

Farblose, bei 90° unzersetzt schmelzende Nadeln, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung in Kalilauge giebt mit Kupfersulfat eine grüne, unlösliche Gallerte.

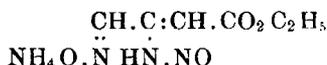
Ber. C 41.82, H 4.69, N 16.31.  
Gef. » 41.26, 42.07, » 4.45, 4.97, » 16.21.

Stockholm, Högskola.

714. Hans und Astrid Euler: Ueber die Bildung hydrirter Osotriazole.

(Eingegangen am 25. November 1903.)

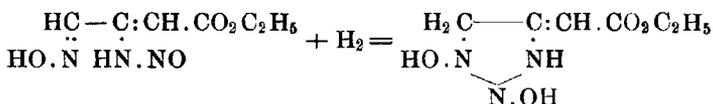
In der vorhergehenden Mittheilung haben wir über die Bildung eines Körpers von folgender Constitution berichtet:



Dieses Ammoniumsalz des  $\gamma$ -Isonitroso- $\beta$ -nitrosamino-crotonsäureesters gestattet den Uebergang zu Triazolderivaten, die wir im Folgenden beschreiben wollen.

Die Ringschliessung wird durch Behandeln des genannten Salzes mit Zinkstaub und Essigsäure erzielt. Der Vorgang ist folgendermaassen aufzufassen.

Das zuerst durch Substitution entstehende Zinksalz wird bei Gegenwart von Zinkacetat in der Wärme reducirt, indem es zwei Wasserstoffatome aufnimmt. Der Uebergang der entsprechenden freien Säuren kann in folgender Weise formulirt werden:



Diese letztere saure Verbindung, welche aus dem reducirten Zinksalz leicht freigemacht wird, kann als 4-Carbäthoxymethylen-1.2-Dioxytriazolidin oder auch als »Dioxy-triazolidin-essigsäureäthylester« bezeichnet werden.

Die eben beschriebene Schliessung des Triazolringes erinnert an die von v. Pechmann ausgeführten Condensationen von Osotriazolen aus Phenylhydrazonen verschiedener Isonitrosoverbindungen<sup>1)</sup>.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck gelingt es, die Estergruppe in der Seitenkette dieses Triazolidinderivates zu

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 265 [1891].



Eine mittelstarke Säure, die sich z. B. mit Barytlösung und Methyloange als einbasisch hinreichend scharf titiren lässt. Quantitativ wurde die Stärke der Säure durch Messung des elektrischen Leitvermögens ihrer Lösungen festgestellt.

Diese Messungen, gültig für 18<sup>o</sup>, haben die Dissociationsconstante 100 K = 0.617 ergeben<sup>1)</sup>. Der Ester ist somit eine ebenso starke Säure wie die *o*-Nitrobenzoesäure, für welche 10<sup>o</sup> K = 0.6 ist. Derselbe krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 70–71<sup>o</sup> schmelzen. Von kaltem Wasser wird er ziemlich schwer, von warmem leichter, von Alkohol und Aether sehr leicht gelöst. Permanganatlösung wird in der Kälte energisch reducirt. Gegen Alkalien und Säuren ist die Verbindung sehr beständig; Erstere vermögen keinen Stickstoff abzuspalten, und concentrirte Chlorwasserstoffsäure ist bei Wasserbadtemperatur unter gewöhnlichem Druck ohne Einwirkung.

$C_6H_{11}N_3O_4$ . Ber. C 38.05, H 5.87, N 22.26.

Gef. » 38.33, » 6.07, » 22.46.

Folgende Salze, welche sämmtlich nicht verpuffen, sind untersucht worden.

Das Kaliumsalz ist farblos, in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Baryumsalz,  $(C_6H_{10}N_3O_4)_2Ba + 8H_2O$ , bildet seidenglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Dasselbe wurde durch Titration einer Lösung des Esters mit Baryt bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewonnen. Für 1 g Säure wurden verbraucht 39.92 ccm einer 0.13-norm. Barytlösung, während sich 38.12 ccm für 1 Aequivalent Basis pro Säuremolekül berechnen. Das Molekulargewicht wurde also zu 192 gefunden. Die einfache Formel ergiebt 189, und die Säure ist demnach einbasisch.

Ber. Ba 20.88, 7H<sub>2</sub>O 19.17,

H<sub>2</sub>O 2.74.

Gef. » 21.00, » 19.04, (Gewichtsverlust » 2.96 (Gew.-Verlust über Schwefelsäure) bei 100<sup>o</sup>).

Das Silbersalz,  $C_6H_{10}N_2O_4Ag$ , wurde durch Digeriren der Säure mit der berechneten Menge Silberoxyd als farblose Gallerte erhalten. Das Salz ist in Wasser äusserst schwer löslich; es kann aus Alkohol, worin es ebenfalls schwer löslich ist, umkrystallisirt werden. Es wird auch durch directes Fällen der Säure mit Silbernitrat gebildet. Die Analyse einer geringen Quantität der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab 35 pCt. Silber statt 36.5 pCt. ber.

Das Kupfersalz ist gelbgrün, in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt nicht.

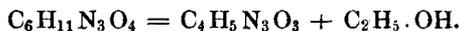
Mit Ferrichlorid wird eine violette Lösung erhalten.

<sup>1)</sup> Bezüglich dieser Messungen vergl. die ausführlichere Mitttheilung in Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Bd. I, S. 111 [1903].

## Oxy-triazolin-essigsäure.

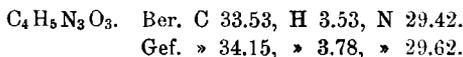
Dioxytriazolidinessigsäureäthylester wird mit der 10-fachen Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure, spec. Gewicht 1.19, im Rohr während 2—3 Stunden auf 110—120° erhitzt. Nach dem Erkalten herrscht etwas Druck im Rohr. Die Lösung hinterlässt eine auf dem Wasserbade blättrig erstarrende Krystallmasse. Man extrahirt mit Aether und erhält aus der ätherischen Lösung kleine, meist kugelförmig gruppirte, farblose Prismen vom Schmp. 184—185°.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



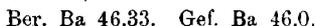
Wenn die Spaltung in diesem Sinne gelingen soll, müssen obige Versuchsbedingungen genau eingehalten werden. Nach blosser Erhitzen auf dem Wasserbade mit rauchender Salzsäure wird nämlich, wie schon erwähnt, das Triazolidin unverändert zurückgewonnen; steigert man andererseits die Temperatur bis auf 150—160°, so tritt eine weitergehende Spaltung unter reichlicher Salmiakbildung ein, und man läuft Gefahr, das ganze Material zu verlieren.

Die Oxytriazolinessigsäure ist wie der Triazolidinessigsäureester eine mittelstarke Säure, für welche die Affinitätsconstante  $100\text{ K} = 0.61$  festgestellt wurde. Die Substanz zeigte, ebenso wenig wie der entsprechende Ester, die Liebermann'sche Reaction. Wegen sehr beschränkter Materialmenge wurde nur das Baryumsalz dargestellt, aber qualitative Proben zeigten, dass das Kupfer-, Silber- und Ferri-Salz den entsprechenden Salzen des Dioxytriazolidinessigsäureesters sehr ähnlich sind. Silbernitrat fällt auch hier ein gallertartiges Silbersalz direct aus.



Neutrales Baryumsalz,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  (über Schwefelsäure getrocknet).

0.0385 g Oxytriazolinessigsäure zeigten nach Verbrauch von 0.6 ccm einer  $\frac{1}{2}$ -äquivalent-normalen Barytlösung keine saure Reaction auf Methylorange. Nach Zusatz von weiteren 0.5 ccm derselben Barytlösung wurde auch Lakmus nicht mehr geröthet. Die Säure, für die sich nach der einfachen Formel das Molekulargewicht 143 berechnet, verhält sich also gegenüber Methylorange einbasisch, gegenüber Lakmus zweibasisch. Nach Einengen der Lösung krystallisirte das neutrale Salz in kleinen, nicht schwer löslichen, farblosen Nadeln.



Stockholm, Högskola.