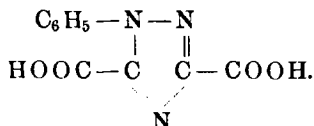


628. J. A. Bladin: Ueber die Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonsäure II. — Phenyltriazoldicarbonsäure und die Constitution der α -Phenyltriazolcarbonsäure.

(Eingegangen am 27. December.)

Phenyltriazoldicarbonsäure,



In meiner vorigen Mittheilung ¹⁾ habe ich das saure Kaliumsalz der Phenyltriazoldicarbonsäure beschrieben, welches durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zu derjenigen Lösung erhalten wurde, welche das Oxydationsproduct enthielt, das bei Behandlung der Phenylmethyltriazolcarbonsäure mit Kaliumpermanganat in verdünnter Kalilösung gebildet wurde. Ich erwähnte auch damals, dass die freie Dicarbonsäure sehr unbeständig ist, leicht Kohlensäure abgibt und dabei in eine Phenyltriazolmonocarbonsäure übergeht, welche ich in obenerwähnter Mittheilung näher beschrieben habe. Dieses habe ich bei fortgesetzten Versuchen bestätigt gefunden; man kann die freie Phenyltriazoldicarbonsäure in reinem Zustande nicht erhalten, wenn sie überhaupt anders als in ihren Salzen existiren kann.

Um die freie Säure darzustellen, wurden folgende Versuche gemacht. Das saure Kaliumsalz wurde pulverisirt und mit Wasser übergossen. Nach 24 Stunden war ein Theil in Lösung gegangen. Das Ungelöste wurde abfiltrirt und das Filtrat durch etwas Salzsäure neutralisirt. Bald fing ein feines krystallinisches Pulver an sich auszuscheiden und kleine Gasblasen wegzugehen; das Auskrystallisiren dauerte während mehrerer Stunden. Jenes schmolz bei 180—181° C. unter starker Gasentwicklung und erhielt 22.2 und 22.5 pCt. Stickstoff; die Phenyltriazolmonocarbonsäure fordert 22.2 pCt. Stickstoff. Nach Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurde die Verbindung in platten, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 184° C. unter starker Gasentwicklung schmolzen. Der entsprechende Methylester schmolz bei 116 bis 117° C. Schon bei gewöhnlicher Temperatur hat also die Dicarbonsäure Kohlensäure verloren und ist in α -Phenyltriazolcarbonsäure übergegangen.

Auch durch Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten Lösung der neutralen Alkalisalze kann nicht die Dicarbonsäure in reinem Zustande erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1810.

Selbst die Salze werden leicht zersetzt. Eine Lösung des sauren Kaliumsalzes giebt beim Kochen leicht Kohlensäure ab, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen. Das Kalium-Ammoniumsalz verliert auf dem Wasserbade in Wasserlösung Ammoniak und Kohlensäure. Aus einer solchen Lösung, die während einiger Stunden auf dem Wasserbade gestanden hatte, wurde beim Zusatze von Kupfersulfatlösung das schwer lösliche, undeutlich krystallinische Kupfersalz der α -Phenyltriazolmonocarbonsäure erhalten; gefunden 14.4 pCt. Kupfer, berechnet für $(C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2)_2Cu$ 14.4 pCt. Kupfer. Die neutralen Calcium-, Baryum- und Kupfersalze können auch nicht ohne sich zu zersetzen umkrystallisirt werden. Das neutrale Kaliumsalz (und wahrscheinlich auch das neutrale Natriumsalz) ist jedoch beständig; es wird beim Kochen seiner Wasserlösung nicht zersetzt. Auch die Ester sind beständig; so schmilzt der Dimethylester ohne Zersetzung bei $167^\circ C.$ und kann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Neutrale Salze der Phenyltriazoldicarbonsäure.

Das Kaliumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Kalium-Ammoniumsalz wird erhalten, wenn das saure Kaliumsalz in Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt wird. Es fällt als eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Beim Kochen mit Wasser wird dasselbe zersetzt und geht in das Kaliumsalz der α -Phenyltriazolcarbonsäure über. Bei $100^\circ C.$ wird es gleichfalls zersetzt.

Die Calcium- und Baryumsalze sind leicht löslich.

Das Silbersalz, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CO_2Ag)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ (?), bildet sich beim Zusatze von Silbernitrat zu einer völlig neutralen Lösung des genau ausgewaschenen sauren Kaliumsalzes in Ammoniak. Es ist ein weisser, voluminöser, amorpher, schwer löslicher Niederschlag, der bei $100^\circ C.$ zum Theil zersetzt wird. Die etwas zu niedrig gefundenen analytischen Zahlen dürften theils davon abhängen, dass das saure Kaliumsalz ein wenig Monocarbonsäure enthielt, theils davon, dass das Salz beim Verbrennen heftig zersetzt wird. Aus den Analysen geht indessen deutlich hervor, dass das Salz neutral ist. Es scheint $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches bei $80^\circ C.$ entweicht.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CO_2Ag)_2 + \frac{1}{2} H_2O$			
Ag	47.4	46.7	46.3 pCt.
$\frac{1}{2} H_2O$	2.0	—	2.1 »

Das Kupfersalz, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CO_2)_2Cu + 4 H_2O$, krystallisirt am besten unter den untersuchten Salzen und ist in Wasser ziemlich

schwer löslich. Es wurde durch Zusatz von Kupfersulfat zu einer verdünnten, völlig neutralen Lösung des Kalium-Ammoniums Salzes erhalten. Das Salz krystallisirt bald in kleinen, blauen Nadeln aus, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, welches zwar bei 100° C. entweicht, aber das Salz wird dabei zum Theil zersetzt und nimmt eine grüne Farbe an. Lufttrockenes Salz wurde analysirt.

Berechnet		Gefunden			
für $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CO_2)_2Cu + 4H_2O$					
N	11.5	—	—	—	11.8 pCt.
Cu	17.3	17.3	17.3	17.5	— »

Ester der Phenyltriazoldicarbonsäure.

Der Dimethylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CO_2CH_3)_2$, wurde aus dem neutralen Silbersalze und Methyljodid dargestellt. Das Silbersalz wurde bei 60° C. getrocknet, pulverisirt und eine Weile mit überschüssigem Methyljodid gekocht, wobei sich leicht Jodsilber bildete; bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein. Der Ester wurde durch siedenden Alkohol ausgezogen, die schwach gelbe Lösung concentrirt, und beim Erkalten schieden sich harte, blätterige Krystalle aus. Bisweilen, wenn die Lösung sehr concentrirt war und das Krystallisiren schleunig vor sich ging, schied sich die Verbindung als äussert feine, biegsame Nadeln aus. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden		
C ₁₂	144	55.2	55.6	55.4	— pCt.
H ₁₁	11	4.2	4.8	4.8	— »
N ₃	42	16.1	—	—	16.2 »
O ₄	64	24.5	—	—	— »
	<u>261</u>	<u>100.0</u>			

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Aether und Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in weissen, harten, blätterigen Krystallen, die bei 167° C., ohne sich zu zersetzen, schmelzen.

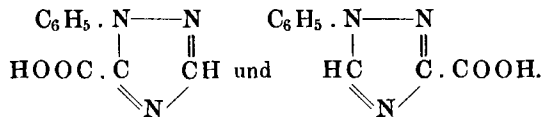
Der Diäthylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CO_2C_2H_5)_2$, wurde auf dieselbe Weise wie der Methylester aus dem Silbersalze und Aethyljodid dargestellt. Nach vollendeter Reaction wurde der Ester durch Aether ausgezogen. Nach Abdampfen des Aethers blieb ein fast farbloses Oel zurück, dass allmählich erstarrte. Die Verbindung ist schwierig zu reinigen, denn sie scheidet sich aus den Lösungsmitteln als ein Oel aus. Wenn man dieselbe in Aether auflöst und zu der Lösung hochsiedendes Ligroin setzt, bis eine schwache Trübung entsteht, so scheidet sie sich jedoch beim Abdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch aus.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₄	168	58.1	— pCt.
H ₁₅	15	5.2	— »
N ₃	42	14.5	14.6 »
O ₄	64	22.2	— »
	289	100.0	

Der Körper ist äusserst leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Aus Aetherlösung, mit Ligroïn versetzt, krystallisirt derselbe beim freiwilligen Abdunsten des Lösungsmittels als äusserst feine, biegsame Nadeln aus, die bei 81.5° C. schmelzen.

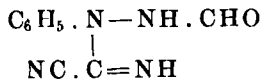
Die Constitution der α -Phenyltriazolcarbonsäure.

Für die in meiner vorigen Mittheilung beschriebene α -Phenyltriazolcarbonsäure sind zwei Formeln möglich:

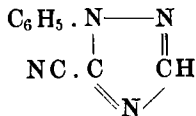


Aus ihrer Bildung aus der Phenyltriazoldicarbonsäure kann man nicht ihre Constitution folgern. Es ist mir indessen nun gelungen, die α -Phenyltriazolcarbonsäure auf eine andere Weise darzustellen, welche völlig ihre Constitution beweist.

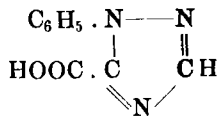
Vor einigen Jahren¹⁾ habe ich eine Verbindung, C₉H₈N₄O, beschrieben, welche ich durch Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit Ameisensäure erhielt und welche wahrscheinlich die Formylverbindung des Dicyanphenylhydrazins ist:



Könnte nun diese Verbindung zu Phenylecyantriazol



condensirt werden, so wäre es leicht, aus diesem durch Verseifen eine Phenyltriazolcarbonsäure zu erhalten, welche die Constitution



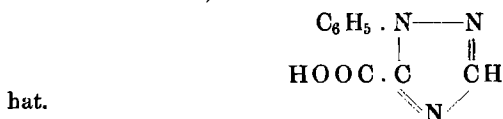
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1549.

haben muss. Um auf diesem Weg zu der α -Phenyltriazolcarbonsäure zu kommen, wurde folgender Versuch gemacht.

Einige Gramm Dicyanphenylhydrazin wurden eine Weile mit überschüssiger Ameisensäure gekocht und diese dann zum grössten Theile im Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde mit etwas Alkohol versetzt und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Die zurückbleibende, gelbbraune, schmierige Krystallmasse wurde mit etwas Alkohol gewaschen, wobei die braune, klebrige Substanz zum grössten Theile entfernt wurde. Die Krystalle wurden dann in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Kalilauge in einigem Ueberschuss gekocht, wobei dieselbe eine dunkelgrünliche Farbe annahm und Ammoniak wegging. Wasser wurde dann zugesetzt und der Alkohol verdampft. Nach dem Erkalten der nunmehr gelbbraunen Lösung wurde Salzsäure in geringem Ueberschusse zugesetzt, wobei sich alsbald eine bräunliche Krystallmasse abschied. Diese wurde in Ammoniak aufgelöst, wobei ein schmutzig gelbes Pulver zurückblieb, welches abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit etwas Salzsäure neutralisirt und die abgeschiedenen schmutzig gelben Krystalle in siedendem Wasser aufgelöst, worin dieselben ziemlich schwer löslich waren. Nach dem Erkalten krystallisirten gelbe, spröde Nadeln aus, die unter starker Gasentwicklung bei $183-184^{\circ}$ C. schmolzen. Um die gelbe Farbe zu entfernen, wurde die Verbindung in wenig verdünnter Kalilauge aufgelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung erwärmt. Ueberschüssiges Permanganat wurde durch Alkohol zerstört und das farblose Filtrat durch Salzsäure neutralisirt, wobei völlig farblose Nadeln sich abschieden, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden. Nach dem Erkalten krystallisirten silberglänzende Blätter aus, die unter starker Gasentwicklung bei 184° C. schmolzen.

Ber. für $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2H$	Gefunden
N 22.2	22.2 pCt.

Ein Theil der Substanz wurde in den Methylester (aus dem Silbersalz und Methyljodid) übergeführt, welcher aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt $117-117.5^{\circ}$ C. krystallisirte. Die erhaltene Säure ist demnach identisch mit der aus der Phenyltriazoldicarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung erhaltenen α -Phenyltriazolcarbonsäure, welche also die Constitution



Upsala, im December 1890. Universitätslaboratorium.