Oxy- und Alkoxyverbindungen weiss sind, während die Halogenide intensiv gelb sind.

Bezüglich der Nomenklatur sind die endo-Verbindungen von Busch jetzt als Enol-Betaine aufzufassen. Das »Diphenyl-endothio-thiodiazolin« ist z. B. ein Anhydrid des Carbinols:



und kann folglich als »Betain von 2-Thiol-4,5-diphenyl-5-oxythiodiazolin« bezeichnet werden. Es ist von Interesse, dass die eigentlichen Betaine in genau analoger Weise mit Methyljodid reagieren.¹

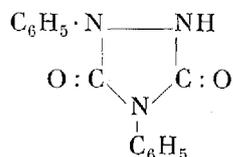
Unsere Untersuchung hat also durchweg zu einer Bestätigung der Anschauungen von SCHÖNBERG geführt. In einem Fall wurde jedoch für eine von BUSCH's endo-Verbindungen nur ein kleines Dipolmoment gefunden, nämlich für eine Verbindung, die von Busch als Diphenyl-oxy-endoxytriazolin formuliert wurde²:



¹ E. BILLMANN, K. A. JENSEN u. H. B. JENSEN, Bull. Soc. chim. France [5], 1 (1934), 1663.

² M. BUSCH u. H. HOLZMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 34 (1901), 341.

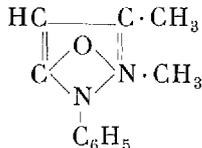
Das Dipolmoment, das nur 2,6 D beträgt beweist aber, dass die Verbindung einfach Diphenyl-dioxo-triazolidin (Diphenylurazol) ist:



oder richtiger: nach der klassischen Formulierung repräsentieren die zwei angeführten Formeln zwei verschiedene Verbindungen, nach den neuen Formeln der endo-Verbindungen sind sie aber nur mesomere Grenzzustände desselben Moleküls¹, und das Dipolmoment besagt, dass die erste Formel ohne Bedeutung für die Konstitution dieser Verbindung ist².

Diese Verbindung unterscheidet sich aber auch von den übrigen endo-Verbindungen von BUSCH dadurch, dass sie auf klassischer Grundlage monocyclisch formuliert werden konnte.

In diesem Zusammenhang ist die Konstitution von Antipyrin von Interesse. Antipyrin wurde von MICHAELIS bicyclisch formuliert³:



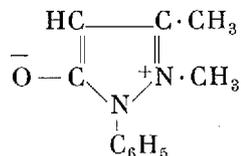
Ähnlich wurden auch Thiopyrin (Thioantipyrin) und ähnliche Verbindungen formuliert.

Diese Formel kommt natürlich an sich jetzt nicht mehr in Frage schon deshalb, weil sie ein fünfwertiges Stickstoffatom enthält; sie ist aber äquivalent mit folgender Phenolbetainformel:

¹ S. L. JANNIAH u. P. C. GUHA (Journ. Amer. Chem. Soc. **52** (1930), 4860) haben zwei Modifikationen (Schmp. 234 und 244) von 2-Thiol-5-imino-thio-diazolin erhalten und formulieren die eine als »Endoimino-thiol-thiodiazolin«. Diese Formulierung ist also nicht zutreffend. Wir haben bei der Nachprüfung der Darstellung dieser Verbindung nur eine Modifikation erhalten können.

² Dasselbe gilt unzweifelhaft für die entsprechenden Thiourazole, die Busch auch als endo-Verbindungen formulierte (Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909), 4763).

³ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. d. Chem. **320** (1901), 45.



Nach den obigen Ergebnissen mit Diphenylurazol war es nicht sehr wahrscheinlich, dass eine derartige Formulierung zutreffend ist. Auf der anderen Seite sprechen die Eigenschaften des Antipyryns und Thiopyryns sehr für eine solche: die Verbindungen sind leichtlöslich in Wasser und reagieren analog den endo-Verbindungen von BUSCH mit Methyljodid unter Bildung von Jodmethylaten, welche wahre Salze sind; sehr auffallend ist ferner, dass Thiopyrin durch Einwirkung von HgO nicht entschweifelt wird.

HALBEDEL¹ hat die Dielektrizitätskonstante von wässrigen Lösungen von Antipyryn gemessen und schliesst aus der Tatsache, dass kein Zuwachs der DK der Lösung gegen das Lösungsmittel zu verzeichnen war, dass eine Zwitterionenformel nicht in Frage kommt. Nach den Ergebnissen von HÜCKEL und JAHNENTZ² erhöht jedoch auch Imidazol trotz seines grossen Dipolmoments nicht die DK des Wassers, und es scheint deshalb, dass die durch Untersuchung der Aminosäuren gewonnenen Ergebnisse nicht auf Verbindungen mit verhältnismässig geringem Abstand zwischen den Ladungen ausgedehnt werden können.

Wir haben das Dipolmoment von Antipyryn in Benzollösung gemessen und den grossen Wert 5,48 gefunden. Für Thiopyryn wurde sogar das Dipolmoment zu 7,33 gefunden. Für diese Verbindungen spielen also polare Formeln der angegebenen Art eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Für Antipyryn berechnet sich nach der polaren Formel das Dipolmoment zu etwa 18 D und für Thiopyryn zu etwa 20 D³; der Beitrag der polaren Formeln zur Konstitution dieser Verbindungen beträgt also 30—35 %.

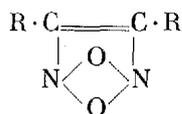
Der Unterschied zwischen Antipyryn und den endo-Verbindungen von BUSCH ist also nur ein gradueller, und die Übereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten ist somit verständlich.

¹ G. HALBEDEL, Zeitschr. phys. Chem. Abt. B, **33** (1936), 83.

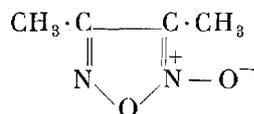
² W. HÜCKEL u. W. JAHNENTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **74** (1941), 652.

³ Atomabstände nach L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, S. 154; Valenzwinkel 110°.

Schliesslich haben wir das Dipolmoment von Dimethylfuroxan bestimmt. Die Furoxane sind auch als endo-Verbindungen (I) formuliert worden¹. Das Dipolmoment des Dimethylfuroxan ist recht gross, 4,4 D, jedoch nicht so gross wie die Dipolmomente der endo-Verbindungen von BUSCH. Die Grösse des Dipolmoments zeigt, dass die Verbindung ein Aminoxyd (II) ist; die einfachen Aminoxyde haben Dipolmomente von derselben Grössenordnung².

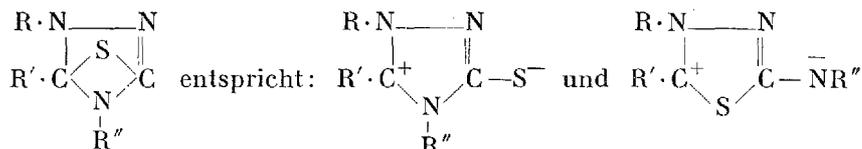


I



II

Nach den jetzt bewiesenen Formeln der endo-Verbindungen von BUSCH entsprechen jeder der Formeln von BUSCH zwei verschiedene Verbindungen, z. B.:



Endothiotriazolin oder
Endoiminothiodiazolin

III

IV

SCHÖNBERG hat vermutet, diese beiden Verbindungen könnten leicht in einander umgewandelt werden, und versucht in dieser Weise zu erklären, dass einige dieser Verbindungen in zwei verschiedenen Modifikationen mit etwas verschiedenen Schmelzpunkten erhalten worden sind. Es hat jedoch den Anschein, dass in diesen Modifikationen eher polymorphe Formen vorliegen. Verbindungen mit den zwei Formeln III und IV sollten ausgesprochene chemische Unterschiede aufweisen. Wahrscheinlicher ist, dass Verbindungen der Formel IV unbeständig sind. Bei der Einwirkung von aliphatischen Aminen auf die Jodmethylate der »Endothiothiodiazoline« bilden sich unter Entwicklung von Methylmercaptan Produkte, die nicht — wie zu erwarten — nach Formel IV, sondern nach Formel III konstituiert sind, wie

¹ A. G. GREEN, u. F. M. ROWE, Journ. Chem. Soc. **103** (1913), 898. M. O. FORSTER u. M. F. BARKER, *ibid.* **103** (1913), 1919.

² E. P. LINTON, Journ. Amer. Chem. Soc. **62** (1940), 1945.

aus ihrer Fähigkeit, Methyljodid wiederum unter Bildung von S-Methylderivaten zu addieren, eindeutig hervorgeht. In diesem Zusammenhang sei auch auf die labilen Phenylimino-thiodiazolidine hingewiesen, die sich beim Schmelzen in stabile Triazolinderivate (Thiourazole) umwandeln¹.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der untersuchten Verbindungen.

Die untersuchten Verbindungen sind sämtlich bekannt und zum Teil bereits sehr eingehend untersucht worden. Es genügt deshalb, als Kriterium auf Reinheit ihre Schmelz- und Siedepunkte heranzuziehen. Die angegebenen Temperaturen sind sämtlich korrigiert.

Für Thiazol wurde eine neue und für Chlorthiazol eine verbesserte Darstellungsmethode ausgearbeitet.

Da für die endo-Verbindungen eine rationelle Nomenklatur fehlt, werden sie nach der »Beilstein«-Nomenklatur benannt.

Pyrazol. Dargestellt aus Vinylbromid und Diazomethan². Umkristallisiert aus Ligroin. Schmp. 70°.

1-Methylpyrazol. Dargestellt nach DEDICHEN³ aus Pyrazol und Methyljodid. Kp. 127°—127,5°.

3-Methylpyrazol. Darstellung nach KNORR⁴ aus Natriumacetessigaldehyd und Hydrazinhydrat. Kp. 205°.

Imidazol. Durch Decarboxylierung der Imidazol-4,5-dicarbon-säure dargestellt⁵. Aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 87,5°.

1,2,3-Triazol. Die Verbindung wurde zunächst durch Decarboxylierung der Dicarbonsäure⁶ dargestellt, aber nur in sehr geringer Ausbeute und nicht ganz rein erhalten. Die für die Dipolmessung benutzte Verbindung wurde dann aus Stickstoffwasserstoffsäure und Acetylen dargestellt. DIMROTH⁷ hat die Bildung von 1,2,3-Triazol bei dieser Umsetzung nachgewiesen, die Ver-

¹ M. BUSCH u. O. LIMPACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911), 560, 566. M. BUSCH, *ibid.* **42** (1909), 4763.

² E. OLIVERI-MANDALÁ, Gazz. chim. ital. **40**, I (1910), 120.

³ G. DEDICHEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906), 1845.

⁴ L. KNORR u. J. MACDONALD, Liebigs Ann. d. Chem. **279** (1894), 217.

⁵ R. G. FARGHER u. F. L. PYMAN, Journ. Chem. Soc. **115** (1919), 228.

⁶ J. A. BLADIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893), 2737.

⁷ O. DIMROTH u. G. FESTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910), 2222.

bindung wurde jedoch nur als 1-Methyltriazol isoliert. Nach unseren Erfahrungen lässt sich die Reaktion zwischen N_3H und C_2H_2 auch präparativ auswerten, obwohl die Ausbeute nur gering ist: Aus 10 g Natriumazid wurde die Stickstoffwasserstoffsäure freigemacht¹ und (zusammen mit etwas Wasser) in ein Gemisch von 100 ccm Aceton und 50 ccm Alkohol eindestilliert. Die Lösung wurde mit Acetylen gesättigt und in einer Druckflasche insgesamt 72 Stunden auf 100° erhitzt, jedoch so, dass die Lösung jede 18 Stunden gekühlt und wieder mit Acetylen gesättigt wurde. Der grösste Teil des Acetons und des Alkohols wurde im Vakuum mit einer Kolonne abdestilliert. Das Destillat enthielt grosse Mengen nicht umgesetzter Stickstoffwasserstoffsäure. Der Rückstand wurde wiederholt mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Das über 200° übergehende Produkt wurde mit Hilfe einer kleinen Kolonne fraktioniert. $Kp_{765} : 205^\circ$. Schmp. 21—22°. Ausbeute 1,1 g = 10% im Verhältnis zur benutzten Menge Natriumazid.

1-Phenyl-1,2,3-Triazol. Wurde nach DIMROTH und FESTER² aus Phenylazid und Acetylen dargestellt. Umkristallisiert aus Wasser. Schmp. 56°.

2-Phenyl-1,2,3-Triazol. Wurde nach v. PECHMANN³ aus Glyoxalosazon dargestellt. $Kp. 227-228^\circ$ bei 767 mm.

1,2,4-Triazol. Dargestellt aus Formamid und Formhydrazid⁴. Umkristallisiert aus Chloroform. Schmp. 121°.

1-Phenyl-1,2,4-Triazol. Dargestellt aus Formylphenylhydrazin und Formamid nach PELLIZZARI⁵. Umkristallisiert aus Petroläther. Schmp. 46,8—47°.

4-Phenyl-1,2,4-Triazol. Dargestellt aus Formylhydrazin und Formanilid nach PELLIZZARI⁶. Umkristallisiert aus Benzol. Schmp. 121—122°.

Tetrazol. Zur Darstellung von Tetrazol sind in der Literatur mehrere Methoden angegeben worden. Es wurden folgende Methoden nachgeprüft: Diazotierung von 5-Aminotetrazol und Re-

¹ Inorganic Syntheses, herausg. v. H. S. BOOTH (New York 1939), Bd. I, S. 78.

² O. DIMROTH u. G. FESTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 43 (1910), 2222.

³ H. v. PECHMANN, Liebigs Ann. d. Chem. 262 (1891), 290, und Ber. dtsh. chem. Ges. 21 (1888), 2768.

⁴ G. PELLIZZARI, Gazz. chim. ital. 24, II (1894), 225.

⁵ G. PELLIZZARI, Gazz. chim. ital. 24, II (1894), 227.

⁶ G. PELLIZZARI, Atti Rend. Reale Accad. Lincei, Roma. [5] 10 (1901), 366.

duktion der Diazoverbindung mit Alkohol (THIELE¹), oder mit Natriumhypophosphit (STOLLÉ²), Umwandlung der Diazoverbindung in 5-Jodtetrazol und Reduktion desselben mittels schwefliger Säure (STOLLÉ³) und ferner die Reaktion zwischen Azoimid und Cyanwasserstoff (DIMROTH⁴). Es wurden aber nach sämtlichen Methoden sehr schlechte Ausbeuten erhalten. THIELE gibt keine Ausbeute an, und die von STOLLÉ und DIMROTH angegebenen Ausbeuten konnten bei weitem nicht erreicht werden. Es wurden mehrere Versuche angestellt um die Methoden von THIELE (z. B. durch Diazotierung mittels Amylnitrit in Alkohol) und STOLLÉ zu verbessern, aber ohne Erfolg.

Das für die Messung verwendete Tetrazol war nach THIELE dargestellt worden. Die Diazotierung geschah jedoch nach BÜLOW⁵. Ausbeute 21 0/0. Reinigung durch Umkristallisation aus Dioxan und Sublimation im Vakuum (1 mm 125—150°). Schmp. 156°.

1-Methyltetrazol. Darstellung von 1-Methyl-5-mercaptotetrazol aus Methylsenföl und Natriumazid und Oxydation des Mercaptotetrazols mittels Wasserstoffperoxyd⁶. Umkristallisation aus Alkohol. Schmp. 36°.

Isoxazol. Wurde aus Propargylaldehyd und Hydroxylaminhydrochlorid dargestellt⁷, und über das Cadmiumchloriddoppelsalz gereinigt. Kp. ₇₆₀: 95—96°.

Thiazol. Zur Darstellung von Thiazol liegt in der Literatur keine befriedigende Methode vor. Nachdem wir eine verbesserte Methode zur Darstellung von 2-Chlorthiazol ausgearbeitet hatten, wurde das Thiazol mit vorzüglicher Ausbeute durch Reduktion des 2-Chlorthiazols dargestellt: 31 g 2-Chlorthiazol werden in 100 ccm 50 0/0 Essigsäure gelöst; unter Umschütteln und Kühlung werden 25 g Zinkstaub portionsweise zugesetzt. Das Gemisch wird 4-5-Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt und dann 5 Minuten auf 100° erhitzt. Die Lösung wird mit Natronlauge (40 0/0) schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Ausbeute 19,5 g = 90 0/0. Das Thiazol wurde durch De-

¹ J. THIELE u. H. INGLE, Liebigs Ann. d. Chem. **287** (1895), 244.

² R. STOLLÉ, Ber. dtsh. chem. Ges. **62** (1929), 1122.

³ R. STOLLÉ, Ber. dtsh. chem. Ges. **62** (1929), 1124.

⁴ O. DIMROTH u. G. FESTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **43** (1910), 2223.

⁵ C. BÜLOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **42** (1909), 4436.

⁶ R. STOLLÉ u. F. HENCKE-STARK, Journ. prakt. Chem. [2] **124** (1930), 281.

⁷ W. PELTZ, Beiträge zur Kenntnis des Propargylaldehyds und des aus ihm gewonnenen Isoxazols. Dissertation Kiel 1902. S. 23.

stillation durch eine Widmer-Kolonne (Trennungsvermögen etwa 2 theoretische Böden) gereinigt. Kp. ⁷⁴⁹:119,5—120°.

2-Chlorthiazol. Die Darstellung von 2-Chlorthiazol geschieht nach SCHATZMANN¹ durch Diazotierung von 2-Aminothiazol in stark salzsaurer Lösung. Ohne Zusatz von Katalysatoren findet dann eine Umwandlung des sehr unbeständigen Diazoniumsalzes in 2-Chlorthiazol statt. Gleichzeitig findet aber auch eine weitergehende Zersetzung statt, so dass die Ausbeute nur etwa 10% beträgt. Es wurde versucht, durch den bei der Darstellung von Halogenbenzolen üblichen Zusatz von Kupfer (I)-chlorid die Ausbeute zu verbessern, aber ohne Erfolg. Dagegen wurde durch Zusatz von Kupferbronze (»Naturkupfer C«) eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute erreicht. Beim Zusatz des Kupferpulvers findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt. Wenn energisch gekühlt wurde, konnten Ausbeuten bis zu 40% erreicht werden. Eine weitere Erhöhung der Ausbeute war allerdings nicht möglich.

Es wurde in ähnlicher Weise versucht, die Ausbeute an 2-Bromthiazol — das bereits nach den üblichen Methoden in wesentlich besserer Ausbeute als das Chlorthiazol, nämlich zu etwa 40%, erhalten wird — zu verbessern. Das Diazoniumbromid ist jedoch weit unbeständiger als das Chlorid und zersetzt sich bereits während der Diazotierung, so dass nachheriger Zusatz von Naturkupfer ohne Einfluss ist. Selbst wenn bei —30° diazotiert wurde, war der Zusatz von Naturkupfer ohne Wirkung. Auch durch Zusatz von Naturkupfer während der Diazotierung konnte keine Verbesserung der Ausbeute erreicht werden.

Die Herstellung des 2-Chlorthiazols wurde folgendermassen vorgenommen: 100 g 2-Aminothiazol werden in 500 ccm konz. Salzsäure gelöst; unter mechanischer Rührung und Kühlung mittels eines Kältegemisches wird eine Lösung von 70 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser zugetropft. Die Temperatur wird bei —5° bis 0° gehalten; der Zusatz dauert dann etwa eine Stunde. Jetzt wird vorsichtig Naturkupfer in kleinen Portionen zugesetzt. Es findet heftige Stickstoffentwicklung und Temperaturerhöhung statt, man sorgt durch Einwerfen von Eisstücken dafür, dass die Temperatur nicht über 10° steigt (äussere Kühlung genügt

¹ P. SCHATZMANN, Liebigs Ann. d. Chem. **261** (1891), 10.

nicht). Der Zusatz von Naturkupfer wird fortgesetzt bis keine weitere Temperaturerhöhung stattfindet und die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Insgesamt werden etwa 4 g zugesetzt. Es wird jetzt 15 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt, dann schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat versetzt und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter Anwendung einer Widmer-Kolonne fraktioniert. Ausbeute 20—25 g mit Kp. 145—47° = 33—41%.

Benzpyrazol (Indazol). Dargestellt aus N-Nitroso-benz-o-tolidid¹. Umkristallisiert aus Wasser. Schmp. 147—148°.

Benzimidazol. Dargestellt nach WUNDT² aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure. Umkristallisation aus Wasser. Schmp. 170—171°.

Benztriazol. Dargestellt durch Diazotierung von o-Phenylendiamin³. Reinigung durch Vakuumdestillation und zweimalige Umkristallisation aus Benzol. Schmp. 99°.

Benzoxazol. Darstellung nach v. NIEMENTOWSKI⁴ aus o-Aminophenol und Formamid. Die Isolierung des Benzoxazols geschah jedoch durch Ausziehen mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und dann mit Wasser geschüttelt, über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum destilliert. Kp.₁₇: 76—77°. Schmp. 30,5°.

α,β -Benzisoxazol (Indoxazen). LINDEMANN und THIELE⁵ erhielten diese Verbindung beim Erhitzen von N-Acetylsalicylaloxim. Nach der Vorschrift soll eine lebhafte Reaktion bei 130° einsetzen. Diese wurde bei unseren Versuchen nicht beobachtet; bei etwa 170° (Badtemperatur) und 20 mm wurde jedoch ein Destillat erhalten, das im wesentlichen aus Indoxazen bestand. Zur Reinigung wurde die Verbindung in Äther aufgenommen und mehrmals mit $\frac{n}{1}$ -NaOH ausgezogen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde die ätherische Lösung unter Anwendung einer Widmer-Kolonne destilliert. Kp.₂₄: 94°.

¹ P. JACOBSEN u. L. HUBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908), 662.

² E. WUNDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **11** (1878), 826.

³ Organic Syntheses **20** (1940), 16.

⁴ St. v. NIEMENTOWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **30** (1897), 3064.

⁵ H. LINDEMANN u. H. THIELE, Liebigs Ann. d. Chem. **449** (1926), 75.

β,γ -Benzisoxazol (Anthranil). Dargestellt aus o-Nitrobenzaldehyd durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig¹. Reinigung durch Fällung der HgCl₂-Doppelverbindung; diese wurde mittels KCl zersetzt, das Anthranil wurde mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Kp.₁₅: 100°.

3-Methyl-pyrazolon-(5). Darstellung aus Acetessigester und Hydrazinhydrat². Umkristallisation aus Wasser. Schmp. 219°.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-(5) (Antipyrin). Ein käufliches Präparat (Ph. dan.) wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 111°.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolthion-(5) (Thiopyrin). Aus Antipyrin nach MICHAELIS³. Umkristallisation aus Wasser und dann aus Benzol. Schmp. 166°.

1,2,4-Triazolon-(5). Dargestellt aus Acetonsemicarbazon und Ameisensäure⁴. Umkristallisation aus Alkohol, Schmp. 234°.

Dimethylfuroxan. Darstellung aus Dimethylglyoxim und NO₂⁵ in trockenem Äther. Reinigung durch Destillation im Vakuum. Kp.₁₈: 110—111°.

2,4-Dioxothiazolidin (Senfölessigsäure). Dargestellt aus Chloressigsäure und Thioharnstoff⁶. Umkristallisiert aus Wasser. Schmp. 125°.

2,4-Thio-oxo-thiazolidin (Rhodanin). Darstellung aus Chlor-essigsäure und Ammoniumrhodanid⁷. Umkristallisiert aus Wasser. Schmp. 169—170°.

5-Aminotetrazol. Dargestellt nach THIELE⁸ (statt Aminoguanidinnitrat wurden jedoch die leichter zugänglichen Salze, Aminoguanidinsulfat⁹ und Aminoguanidinbicarbonat¹⁰ verwendet) oder nach STOLLÉ¹¹ aus Dicyandiamid und Azoimid. Das Monohydrat wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert und bei 150° getrocknet. Schmp. 203—204°.

¹ P. FRIEDLÄNDER u. R. HENRIQUES, Ber. dtsch. chem. Ges. **15** (1882), 2105.

² Th. CURTIUS u. R. JAY, Journ. prakt. Chem. [2] **39** (1889), 52.

³ A. MICHAELIS u. H. BINDEWALD, Liebigs Ann. d. Chem. **320** (1901), 4.

⁴ O. WIDMAN u. A. CLEVE, Ber. dtsch. chem. Ges. **31** (1898), 379.

⁵ R. SCHOLL, Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890), 3499.

⁶ J. VOLHARD, Journ. prakt. Chem. [2] **9** (1874), 9.

⁷ M. NENCKI, Journ. prakt. Chem. [2] **16** (1877), 2.

⁸ J. THIELE, Liebigs Ann. d. Chem. **270** (1892), 46 und 55.

⁹ G. B. L. SMITH u. E. ANZELMI, Journ. Amer. Chem. Soc. **57** (1935), 2730.

¹⁰ P. FANTL u. H. SILBERMANN, Liebigs Ann. d. Chem. **467** (1928), 279.

¹¹ R. STOLLÉ u. E. SCHICK, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929), 1120. Dtsch. Reichs-Pat. 426343.

2-Aminothiazol. Darstellung aus Chloracetal und Thioharnstoff¹. Umkristallisiert aus Wasser und dann aus Äther. Schmp. 90°.

»**1,4-Diphenyl-5-methyl-3,5-endothio-1,2,4-triazolin**«. Beim Behandeln von 3-Phenyl-2-chlor-2-methyl-1,3,4-thiazolidon-(5)-anil mit alkoholischem Ammoniak². Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol (75 %). Schmp. 247°.

3-Methylmercapto-5-methyl-1,4-diphenyl-1,2,4-triazoliniumjodid. Aus der vorhergehenden Verbindung und Methyljodid³. Umkristallisiert aus Methanol-Äther. Schmp. 250°. Molekulare Leitfähigkeit in Äthanol bei 25°: $\Lambda_{\infty} = 34,5$. Zum Vergleich diene, dass der entsprechende Wert für NaJ 47,8 beträgt (Landolt-Börnstein). Die Verbindung verhält sich somit in Lösung wie ein binärer Elektrolyt.

»**1,4,5-Triphenyl-3,5-endoanilo-1,2,4-triazolin**«. Dargestellt aus Triphenylaminoguanidin und Benzoylchlorid⁴. Umkristallisiert aus Benzol. Schmp. 234°.

»**1,4-Diphenyl-5-methylmercapto-3,5-endooxy-1,2,4-triazolin**«. Dargestellt aus 2,4-Diphenyl-S-methylthiosemicarbazid und Phosgen⁵. Umkristallisiert aus Benzol. Schmp. 185°.

1,4-Diphenyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin. Dargestellt durch Hydrolyse der vorstehenden Verbindung.⁶ Umkristallisiert aus absolutem Alkohol. Schmp. 165°.

»**Diphenylisothiobiazolon**« = »**2,3-Diphenyl-2,5-endothio-1,3,4-thiodiazolin**«. Dargestellt nach Busch⁷ aus dem Kaliumsalz der Phenylidithiocarbazinsäure und Benzoylchlorid. Umkristallisiert aus Benzol. Schmp. 226—227°.

5-Methylmercapto-2,3-diphenyl-1,3,4-thiodiazoliniumjodid. Aus vorstehender Verbindung und Methyljodid⁸. Umkristallisiert aus Chloroform-Äther. Schmp. 188—189°. Molekulare Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: $\Lambda_{\infty} = 93,5$. Der entsprechende Wert für NaJ beträgt 127,0 (Landolt-Börnstein).

¹ Dän. Pat. 59382 (1941).

² M. BUSCH u. S. SCHNEIDER, Journ. prakt. Chem. [2] **67** (1903), 253.

³ M. BUSCH u. S. SCHNEIDER, Journ. prakt. Chem. [2] **67** (1903), 255.

⁴ M. BUSCH u. G. MEHRTENS, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905), 4064.

⁵ M. BUSCH u. H. HOLZMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901), 340.

⁶ M. BUSCH u. H. HOLZMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901), 341.

⁷ M. BUSCH, Journ. prakt. Chem. [2] **60** (1899), 218.

⁸ M. BUSCH, W. KAMPHAUSEN u. S. SCHNEIDER, Journ. prakt. Chem. [2] **67** (1903), 222.

2-Äthoxy-5-methylmercapto-2,3-diphenyl-1,3,4-thiodiazolin. Aus dem Jodid und Natriumäthylat.¹ Umkristallisiert aus Petroläther. Schmp. 100°. Trotz wiederholter Umkristallisationen konnte der von BUSCH angegebene Schmp. 106° nicht erreicht werden. Nach einer Stickstoffbestimmung (Mikro-Dumas) war die Verbindung rein. Möglicherweise ist 106° ein Druckfehler für 100°. Gef. 8,71 und 8,69 % N; ber. 8,48 %.

»3-Phenyl-2-methyl-2,5-endothio-1,3,4-thiodiazolin«. Darstellung aus dem Kaliumsalz der Phenylthiocarbaminsäure und Acetylchlorid². Umkristallisiert aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol (1:1). Schmp. 220°.

2. Lösungsmittel.

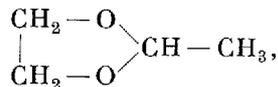
Benzol. »Benzol zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, Kahlbaum« wurde über Natrium getrocknet. Für dieses Präparat wurden, übereinstimmend mit den besten Literaturwerten, folgende Konstanten gefunden:

Spezifisches Gewicht, $d_4^{25} = 0,8737$.

Brechungsexponenten: $n_D^{25} = 1,49801$ und $n_\infty^{25} = 1,4737$.

Die Dielektrizitätskonstante des Benzoles wurde nach HARTSHORN und OLIVER³ zu 2,2725 bei 25° gesetzt. Alle anderen Dielektrizitätskonstanten sind im Verhältnis zu der des Benzols bestimmt.

Dioxan. Die Dioxanpräparate des Handels sind alle stark verunreinigt; hauptsächlich durch »Glykolacetal«



ausserdem kommen aber auch Peroxyde und andere Verbindungen vor. Die Verunreinigungen können zum Teil durch anhaltendes Kochen mit Natrium beseitigt werden; zur völligen Reinigung ist aber auch eine Behandlung mit Salzsäure notwendig⁴. Da aber eine sehr effektive Kolonne (25—30 theoretische Böden)

¹ M. BUSCH, W. KAMPHAUSEN u. S. SCHNEIDER, Journ. prakt. Chem. [2] 67 (1903), 224.

² M. BUSCH u. S. SCHNEIDER, Journ. prakt. Chem. [2] 67 (1903), 250.

³ L. HARTSHORN u. D. A. OLIVER, Proc. Roy. Soc. London (A), 123 (1929), 664.

⁴ K. HESS u. H. FRAHM, Ber. dtsh. chem. Ges. 71 (1938), 2627.

zu unserer Verfügung stand¹, wurde versucht das Dioxan durch Destillation zu reinigen.

1 kg Dioxan »Kahlbaum« wurde 24 Stunden über KOH, dann über Silicagel getrocknet und danach destilliert (Rückflussverhältnis 1 : 33, Destillationsgeschwindigkeit: 1 Tropfen jede 30 Sek.). Es wurden ein Vorlauf von 82,5—88,1° (75 ccm), eine Mittelfraktion (5 ccm) von 88,1—101,4° (764 mm) und die Hauptfraktion (650 ccm) bei 101,4° (764 mm) und 101,8° (771 mm) aufgesammelt. Für die verschiedenen Fraktionen wurden folgende Brechungsexponenten gefunden:

	n_D^{25}
Vorlauf 1	1,40677
« 2—4	1,40719
Mittelfraktion 1 (88,1—101,4°) ...	1,41034
« 2 (101,4°)	1,41940
« 3 «	1,41970
Hauptfraktion 1—4 (101,4°)	1,41990
Nachlauf	1,41990

Sowohl der Vorlauf wie der Rückstand reagierten heftig mit Natrium. Der Vorlauf ist hauptsächlich Glykolacetal ($n_D = 1,3955$).

Der Brechungsexponent und die Dichte $d_4^{25} = 1,02785$ der Hauptfraktion stimmen mit den zuverlässigsten Werten der Literatur gut überein. Der Brechungsexponent ist jedoch kein genügendes Kriterium auf Reinheit, denn die Dielektrizitätskonstanten der Hauptfraktion und des Nachlaufes waren sehr verschieden (2,2137 und 2,2688), obwohl die Brechungsexponenten identisch waren. Auch die Dielektrizitätskonstanten der Hauptfraktion waren nicht ganz dieselben (2,2137—2,2148). Die Hauptfraktion wurde über Natrium destilliert und über Natriumdraht aufbewahrt. Die Dielektrizitätskonstante dieses Präparates (I) war 2,2178. Für einige der Dipolmessungen wurde jedoch ein anderes Präparat (II) angewandt, das intensiver mit Natrium behandelt war, und das die Dielektrizitätskonstante 2,2075 aufwies. Dieser Unterschied ist für die Dipolmessung belanglos, zeigt aber, dass die Darstellung eines völlig reinen Dioxan-Präparates ausserordentlich schwierig ist.

¹ Herrn Civilingenieur, Dr. phil. A. Klit sei für die Überlassung der Kolonne und für wertvolle Ratschläge bezüglich der Ausführung der Destillation bestens gedankt.

Die in der Literatur angegebenen Werte für die Dielektrizitätskonstante des Dioxans schwanken sehr stark (der richtige Wert liegt jedoch wahrscheinlich ein wenig unter 2,210):

	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_D^{25}
FREY und GILBERT ¹	2,3051	1,0268	1,42025
SMYTH und WALLS ²	2,306	1,0311	1,42032
ULICH und NESPITAL ³	2,233		
CALDWELL und LE FÈVRE ⁴	2,2093	1,0292	
DOSTROVSKY und LE FÈVRE ⁵	2,2106	2,0277	
» » ⁵	2,2212	1,0281	
K. A. JENSEN und A. BERG ⁶	2,2198		
Diese Untersuchung.....	2,2178	1,02785	1,41990
» ».....	2,2075	1,02785	1,41990

Chloroform. Ein Ph. dan.-Präparat wurde mit Wasser und verd. KOH gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und fraktioniert. $\epsilon^{25} = 4,6775$ (LE FÈVRE: 4,724⁷); $d_4^{25} = 1,47998$; $n_D^{25} = 1,44316$ (HUBBARD: 1,44309⁸).

3. Dipolmessungen.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde der Präzisionsapparat von KIPP und ZONEN⁹ benutzt. Dieser besteht im Prinzip aus einer quarzkristallgesteuerten Hochfrequenzpentode (Frequenz: $1,503 \cdot 10^6$ Hertz) mit variablem Anodenschwingungskreis. Im Anodenschwingungskreis befindet sich ein mit der zu untersuchenden Substanz gefüllter Messkondensator (Messzelle) und ein variabler justierter Präzisionskondensator mit einer Totkapazität von 5 cm im Parallelschaltung. Die Resonanzstellung geschieht visuell durch Messung des Anodenstromes; bei einem bestimmten, kritischen Wert der totalen Kapazität des Anodenkreises ist dieser mit dem Quarzkristall in Resonanz, und es findet eine plötzliche Änderung des Anodenstromes statt (Abb. 1.), die mittels eines Milliamperemeters angezeigt wird. Wenn man das Milliamperemeter auf einen Punkt zwischen

¹ P. R. FREY u. E. C. GILBERT, Journ. Amer. Chem. Soc. **59** (1937), 1344.

² C. P. SMYTH u. W. S. WALLS, Journ. Amer. Chem. Soc. **53** (1931), 2117.

³ H. ULICH u. W. NESPITAL, Zeitschr. phys. Chem. Abt. B **16** (1932), 229.

⁴ C. C. CALDWELL u. R. J. W. LE FÈVRE, Journ. Chem. Soc. **1939**, 1621.

⁵ I. DOSTROVSKY u. R. J. W. LE FÈVRE, Journ. Chem. Soc. **1939**, 535.

⁶ K. A. JENSEN u. A. BERG, Liebigs Ann. d. Chem. **548** (1941), 116.

⁷ R. J. W. LE FÈVRE, Dipole Moments (London 1938) Seite 2.

⁸ J. C. HUBBARD, Zeitschr. phys. Chem. Abt. A. **74** (1910), 222.

⁹ Vgl. P. COHEN-HENRIQUES, Rec. trav. chim. Pays-bas **54** (1935), 327.

A und B einstellt, entspricht dies einer genau festgelegten Kapazität im Kreise. Bei der Messung wird die Messzelle erst mit Benzol gefüllt und der Anodenstrom durch Einstellung eines verstellbaren Kondensators, der parallel zur Messzelle geschaltet ist (Kapazität ca. 250 cm), auf einen Punkt zwischen A und B festgelegt. Die Messzelle wird dann mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und der Präzisionskondensator (Zylinderkondensator) verstellt, bis das Milliamperemeter wieder denselben Anodenstrom anzeigt. Die auf dem Präzisionskondensator abge-

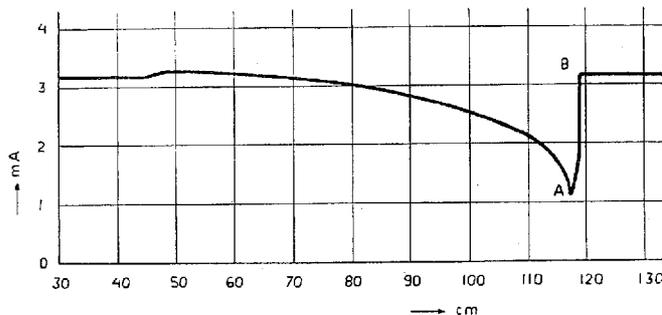


Fig. 1.

lesene Kapazitätsänderung sei ΔC und die Kapazität der Messzelle C ; $\Delta \epsilon$ ist dann gleich $\Delta C/C$, und die Dielektrizitätskonstante der Lösung ist somit bestimmt, da ϵ^{25} für Benzol gleich 2,2725 gesetzt wurde.

Der Präzisionskondensator ist in 0,001 cm eingeteilt und sollte nach den Angaben der Hersteller streng linear sein. Dies war jedoch nur für $\frac{2}{3}$ der Skala genau der Fall; so weit möglich wurde nur dieser Teil der Skala gebraucht, sonst wurden die abgelesenen Zahlen korrigiert.

Es wurden — je nach der Grösse von ΔC — zwei Messzellen verwendet, deren Kapazität zu 9,994 und 1,363 cm bestimmt worden war, und deren Inhalt etwa 2 ccm betrug. Die Messzelle befand sich in einem elektrisch geheizten Ölbad, dessen Temperatur mit Hilfe eines Kontaktthermometers auf $25,0^\circ \pm 0,1$ gehalten wurde.

Aus den so gemessenen Dielektrizitätskonstanten wurde in üblicher Weise die Molpolarisation der gelösten Substanz berechnet. Die meisten der Verbindungen wurden bei verschiedenen

Konzentrationen gemessen, und die entsprechenden Molpolarisationen wurden graphisch auf unendliche Verdünnung extrapoliert.

Die Löslichkeit der Endo-Verbindungen und einiger der anderen untersuchten Verbindungen ist so gering, dass auf der Mikrowage abgewogen werden musste, um eine genügend genaue Konzentrationsbestimmung zu erreichen.

Als Lösungsmittel wurde so weit möglich Benzol benutzt; viele der Verbindungen waren jedoch zu schwer löslich in Benzol, sie wurden in Dioxan und — in einzelnen Fällen — in Chloroform gemessen. Chloroform ist allerdings kein dipolfreies Lösungsmittel, es hat aber eine Polarisierung, die praktisch unabhängig von Konzentration und Zustand ist¹, so dass sein Beitrag zur Polarisierung der Lösung mit Hilfe der Mischungsregel berechnet werden kann. Nach den bekannten experimentellen Daten² führt die Messung von Dipolmomenten in Chloroform-Lösung gewöhnlich zu korrekten Vorstellungen über die Molekülstruktur, wenn auch die rein numerischen Werte — ebenso wie die in Dioxan gemessenen — von denen in benzolischer Lösung oder im Gaszustand abweichen können. Wegen der Möglichkeit der Bildung von Molekülverbindungen zwischen Chloroform und dem gelösten Stoff, sowie wegen der unbekannt polarisierenden Wirkung auf die gelösten Moleküle, ist dieses Lösungsmittel jedoch nur mit grosser Vorsicht zu benutzen.

Einige der Endo-Verbindungen wurden sowohl in Benzol als auch in Dioxan gemessen, und es wurden grössenordnungsmässig übereinstimmende Werte erhalten. Vollkommene Übereinstimmung ist nicht zu erwarten; denn es ist bekannt, dass in Dioxanlösung bestimmte Dipolmomente gelegentlich beträchtlich von den in benzolischer Lösung bestimmten abweichen können. (Vgl. HÜCKEL u. a.^{3,4}).

Die Dichten der Lösungen wurden anfangs mittels eines Pyknometers nach SPRENGEL-OSTWALD bestimmt; später wurde ein Flaschenpyknometer benutzt, das bequemer zu handhaben war und eine Genauigkeit von 0,0001 gewährleistete, die für unseren Zweck hinreichend war.

¹ C. G. LE FÈVRE u. R. J. W. LE FÈVRE, Journ. Chem. Soc. **1935**, 1747.

² R. J. W. LE FÈVRE u. G. J. RAYNES, Journ. Chem. Soc. **1938**, 1921.

³ W. HÜCKEL, J. DATOW u. E. SIMMERSBACH, Zeitschr. phys. Chem. Abt. A. **186** (1940), 166.

⁴ W. WASSILIEW u. J. SSYRKIN, Acta physico-chim. USSR **14** (1941), 414. (vgl. Chem. Zentr. 1941 II, 1500).

Zur Bestimmung von P_E wurden in einigen Fällen die Brechungsexponenten der Lösungen bestimmt. Für mehrere der Verbindungen lagen jedoch in der Literatur genaue Messungen der Molrefraktion für die α -, γ - und D-Linie vor; aus diesen Werten wurde dann $R_\infty = P_E$ berechnet (vgl. unten). Für die Endo-Verbindungen und für einige der anderen Verbindungen, deren Dipolmomente so gross sind, dass die P_E -Werte nur eine kleine Korrektur bedeuten, wurde P_E gleich R_D gesetzt und dieser Wert durch Addition der Atomrefraktionen berechnet, oder durch Messung der Brechungsexponenten einer Lösung für die D-Linie bestimmt.

Die Brechungsexponenten wurden mittels eines Refraktometers nach PULFRICH bestimmt. Die Erwärmung auf 25° geschah durch einen Wasserstrom aus einem Wasserthermostaten, dessen Temperatur auf $25,00 \pm 0,01^\circ$ gehalten wurde und der auch für die Bestimmung der spezifischen Gewichte benutzt wurde. Lichtquelle war ein Heliumrohr. Es wurden die Brechungsexponenten für die rote, gelbe und grüne Linie bestimmt und nach der vereinfachten Formel von CAUCHY $n_\lambda = n_\infty + a/\lambda^2$ auf unendlich grosse Wellenlänge extrapoliert.

Es bedeutet in den folgende Tabellen; x_1 : Molenbruch des gelösten Stoffes; ϵ^{25} : Dielektrizitätskonstante der Lösung bei 25° ; d_4^{25} : spezifisches Gewicht der Lösung bei 25° , bezogen auf Wasser von 4° C.; P : Molpolarisation des Gelösten; $P - P_E = P_{A+O}$: Atom- + Orientierungspolarisation des Gelösten; P_0^∞ : Orientierungspolarisation, auf unendliche Verdünnung extrapoliert; μ' : Dipolmoment ohne Korrektur für Atompolarisation; μ : Dipolmoment nach $P_O = P - P_E - 0,15 P_E$ indem die Atompolarisation nach K. L. WOLF¹ zu 15% der Elektronenpolarisation gesetzt wurde. Die Dipolmomente sind in Debye-Einheiten ($1 D = 10^{-18}$ e. s. E.) angegeben.

Fehlerberechnung: Durch partielle Differentiation der Gleichung:

$$\frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 (1 - x_1)}{d_{1,2}} = P_1 x_1 + P_2 (1 - x_1),$$

wo die Zahlen 1, 2 und 1,2 sich auf gelösten Stoff, Lösungsmittel und Lösung beziehen, bekommt man:

¹ K. L. WOLF, Phys. Ztschr. **31** (1930), 227.

$$\frac{\partial P_1}{P_1} = - \frac{P_{1,2}}{P_1} \cdot \frac{1}{x_1} \cdot \frac{\partial d_{1,2}}{d_{1,2}} \quad \text{und}$$

$$\frac{\partial P_1}{P_1} = \frac{3 \varepsilon_{1,2}}{\varepsilon_{1,2}^2 + \varepsilon_{1,2} - 2} \cdot \frac{P_{1,2}}{P_1} \cdot \frac{1}{x_1} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon}$$

Die Dielektrizitätskonstanten und die Dichten sind je mit einer Genauigkeit von etwa $1/4\%$ bestimmt. Die Grösse von $\frac{\partial P_1}{P_1}$ variiert demnach bei unseren Versuchen zwischen $1/2\%$ und 1% , abhängig von der Konzentration und der Grösse von P_1 . Verbindungen mit den kleinsten P_1 -Werten sind bei relativ grosser Konzentration bestimmt, und der von der Bestimmung von ε und d herrührende Fehler ist deshalb nur klein (etwa 1%); dafür wird die Genauigkeit durch die Unsicherheit der Korrektur für die Atompolarisation stark beeinträchtigt, so dass die Genauigkeit der Bestimmung von P_0 kaum grösser als 1% ist. Diese Korrektur spielt für die Verbindungen mit den grösseren Dipolmomenten keine Rolle; diese Verbindungen konnten aber wegen Schwerlöslichkeit nur in sehr kleinen Konzentrationen untersucht werden, so dass der von der Bestimmung von ε und d herrührende Fehler gross ist (bis zu 1%), und ausserdem ist die Extrapolation auf P_1^∞ ziemlich unsicher. Da:

$$\mu = 0,001273 \sqrt{(P_1^\infty - P_E - P_A) \cdot T}, \quad \text{wird} \quad \frac{\partial \mu}{\mu} \approx 1/2 \frac{\partial P_1}{P_1}$$

Bei den Dipolmomenten unter 4—5 kann deshalb mit einer Genauigkeit von $1/2$ — 1% , bei den grösseren Dipolmomenten mit einer Genauigkeit von 1 — 2% gerechnet werden.

Pyrazol (in Benzol).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P	
				$P^\infty = 72,0$
				$P_E = 18,0^1$
0,04433	2,4170	0,8798	64,85	$P_{O+A}^\infty = 54,0; \mu' = 1,61$
0,05400	2,4456	0,8816	63,42	$P_O^\infty = 51,3; \mu = 1,57$
0,06586	2,4705	0,8833	60,27	

¹ Berechnet nach den Molrefraktionen von K. v. AUWERS u. W. KOHLHAAS, Liebigs Ann. d. Chem. 437 (1924), 49.

1-Methylpyrazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,01059	2,3512	0,8752	131,0
0,01890	2,4130	0,8761	129,8
0,02666	2,4725	0,8768	129,6
0,03836	2,5610	0,8781	127,7
0,04411	2,6045	0,8797	126,1

$P^\infty = 133,5$
 $P_E = 22,1^1$
 $P_{O+A}^\infty = 111,4$
 $\mu' = 2,32$
 $P_O^\infty = 108,1$
 $\mu = 2,28$

3-Methylpyrazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	n_∞	d_4^{25}	P	P_E	P_{O+A}
0,05266	2,4324	1,4740	0,8813	66,41	22,82	43,59
0,06933	2,4743	1,4742	0,8828	64,60	22,99	41,61
0,07953	2,5042	1,4744	0,8844	64,22	22,98	41,24

$$P_{O+A}^\infty = 45,6 \quad \mu' = 1,48$$

$$P_O^\infty = 42,2 \quad \mu = 1,43$$

Imidazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P	P_E^2	P_O	μ
0,000233	2,2777	0,8738	336,3	17,0	319,3	3,93
0,001140	2,3043	0,8741	420,6	17,0	403,6	4,42
0,005951	2,5557	0,8752	670,3	17,0	653,3	5,62

$$P_O^\infty = 305 \quad \mu = 3,84$$

1,2,3-Triazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,00865	2,3132	0,8757	85,16
0,01449	2,3538	0,8772	96,79
0,02291	2,4140	0,8787	104,17
0,04344	2,5953	0,8822	117,76

$P^\infty = 82$
 $P_{E+A} \approx R_D = 17^2$
 $P_O^\infty = 65$
 $\mu = 1,77$

¹ Berechnet nach K. v. AUWERS und W. KOHLHAAS, Liebigs Ann. d. Chemie 437 (1924), 49.

² Berechnet aus den Atomrefraktionen.

1-Phenyl-1,2,3-Triazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,000933	2,2980	0,8746	376,0
0,00260	2,3412	0,8754	366,8
0,00682	2,4523	0,8773	359,8

$P^\infty = 380$
 $P_{E+A} \infty R_D = 34,6^1$
 $P_O^\infty = 345,4$
 $\mu = 4,08$

2-Phenyl-1,2,3-Triazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,01731	2,2901	0,8799	53,59
0,04287	2,3146	0,8898	52,42
0,04715	2,3195	0,8913	52,68

$P^\infty = 54,5$
 $P_{E+A} \infty R_D = 34,6^1$
 $P_O^\infty = 19,9$
 $\mu = 0,97$

1,2,4-Triazol (in Dioxan I).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,00730	2,3261	1,0291	223,6
0,01687	2,4801	1,0307	225,7

$P^\infty = 225$
 $P_{A+E} \infty R_D = 16,7^1$
 $P_O^\infty = 208$
 $\mu = 3,17$

1-Phenyl-1,2,4-Triazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,00383	2,3169	0,8754	205,4
0,01395	2,4343	0,8802	200,3
0,02550	2,5705	0,8849	198,0

$P^\infty = 206,6$
 $P_{E+A} \infty R_D = 34,6^1$
 $P_O^\infty = 172,0$
 $\mu = 2,88$

4-Phenyl-1,2,4-Triazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,00295	2,4032	0,8758	660,1
0,00421	2,4572	0,8761	651,0
0,00572	2,5205	0,8768	635,9

$P^\infty = 690$
 $P_{E+A} \infty R_D = 34,6^1$
 $P_O^\infty = 655,4$
 $\mu = 5,63$

¹ Berechnet aus den Atomrefraktionen.

Tetrazol (in Dioxan II).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,00265	2,3070	1,0286	547,7
0,00562	2,4190	1,0294	532,9
0,00940	2,5620	1,0300	518,1

$P^\infty = 560$
 $P_{E+A} \sim R_D = 17^1$
 $P_O^\infty = 543$
 $\mu = 5,11$

1-Methyltetrazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,00227	2,3636	0,8746	(594,8)
0,00525	2,4732	0,8754	611,7
0,00919	2,6140	0,8763	526,0

$P^\infty = 620$
 $P_{E+A} \sim R_D = 20^1$
 $P_O^\infty = 600$
 $\mu = 5,38$

Isoxazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,0233	2,5353	0,8772	173,9
0,0473	2,8110	0,8806	165,9
0,0734	3,1265	0,8847	158,6

$P^\infty = 182,0$
 $P_E = 16,0^2$
 $P_{O+A}^\infty = 166 \quad \mu' = 2,83$
 $P_O^\infty = 163,6; \mu = 2,81$

Thiazol (in Benzol)

x_1	ϵ^{25}	n_∞	d_4^{25}	P	P_E	P_{O+A}
0,04294	2,4507	1,4750	0,88548	78,73	21,05	56,87
0,04646	2,4624	1,4751	0,88644	77,66	21,07	56,78
0,05233	2,4858	1,4754	0,88798	77,18	21,19	55,70
0,05633	2,5107	1,4754	0,88854	80,44	22,35	58,28
0,06811	2,5612	1,4759	0,89185	78,65	21,36	56,27
0,07034	2,5636	1,4759	0,89324	76,73	21,00	55,60
0,08450	2,6223	1,4765	0,89679	75,99	21,19	54,70

$$P_{O+A}^\infty = 59,40 \quad \mu' = 1,69$$

$$P_O^\infty = 56,2 \quad \mu = 1,64$$

¹ Berechnet aus den Atomrefraktionen.

² Berechnet nach K. v. AUWERS, Ber. deutsch. chem. Ges. 57 (1924), 467.

Indazol (in Benzol).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,00570	2,2995	0,8761	97,16
0,00886	2,3152	0,8773	98,41
0,01112	2,3255	0,8782	97,28

$$P^\infty = 97,6$$

$$P_{E+A} \infty R_D = 28^1$$

$$P_O^\infty = 69,6$$

$$\mu = 1,83$$

Benzimidazol (in Dioxan II).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,00461	2,3215	1,0300	373,4
0,00576	2,3478	1,0304	364,7
0,00632	2,3698	1,0307	382,3
0,01005	2,4717	1,0313	384,2
0,01069	2,4985	1,0314	395,7
0,01391	2,5370	1,0319	347,0
0,01467	2,5585	1,0323	346,7

$$P^\infty = 350^2$$

$$P_{E+A} \infty R_D = 30^1$$

$$P_O^\infty = 320$$

$$\mu = 3,93$$

Benztriazol (in Dioxan II).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,00706	2,3817	1,0309	367,0
0,00960	2,4465	1,0318	365,5
0,01469	2,5789	1,0329	362,6

$$P^\infty = 371$$

$$P_{E+A} \infty R_D = 27^1$$

$$P_O^\infty = 3,44$$

$$\mu = 4,07$$

Benzoxazol (in Benzol).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,04848	2,4074	0,8908	75,67
0,07894	2,4983	0,9018	73,81
0,12492	2,6173	0,9172	70,64

$$P^\infty = 79,2$$

$$P_E = 30^3$$

$$P_{O+A}^\infty = 49,2 \quad \mu' = 1,54$$

$$P_O^\infty = 44,7 \quad \mu = 1,47$$

¹ Berechnet aus den Atomrefraktionen.

² Die P-c-Kurve scheint ein Maximum zu haben; die Extrapolation ist deshalb ziemlich unsicher.

³ Berechnet nach K. v. AUWERS u. E. WALTRAUT, Zeitschr. phys. Chem. 122 (1926), 247.

Indoxazen (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,00773	2,3722	0,8766	214,8
0,02275	2,5720	0,8814	211,7
0,03360	2,7120	0,8855	204,9

$$P^\infty = 226$$

$$P_E = 31^1$$

$$P_{O+A}^\infty = 195 \quad \mu' = 3,07$$

$$P_O^\infty = 190,4; \mu = 3,03$$

Anthranil (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,02404	2,5865	0,8828	221,4
0,09597	3,5953	0,9077	190,5
0,11155	3,8301	0,9131	186,0

$$P^\infty = 230$$

$$P_E = 31^2$$

$$P_{O+A}^\infty = 199 \quad \mu' = 3,10$$

$$P_O^\infty = 194,4; \mu = 3,06$$

3-Methylpyrazolon-(5) (in Dioxan II).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,001303	2,2199	1,0284	154,6
0,004548	2,2481	1,0301	145,1

$$P^\infty = 158$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 24^3$$

$$P_O^\infty = 134$$

$$\mu = 2,54$$

Antipyrin (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,002274	2,3698	0,8753	658,8
0,005223	2,4929	0,8771	635,9
0,006773	2,5613	0,8781	631,9

$$P^\infty = 666$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 45^3$$

$$P_O^\infty = 621$$

$$\mu = 5,48$$

Thiopyrin (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,000791	2,3370	0,8747	1214,3
0,001168	2,3626	0,8749	1150,9
0,001784	2,4107	0,8755	1144,1

$$P^\infty = 1162$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 49^3$$

$$P_O^\infty = 1113$$

$$\mu = 7,33$$

¹ Berechnet nach K. v. AUWERS, Ber. dtsch. Ges. 57 (1924), 467.

² Berechnet nach K. v. AUWERS, Liebigs. Ann. d. Chem. 437 (1924), 84.

³ Berechnet aus den Atomrefraktionen.

1,2,4-Triazolol-(5) (in Dioxan II).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	A
0,000758	2,2181	1,0278	227,4
0,002231	2,2432	1,0291	243,4

$P^{\infty} = 243$
 $P_{E+A} \infty R_D = 19^1$
 $P_O^{\infty} = 224$
 $\mu = 3,30$

Dimethylfuroxan (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_{∞}	P	P_E	P_{O+A}
0,01112	2,5832	0,8772	1,4738	412,5	28,2	384,3
0,03058	3,1397	0,8846	1,4739	375,0	26,8	348,2
0,04372	3,5131	0,8892	1,4740	351,9	26,8	325,1
0,06785	4,2066	0,8985	1,4741	316,9	26,5	290,4

$P_{O+A}^{\infty} = 404,2 \quad \mu' = 4,42$
 $P_O^{\infty} = 400,1 \quad \mu = 4,40$

2,4-Dioxothiazolidin (in Dioxan I).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,00143	2,2252	1,0279	106,6
0,01247	2,2705	1,0341	81,1
0,02905	2,3329	1,0422	76,6

$P^{\infty} = 108$
 $P_{E+A} \infty R_D = 23^1$
 $P_O^{\infty} = 85$
 $\mu = 2,03$

Rhodanin (in Dioxan I).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,00388	2,2468	1,0302	130,3
0,01337	2,3109	1,0356	121,8
0,02337	2,3839	1,0412	122,4

$P^{\infty} = 122$
 $P_{E+A} \infty R_D = 21,5^2$
 $P_O^{\infty} = 101$
 $\mu = 2,20$

5-Aminotetrazol (in Dioxan I).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,001988	2,3124	1,0279	696,2

$P_{E+A} \infty R_D = 20^1$
 $P_O = 676,2$
 $\mu = 5,71$

¹ Berechnet aus den Atomrefraktionen.² n_p der einen Lösung ist gemessen worden.

2-Aminothiazol (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	n_∞	P	P_E	P_{O+A}
0,00704	2,3050	0,8764	1,4742	90,27	24,81	65,46
0,01000	2,3175	0,8778	1,4747	87,16	24,99	62,17
0,01685	2,3459	0,8804	1,4749	84,99	24,69	60,30

$$P_{A+O}^\infty = 67,5 \quad \mu' = 1,81$$

$$P_O^\infty = 63,8 \quad \mu = 1,75$$

»1,4-Diphenyl-5-methyl-3,5-endothio-1,2,4-triazolin«
(in Chloroform).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,000418	4,7788	1,4800	1402
0,001202	4,9393	1,4799	1240
0,003946	5,3892	1,4792	996

$$P^\infty = 1525$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 65^1$$

$$P_O^\infty = 1460$$

$$\mu = 8,4$$

3-Methylmercapto-5-methyl-1,4-diphenyl-1,2,4-triazoliniumjodid
(in Chloroform)

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,000685	5,1177	1,4800	3488
0,001390	5,9247	1,4800	4268
0,002085	7,4655	1,4800	5297

$$P^\infty = 2600$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 70^1$$

$$P_O^\infty = 2530$$

$$\mu = 11,0$$

»1,4,5-Triphenyl-3,5-endoanilo-1,2,4-triazolin« (in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,000265	2,3018	0,8742	1690
0,000513	2,3246	0,8753	1519
0,000675	2,3367	0,8754	1439

$$P^\infty = 1825$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 94^1$$

$$P_O^\infty = 1731$$

$$\mu = 9,1$$

»1,4,5-Triphenyl-3,5-endoanilo-1,2,4-triazolin« (in Dioxan I).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,000589	2,2836	1,0284	1678
0,001841	2,4192	1,0293	1607

$$P^\infty = 1713$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 94^1$$

$$P_O^\infty = 1619$$

$$\mu = 8,8$$

¹ Berechnet aus den Atomrefraktionen.

»1,4-Diphenyl-5-methylmercapto-3,5-endoxy-1,2,4-triazolin«
(in Dioxan I).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,000349	2,2364	1,0282	1250
0,001044	2,2897	1,0291	1173

$$P^\infty = 1287$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 63^1$$

$$P_O^\infty = 1224$$

$$\mu = 7,7$$

1,4-Diphenyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin (in Benzol).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,001116	2,2793	0,8752	137,7

$$P_{E+A} \sim R_D = 56^1$$

$$P^0 = 81,7$$

$$\mu = 1,98$$

1,4-Diphenyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin (in Dioxan I).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,002075	2,2402	1,0304	197,6
0,004003	2,2600	1,0337	187,1

$$P^\infty = 207$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 56^1$$

$$P_O^\infty = 151$$

$$\mu = 2,71$$

»2,3-Diphenyl-2,5-endothio-1,3,4-thiodiazolin« (in Benzol).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,0002331	2,2956	0,8738	(1534)
0,0003107	2,3069	0,8738	1674

$$P_{EO+A} = R_D = 63^1$$

$$P_O = 1611$$

$$\mu = 8,8$$

»2,3-Diphenyl-2,5-endothio-1,3,4-thiodiazolin« (in Dioxan).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,001218	2,3667	1,0286	1771

$$P_{E+A} \sim R_D = 63^1$$

$$P_O = 1708$$

$$\mu = 9,1$$

5-Methylmercapto-2,3-diphenyl-1,3,4-thiodiazoliniumjodid
(in Chloroform).

x_1	ε^{25}	d_4^{25}	P
0,000798	5,2366	1,4800	3671
0,001233	5,6151	1,4800	3784
0,001650	6,0575	1,4800	3931

$$P^\infty = 3605$$

$$P_{E+A} \sim R_D = 70^1$$

$$P_O^\infty = 3535$$

$$\mu = 13,1$$

¹ Berechnet aus den Atomrefraktionen.

2-Äthoxy-5-methylmercapto-2,3-diphenyl-1,3,4-thiodiazolin
(in Benzol).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,003452	2,2871	0,8773	143,6
0,005670	2,2960	0,8799	140,8
0,008280	2,3064	0,8826	140,1

$P^\infty = 144$
 $P_{E+A} \infty R_D = 75^1$
 $P_O^\infty = 69$
 $\mu = 1,83$

»3-Phenyl-2-methyl-2,5-endothio-1,3,4-thiodiazolin«
(in Dioxan I).

x_1	ϵ^{25}	d_4^{25}	P
0,0002171	2,2318	1,0279	1667
0,0002602	2,2418	1,0279	1600

$P^\infty = 1667$
 $P_{E+A} \infty R_D = 45^1$
 $P_O^\infty = 1622$
 $\mu = 8,8$

Übersicht der in dieser Arbeit gemessenen Dipolmomente.

Temp.: 25 C.

μ : Dipolmoment.

L: Lösungsmittel.

P_O^∞ : Orientierungspolarisation des Gelösten.

		μ	L	P_O^∞
CH_2N_4	Tetrazol	5,11	Dioxan	543
CH_3N_5	5-Aminotetrazol	5,71	Dioxan	676,2
$C_2H_3N_3$	1,2,3-Triazol	1,77	Benzol	65
$C_2H_3N_3$	1,2,4-Triazol	3,17	Dioxan	208
$C_2H_4N_4$	1-Methyltetrazol	5,38	Benzol	600
$C_2H_3ON_3$	1,2,4-Triazolol-(5)	3,30	Dioxan	224
$C_3H_4N_2$	Pyrazol	1,57	Benzol	51,3
$C_3H_4N_2$	Imidazol	3,84	Benzol	305
C_3H_3ON	Isoxazol	2,81	Benzol	163,6
C_3H_3NS	Thiazol	1,64	Benzol	56,2
$C_3H_4N_2S$	2-Aminothiazol	1,75	Benzol	63,8
$C_3H_3ONS_2$	Rhodanin	2,20	Dioxan	101
$C_3H_3O_2NS$	2,4-Dioxothiazolidin	2,03	Dioxan	85
$C_4H_6N_2$	1-Methylpyrazol	2,28	Benzol	108,1
$C_4H_6N_2$	3-Methylpyrazol	1,43	Benzol	42,2

¹ Berechnet aus den Atomrefraktionen.

		μ	L	P_O^∞
$C_4H_6ON_2$	3-Methylpyrazolon-(5)	2,54	Dioxan	134
$C_4H_6O_2N_2$	Dimethylfuroxan	4,40	Benzol	400,1
$C_6H_5N_3$	Benztriazol	4,07	Dioxan	344
$C_7H_6N_2$	Indazol	1,83	Benzol	69,6
$C_7H_6N_2$	Benzimidazol	3,93	Dioxan	320
C_7H_5ON	Benzoxazol	1,47	Benzol	44,7
C_7H_5ON	Indoxazen	3,03	Benzol	190,4
C_7H_5ON	Anthranil	3,06	Benzol	194,4
$C_8H_7N_3$	1-Phenyl-1,2,3-triazol	4,08	Benzol	345,4
$C_8H_7N_3$	2-Phenyl-1,2,3-triazol	0,97	Benzol	19,9
$C_8H_7N_3$	1-Phenyl-1,2,4-triazol	2,88	Benzol	172
$C_8H_7N_3$	4-Phenyl-1,2,4-triazol	5,63	Benzol	655,4
$C_9H_8N_2S_2$	»Phenyl-methyl-endothio- thiodiazolin«	8,8	Dioxan	1622
$C_{11}H_{12}ON_2$	Antipyrin	5,48	Benzol	621
$C_{11}H_{12}N_2S$	Thiopyrin	7,33	Benzol	1113
$C_{14}H_{10}N_2S_2$	»Diphenyl-endothio-thiodiazolin« ..	8,8	Benzol	1611
	» » »	9,1	Dioxan	1708
$C_{14}H_{11}O_2N_3$	»Diphenyl-dioxo-triazolidin«	1,98	Benzol	81,7
	» » »	2,71	Dioxan	151
$C_{15}H_{13}ON_3S$	»Diphenyl-methyl-endothio- triazolin«	8,4	CHCl ₃	1460
$C_{15}H_{13}ON_3S$	»Diphenyl-methylmercapto-endoxy- triazolin«	7,7	Dioxan	1224
$C_{15}H_{13}N_2S_2J$	Methylmercapto-diphenyl- thiodiazoliniumjodid	13,1	CHCl ₃	3535
$C_{16}H_{16}N_3S_2J$	Methylmercapto-methyl-diphenyl- triazoliniumjodid	11,0	CHCl ₃	2530
$C_{17}H_{18}ON_2S_2$	Äthoxy-methylmercapto dipenyl- thiodiazolin	1,83	Benzol	69
$C_{26}H_{20}N_4$	»Triphenyl-endoanilo-triazolin« ...	8,8	Dioxan	1619
	» » »	9,1	Benzol	1731

Dem Direktor des Laboratoriums, Professor Dr. phil. EINAR BIJLMANN, danken wir für gute Arbeitsbedingungen und dem Carlsbergfond für finanzielle Unterstützung.

Universitetets kemiske Laboratorium.

Kopenhagen Mai 1943.