

welche ich direct bekommen hatte, so gelangt man zu demselben Myristicin; man muss nur durch Destillation die zuerst übergehenden Antheile, welche Myristicol enthalten, entfernen. Es sind in Macisöl ungefähr 22 pCt. Myristicin enthalten.

Gladstone untersuchte diese hochsiedenden Antheile, da sie sich zersetzen, nicht weiter. Wright giebt die Formel $C_{10}H_{13}O_2$ an, welche erfordert 72.73 pCt. Kohlenstoff, 7.88 pCt. Wasserstoff, 19.39 pCt. Sauerstoff.

Man erkennt, wie stark dieses Product noch verunreinigt gewesen sein muss und wie weit man hinter der wahren Zusammensetzung zurückblieb.

Unzweifelhaft enthält das Myristicin eine ungesättigte Seitenkette. Oxydationsversuche, welche darauf ausgingen, diese Seitenkette abzuoxydiren, haben vollkommen zu Resultaten geführt. Ueber den erhaltenen neuen Aldehyd und die neue Säure werde ich in der nächsten Mittheilung berichten.

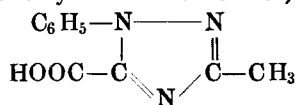
Greifswald, im Juni 1890.

278. J. A. Bladin: Ueber die Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonsäure I. — α -Phenyltriazolcarbonsäure.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Knorr und Laubmann haben gezeigt¹⁾, dass die Pyrrolverbindungen durch Kaliumpermanganat vollständig verbrannt werden, dass aber die von Knorr entdeckten Pyrazolverbindungen gegen dieses Oxydationsmittel beständig sind; der Pyrazolkern wird nämlich dabei nicht gesprengt, sondern nur die an diesen gebundenen, offenen Ketten werden zu Carboxylgruppen oxydirt. Der Pyrazolkern ist mithin in dieser Hinsicht beständiger als der Pyrrolkern, d. h. bei einem fünfgliedrigen Kerne mit 2 Stickstoffatomen ist die Bindung zwischen den Atomen fester als bei einem mit nur einem Stickstoffatom. Aber wie verhält sich der Triazolkern, welcher 3 Stickstoffatome hat, gegen Kaliumpermanganat?

Um diese Frage zu beantworten, habe ich die früher von mir beschriebene Phenylmethyltriazolcarbonsäure²⁾



¹⁾ Diese Berichte XXII, 172.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1547.

mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung behandelt und dabei gefunden, dass der Triazolkern von diesem Oxydationsmittel nicht angegriffen wird, sondern nur das Methyl zu einer Carboxylgruppe oxydirt wird. Die Triazolverbindungen verhalten sich also bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ebenso wie die Pyrazolverbindungen, d. h. die Bindung zwischen den Atomen in dem Kerne wird nicht gesprengt, sondern nur die Seitenketten angegriffen.

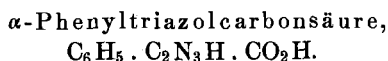
Beim Oxydiren der Phenylmethyltriazolcarbonsäure wurde auf folgende Weise verfahren. Die Säure wurde in Kolben in Portionen von 4 g in 10 g 25-procentiger Kalilauge aufgelöst und diese Lösung mit 7–8 g Kaliumpermanganat, in warmem Wasser gelöst, versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein, weshalb die Kolben auf das Wasserbad gestellt wurden. Allmählich fiel nun Braunstein aus, und nach einigen Tagen war die Lösung völlig oder beinahe entfärbt. Der Braunstein wurde nun abfiltrirt (war die Lösung nicht völlig entfärbt, so wurde das überschüssige Permanganat durch einige Tropfen Alkohol zerstört) und mit Wasser gewaschen, wobei immer ein wenig Braunstein durch das Filter ging. Das Filtrat wurde im Wasserbade concentrirt und nach Abkühlung von der kleinen Menge Braunstein und wenig abgeschiedener Kieselsäure filtrirt. Die Lösung wurde durch Schnee oder Kältemischung abgekühlt und mit Salzsäure vorsichtig unter beständigem Umrühren versetzt. Beim Neutralisiren fällt nämlich, nachdem das Kaliumcarbonat zerstört worden ist, sogleich wenn die Lösung sehr concentrirt ist, allmählich dagegen wenn sie verdünnt ist, eine weisse amorphe Masse aus, die aus dem sauren Kaliumsalz der Phenyltriazoldicarbonsäure besteht, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Will man also die Phenyltriazoldicarbonsäure oder ihr saures Kaliumsalz erhalten, so muss das Fällen in der Kälte geschehen, denn die Dicarbonsäure und ebenso das saure Kaliumsalz verliert beim Erwärmen in Lösung sehr leicht Kohlensäure und geht in die α -Phenyltriazolcarbonsäure über¹⁾.

Dass wirklich der beim Neutralisiren mit Salzsäure erhaltene amorphe Niederschlag aus dem sauren Kaliumsalze der Phenyltriazoldicarbonsäure besteht, geht aus den Analysen hervor:

¹⁾ Wie die Phenylmethyltriazolcarbonsäure verhält sich auch die Phenyläthyltriazolcarbonsäure, jedoch wird diese beträchtlich leichter oxydirt. Ich habe mich davon überzeugt, dass die Reactionsproducte in beiden Fällen dieselben sind. Eine Aethylgruppe, die Wasserstoff in einem Triazolkern substituirt, wird also leichter als eine Methylgruppe vom Kaliumpermanganat angegriffen.

	Berechnet		Gefunden
für $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (CO_2)_2KH$			
K	14.4	14.0	14.1 pCt.

Die Untersuchung über die Phenyltriazoldicarbonensäure ist noch nicht abgeschlossen; ich werde in einer folgenden Mittheilung diese beschreiben. Hier werde ich nur über die aus der Dicarbonensäure erhaltene Monocarbonensäure berichten.

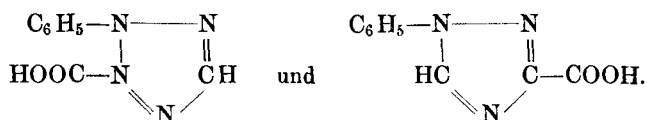


Wie oben erwähnt ist, fällt zuerst beim Neutralisiren des Oxydationsproductes mit Salzsäure in der Kälte das saure Kaliumsalz der Phenyltriazoldicarbonensäure aus. Wird dagegen das Neutralisiren in der Wärme (in siedender Lösung) vorgenommen oder besser die Lösung nebst dem ausgefällten sauren Salze gekocht und etwas mehr Salzsäure zugesetzt, so entweicht Kohlensäure und bald scheidet sich schon während des Kochens, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt ist, die Phenyltriazolmonocarbonensäure in glänzenden Blättern aus. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Beim Erkalten der Lösung erhält man eine reichliche Krystallisation von Phenyltriazolcarbonensäure, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Die Säure enthält kein Krystallwasser. Die Analysen ergaben:

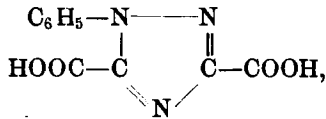
	Berechnet		Gefunden		
C_9	108	57.2	57.3	57.3	57.1 pCt.
H_7	7	3.7	3.9	4.0	4.3 »
N_3	42	22.2	22.5	22.6	22.4 »
O_2	32	16.9	—	—	— »
	189	100.0 pCt.			

Die α -Phenyltriazolcarbonensäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Eisessig leicht und in Benzol äusserst schwer löslich. Aus Wasser krystallisirt dieselbe in schönen glänzenden Blättern, die unter starker Kohlensäureentwicklung bei $184^\circ C$. schmelzen. Die Säure geht dabei in ein Oel über, das wahrscheinlich Phenyltriazol ist, wegen Mangels an Material aber habe ich diese Verbindung noch nicht näher untersucht.

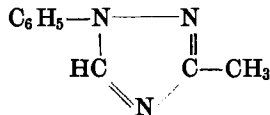
Welche Constitution kommt nun dieser Säure zu? Theoretisch giebt es zwei Phenyltriazolcarbonensäuren:



Aus ihrer Bildung aus der Dicarbonsäure



kann man nicht ihre Constitution folgern. Geling es aber durch Oxydation des Phenylmethyltriazols,



eine Phenyltriazolcarbonsäure zu erhalten, gleichgültig, ob sie identisch oder nicht mit der aus der Dicarbonsäure erhaltenen wäre, so wäre auch die Constitution dieser Säure bestimmt. Ich habe darum das Phenylmethyltriazol mit Kaliumpermanganat unter denselben Bedingungen wie die Phenylmethyltriazolcarbonsäure zu oxydiren versucht, aber dabei gefunden, dass, obgleich diese Verbindung in Kalilauge unlöslich ist, sie doch äusserst leicht, schon in der Kälte, oxydirt wird. Aus den Reactionsproducten habe ich jedoch keinen einheitlichen Körper ausziehen können. Bis indessen ihre Constitution völlig bewiesen worden ist, nenne ich die Säure α -Phenyltriazolcarbonsäure¹⁾).

Salze der α -Phenyltriazolcarbonsäure.

Die Alkalisalze sind äusserst leicht löslich.

Das Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{Ag} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, wurde durch Zusatz einer Silbernitratlösung zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes als ein weisser, amorpher Niederschlag erhalten, welcher jedoch leicht krystallinisch wird und in feine Nadelchen übergeht. Es ist sehr schwer löslich und enthält lufttrocken $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, welches bei 120° entweicht.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{Ag} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$			
Ag	33.4	33.5	— pCt.
$1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.4	8.1	8.2 »

Das Kupfersalz, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_3\text{H} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Cu}$, bildet sich durch Zusatz eines löslichen Kupfersalzes zu einer siedenden Lösung des Ammoniumsalzes oder der freien Säure. Es ist ein hellblauer Niederschlag, der bei sehr starker Vergrösserung unter dem Mikroskope als

¹⁾ Ich werde bald den Versuch, das Phenylmethyltriazol zu oxydiren, wieder mit grösseren Mengen aufnehmen, um vielleicht bessere Resultate zu erhalten.

krystallinisch erkannt wurde. Es ist fast unlöslich in Wasser und enthält kein Krystallwasser.

Berechnet		Gefunden
für $(C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2)_2Cu$		
Cu	14.4	14.4 pCt.

Chlorhydrat der α -Phenyltriazolcarbonsäure,
 $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2H \cdot HCl$.

Diese Säure zeigt, gleichwie die Phenylmethyltriazolcarbonsäure¹⁾, auch basische Eigenschaften und giebt mit Mineralsäuren krystallisirende Salze.

Sie wurde in siedender Salzsäure gelöst, und beim Erkalten krystallisirte das Chlorhydrat in kleinen Blättchen aus. Es wird von Wasser in seine Componenten zersetzt. Es enthält kein Krystallwasser.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2H \cdot HCl$			
HCl	16.2	15.9	15.6 pCt.

Auch mit Salpetersäure giebt die Säure ein wohl krystallisirendes Salz.

Ester der α -Phenyltriazolcarbonsäure.

Der Methylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2CH_3$, wurde aus dem Silbersalze (bei 120° C. getrocknet) und Methyljodid dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein. Beim Kochen wurde Jodsilber gebildet; der Ester wurde dann durch Aether ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	59.1	59.4 pCt.
H ₉	9	4.4	5.0 »
N ₃	42	20.7	— »
O ₂	32	15.8	— »
	203	100.0	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether; aus Alkohol krystallisirt derselbe in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 116.5—117° C.

Der Aethylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2C_2H_5$, wurde gleichfalls aus dem Silbersalze mit Aethyljodid dargestellt. Er wurde mittelst Aether ausgezogen und durch Auflösen in Benzol und vorsichtiges Fällen mittelst Ligroins gereinigt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2601. Die Diphenyltriazolcarbonsäure, welche ich vorher (diese Berichte XXII, 798) beschrieben, giebt kein Chlorhydrat.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132	60.8	— pCt.
H ₁₁	11	5.1	— »
N ₃	42	19.4	19.8 »
O ₂	32	14.7	— »
	217	100.0	

Die Verbindung ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Aus Benzollösung vorsichtig durch Ligroin ausgefällt krystallisirt sie in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 72° C.

Amid der α -Phenyltriazolcarbonsäure,
 $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CONH_2 + \frac{1}{2} H_2O$.

Dieses wurde aus dem Aethylester mit alkoholischem Ammoniak dargestellt. Der Ester wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit starkem Ammoniak versetzt. Beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fing nach einigen Stunden das Amid aus der Lösung zu krystallisiren an und wurde nach 24 Stunden abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Es enthält, aus Wasser krystallisirt, $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, welches nicht im Exsiccator über Schwefelsäure, aber leicht bei 110° C. entweicht.

Die Analysen der bei 110° C. getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	57.4	57.9 pCt.
H ₈	8	4.3	4.9 »
N ₄	56	29.8	30.0 »
O	16	8.5	— »
	188	100.0	

Die Wasserbestimmungen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CONH_2 + \frac{1}{2} H_2O$		
$\frac{1}{2} H_2O$	4.6	4.6 4.9 pCt.

Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, besonders in der Wärme, und krystallisirt daraus in asbestähnlichen Nadeln; auch leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer in kaltem, und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel gleichfalls in asbestähnlichen Nadeln. Schmelzpunkt 194° C.

Upsala, im Juni 1890. Universitätslaboratorium.