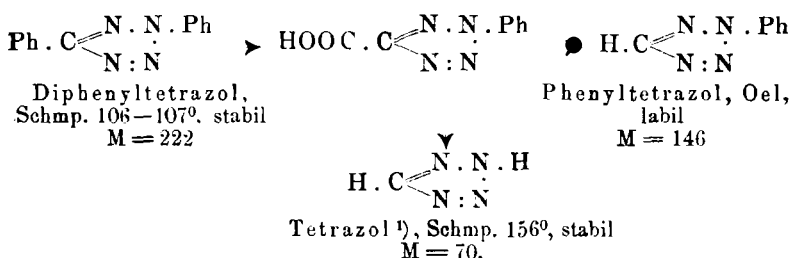


162. Edgar Wedekind: Ueber Schmelzpunktregel­mässigkeiten stickstoffhaltiger Fünfringe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 23. April.)

Die in der vorstehenden Arbeit mitgetheilten Resultate geben keine Erklärung für die Stabilitäts- und Schmelzpunkts-Differenzen der di- und mono-phenylirten Tetrazole, sowie ihrer Muttersubstanz, da, alle einer Reihe angehörig, in letztere durch successiven Abbau überführbar sind:

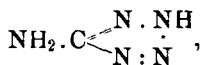


Aus den beige­fügten Schmelzpunkts- und Molekulargewichts-Daten er­hellt, dass zwischen diesen ebensowenig eine Beziehung besteht, wie zwischen den Stabilitätsverhältnissen, denn die Substanz mit dem niedrigsten Molekulargewicht (70) besitzt den höchsten, diejenige mit dem höchsten Molekulargewicht (222) einen in der Mitte liegenden Schmelzpunkt.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass die Ursache dieser Erscheinungen die verschiedene Molekular­grösse der angeführten Verbindungen sei, wodurch die Schmelzpunkte eine gewisse Regelmässigkeit erhalten würden:

3-faches Molekulargewicht:	Schmp. 156°.	Tetrazol,
2 »	»	» 106—107°. Diphenyltetrazol,
1 »	»	» — Phenyltetrazol.

Die zur Entscheidung dieser Frage vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen ergaben aber, dass auch dem Diphenyltetrazol und dem Tetrazol die einfachen Molekulargrössen zukommen; für die Muttersubstanz wurde dies noch im Besonderen an einem hochschmelzenden Derivat, an der Thiele'schen Amidotetrazotsäure,



Schmp. 203°, festgestellt:

<sup>1)</sup> Von Bladin durch Oxydation der Aminophenyltetrazolcarbonsäure ausgeführt. Bladin, über Triazol und Tetrazolverbindungen. Upsala 1893.

Molekulargewichtsbestimmung des Tetrazols<sup>1)</sup>, nach der Gefriermethode.

Lösungsmittel: Phenol (Constante 70) 13.8 g

Substanz in g	Gefund. Depression	Gefunden: M	Berechnet: M
0.102	0.81 <sup>o</sup>	64	Im Mittel 70.3
0.2545	1.84 <sup>o</sup>	70	
0.4305	2.83 <sup>o</sup>	77	

Molekulargewichtsbestimmung des Amidotetrazols<sup>2)</sup> nach der Gefriermethode.

Lösungsmittel: Eisessig (Constante 39) 17.7 g

Substanz in g	Gefund. Depression	Gefunden: M	Berechnet: M
0.0725	0.205 <sup>o</sup>	78	Im Mittel 85
0.1755	0.582 <sup>o</sup>	93	
0.435	0.975 <sup>o</sup>	98	

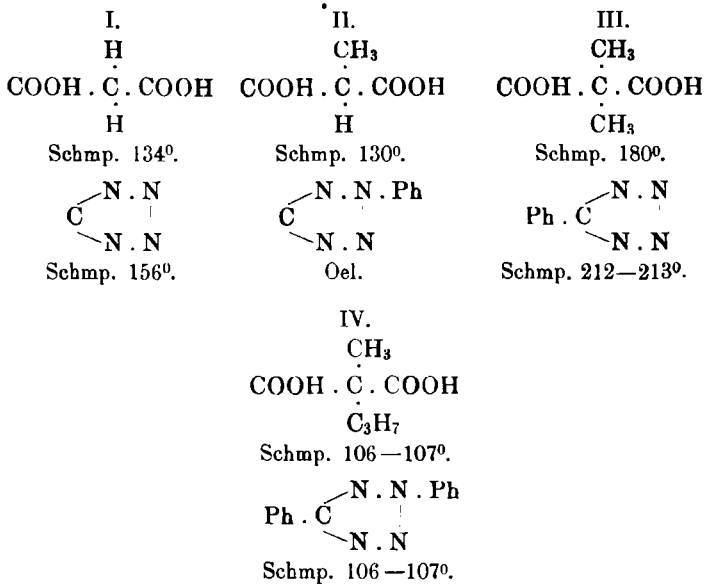
Die Molekulargewichtsbestimmung des Diphenyltetrazols — ebenso wie die vorstehenden von Hrn. S. Michelsohn ausgeführt — ergab wahrscheinlich wegen allzu starker Verdünnung keine so gut stimmenden Zahlen (z. B. angewandte Substanz 0.1945 g, gefundene Depression in Phenol als Lösungsmittel: 0.58, gefundenes Molekulargewicht: 173, ber. M = 222), beweist aber für den angedeuteten Zweck genügend, dass auch diesem Körper die einfache Molekülgröße zukommt.

Für die gekennzeichneten Anomalien lassen sich demnach nur noch Erklärungen heranziehen, die auf einem Vergleich mit ähnlich gebauten Körpern beruhen, und die ich versucht habe, nach drei Gesichtspunkten zu ordnen; zunächst lässt sich die von A. Franchimont<sup>3)</sup> kürzlich discutirte Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Bau der Moleküle auf die stickstoffhaltigen Ringe übertragen. Danach erhöht Symmetrie den Schmelzpunkt, während Dissymmetrie deprimirend wirkt. Vergleicht man in den folgenden Schematen:

<sup>1)</sup> Nach der Thiele'schen Methode aus *i*-Diazotetrazolnatrium dargestellt, Ann. d. Chem. 287, 243.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 240, 54.

<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas. 16, 142; vergl. auch die Abhandlung von B. v. Schneider: »Das mechanische Gleichgewicht der Atome organischer Verbindungen als Function ihrer Schmelzpunkte betrachtet.« (Chemiker-Zeitung 1898, S. 69, No. 9.)



die Symmetrieverhältnisse der Malonsäure und ihrer Substitute mit denjenigen des Tetrazols und seiner Phenylderivate, so ist insofern Uebereinstimmung zu finden, als die symmetrischen Körper (I und III) verhältnissmässig hoch schmelzen, im Gegensatz zu den asymmetrischen (II und IV). Stört man in I oder IV das Gleichgewicht durch Zufuhr von Phenyl, so sinkt der Schmelzpunkt in allerdings auffallend grossen Differenzen.

Besonders räthselhaft ist der enorme Unterschied zwischen den beiden Isomeren *C*- und *N*-Phenyltetrazol (II und III), sodass es berechtigt erscheint, zu seiner Deutung eine weitere vergleichende Beobachtung zu verwerthen, die im directen Zusammenhang mit der Theorie der »Dissymmetrie« zu stehenscheint. Am Stickstoffphenylite Derivate fünfgliedriger Stickstoff-Ringe schmelzen nämlich durchgehend viel niedriger, als die am Kohlenstoff substituirten, bezw. als die Muttersubstanzen, wie beispielsweise aus folgenden Daten erhellt:

Pyrazol Schmp. 70°	Glyoxalin Schmp. 90°
<i>N</i> -Phenylpyrazol » 11°	<i>N</i> -Phenylglyoxalin » 13°
<i>C</i> -(3)-Phenylpyrazol » 78°	<i>N</i> -Phenylpyrrol » 62°
<i>C</i> -(4)-Phenylpyrazol » 228°	<i>C</i> -Phenylpyrrol » 129°
Triazol Schmp. 121°	
<i>N</i> -Phenyltriazol » 47°.	

<i>C-N</i> -(1.3)-Diphenylpyrazol Schmp.	56°	Triphenylglyoxalin Schmp.	275°
<i>C-N</i> -(1.5)-Diphenylpyrazol »	54°	Tetraphenylpyrrol »	211°
1.3.5-Triphenylpyrazol »	137°		
	<i>C-N</i> -Diphenyltriazol Schmp.	91°	
	<i>C-C</i> -Diphenyltriazol »	188°	

Die in zweiter Linie angeführten Zahlen zeigen, dass weitere Substitution durch Phenyl nur dann den Schmelzpunkt erhöht, wenn beide Radicale mit Kohlenstoff<sup>1)</sup> verbunden sind. Die Schmelzpunkte gemischter Derivate liegen zwischen denjenigen der *C*- und *N*-Abkömmlinge, sodass hier thatsächlich das *N*-Phenyl deprimirend auf das gleichzeitig vorhandene *C*-Phenyl wirkt. Analog liegen die Verhältnisse bei den Tetrazolen: der Schmelzpunkt des *C*-Phenyltetrazols wird durch Zufuhr eines *N*-Benzolrestes um die Hälfte herabgedrückt (*C-N*-Diphenyltetrazol, Schmp. 106—107°), während nach Entfernung des stabilisirenden *C*-Phenyls aus letzterem eine abermalige, ebenso grosse Depression angenommen werden kann (*N*-Phenyltetrazol, Oel).

Den aromatischen Radicalen ähnlich verhalten sich Alkylgruppen; die oft gemachten Beobachtungen, dass »Methyl« die Schmelzpunkte bezw. Siedepunkte bald erhöht, bald herabdrückt, lehren, dass es auch in diesen Fällen nicht gleichgültig ist, ob Verkettung mit Stickstoff oder mit Kohlenstoff vorliegt:

	Pyrrol Sdp.	131°		Glyoxalin Schmp.	89°
<i>N</i> -Methylpyrrol	»	113°	<i>N</i> -Methylglyoxalin	»	—5°
<i>C</i> - »	( $\alpha$ ) »	148°	<i>C</i> - »	»	137°
<i>C</i> - »	( $\beta$ ) »	143°			
	Triazol Schmp.	121°			
	<i>C</i> -Methyltriazol	»	94°		
	Tetrazol	»	156°		
	<i>N</i> -Methyltetrazol <sup>2)</sup>	»	145°		

Was endlich den auffallend hohen Schmelzpunkt der Muttersubstanz im Vergleich zu ihrem Molekulargewichte (70) betrifft, so erscheint er als die Folge des successiven Ersatzes von Kohlenstoff durch Stickstoff im System des Pyrrols, denn durch Zufuhr von Stickstoff an Stelle von Kohlenstoff findet eine fast regelmässige Steigerung der Siede- bezw. Schmelz-Punkte statt:

Pyrrol (1 N) flüssig,	Pyrazol	} (2 N)	Schmp.	70°
	Glyoxalin		»	89°
Triazol (3 N) Schmp.	121°	Tetrazol (4 N) Schmp.	156°	

Eine schwer zu deutende Ausnahme in dieser Scala bildet nur das Osotriazol (Schmp. 22°) trotz seines sehr symmetrischen Baues.

<sup>1)</sup> oder wenn gleichzeitig mehrere Benzolreste eingeführt werden.

<sup>2)</sup> E. Wedekind, Inaugural-Dissertation, München 1895, S. 45. Aus Tetrazolsilber und Jodmethyl, aber noch nicht näher untersucht.

Im Uebrigen waltet aber die erörterte Regelmässigkeit auch in den sechsgliedrigen Ringsystemen vor.

Die angeführten, vergleichenden Beobachtungen — Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Dissymmetrie bzw. durch Substitution am Stickstoff, Steigerung desselben durch successive Vertretung von Kohlenstoff-Ringatomen durch Stickstoff — lassen die scheinbaren Anomalien plausibel erscheinen, geben aber noch keine genügende Erklärung für die auffallende Labilität des *N*-Phenyltetrazols<sup>1)</sup>.

### 163. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Hyperborate und Hypertitanate.

(Eingeg. am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In der vorliegenden Notiz wollen wir unsere Mittheilung<sup>2)</sup> über die Salze der Ueberborsäure und Uebertitansäure ergänzen. Das Natriumsalz der Ueberborsäure,  $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , haben wir schon beschrieben. Ausser dem Natriumsalz haben wir noch folgende Salze erhalten.

Das Ammoniumsalz,  $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wurde folgendermaassen hergestellt. Die Borsäure wurde in 2.5-proc. wässriger Lösung von Wasserstoffsperoxyd gelöst, zu dieser Lösung Ammoniak hinzugefügt und das Ammoniumsalz mit Alkohol gefällt. Dies Salz stellt weisse, lamellenartige, isotrope Krystalle dar; in trockenem Zustande ist es sehr beständig, sogar über Schwefelsäure verliert es sein Ammoniak nicht. Gleich dem Natriumsalz entwickelt das Ammoniumsalz bei der Einwirkung von schwacher Schwefelsäure Wasserstoffsperoxyd, von concentrirter Schwefelsäure hingegen Ozon, bei der Einwirkung von Salzsäure Chlor.

In wässriger Lösung dissociirt das Ammoniumsalz und fängt an nach Ammoniak zu riechen; ausserdem zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung, wobei Sauerstoff entwickelt wird; die letzte Reaction geschieht rascher bei  $+45^\circ$ ; gleichzeitig entsteht Ammoniumnitrit.

Das frischgefällte Salz enthält, wie die folgende Analyse zeigt, 3 Moleküle Krystallwasser.

$\text{NH}_4\text{BO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .	Ber. $\text{H}_2\text{O}_2$ 25.95, $\text{NH}_4$ 13.74.
	Gef. » 26.00, » 13.91.

<sup>1)</sup> Das diesem Körper so nahe stehende *N*-Phenyltriazol schmilzt bei  $47^\circ$  und siedet bei  $266^\circ$ .

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 678.