

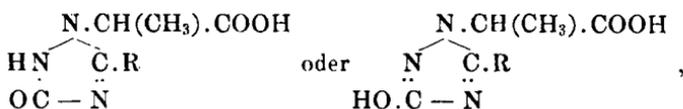
245. J. R. Bailey und S. F. Acree: Ueber 3-Oxy-5-alkyl-triazol-1-propionsäuren.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Durch die Arbeiten Thiele's und seiner Schüler<sup>1)</sup> sind wir mit einigen Repräsentanten der Semicarbazino-Fettsäuren bekannt geworden; da aber diese Substanzen noch wenig untersucht sind, war es uns wahrscheinlich, dass deren eingehenderes Studium zu interessanten Resultaten führen würde. Mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Prof. Thiele wurde deshalb im hiesigen Laboratorium die Bearbeitung der Semicarbazinofettsäuren nach verschiedenen Richtungen hin unternommen und auch die Synthese neuer Glieder dieser Körperklasse durchgeführt.

In dieser Mittheilung werden einige Acylderivate der Semicarbazinopropionsäure nebst den Triazolen beschrieben, welche aus denselben durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser erhältlich sind. Wir betrachten unsere Arbeit zwar noch nicht als abgeschlossen, sehen uns aber veranlasst, schon jetzt die in dieser Richtung erzielten Resultate zu veröffentlichen, um uns die ungestörte Fortsetzung unserer Studien zu sichern.

Nach Arbeiten von Bladin<sup>2)</sup>, Thiele und Manchot<sup>3)</sup>, Freund<sup>4)</sup> und besonders von Widman<sup>5)</sup> hielten wir es für höchst wahrscheinlich, dass der Wasserstoff am  $\alpha$ -Stickstoffatom der Semicarbazinopropionsäure durch Acylreste ersetzbar sein würde unter Bildung von Substanzen der Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{R}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , und dass Letztere durch Abspaltung von Wasser in Triazole vom Typus



übergehen würden. Die von Widman für das Phenylsemicarbazid ausgearbeitete Methode zur Gewinnung von Acylderivaten und Triazolen haben auch wir mit einer nur geringfügigen Abänderung erfolgreich verwenden können. In einem Fall, nämlich bei der Acetylsemicarbazinopropionsäure, erfolgte die Condensation zum Triazol leichter als mit dem entsprechenden Acetylphenylsemicarbazidderivat; denn während wir die 3-Oxy-5-methyl-triazol-1-propionsäure ohne Schwierigkeit aus dem Acetylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , darstellen konnten,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 13; 290, 1; 303, 75.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 3063; 25, 174.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 303, 33.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 2483.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 2612; 29, 1946; 31, 379.

gelang es Widman<sup>1)</sup> nicht, aus dem Acetylphenylsemicarbazid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{COCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ein Triazol zu erhalten. Andererseits jedoch war es uns unmöglich, nach der von Widman für die Darstellung des 1-Phenyl-3 oxytriazols gegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> durch Behandeln des Semicarbazinopropionsäureesters mit Ameisensäure die 3-Oxy-triazol-1-propionsäure zu bereiten. Desgleichen blieben alle Versuche erfolglos, das Hydroxyl in der Stellung 3 der Triazole zu ersetzen.

Mit Ausnahme des Esters, sind die Derivate der Semicarbazinopropionsäure unlöslich oder wenigstens schwer löslich in anderen Lösungsmitteln als Wasser und Alkohol, und deshalb ist der Ester am besten zur Darstellung der Acylderivate geeignet. Die bei der Bereitung der Acylverbindungen aus den Estern und der Triazole aus den Acylverbindungen erzielten Ausbeuten waren in allen Fällen gute, häufig sogar quantitative.

Man kann die Acylderivate auch aus dem Nitril der Semicarbazinopropionsäure herstellen und dieselben direct in die Triazole umwandeln, aber die oben erwähnte Unlöslichkeit des Nitrils und seine Tendenz, Blausäure abzuspalten, verkleinern die Ausbeuten sehr bedeutend.

Die Acylderivate der Semicarbazinopropionsäure wurden dargestellt durch Behandeln von Semicarbazinopropionsäure-Ester oder -Nitril mit der molekularen Menge Säurechlorid in Benzol-, Chloroform- oder Essigester-Lösung, gewöhnlich unter Zusatz von Pottasche oder Natriumbicarbonat, um die entstehende Salzsäure zu binden. Heisse, concentrirte Säuren spalten den Acylrest aus diesen Verbindungen heraus und liefern die freien Semicarbazinosäuren, bezw. Zersetzungsproducte derselben<sup>3)</sup>. Die Ester lösen sich leicht in Alkalien, und werden hierbei schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, in Triazole übergeführt. Natriumcarbonat bewirkt eine einfache Verseifung der Estergruppe unter Bildung der freien Semicarbazinosäuren. Letztere können deshalb Interesse beanspruchen, weil sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und in naher Beziehung zu racemischen Verbindungen stehen, welche erst kürzlich von Emil Fischer in die activen Componenten gespalten worden sind<sup>4)</sup>.

Die 3-Oxy-5-alkyl-triazol-1-propionsäuren sind zweibasische Säuren, denn sie erfordern bei der Titration zwei Aequivalente Natronlauge; sie bilden ein- und zwei-basische Salze und Monoacylderivate. Mit Salzsäure werden wenig beständige Additionsproducte erhalten. Mit Diazomethan geben diese Triazolcarbonsäuren Methoxytriazol-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1916.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2613.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 303, 81 und 85.

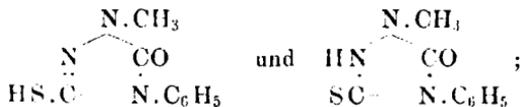
<sup>4)</sup> Diese Berichte 32, 2451 und 3638.

carbonsäuremethylester. Nach dem Verfahren von E. Fischer sind die Säuren mittels 3-procentiger alkoholischer Salzsäure leicht esterifizierbar; die so gewonnenen Ester erwiesen sich durch Titration als einbasisch; sie geben einbasische Salze und Monoacylderivate.

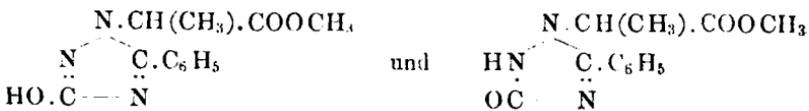
Die Färbung, welche Eisenchlorid mit diesen Triazololderivaten erzeugt, ist von verschiedener Intensität, was wahrscheinlich auf einen verschiedenen relativen Gehalt des Materials an Enol- und Keto-Formen hindeutet. Diese Annahme wird durch das Verhalten des 3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäuremethylesters beim Erhitzen sehr wahrscheinlich gemacht. Diese Substanz giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. Erhitzt man langsam, so schmilzt sie bei  $171^{\circ}$ ; taucht man das Röhrchen jedoch in ein auf  $157^{\circ}$  angewärmtes Bad, so verflüssigt sich der Ester, um sofort wieder zu erstarren und erst bei  $171^{\circ}$  von Neuem zu schmelzen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol verflüssigt sich die höher schmelzende Verbindung bei  $173-174^{\circ}$  und giebt mit Eisenchlorid nur eine geringe Färbung.

Das Aussehen der Krystalle des bei  $157^{\circ}$  und des bei  $174^{\circ}$  schmelzenden Esters ist ein völlig verschiedenes. Wird der bei  $174^{\circ}$  schmelzende Körper kurze Zeit mit Wasser gekocht, so erniedrigt sich sein Schmelzpunkt auf  $163-165^{\circ}$ , während die Intensität der Eisenchlorid-Reaction zunimmt — ein Anzeichen, dass eine partielle Umwandlung der Keto- in die Enol-Form stattgefunden hat.

Nach den Untersuchungen von Betti<sup>1)</sup> und speciell von Marckwald<sup>2)</sup> über Keto-Enol-Desmotropie bei Verbindungen, welche den Complex .NH.CS enthalten, ist es höchst wahrscheinlich, dass der niedrig schmelzende Körper die Enolform, der hoch schmelzende die Ketoform und der bei  $163-165^{\circ}$  schmelzende eine Keto-Enol-Mischform in wenigstens annähernd reinem Zustand darstellt. Marckwald giebt zur Erklärung der von ihm in dem citirten Fall beobachteten Isomerie die Formeln:



die Isomerie unserer Verbindungen wäre dementsprechend durch die Formeln:



auszudrücken.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1995.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2920.

Im experimentellen Theil dieser Arbeit sind noch weitere Ester beschrieben, bei welchen die Intensität der Eisenchloridreaction sich nach dem Schmelzen ändert; zwar verhinderte bisher die geringe Ausbeute die Isolirung der betreffenden tautomeren Formen, doch sollen die Versuche in dieser Richtung noch fortgesetzt werden.

Experimenteller Theil<sup>1)</sup> 2).

Benzoylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Diese Substanz scheidet sich in quantitativer Ausbeute ab, wenn man molekulare Mengen Semicarbazinopropionsäureester, Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat in Benzollösung kocht. haarförmige, fächerartig vereinigte Nadeln aus Alkohol, die bei 177° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton, wenig löslich in heissem Wasser, nicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin.

0.2540 g Sbst.: 0.5187 g  $\text{CO}_2$ , 0.1434 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1517 g Sbst.: 20.4 cem N (18°, 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. C 55.91, H 6.09, N 15.05.

Gef. » 55.69, » 6.27, » 15.23.

<sup>1)</sup> Das bei der Ausführung dieser Arbeit benutzte salzsaure Semicarbazid wurde nach dem Verfahren von Thiele und Heuser (Ann. d. Chem. 288, 311) durch Reduction von Nitroharnstoff (Thiele und Lachmann, Ann. d. Chem. 288, 281) dargestellt.

Es wurde gefunden, dass der aus Harn dargestellte salpetersaure Harnstoff nach einmaligem Krystallisiren aus Wasser zur Darstellung von Nitroharnstoff genügend rein war. Der so dargestellte Nitroharnstoff fällt immer in Form eines gelben, feinkrystallinischen und deshalb für die weitere Verarbeitung sehr geeigneten Pulvers aus, während dasselbe Product, aus technischem Harnstoff dargestellt, sehr langsam trocknet und dabei häufig äusserst schwer lösliche, dicke Klumpen bildet. Der aus Harn dargestellte Nitroharnstoff ist stets von gelber Färbung, aber diese Färbung verschwindet bei der Reduction zu Semicarbazid. Die Ausbeute ist ungefähr gleich derjenigen, die bei der Anwendung technischen Harnstoffs erzielt wird.

<sup>2)</sup> Die folgende kleine Modification des Verfahrens von Thiele und Stange (Ann. d. Chem. 283, 20) zur Spaltung von Semicarbazonen, erwies sich beim Acetonsemicarbazon (Ann. d. Chem. 288, 13), dem Zwischenproduct bei der Darstellung des salzsauren Semicarbazins aus Nitroharnstoff, als vortheilhaft: das Acetonsemicarbazon wird in soviel rauchender Salzsäure eingetragen, als zur Bildung des Chlorhydrats aus dem entstehenden Semicarbazid gerade erforderlich ist. Nachdem alsbald Lösung erfolgt ist, werden Wasser und Aceton im Vacuum bei 60° abdestillirt, das Semicarbazidchlorhydrat abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen. Auf diesem Wege erhält man leicht eine Ausbeute von 75 pCt. der Theorie, und das Product ist fast chemisch rein.

Bailey.

Silbersalz. Zu der mit Silbernitrat versetzten ammoniakalischen Lösung des Benzoylderivates fügt man Essigsäure, so lange noch ein Niederschlag gefällt wird. Das Salz liess sich nicht umkrystallisiren; es wurde deshalb für die Analyse nur mit Wasser gewaschen und dann getrocknet.

0.1929 g Sbst.: 0.0879 g Ag.

$C_{13}H_{15}O_4N_3Ag_2$ . Ber. Ag 43.81. Gef. Ag 45.57.

Benzoyl-semicarbazino-propionsäure,  
 $NH_2.CO.NH.N(CO.C_6H_5).CH(CH_3).COOH$ .

Die Säure wird in Form ihres Natriumsalzes gewonnen, wenn man den Ester mit wässriger Natriumbicarbonatlösung bis eben zum Sieden erhitzt und dann eindampft. Aus dem Rückstand kann das Salz durch Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, extrahirt und dann aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt werden. Die aus der concentrirten wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisirt aus Wasser oder Essigester in sehr kurzen, mikroskopischen Nadeln, die unter Zersetzung bei 186° schmelzen.

0.1820 g Sbst.: 0.3495 g  $CO_2$ , 0.0868 g  $H_2O$ . — 0.1790 g Sbst.: 26.5 cem N (17°, 753 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N_3$ . Ber. C 52.59, H 5.18, N 16.73.

Gef. » 52.37, » 5.29, » 17.02.

Natriumsalz. Das wie oben beschrieben erhaltene und gereinigte Salz ist sehr hygroskopisch; oberhalb 200° zersetzt es sich völlig, ohne zu schmelzen. Wurde bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0.2185 g Sbst.: 0.0574 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{11}H_{12}O_4N_3Na$ . Ber. Na 8.42. Gef. Na 8.51.

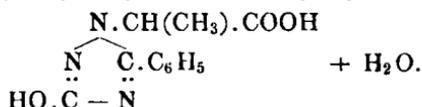
Benzoyl-semicarbazino-propionsäurenitril,  
 $NH_2.CO.NH.N(CO.C_6H_5).CH(CH_3).CN$ .

Diese Substanz wurde, wie auch das entsprechende Acetylderivat, in der Hoffnung dargestellt, aus den Nitrilen statt aus den Säureestern Triazole bequem darstellen zu können. Wenn es uns auch gelang, Acylderivate aus den Nitrilen zu erhalten, so muss das Verfahren doch als ungeeignet erscheinen, weil schon hier die Aubeute gering ist. — Zur Gewinnung der Benzoylverbindung blieb das mit Benzoylchlorid gut durchfeuchtete Nitril 12 Stdn. stehen und wurde dann noch 1 Std. in siedendem Wasser erhitzt. Der Ueberschuss des Säurechlorids wurde aus dem braungefärbten Reactionsproduct mittels Aether und die Salzsäure mittels Wasser entfernt. Zur Analyse wurde die Substanz aus Wasser und hierauf aus Essigester umkrystallisirt. Schmelzpunkt ungefähr 185° unter Zersetzung.

0.2637 g Sbst.: 0.5501 g CO<sub>2</sub>, 0.1242 g H<sub>2</sub>O. — 0.1374 g Sbst.: 28 ccm N (11.5°, 760 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.90, H 5.17, N 24.14.  
Gef. » 56.89, » 5.23, » 24.25.

3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäure,



Diese Säure entsteht, wenn eines der weiter oben beschriebenen Derivate der Benzoylsemicarbazinopropionsäure mit dem Siebenfachen seines Gewichtes 10-proc. Kalilauge 30 Minuten auf 50° erwärmt wird. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure fällt das Triazol aus, welches leicht durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. Die aus dem Ester der Benzoylsemicarbazinopropionsäure erzielten Ausbeuten sind quantitativ. Die Substanz ist unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Alkohols; 1 Th. löst sich in etwa 1300—1400 Th. kaltem Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht eine weinrothe Färbung. Beim Erhitzen spaltet die Säure bei 105—110° 1 Mol. Krystallwasser ab, beginnt sich gegen 225° zu röthen und schmilzt unter Zersetzung zu einer tiefrothen Flüssigkeit bei 239—240°.

0.2172 g Sbst.: 0.4180 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O. — 0.1341 g Sbst.: 19.7 ccm N (17°, 748 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 52.59, H 5.18, N 16.73.  
Gef. » 52.48, » 5.44, » 16.77.

0.3646 g Sbst. verloren bei 4-stündigem Erhitzen auf 100° 0.0271 g.

Ber. H<sub>2</sub>O 7.17. Gef. H<sub>2</sub>O 7.43.

Das aus absolutem Alkohol unkrystallisirte Product gab folgende Zahlen:

0.1656 g Sbst.: 26.5 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1192 g Sbst. (mit Phenolphthaleïn als Indicator titirt) brauchten 4.8 ccm  $\frac{1}{5}$ -NaOH.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 18.03,  $\frac{1}{5}$ -NaOH (= 2 Mol.) 4.75.  
Gef. » 18.11, » » » 4.80.

Baryumsalz. Erhitzt man das Triazol in Wasser mit Baryumcarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, filtrirt das überschüssige Baryumcarbonat ab, dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ein und vermischt mit Alkohol, so erhält man ein schon in wenig Wasser lösliches Salz. In dieser Lösung nimmt das Salz anscheinend Wasser auf, denn nach kurzer Zeit krystallisiren flächenreiche, zu strahlenförmigen Büscheln vereinigte Prismen aus. Die wässrige Lösung giebt mit Silber-, Zink-, Kupfer- und Blei-Salzen unlösliche Niederschläge.

0.2504 g Sbst.: 0.1380 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2773 g Sbst.: 21.1 ccm N (16.5°, 747 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Ba + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 32.46, N 9.95.

Gef. » 32.40, » 9.93.

Die Analysensubstanz war über Schwefelsäure im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet worden. Die Entwässerung wurde bei 110° angenommen.

0.4552 g Sbst.: 0.0576 g H<sub>2</sub>O.

Ber. 3 H<sub>2</sub>O 12.78. Gef. 3 H<sub>2</sub>O 12.65.

Das Bleisalz wurde aus der wässrigen Lösung des Baryumsalzes durch Bleiacetat gefällt und mit Wasser gewaschen.

0.2210 g Sbst.: 0.1542 g PbSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Pb. Ber. Pb 47.26. Gef. Pb 47.82.

In Ammoniak löst sich die Säure unter Wärmeentwicklung, und nach kurzem Stehen scheidet die Lösung, falls sie nicht gar zu verdünnt ist, das Ammoniumsalz ab. Aus warmem 95-procentigem Alkohol wird das Salz durch Aether in haarförmigen, hygroskopischen Nadeln gefällt, die unter Zersetzung bei 177° schmelzen. Bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung wird alles Ammoniak ausgetrieben und die freie Säure abgeschieden.

0.1304 g Sbst.: 25.1 ccm N (25°, 748 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>.NH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. N 20.89. Gef. N 21.12.

Das Calciumsalz wird analog wie das Baryumsalz durch Kochen der freien Säure mit Calciumcarbonat erhalten. Während aber die Triazolsäure sich gegen Baryumcarbonat wie eine zweibasische Säure verhält, reagirt sie hier merkwürdigerweise als einbasisch. Das Calciumsalz krystallisirt aus Wasser in glänzenden Büscheln langer, dünner, mikroskopischer Nadeln, die beim Aufbewahren über Schwefelsäure im Vacuum die Hälfte ihres Krystallwassers verlieren.

0.1572 g Sbst. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) verloren bei 110° 0.0228 g.

0.1852 g Sbst. (an der Luft getrocknet) verloren bei 110° 0.0482 g.

(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca + 5 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 15.15. Gef. H<sub>2</sub>O 14.50.

(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca + 10 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 26.32. Gef. H<sub>2</sub>O 26.03.

0.1344 g Sbst.: (bei 110° getrocknet) 19.3 ccm N (19°, 742 mm).

0.1370 g Sbst.: (bei 110° getrocknet) 0.0365 g CaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca. Ber. N 16.66. Ca 7.94.

Gef. » 16.11, » 7.83.

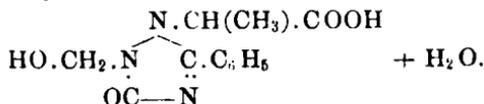
Chlorhydrat. Löst man die Säure in der geringst möglichen Menge heisser concentrirter Salzsäure, so bildet sich ein Salz der Formel C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>.HCl, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit in dünnen Nadeln abscheidet. Es schmilzt bei 102° unter Entwicklung von Salzsäure. Dieses Salz ist in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre stabil und kann aus concentrirter wässriger oder alkoholischer Salz-

säure unverändert umkrystallisirt werden; durch Wasser wird es jedoch sofort zerlegt unter Rückbildung der Säure  $C_{11}H_{11}O_3N_3 + H_2O$ . Zur Bestimmung des Chlors wurde die Substanz mit Natrium-Methylat wenige Minuten in Alkohol erhitzt und die Lösung dann mit Silbernitrat titirt.

0.1436 g Sbst.: 5.25 ccm  $n'_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{11}H_{11}O_3N_3 \cdot HCl$ . Ber. Cl 13.17. Gef. Cl 12.98.

2-Oxymethyl-5-phenyl-3-triazolon-1-propionsäure,



Die 3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäure löst sich leicht in heisser 40-procentiger Formaldehydlösung, und nach Verlauf mehrerer Stunden geseht der Gefässinhalt zu einem Brei mikroskopischer, kurzer, dünner, prismatischer Platten. Die Substanz zeigt den gleichen Schmelzpunkt (242°) wie die ursprüngliche Säure, weil der Formaldehyd beim Erhitzen abgespalten wird.

Die Constitution der Verbindung ist vermuthlich analog derjenigen der Formaldehydadditionsproducte in der Purin-Gruppe<sup>1)</sup>.

0.2255 g Sbst.: 0.4245 g CO<sub>2</sub>, 0.1103 g H<sub>2</sub>O. — 0.1548 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N_3 + H_2O$ . Ber. C 51.24, H 5.34, N 14.95.

Gef. » 51.34, » 5.43, » 15.09.

3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureäthylester,  
(HO)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Dieser Ester wurde, wie auch die im Folgenden beschriebenen, nach der Methode von E. Fischer durch 6-stündiges Kochen der betreffenden Triazolsäure mit dem 15-fachen ihres Gewichtes 3-procentiger alkoholischer Salzsäure dargestellt. Für die Abscheidung des Esters wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Natriumcarbonat genau neutralisirt. Der hierbei sich ausscheidende Ester ist leicht löslich in heissem Alkohol und Essigester, weniger löslich in heissem Benzol, schwierig löslich in Wasser und unlöslich in Aether. Er schmilzt unzersetzt bei 171—173°, ist aber selbst im Vacuum nicht destillirbar. Von verdünnten Alkalien, sowie von Baryumcarbonat wird er leicht verseift. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwache Rothfärbung; einmal geschmolzener Ester zeigt diese Reaction nur in weit geringerem Maasse.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 250 und 257.

0.3267 g Sbst.: 0.7147 g CO<sub>2</sub>, 0.1685 g H<sub>2</sub>O. — 0.2077 g Sbst.: 30.3 ccm N (23°, 750 mm). — 0.2154 g Sbst. (gelöst in 10 ccm kaltem Alkohol) neutralisirten 4.06 ccm  $\frac{1}{5}$ -NaOH (Indicator: Phenolphthaleïn).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 59.77, H 5.75, N 16.09,  $\frac{1}{5}$ -NaOH (= 1 Mol.) 4.13.  
Gef. » 59.66, » 5.73, » 16.22, \* (= 1 » ) 4.06.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde der Ester mit überschüssigem Natriumbicarbonat und einer kleinen Quantität Wasser erhitzt, bis Lösung erfolgt war, und dann das überschüssige Natriumbicarbonat durch Zufügung einer grossen Menge Alkohol gefällt. Die filtrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus der erhaltenen Lösung das Natriumsalz durch Aether gefällt. Da das Salz sehr hygroskopisch ist, wurde es schnell abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe Salz bildet sich unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff, wenn metallisches Natrium in eine Chloroformlösung des Esters eingetragen wird. Die wässrige Lösung des Salzes liefert beim Ansäuern den Ester unverändert vom Schmp. 169—171° zurück. Lässt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes einige Tage stehen, so fällt auf Zusatz von Säuren ein Gemisch von Triazol-Ester und -Säure aus.

0.2730 g Sbst.: 9.84 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Indicator: Methylorange).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Na. Ber. Na 8.12. Gef. Na 8.29.

Das Silbersalz wird durch Zufügung von etwas weniger als der berechneten Menge Silbernitrat zur concentrirten wässrigen Lösung des Natriumsalzes gefällt; nach dem Auswaschen mit heissem Wasser ist es analysenrein. So dargestellt, besitzt es eine lichtgelbe Farbe; im Sonnenlicht färbt es sich roth, im diffusen Licht ändert es seine Färbung nicht so schnell. Es ist unlöslich in Wasser, aber etwas löslich in heissem Alkohol. In Alkohol mit Jodäthyl erhitzt, liefert es sofort eine gelbe Fällung an Jodsilber. Es schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 198° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

In concentrirter Salpetersäure gelöst, erforderten 0.3 g Sbst. 8.31 ccm  $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Ag. Ber. Ag 29.35. Gef. Ag 29.91.

#### Acetyl- und Benzoyl-Derivat des 3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureäthylesters.

Werden äquivalente Mengen Ester, Acetyl-, bezw. Benzoyl-Chlorid und Natriumcarbonat in Chloroform zusammengebracht, so beginnt schon in der Kälte eine Entwicklung von Kohlendioxyd.

Acetylverbindung, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(O.COCH<sub>3</sub>). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien; wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 79° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1822 g Subst.: 22.4 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{15}H_{17}O_4N_3$ . Ber. N 13.86. Gef. N 14.09.

Benzoylverbindung,  $C_{13}H_{14}O_2N_3(O.CO C_6H_5)$ . Schmilzt bei 78—79° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1591 g Subst.: 16.3 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{20}H_{19}O_4N_3$ . Ber. N 11.51. Gef. N 11.88.

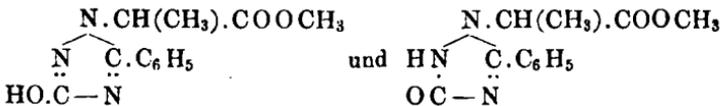
3-Methoxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureäthylester,  
 $(CH_3O)(C_6H_5)C_2N_3.CH(CH_3).COOC_2H_5$ .

Wird das oben beschriebene Natriumsalz des Esters mit Jodmethyl erhitzt, so bildet sich eine Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt sie Chlormethyl und liefert eine kleine Quantität eines festen Körpers, die zur Untersuchung nicht ausreichte. Die erstere Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit dem Einwirkungsproduct des Diazomethans auf den einfachen Ester. Letzterer löst sich in ätherischem Diazomethan unter Entwicklung von Stickstoff, und beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein Oel, welches nicht erstarrte und nicht destillirt werden konnte; beim Erhitzen mit Salzsäure spaltete es ebenfalls Chlormethyl ab. Beim Lösen in 50-procentiger Kalilauge wird der Ester anscheinend verseift, denn es entsteht ein Kaliumsalz, das beim Behandeln mit Säuren eine krystallinische Säure vom Schmp. 165° giebt, während sich Chlormethyl entwickelt, das durch die Flammenfärbung nachgewiesen wurde. Der feste Körper wurde nicht näher untersucht, doch ist er, aller Wahrscheinlichkeit nach, die 3-Methoxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäure.

0.1334 g Subst.: 18.2 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N_3$ . Ber. N 15.27. Gef. N 15.44.

3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäuremethylester und  
 5-Phenyl-3-triazolon-1-propionsäuremethylester,



Dieser Ester wird ähnlich wie der obige Aethylester dargestellt und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Langsam erhitzt, schmilzt er bei 171° nach vorhergehendem Erweichen; wird er aber in ein heisses Schwefelsäurebad eingetaucht, so verflüssigt er sich bei 157°, erstarrt jedoch schnell wieder, um dann bei 170—171° von Neuem zu schmelzen.

Die  $\alpha$ - oder Enol-Form liegt in dem zuerst erhaltenen Ester vor, der mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung giebt. Kurze, dünne Nadeln aus Wasser; leicht löslich in Chloroform,

Aceton, Essigester und Benzol, weniger löslich in Alkohol und heissem Wasser.

Die  $\beta$ - oder Keto-Form entsteht durch Erhitzen der  $\alpha$ -Modification auf 171°. Das dreimal aus Alkohol umkrystallisirte Präparat schmilzt bei 173—174°; seidenglänzende, büschelförmig angeordnete, dünne Nadeln, die von den Krystallen der Enol-Form gänzlich verschieden sind und sich mit Eisenchlorid fast garnicht färben. Kocht man diese Keto-Form kurze Zeit mit Wasser, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt allmählich auf 163—165°, während die Intensität der Eisenchloridreaction zunimmt. In letzterer Substanz liegt mithin eine Keto-Enol-Mischform vor.

0.2592 g Sbst.: 0.5533 g CO<sub>2</sub>, 0.1223 g H<sub>2</sub>O. — 0.1587 g Sbst.: 24.4 ccm N (21.5°, 748 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 58.30, H 5.26, N 17.00.  
Gef. » 58.22, » 5.24, » 17.18.

3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureamid,  
(HO)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CO.NH<sub>2</sub>.

Die Ester der Oxyphenyltriazolpropionsäure lösen sich leicht in alkoholischem Ammoniak und sind nach 12-tägigem Stehen dieser Lösungen vollständig in das Amid umgewandelt. Das Letztere entsteht auch, wenn man das Benzoylderivat des Semicarbazinopropionsäureesters, NH<sub>2</sub>.CO.NH.N(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, mit wässrigem Ammoniak 12 Tage stehen lässt. Die Substanz ist sehr wenig löslich in Wasser und noch schwieriger löslich in Alkohol; sie krystallisirt in langen, dünnen Nadeln, welche sich bei 240° zu röthen beginnen und unter heftiger Gasentwicklung bei 274° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen.

0.2188 g Sbst.: 0.4542 g CO<sub>2</sub>, 0.1016 g H<sub>2</sub>O. — 0.1810 g Sbst.: 36.8 ccm N (10°, 756 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.90, H 5.17, N 24.14.  
Gef. » 56.61, » 5.16, » 24.22.

Cinnamoyl-semicarbazino-propionsäureäthylester,  
NH<sub>2</sub>.CO.NH.N(CO.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Essigester; schwer löslich in heissem Wasser; beginnt bei 170° zu erweichen und schmilzt bei 178—179° zu einer gelblichen Flüssigkeit.

0.1089 g Sbst.: 0.2347 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O. — 0.1243 g Sbst.: 14.3 ccm N (12°, 761 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 59.02, H 6.23, N 13.77.  
Gef. » 58.78, » 6.35, » 13.68.

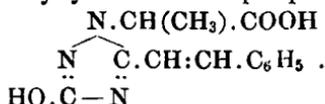
Cinnamoyl-semicarbazino-propionsäurenitril,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ .

Dieser Körper ist darstellbar durch 4-stündiges Erhitzen von Semicarbazinopropionsäurenitril mit Zimmtsäurechlorid in Essigester; er wird gereinigt durch Lösen in sehr viel heissem Alkohol und Fällen mit Wasser. Schmp.  $233^\circ$  unter Aufschäumen.

0.1068 g Subst.: 21.8 ccm N ( $25^\circ$ , 727 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. N 21.70. Gef. N 21.75.

3-Oxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure,



Diese Substanz wird durch 30 Minuten langes Digeriren eines der beiden eben beschriebenen Acylderivate mit 10-procentiger Kalilauge und darauf folgendes Ansäuern mit Salzsäure erhalten. Glänzende Büschel kurzer, dünner Nadeln aus Alkohol, die sich mit Eisenchlorid tief roth färben und unter Zersetzung bei  $242-243^\circ$  schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Oxydirt man mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei  $-15^\circ$ , so tritt eine constante Gasentwicklung ein, doch liess sich als einziges Reactionsproduct nur Benzoësäure (Schmp.  $120^\circ$ ) isoliren.

0.2117 g Subst.: 0.4660 g  $\text{CO}_2$ , 0.0972 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0951 g Subst.: 13.9 ccm N ( $21^\circ$ , 743 mm). — 0.1324 g Subst.: 6 ccm  $\frac{1}{6}\text{-NaOH}$  (Indicator: Phenolphthaleïn).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. C 60.23, H 5.02, N 16.21,  $\frac{1}{6}\text{-NaOH}$  6.13 (= 2 Mol.).  
 Gef. » 60.04, » 5.10, » 16.26, » 6.00.

Das Acetylderivat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)$ , wird erhalten durch 6-stündiges Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$  und Eingiessen der Mischung in Wasser. Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, schmilzt die Substanz bei  $168^\circ$  unter Zersetzung.

0.1031 g Subst.: 12.9 ccm N ( $19^\circ$ , 743 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. N 13.95. Gef. N 14.05.

Das Chlorhydrat wird in derben Prismen durch Lösen der Triazolsäure in alkoholischer Salzsäure, Zufügen von concentrirter wässriger Salzsäure und Verdunstenlassen der Flüssigkeit über Schwefelsäure und entwässertes Soda gewonnen. Spaltet sehr leicht Salzsäure ab.

0.1590 g Subst.: 5.33 ccm  $\frac{1}{10}\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 12.05. Gef. Cl 11.90.

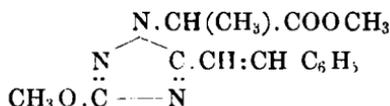
Das Ammoniumsalz wird in Gestalt sehr dünner Blättchen durch Zufügen von Alkohol und Aether zur Lösung der Säure in einer kleinen Quantität höchst concentrirten Ammoniaks erhalten.

Es ist sehr hygroskopisch, giebt bei 135° Ammoniak ab und zersetzt sich völlig bei etwa 200°.

0.0810 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{13}H_{12}O_3N_3(NH_4)$ . Ber. N 20.29. Gef. N 20.35.

3-Methoxy-5-styryl-triazol-1-propionsäuremethylester,

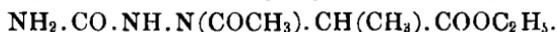


Die 3-Oxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure wird von ätherischer Diazomethanlösung leicht aufgenommen. Beim Verdampfen des Aethers hinterblieb ein gelbes zähflüssiges Oel, das selbst bei mehrwöchigem Stehen in der Winterkälte nicht erstarrte. Beim Kochen mit Salzsäure entwickelte die Substanz Chlormethyl, während sich ein fester, chlorhaltiger, bei 204° unzersetzt schmelzender Körper abschied. Eine gleichfalls chlorhaltige, jedoch bei 121° unzersetzt schmelzende Verbindung entsteht bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure in der Kälte.

0.1120 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{15}H_{17}O_3N_3$ . Ber. N 14.58. Gef. N 14.66.

Acetylsemicarbazino-propionsäureäthylester,



Wurde ähnlich wie das Benzoylderivat in Benzollösung dargestellt. Beginnt bei 139° zu erweichen; schmilzt bei 141°. Löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Aether und Ligroin.

0.2451 g Sbst.: 0.3972 g  $CO_2$ , 0.1537 g  $H_2O$ . — 0.1382 g Sbst.: 22.8 ccm N (14°, 757 mm).

$C_8H_{15}O_4N_3$ . Ber. C 44.24, H 6.91, N 19.35.

Gef. » 44.20, » 6.97, » 19.33.

Acetylsemicarbazino-propionsäurenitril,

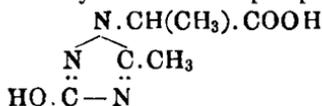


Diese Verbindung wird erhalten durch Erhitzen des Nitrils in Essigester mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid unter Zusatz von Kaliumcarbonat zur Neutralisation der bei der Reaction entstehenden Salzsäure. Der Körper beginnt schon unterhalb 160° zu erweichen und schmilzt bei 164° unter Gasentwicklung; er ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigester.

0.1254 g Sbst.: 37.8 ccm N (26°, 748 mm).

$C_6H_{10}O_2N_4$ . Ber. N 32.94. Gef. N 32.91.

## 3-Oxy-5-methyl-triazol-1-propionsäure,



Kocht man den eben beschriebenen Ester oder das Nitril  $\frac{1}{2}$  Stunde mit dem Zehnfachen ihres Gewichtes 10-procentiger Kalilauge, so fällt auf Zusatz von Salzsäure zur erhaltenen Lösung das in kaltem Wasser nur wenig (1: etwa 450 Th.), in Alkohol ganz unlösliche Triazolderivat aus. Dasselbe beginnt bei  $260^\circ$  sich zu bräunen, ist bei  $275^\circ$  schwarz geworden und zersetzt sich völlig bei  $292^\circ$ .

Während diese Säure in Wasser so wenig löslich ist, werden ihre Ester von Wasser sehr leicht aufgenommen; ferner hat sich ergeben, dass bei den 3-Oxy-5-alkyl-triazol-1-propionsäuren die Löslichkeit in Wasser mit dem Grösserwerden des Alkyls rasch zunimmt; das Isobutylderivat z. B. ist schon als spielend leicht löslich in Wasser zu bezeichnen.

0.1522 g Sbst.: 0.2344 g  $\text{CO}_2$ , 0.0750 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1064 g Sbst.: 22.2 ccm N ( $11.5^\circ$ , 753 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. C 42.11, H 5.26, N 24.56.

Gef. » 42.00, » 5.48, » 24.59.

## 3-Oxy-5-methyl-triazol-1-propionsäureäthylester,



Wurde ähnlich wie der entsprechende Ester der phenylirten Verbindung dargestellt. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, nur wenig in Aether und gar nicht in Ligroin. Aus Benzol oder Essigester krystallisirt der Ester in langen, dünnen, mikroskopischen Prismen ohne Endflächen. Bei  $129^\circ$  beginnt er zu erweichen und schmilzt bei  $132^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit.

0.2313 g Sbst.: 0.4087 g  $\text{CO}_2$ , 0.1346 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1624 g Sbst.: 30.2 ccm N ( $16.5^\circ$ , 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. C 48.24, H 6.53, N 21.11.

Gef. » 48.19, » 6.47, » 12.33.

Der entsprechende Methylester,  $(\text{HO})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{N}_3.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{COOCH}_3$ , zeigt je nach der Art der Reinigung verschiedene Schmelzpunkte. Aus der Essigesterlösung durch Ligroin gefällt, schmilzt er bei  $154-155^\circ$ . Krystallisirt man dieses Product aus Essigester um, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt auf  $150-151^\circ$ , während die Eisenchloridreaction weit intensiver wird. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich beim Schmelzen der ersteren Verbindung, denn die wieder erstarrte Schmelze derselben verflüssigte sich bereits bei  $150-151^\circ$ .

0.2253 g Sbst.: 0.3755 g CO<sub>2</sub>, 0.1229 g H<sub>2</sub>O. — 0.1060 g Sbst.: 22.1 ccm N (24°, 748 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 45.41, H 5.95, N 22.70.  
Gef. » 45.45, » 6.06, » 22.99.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol nach der McCoy-schen Modification<sup>1)</sup> der Methode von Landsberger ergab Folgendes:

k = 1150. 0.983 g Sbst. in 19.19 g Alkohol:  $d = 0.338^{\circ}$ .  
0.983 g » » 33.07 g »  $d = 0.198^{\circ}$ .  
0.983 g » » 34.54 g »  $d = 0.190^{\circ}$ .

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. Mol.-Gew. 185. Gef. Mol.-Gew. 174.3, 172.7, 172.2.

Das 3-Oxy-5-methyl-triazol-1-propionsäureamid, (HO)(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CO.NH<sub>2</sub>, wird durch 8-tägiges Stehenlassen des Esters in alkoholischem Ammoniak erhalten. Fügt man zur wässrigen Lösung 5 Vol. Alkohol, so scheidet es sich in kurzen, dünnen Prismen aus, die unter Zersetzung bei 252° schmelzen.

0.2255 g Sbst.: 0.3496 g CO<sub>2</sub>, 0.1202 g H<sub>2</sub>O. — 0.1206 g Sbst.: 36.3 ccm N (27°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 42.35, H 5.88, N 32.94.  
Gef. » 42.28, » 5.92, » 32.86.

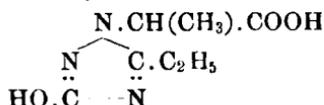
Propionylsemicarbazino-propionsäureäthylester,  
NH<sub>2</sub>.CO.NH.N(CO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Schmilzt, aus Aceton umkrystallisirt, bei 156° zu einer klaren Flüssigkeit; in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.1206 g Sbst.: 0.2058 g CO<sub>2</sub>, 0.0817 g H<sub>2</sub>O. — 0.1269 g Sbst.: 19.6 ccm N (10.5°, 756 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 46.75, H 7.36, N 18.18.  
Gef. » 46.54, » 7.53, » 18.36.

3-Oxy-5-äthyl-triazol-1-propionsäure,



Dieses Triazol wird am besten durch 1/2-stündiges Kochen des Propionylsemicarbazino-propionsäureäthylesters mit dem gleichen Gewicht Baryumhydroxyd in wässriger Lösung dargestellt. Nach dem Ausfällen des Baryums als Sulfat dampft man die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein, worauf sich das Triazol in dünnen Nadeln ausscheidet. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schwärzt es sich bei 240° und zersetzt sich bei 258° unter heftiger Gasentwicklung.

<sup>1)</sup> Am. chem. Journ. 23, 333.

0.1253 g Sbst.: 0.2084 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O. — 0.1109 g Sbst.: 21.6 ccm N (13°, 752 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 45.41, H 5.95, N 22.70.  
Gef. » 45.36, » 5.95, » 22.77.

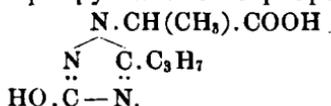
*n*-Butyrylsemicarbazino-propionsäureäthylester,  
NH<sub>2</sub>.CO.NH.N(CO.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Schmilzt, aus Wasser und hierauf aus Benzol umkrystallisirt, bei 148° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1213 g Sbst.: 0.2168 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O. — 0.1397 g Sbst.: 21.6 ccm N (17°, 747 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.98, H 7.75, N 17.14.  
Gef. » 48.74, » 7.81, » 17.63.

3-Oxy-5-*n*-propyl-triazol-1-propionsäure,



Wurde ähnlich wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt; krystallisirt in kurzen Nadeln, die in Alkohol ziemlich schwierig, in Wasser jedoch leicht löslich sind. Rasch erhitzt, beginnt die Substanz, sich bei 240° zu bräunen und zersetzt sich bei 249° vollständig unter heftiger Gasentwicklung.

0.1630 g Sbst.: 0.2868 g CO<sub>2</sub>, 0.0954 g H<sub>2</sub>O. — 0.1459 g Sbst.: 27.4 ccm N (19°, 746 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.24, H 6.53, N 21.11.  
Gef. » 47.99, » 6.50, » 21.18.

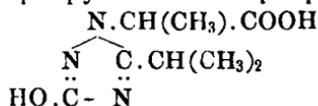
*i*-Butyrylsemicarbazino-propionsäureäthylester,  
NH<sub>2</sub>.CO.NH.N(CO.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Schmilzt, aus Essigester umkrystallisirt, bei 182° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.2860 g Sbst.: 0.5117 g CO<sub>2</sub>, 0.2025 g H<sub>2</sub>O. — 0.2046 g Sbst.: 31.2 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.98, H 7.75, N 17.14.  
Gef. » 48.80, » 7.87, » 17.50.

3-Oxy-5-*i*-propyl-triazol-1-propionsäure,



Scheidet sich aus Wasser in kurzen, dünnen, mikroskopischen Nadeln ab, die, rasch erhitzt, bei ungefähr 240° unter heftiger Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0.2185 g Sbst.: 0.3835 g CO<sub>2</sub>, 0.1290 g H<sub>2</sub>O. — 0.1226 g Sbst.: 22.7 ccm N (18.5°, 754 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.24, H 6.53, N 21.11.  
Gef. » 47.87, » 6.56, » 21.16.

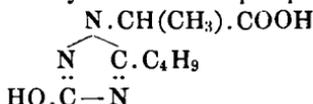
*i*-Valerylsemicarbazino-propionsäureäthylester,  
NH<sub>2</sub>.CO.NH.N(CO.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Wird durch Krystallisation aus Wasser in mikroskopischen, kurzen, dünnen Prismen erhalten. Schmilzt bei 174° zu einer klaren Flüssigkeit; ist leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Essigester und Wasser, fast unlöslich in Benzol.

0.2608 g Sbst.: 0.4878 g CO<sub>2</sub>, 0.1922 g H<sub>2</sub>O. — 0.1700 g Sbst.: 24.1 ccm N (15.5°, 752 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.97, H 8.11, N 16.22.  
Gef. » 51.01, » 8.19, » 16.39.

3-Oxy-5-*i*-butyl-triazol-1-propionsäure,



Dieses Triazol wurde durch Behandeln des eben beschriebenen Acylderivats mit Barytwasser auf dem gewöhnlichen Wege erhalten. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser und ziemlich löslich in Alkohol. Aus Essigester umkrystallisirt, bildet es kurze, dünne Nadeln, die bei etwa 211° unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0.2595 g Sbst.: 0.4793 g CO<sub>2</sub>, 0.1617 g H<sub>2</sub>O. — 0.1100 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 748 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.72.  
Gef. » 50.37, » 6.92, » 19.93.

Chloracetylsemicarbazino-propionsäureäthylester,  
NH<sub>2</sub>.CO.NH.N(CO.CH<sub>2</sub>.Cl).CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Schmilzt bei 135° zu einer klaren Flüssigkeit. Es gelang uns nicht, diesen und die folgenden beiden Ester durch Behandeln mit Kalium- oder Baryum-Hydroxyd in ein Triazolderivat überzuführen.

0.1130 g Sbst.: 15.2 ccm N (10°, 755 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. N 15.90. Gef. N 16.00.

Benzolsulfosemicarbazino-propionsäureäthylester,  
NH<sub>2</sub>.CO.NH.N(SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH(CH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Krystallisirt aus Alkohol in charakteristischen, langen, schmalen Prismen ohne Endflächen, die bei 151° schmelzen.

0.1619 g Sbst.: 18.9 ccm N (16.5°, 748 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. N 13.33. Gef. N 13.36.

Carboxäthylsemicarbazino-propionsäureäthylester,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

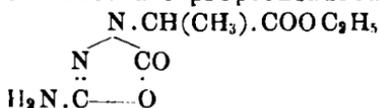
Schmilzt bei  $148^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1931 g Sbst.: 0.3065 g  $\text{CO}_2$ , 0.1202 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1648 g Sbst.: 24.5 ccm N ( $16^\circ$ , 750 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ . Ber. C 43.72, H 6.88, N 17.00.

Gef. » 43.29, » 6.92, » 17.10.

3-Amino-5-biazolon-1-propionsäureäthylester,



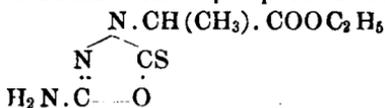
Zur Darstellung dieser Verbindung werden Semicarbazino-propionsäureäthylester, Phosgen und Natriumbicarbonat so lange in Benzollösung erhitzt, als noch Kohlendioxyd entweicht. Der nach dem Verdampfen des Benzols erhaltene Rückstand krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen Nadeln, die bei  $57^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Erhitzt man weiter, so beginnt die Substanz bei  $195^\circ$  unter geringer Gelbfärbung zu sieden. Die Constitution dieses Körpers, welcher einen intensiv bitteren Geschmack besitzt, ist wahrscheinlich analog derjenigen der Reactionsproducte aus Phenylsemicarbazid und Phosgen<sup>1)</sup>.

0.1664 g Sbst.: 0.2560 g  $\text{CO}_2$ , 0.0846 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1402 g Sbst.: 25.4 ccm N ( $16.5^\circ$ , 755 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. C 41.79, H 5.47, N 20.90.

Gef. » 41.95, » 5.65, » 20.93.

3-Amino-5-thiobiazolon-1-propionsäureäthylester,



Analog der voranstehenden Verbindung dargestellt. Krystallisirt aus 25-procentigem Alkohol in asbestähnlichen, federartig vereinigten Nadeln, die anscheinend unzersetzt bei  $117.5^\circ$  schmelzen. Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aether und heissem Benzol, jedoch schwer löslich in Wasser.

0.1625 g Sbst.: 26.9 ccm N ( $12.5^\circ$ , 757 mm). — 0.2814 g Sbst.: 0.3052 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 19.36, S 14.75.

Gef. » 19.53, » 14.90.

Austin (Texas).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2821.