

Metall zusammen unter Bildung von Metallsulfid. Den überschüssigen Schwefel bringt man zum Sieden und treibt ihn weiter nach dem Ende der Röhre hin. Hat man so den ganzen Inhalt des Schiffchens in Sulfid übergeführt, so kann man zur grösseren Sicherheit noch ein- oder zweimal das Schiffchen mit Schwefel anfüllen und dieselbe Operation wiederholen; doch ist meist bei normalem Verlaufe der Reaction bereits durch eine Schmelze die Sulfurirung vollendet. Man hat jetzt nur noch nöthig, das im Kohlensäurestrome erkaltete Schiffchen aus der Röhre herauszuziehen und in den bereitstehenden Bromirungs-Apparat zu bringen. Nun beginnt dieselbe Verbrennung im Brom-Strome wie sie oben von uns ausführlich beschrieben wurde.

Durch diese grosse Vereinfachung des Verfahrens ist es möglich, die Analyse des Wood'schen Metalles in dem Zeitraum von anderthalb bis zwei Tagen bequem durchzuführen und dabei die genauesten Resultate zu erzielen.

Analysen-Resultate.

I.	II.
Angewandte Substanz = 1.0092 g.	Angewandte Substanz = 1.0122 g.
Gefunden:	Gefunden:
PbSO ₄ = 0.4066 = 27.51 pCt. Pb	PbSO ₄ = 0.4090 = 27.59 pCt. Pb
CdO = 0.0990 = 8.58 » Cd	CdO = 0.0994 = 8.60 » Cd
SnO ₂ = 0.1702 = 13.25 » Sn	SnO ₂ = 0.1708 = 13.27 » Sn
Bi ₂ O ₃ = 0.5670 = 50.35 » Bi	Bi ₂ O ₃ = 0.5690 = 50.39 » Bi
99.69 pCt. —	99.85 pCt. —

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

112. J. A. Bladin: Ueber das Triazol.

(Eingegangen am 25. Februar.)

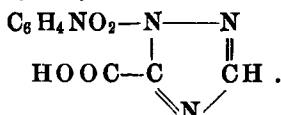
Durch Andreocci's Aufsatz in dem letzten Hefte dieser Berichte S. 225 sehe ich mich genöthigt, folgende Mittheilung zu machen, obwohl die Untersuchungen noch nicht völlig abgeschlossen sind.

Schon im November des vorigen Jahres wurde eine Untersuchung von mir vorgenommen, um das freie Triazol und Methyltriazol darzustellen. Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass diese Verbindungen auf dem von mir eingeschlagenen Wege dargestellt werden

konnten, wurden diese Versuche mit grösseren Quantitäten wiederholt, um diese so interessanten Verbindungen in zur Analyse und Charakterisierung hinreichender Menge zu erhalten; eine geringe Quantität des Triazols wurde von mir schon bei den vorläufigen Versuchen gewonnen. Die Untersuchungen waren beinahe beendigt, als ich von den Arbeiten Andreocci's Kunde bekam.

Um das Triazol zu erhalten, wurde dieselbe Methode von mir benutzt, welche Baltzer und v. Pechmann beim Darstellen des Osotriazols angewandt hatten: 1) Nitriren der Phenyltriazolcarbonsäure, Amidiren des Nitroproductes, Oxydiren dieser Amidoverbindung durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und Austreiben der Kohlensäure aus der so gewonnenen Triazolcarbonsäure.

Nitrophenyltriazolcarbonsäure.



10 g Phenyltriazolcarbonsäure wurden mit 100 g rauchender Salpetersäure und 50 g concentrirter Schwefelsäure während 8—10 Minuten gekocht und die Lösung darauf in Schneewasser gegossen. Dabei schied sich die Nitrosäure in gelblichen Flocken aus. Ausbeute 11½ g. Zur Reinigung kann die Säure aus Eisessig umkrystallisirt werden. So erhalten, enthält sie 1½ Moleküle Essigsäure, die bei 100° C. leicht entweicht. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	46.2	46.4	pCt.
H ₆	6	2.6	3.2	›
N ₄	56	23.9	24.2	›
O ₄	64	27.3	—	›
	234	100.0		

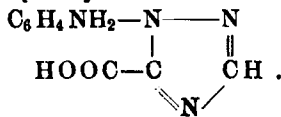
Die Essigsäurebestimmungen ergaben:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$		
1½CH ₃ CO ₂ H	27.8	27.9	27.6 pCt.

Die Verbindung ist in Eisessig ziemlich löslich und krystallisirt daraus in farblosen glänzenden Blättchen. Sie schmilzt bei 202° C. unter Gasentwicklung zu einem gelben Oel.

1) Ann. Chem. Pharm. 262, 314.

Amidophenyltriazolcarbonsäure.



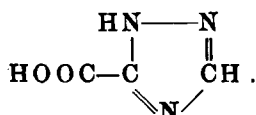
11 $\frac{1}{2}$ g der nicht gereinigten Nitrophenyltriazolcarbonsäure wurde in eine warme Lösung von 40 g Zinnchlorür in 60 g rauchender Salzsäure eingetragen. Nach vollendeter Reaction wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich die Amidosäure als ein weisser Niederschlag ausschied. Nach dem Auswaschen wurde derselbe in Ammoniak aufgelöst, von etwas Zinnoxidhydrat abfiltrirt und das Filtrat durch Eisessig neutralisirt. Die Verbindung schied sich dabei als ein weisses krystallinisches Pulver aus. Ausbeute 8 g. Bei 100° C. getrocknete Substanz wurde analysirt:

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	52.9	—	pCt.
H ₈	8	3.9	—	»
N ₄	56	27.5	27.6	»
O ₂	32	15.7	—	»
	204	100.0		

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und die ammoniakalische Lösung färbt sich beim Kochen. In Salzsäure löst sie sich erst beim Erwärmen. Sie schmilzt bei 212° C. unter starker Gasentwicklung.¹⁾

¹⁾ Ich habe auch die Phenylmethyltriazolcarbonsäure nitriert und amidirt, um durch Oxydation der Amidosäure Methyltriazol zu erhalten. Den Untersuchungen Andreocci's zufolge wurden meine Versuche in dieser Hinsicht nicht verfolgt. Die erhaltenen Nitro- und Amidosäuren will ich jedoch beschreiben. Nitrophenylmethyltriazolcarbonsäure, C₆H₄NO₂.C₂N₃(CH₃).CO₂H, wurde auf dieselbe Weise wie die Nitrophenyltriazolcarbonsäure dargestellt. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus Eisessig krystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung der bei 110° C. getrockneten Substanz gab 22.8 pCt. Stickstoff; berechnet 22.6 pCt. Lufttrockene Substanz enthält 1 Mol. Wasser; gefunden wurden 7.3—7.0 pCt.; berechnet für 1 Mol. Wasser 6.8 pCt. Der Körper ist leicht löslich in Eisessig und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Prismen. Er schmilzt bei 184.5° C. unter starker Gasentwicklung. Amidophenylmethyltriazolcarbonsäure, C₆H₄NH₂.C₂N₃(CH₃).CO₂H, wurde durch Reduction der Nitrosäure mittelst Zinnchlorür und rauchender Salzsäure dargestellt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel die Säure indessen nicht aus, aus welchem Grunde das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde. Aus einer ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällt, bildet die Säure glänzende, etwas gefärbte Krystalle. Sie schmilzt bei 196—196.5° C. unter starker Gasentwicklung. Sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht. Bei 100° C. getrocknete Substanz gab 26.1 pCt. Stickstoff; berechnet 25.7 pCt. Die Wasserbestimmung ergab 7.9 pCt. Wasser anstatt 7.6 pCt. Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und auch leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure; sie hat demnach stärkere basische Eigenschaften als die Amidophenyltriazolcarbonsäure.

Triazolcarbonsäure,



8 g der Amidophenyltriazolcarbonsäure wurde in 60 g warmer 50procentiger Natronlauge aufgelöst und die warme Lösung mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung (ca. 40 g Permanganat) portionenweise versetzt. Als die Flüssigkeit nach 12stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr entfärbt wurde, wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört und das Mangansuperoxyd abfiltrirt und angewaschen. Das gelbe Filtrat wurde dann concentrirt; beim Erkalten schied sich ein gelber Körper aus, welcher abfiltrirt wurde.¹⁾ Die erkaltete Lösung wurde darauf mit Eisessig angesäuert, durch Chlorcalcium die Oxalsäure ausgefällt und filtrirt. Das nun fast farblose Filtrat wurde mit Kupfersulfatlösung versetzt, wobei sich ein himmelblaues, amorphes Kupfersalz ausschied, welches abfiltrirt und sorgfältig gewaschen wurde. Nach dem Aufschlänmen in Wasser wurde es mit Kalilauge versetzt, gekocht und dann mit einigen Tropfen frisch bereiteten Schwefelammoniums versetzt, um die letzte Spur von Kupfer wegzuschaffen. Das Filtrat wurde dann nach dem Erkalten mit etwas überschüssiger Schwefelsäure versetzt, wobei die Triazolcarbonsäure als ein weisser amorpher Niederschlag erhalten wurde. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C ₃	36	31.9	—	pCt.
H ₃	3	2.6	—	„
N ₃	42	37.2	37.0	„
O ₂	32	28.3	—	„
	113	100.0		

Die Triazolcarbonsäure bildet einen weissen, amorphen Niederschlag. Das von mir erhaltene Präparat schmolz bei 137° C. unter stürmischer Gasentwicklung, und die Säure geht dabei glatt in Triazol über. Sie verlor nur wenig bei 100° C. Die von Andreocci²⁾ erhaltene Pyrrodiazolcarbonsäure, die nach seiner Ansicht mit meiner Säure identisch sein muss, bildet ein krystallinisches Pulver, welches schon gegen 80° C. die Kohlensäure zu verlieren anfängt und sich bei 120° C. vollständig in Pyrrodiazol (Triazol) verwandelt.

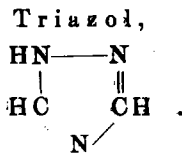
Das oben erhaltene blaue Kupfersalz wurde nicht analysirt, da beim Trocknen kein constantes Gewicht erhalten werden konnte.

¹⁾ Wird das Mangansuperoxyd durch schweflige Säure aufgelöst, so kann mehr von diesem Körper, der wahrscheinlich eine Azoxyverbindung ist, erhalten werden. Er bildet sich jedoch in nur geringerer Menge.

²⁾ Diese Berichte XXV, 229.

Wird es indessen im feuchten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis alles aufgelöst wird, und dann Wasser zugesetzt, so fällt aus der blauen Lösung ein anderes Kupfersalz, $(C_2N_3H_2 \cdot CO_2)_2 Cu + 2H_2O$, in Gestalt eines krystallinischen, hellgrünen Pulvers aus. Das Krystallwasser entweicht bei $115^\circ C$. und das Salz wird dabei hellblau; beim weiteren Erhitzen wird es zersetzt und nimmt eine immer mehr dunkle Farbe an.

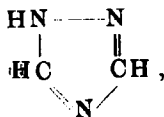
für $(C_2N_3H_2 \cdot CO_2)Cu + 2H_2O$	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	26.0	25.8	— pCt.
Cu	19.6	19.4	19.1 „
$2H_2O$	11.1	11.0	— „



Dieser Körper wird durch Erhitzen der Triazolcarbonsäure über ihren Schmelzpunkt glatt erhalten. Das fast farblose Oel erstarrt leicht zu einer strahligen, krystallinischen Masse. Sie wurde durch Sublimiren gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	34.8	— pCt.
H_3	3	4.3	— „
N_3	42	60.9	60.6 „
	69	100.0	

Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, kann sublimirt werden und schmilzt bei $120-120.5^\circ C$. Sie ist mit Andreocci's Pyrrhodiazol identisch und somit ist zur völligen Evidenz erwiesen, dass die Pyrrhodiazolverbindungen Andreocci's und meine Triazolverbindungen von derselben Muttersubstanz, dem Triazol,



deriviren.

Versuche, auch das Tetrazol darzustellen, sind im Gange.

Upsala, Universitätslaboratorium, im Februar 1892.