

stellen, scheint es demnach durchaus erforderlich zu sein, dass man von einem $\beta\beta$ -Naphthalinderivat ausgeht. Versuche zur Herstellung anderer, ringförmiger $\beta\beta$ -Naphthalinverbindungen aus $\beta\beta$ -Oxynaphtoesäure und den vorher beschriebenen Verbindungen sind bereits in Angriff genommen.

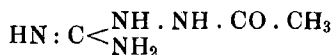
Bei der vorliegenden Untersuchung habe ich mich der Unterstützung des Hrn. Dr. C. Reese zu erfreuen gehabt, dem ich hierdurch meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

495. Johannes Thiele und Karl Heidenreich:
Triazolderivate aus Amidoguanidin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. October.)

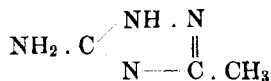
Gelegentlich der Beschreibung des Acetylamidoguanidinnitrats war die Frage offen gelassen¹⁾, ob die diesem Salze zu Grunde liegende Basis das echte Acetylamidoguanidin,



sei, oder ob eine intramoleculare Wasserabspaltung unter Ringschliessung stattgefunden habe. Neuerdings haben wir durch Behandeln des Acetylnitrats mit Soda eine solche Anhydrobase der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4$ gewonnen.

Dieselbe zeigt sowohl die Eigenschaften einer Säure als die einer Base, und ist in ihren Salzen und ihrem chemischen Verhalten ganz verschieden von dem Acetylamidoguanidin, welches daher noch als echtes Acetylderivat von der obigen Formel aufzufassen ist.

Der durch Wasserabspaltung aus dem Acetylamidoguanidin, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$, entstandene Körper $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4$ hat sich als ein Amidomethyltriazol erwiesen, dem wir die Formel



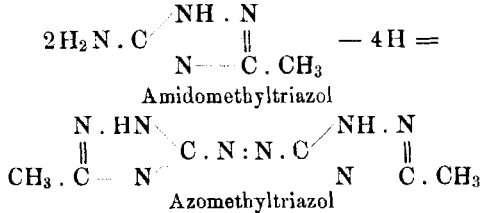
beilegen, ohne damit indess behaupten zu wollen, dass er sich nicht

auch von einem der anderen Methyltriazole, $\text{HC} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad | \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ und

$\text{HC} \begin{array}{l} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \parallel \\ \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, ableiten könne. Imidomethyltriazolin, etwa

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 5, 31.

$\text{HN} : \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NH} \\ | \\ \text{N} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, dessen Entstehung auch denkbar wäre, liegt nicht vor, denn das Amidomethyltriazol geht durch Oxydation in eine Azoverbindung, Azomethyltriazol, über,

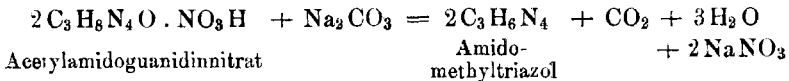


deren Entstehung nur durch Annahme einer Amidogruppe in dem Ausgangsmaterial zu erklären ist ¹⁾. Das Azomethyltriazol lässt sich durch Reduction in Hydrazomethyltriazol, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_8$, überführen.

Amidomethyltriazol,

stellt man am besten dar, indem man Acetylamidoguanidinnitrat ²⁾ (2 Mol.) in wenig Wasser gelöst mit Soda (1 Mol.) möglichst zur Trockne verdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auskocht, welcher das Triazol neben etwas Natriumnitrat löst, abermals verdampft, und der trocknen Masse das Amidomethyltriazol durch kochenden Essigester, am besten in einem Soxhlet'schen Extractionsapparate, entzieht.

Der Körper krystallisirt aus kochendem Essigester, in dem er selbst in der Hitze schwer löslich ist, in sehr kleinen weissen sternförmig verzweigten Nadeln, die in Wasser und Alkohol mit ganz schwach alkalischer Reaction sehr leicht, in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer oder garnicht löslich sind, und schmilzt unzersetzt bei 148°. Ausbeute quantitativ nach der Gleichung:



Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4$.

Procente: C 36.73, H 6.12, N 57.15,

Gef. » » 36.55, 36.71, » 6.47, 6.12, » 57.17, 57.30.

Amidomethyltriazol bildet sowohl mit Säuren, als mit Basen Salze. Ammoniakalische Silberlösung reducirt es im Gegensatz zum Acetylamidoguanidin nicht.

¹⁾ Neuerdings hat Hr. Manchot auch gefunden, dass das Amidomethyltriazol diazotirbar ist.

²⁾ Acetylamidoguanidinnitrat erhält man am besten durch eintägiges Erhitzen von 50 g Amidoguanidinnitrat, 30 g Eisessig und 1 Tropfen Salpetersäure auf dem Wasserbade. Die beim Erkalten erstarrende Masse liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser ganz reines Acetylnitrat.

Amidomethyltriazolsilber, $C_3H_5N_4Ag$, fällt als voluminöser weisser Niederschlag aus der Lösung des Amidomethyltriazols durch Silbernitrat. Unlöslich in Wasser, leicht in Salpetersäure, schwierig in Ammoniak.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_4Ag$.

Procente: Ag 52.68.

Gef. » » 52.88.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz ruhig, ohne die geringste Neigung zu verpuffen.

Amidomethyltriazolnitrat, $C_3H_5N_4 \cdot NO_3H$. Dieses Salz fällt aus der Essigesterlösung des Amidomethyltriazols auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure als feinpulvriger weisser Niederschlag, der in Wasser und Alkohol sehr leicht mit saurer Reaction löslich ist. Schmp. 171° .

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_4 \cdot NO_3H$.

Procente: N 43.48.

Gef. » » 43.62.

Durch Eindampfen des Amidomethyltriazols mit verdünnter Salpetersäure konnte das Salz nicht erhalten werden, der Rückstand reagirte zwar sauer, bestand aber fast nur aus freier Amidoverbindung. (Gef. N 56.99 pCt., ber. für Amidomethyltriazol 57.15 pCt.)

Amidomethyltriazol ist also nur eine sehr schwache Base.

Amidomethyltriazolpikrat, $C_3H_5N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Das Pikrat krystallisirt beim Vermischen der Lösungen der Componenten nach einigen Augenblicken in hübschen gelben Nadeln aus, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 29.97.

Gef. » » 29.90.

Oxydation des Amidomethyltriazols.

Azomethyltriazol.

Wenn Amidomethyltriazol in alkalischer Lösung oxydirt wird, so entsteht Azomethyltriazol, indem die Amidogruppe ihren Wasserstoff verliert und je 2 der verbleibenden Reste zu einer Azoverbindung zusammentreten, ähnlich, wie aus Anilin Azobenzol und aus Sulfanilsäure Azobenzoldisulfosäure erhalten wird.

Die Ausbeute ist nur bei Anwendung eines bedeutenden Alkaliüberschusses gut, da sonst ein grosser Theil der Amidoverbindung unter Gasentwicklung gänzlich zerstört wird, bei Anwendung von 4 Mol. Aetznatron auf 1 Mol. Amidomethyltriazol ist sie fast die theoretische. Die Anwendung reinen Amidomethyltriazols ist unnöthig, es genügt der Natriumnitrat enthaltende Rückstand der beim Abdampfen von Acetylamidoguanidinnitrat mit Soda hinterbleibt. Man

löst denselben in Wasser, giebt 4 Mol. Aetznatron dazu, und trägt in der Hitze gepulvertes Permanganat ein, bis zur bleibenden Grünfärbung. Nach Entfernung des Permanganatüberschusses wird abgesaugt und aus dem intensiv gelben Filtrat die Azoverbindung durch Salzsäure als schwefelgelbes Pulver vollkommen abgetrennt. Zur Reinigung kann man die Substanz nochmals aus der Lösung in Aetzkali durch Kohlensäure abscheiden, doch bleibt dann eine gewisse Menge gelöst, die sich jetzt auch durch Mineralsäuren nicht völlig abscheiden lässt. Zur Analyse wurde die Verbindung aus der ammoniakalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt und bei 140° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_6$.

Procente: C 37.50, H 4.17, N 58.33.

Gef. » » 37.26, » 4.31, » 58.01, 58.18.

Azomethyltriazol bildet ein schwefelgelbes Pulver, welches in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist, sich leicht in ätzenden Alkalien, schwierig in Ammoniak und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe löst.

Mit derselben Farbe löst es sich in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure, wird jedoch durch Wasser aus diesen Lösungen wieder gefällt.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper erst bei sehr hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Ein Silbersalz fällt als orangerother, sehr voluminöser Niederschlag, wenn man ammoniakalisches Silber mit einer ammoniakalischen Lösung des Azokörpers vermischt. Durch Salpetersäure wird der Niederschlag dichter, ohne gelöst zu werden. Wie beständig dieses Salz gegen Salpetersäure ist, geht daraus hervor, dass das gleich zu beschreibende salzsaure Hydrazomethyltriazol, mit Salpetersäure und Silbernitrat 4 Stunden auf 180° erhitzt, ein Gemisch von Chlorsilber und Azomethyltriazolsilber lieferte.

Ein Kupfersalz bleibt als voluminöser dunkelgrüner Niederschlag zurück, wenn Kupferacetat mit einer alkalischen Lösung des Azokörpers vermischt, und dann mit Essigsäure angesäuert wird.

Kocht man die Azoverbindung mit kaltesättigtem Barytwasser, so krystallisirt beim Erkalten ein Barytsalz in gelben Nadeln aus.

Hydrazomethyltriazol.

Reductionsmittel verwandeln das Azomethyltriazol in die entsprechende Hydrazoverbindung, doch geht die Reaction nur in saurer Lösung rasch und vollständig von Statten.

In einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür löst sich der Azokörper beim Erwärmen rasch zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen das salzsaure Salz des Hydrazomethyltriazols als eine krystallinische Masse hinterlässt.

Zur Analyse wurde die mit etwas Salzsäure versetzte wässrige Lösung der Substanz bis zur eben beginnenden Krystallisation eingedampft, und dann viel conc. Salzsäure zugegeben. Nach einigem Stehen krystallisirte das salzsaure Hydrazomethyltriazol in schönen sechseckigen Säulen aus, die mit Alkohol und Aether gewaschen und über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_8 \cdot 2 HCl$.

Procente: C 26.97, H 4.49, N 41.95, Cl 26.59.

Gef. » » 27.03, » 4.59, » 41.84, » 26.42.

Salzsaures Hydrazomethyltriazol ist mit stark saurer Reaction leicht löslich in Wasser, schwerer in conc. Salzsäure, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt gegen 250° , unter Zersetzung. In Lösung oxydirt sich das Salz leicht unter Abscheidung der Azoverbindung, augenblicklich erfolgt die Oxydation durch Eisenchlorid oder durch alkalische Silberlösung. Weit beständiger ist das Salz bei Gegenwart von Salzsäure. In sehr stark saurer Lösung wird es von Eisenchlorid nicht oxydirt. Mit Fehling'scher Lösung fällt kein Kupferoxydul, sondern ein sehr charakteristisches schwarzes Kupfersalz, dieselbe, oder eine ähnliche Verbindung fällt auch durch Kupferacetat.

Ich beabsichtige vorstehende Untersuchung in Gemeinschaft mit Hrn. Manchot fortzusetzen und auch auf Homologe des Amidomethyltriazols auszudehnen, bitte daher die Fachgenossen, mir dies Gebiet für einige Zeit zu reserviren.

406. W. Lossen: Ein vermeintliches Missverständniss.

(Eingegangen am 16. October.)

In ihrer Entgegnung¹⁾ auf meine letzte Mittheilung²⁾ schieben A. Hantzsch und A. Werner mir ein Missverständniss in die Schuhe, zu welchem ich mich nicht bekennen kann.

Die von Hantzsch abgegebenen, von mir citirten Erklärungen sollen sich einerseits nur auf einen ganz beschränkten Theil meines Arbeitsgebietes beziehen, andererseits einen völlig freiwilligen Verzicht auf die Betretung desselben bedeuten.

Weder das eine, noch das andere ist richtig. Die von Hantzsch gegebenen Erklärungen sind (diese Berichte 26, 1819) wörtlich abgedruckt. Ich überlasse es jedem Leser, sich selbst davon zu überzeugen, dass der Wortlaut derselben im Widerspruch steht mit der beschränkenden Deutung, welche Hantzsch und Werner in ihrer Entgegnung vertreten.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2069.

²⁾ Diese Berichte 26, 1818.