

Die Substanz beginnt beim Erhitzen im Schmelzrohr bei 245° sich zu bräunen und ist bei 260° vollständig geschmolzen und zersetzt.

Sie ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in heissen Mineralsäuren. Von kohlen-sauren und Aetzalkalien wird sie bei anhaltendem Erhitzen unter vollständiger Zersetzung gelöst.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit dunkelrothblauer Farbe auf, die beim Verdünnen der Lösung durch Rothbraun in ein dunkles Braungelb übergeht.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

106. J. A. Bladin: Ueber die Oxydation des Azimidotoluols.

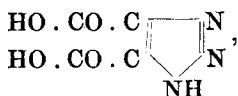
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März.)

Von den vier möglichen Triazolkernen kennt man zur Zeit Derivate von zweien, nämlich von (1, 2, 4)- und (1, 2, 5)-Triazol. Derivate von den beiden anderen, (1, 2, 3) und (1, 3, 4), sind unbekannt. Man kennt indessen Verbindungen, welche zu den (1, 2, 3)-Triazolen in naher Beziehung stehen, nämlich die sog. Azimidverbindungen, welche sich zu den (1, 2, 3)-Triazolverbindungen, wie z. B. Naphtalin zu Benzol verhalten. Konnte nun der Benzolkern in den Azimidverbindungen gesprengt werden, so sollte man ein (1, 2, 3)-Triazolderivat erhalten. Ich habe darum das Azimidotoluol der Oxydation mittelst Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung unterworfen und in der That die erwartete Triazoldicarbonsäure erhalten.

Zu einer warmen Lösung von 5 g Azimidotoluol in 20 g 9procentiger Natronlauge wurde eine warme concentrirte Kaliumpermanganatlösung portionenweise zugesetzt. Das Permanganat wurde sogleich zu Mangansuperoxyd reducirt. Als die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wurde, wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört und das Mangansuperoxyd abfiltrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde dann durch Salpetersäure beinahe neutralisirt, durch Essigsäure schwach sauer gemacht und die bei der Oxydation gebildete Oxalsäure durch Calciumnitrat ausgefällt. Das Filtrat wurde darauf durch Salpetersäure stark sauer gemacht, mit Silbernitrat versetzt und das ausgefällte, voluminöse, amorphe Silbersalz abfiltrirt und gewaschen, worauf dasselbe in feuchtem Zustande mit überschüssiger Salzsäure erwärmt wurde und das gebildete Chlorsilber abfiltrirt. Das fast farblose Filtrat wurde dann im Wasserbade concentrirt. Nach längerem

Stehenlassen hatte sich eine weisse Krystallmasse ausgeschieden, welche am besten durch Umkrystallisiren aus rauchender Salzsäure gereinigt werden kann. So erhalten, krystallisirt der Körper bald in farblosen Blättern, bald bei langsamem Auskrystallisiren in grossen prismatischen Krystallen. Bei 115° C. getrocknete Substanz gab bei der Analyse: 30.9 pCt. Kohlenstoff, 2.0 pCt. Wasserstoff und 26.9 pCt. Stickstoff. Diese Zahlen entsprechen der Formel, $C_4 H_3 N_3 O_4$, welche 30.6 pCt. Kohlenstoff, 1.9 pCt. Wasserstoff und 26.7 pCt. Stickstoff fordert. Der Körper ist somit (1, 2, 3)-Triazol-(4, 5)-dicarbonsäure,



und ist das erste bekannte Derivat des (1, 2, 3)-Triazols. Bei der Oxydation ist folglich der Benzolkern des Azimidotoluols gesprengt worden. Neben der Triazolcarbonsäure bilden sich auch andere Producte, welche ich noch nicht näher untersucht habe.

Die fragliche Triazoldicarbonsäure ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Benzol und Ligroin unlöslich. Sie schmilzt bei 200° C. unter stürmlicher Gasentwicklung zu einem braunen Oel. Sie ist eine starke Säure, die Kohlensäure aus Carbonaten austreibt; basische Eigenschaften besitzt sie nicht. Giebt mit salpetriger Säure keine Nitroverbindung.

Die neutralen Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Silbersalz bildet einen weissen, voluminösen, unlöslichen Niederschlag, welcher auch in Salpetersäure schwer löslich ist; beim Erhitzen verpufft dasselbe heftig. Die sauren Kalium- und Natriumsalze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in warmem dagegen leicht löslich und krystallisiren gut. Sie bilden sich beim Zusatze von Salzsäure zu einer Lösung der Säure in Kali- resp. Natronlauge. Das saure Kaliumsalz, $C_4 H_2 N_3 O_4 K + H_2 O$, (gef. 18.2 pCt. K und 8.4 pCt. $H_2 O$; ber. 18.3 pCt. K und 8.4 pCt. $H_2 O$) bildet farblose Nadeln, das saure Natrium Salz, $C_4 H_2 N_3 O_4 Na + 2 H_2 O$ (gef. 10.3 pCt. Na und 16.5 pCt. $H_2 O$; ber. 10.7 pCt. Na und 16.7 pCt. $H_2 O$) feine Nadeln, welche jedoch bald in kleine Prismen übergehen.

Upsala, Universitätslaboratorium, Februar 1893.