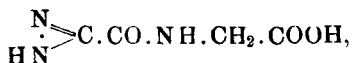


664. Theodor Curtius und James Thompson:
Bildung des 5-Triazolons und von 5-Triazolonderivaten aus
Diazofettsäuren.

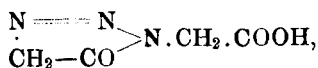
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. November 1906.)

Der Eine von uns ¹⁾ hat kürzlich darauf hingewiesen, dass der von uns als Isodiazoacetylamidoessigsäure,

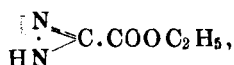


beschriebene Körper ²⁾ 5-Triazolon-1-essigsäure,

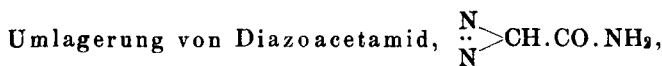


sein könnte. Aus den folgenden Zeilen geht hervor, dass dieser sogenannten Isodiazo Verbindung die Constitution eines Triazolonderivates thatsächlich zukommt.

Damit verschwindet der Widerspruch, welchen unsere irrige Auffassung dieses Körpers als Isodiazo Verbindung mit dem Verhalten des von Hantzsch und Lehmann ³⁾ entdeckten und näher untersuchten Isodiazoessigesters,



hervorgerufen hat. Der Eine von uns hat gemeinschaftlich mit A. Darapsky und E. Müller ⁴⁾ schon letzthin darauf aufmerksam gemacht, dass eine derartige Isodiazo Verbindung bei der Hydrolyse den Stickstoff nur als Hydrazin abspalten kann, wie Hantzsch und Lehmann in der That gefunden haben, nicht aber als gasförmigen Stickstoff, wie wir ⁵⁾ angenommen hatten.



in 5-Triazolon.

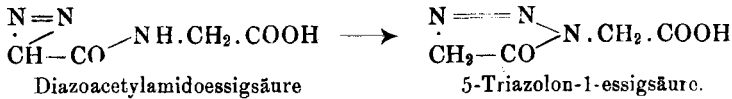
Wie wir schon beschrieben haben, lagert sich Diazoacetylglycinester nicht nur unter der Einwirkung von wässrigem Ammoniak, son-

¹⁾ Curtius, diese Berichte 39, 3782 [1906]. ²⁾ Ebenda, 3398 ff.

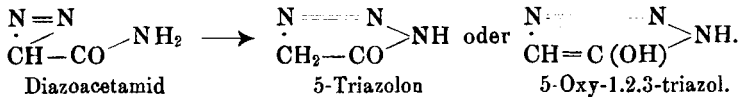
³⁾ Diese Berichte 34, 2506 [1901]. ⁴⁾ Diese Berichte 39, 3781 [1906].

⁵⁾ Ebenda, 3400.

dern auch von verdünntem, wässrigem Alkali in die irrthümlich als Isodiazooacetylamidoessigsäure aufgefasste 5-Triazolon-1-essigsäure um:

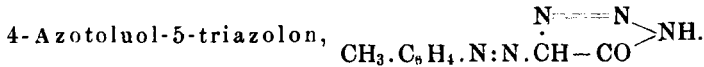


War diese Anschauung richtig, trat die einseitig losgelöste Azo-Gruppe wirklich mit der Imidogruppe der Glycinkette unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes in Reaction, so musste durch Umlagerung von Diazoacetamid 5-Triazolon selbst, die Stammsubstanz der von Dimroth ¹⁾ entdeckten, 1-phenylirten Triazolone oder Oxytriazole entstehen:



Dies ist in der That der Fall. Der Einfachheit halber geben wir im Folgenden dem Körper die erstere Formel.

Digerirt man gewöhnliches Diazooacetamid mit 2 Mol. zweifach normaler Kalilauge, so entweicht weder Stickstoff, noch wesentlich Ammoniak. Auf Zusatz von Diazotoluolsulfatlösung zu der kalten alkalischen Flüssigkeit erhält man eine tief orange-gelb gefärbte Lösung, aus der durch Essigsäure die Azotoluolverbindung des Triazolons als flockiger, feurig gelber Niederschlag fast in berechneter Menge ausfällt. Diese Reaction entspricht vollständig der von Dimroth ²⁾ entdeckten Kuppelung des 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazols (1-Phenyl-5-triazolons) mit Diazobenzolsalz.



Krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadelchen, die beim Zerreiben sehr stark elektrisch werden und bei 163° verpuffen. Mit Alkalien entsteht eine tief gelbe Farblösung, aus der die Verbindung auch mit Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt wird.

0.2233 g Sbst.: 0.4337 g CO₂, 0.093 g H₂O. — 0.1108 g Sbst.: 32.8 ccm N (17°, 766 mm). -- 0.1454 g Sbst.: 43.4 ccm N (19.5°, 770 mm).

C₉H₉ON₅. Ber. C 53.13, H 4.46, N 34.54.

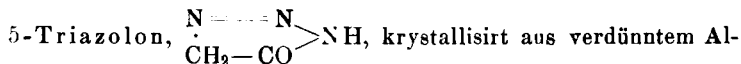
Gef. • 52.97, » 4.66, » 34.65, 34.70.

Erwärmt man die wässrige Lösung von Diazooacetamid mit Baryt, so tritt die Umlagerung in Triazolon ebenfalls leicht ein. Der über-

¹⁾ Diese Berichte 35, 4041 [1902]; Ann. d. Chem. 335, 1 [1904]; diese Berichte 39, 3912 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. 335, 86 [1904].

schüssige Baryt wurde mit Kohlensäure entfernt. Beim Eindampfen im Vacuum hinterblieb das in büschelförmigen Nadeln krystallisierende Baryumsalz des Triazolons. Dasselbe wurde mit Wasser aufgenommen und durch Schwefelsäure von Baryum völlig befreit. Beim Eindunsten im Vacuum blieb das Triazon als farblose, krystallinische Substanz zurück.



kohol in farblosen Rosetten, die gegen 135° unter Gasentwicklung schmelzen.

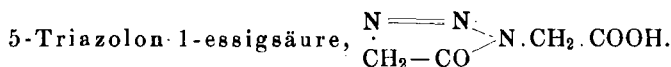
0.0674 g Subst.: 29.1 ccm N (19°, 761 mm).

C₂H₃ON₃. Ber. N 49.47. Gef. N 49.7.

5-Triazonon ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich. Es reagirt auf Lackmus lebhaft sauer. Mit Silbernitrat entsteht ein beständiges, schwer lösliches, farbloses Salz. Durch Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure wird allmählich Stickstoff entwickelt; beim Uebersättigen der schwefelsauren Lösung mit Alkali entweicht dann Ammoniak. Fügt man zu der wässrigen Lösung des Triazolons Natriumnitrit und Essigsäure, so färbt sich die Flüssigkeit tief violettroth, eine Reaction, welche wir schon früher bei der 5 Triazononessigsäure beobachtet hatten¹⁾. Die in dieser blauen Lösung jedenfalls enthaltene Isonitrosoverbindung wurde noch nicht isolirt; Silbernitrat fällt daraus ein unlösliches, dunkelgelbes Salz.

Auf Zusatz von Diazotoluolsulfat zu der alkalisch gemachten wässrigen Lösung des aus dem Baryumsalz isolirten Triazolons entstand wieder der gelbe Farbstoff von den oben angegebenen Eigenschaften.

5-Triazonon besitzt dieselbe Beständigkeit gegen Alkalien, welche wir schon früher bei der Triazononessigsäure gefunden hatten²⁾. Bei dem Abkochen mit stärkster Natronlauge entwickelte sich kein Ammoniak; der Rückstand zeigte die blauviolette Nitrosoreaction und gab den gelben Azofarbstoff.



Die Bildung und Eigenschaften dieses Körpers sind von uns als diejenigen der Isodiazoacetylamidoessigsäure schon ausführlich beschrieben worden³⁾. Die Hydrolyse in Stickstoff, Glykolsäure bezw.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1388 [1906].

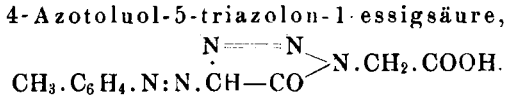
²⁾ Diese Berichte 39, 3408 [1906].

³⁾ Diese Berichte 39, 3398 [1906].

Chloressigsäure und Glykocoll entspricht ganz dem von Dimroth ¹⁾ beobachteten Zerfall der Phenyltriazoloncarbonsäure in Kohlendioxyd, Stickstoff und Glykolsäureanilid bezw. Chloressigsäureanilid.

Ueber die schon früher durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Triazolonesigsäure be. w. deren Amid erhaltenen Producte werden wir noch besonders berichten.

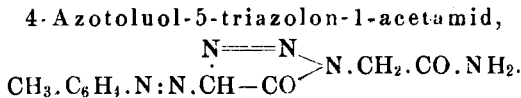
Durch Kuppelung mit Diazotoluolsulfat in der beim Triazon selbst beschriebenen Weise entstehen leicht in vorzüglicher Ausbeute ziegelrothe Farbstoffe. Danach ist auch für diese Diazoglycinderivate die Constitution als Triazol-nabkömmlinge festgestellt.



Krystallisirt aus Alkohol in leichten, orangerothern Nadeln, welche bei 156° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in Alkalien mit tief orange-gelber Farbe und werden durch Säuren wieder ausgefällt.

0.1294 g Sbst.: 30 ccm N (20°, 753 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_5$. Ber. N 26.87. Gef. N 26.27.



Gelbrothe Nadeln aus Alkohol. Schmilzt bei 166° unter lebhafter Zersetzung. Löslich in Alkali mit tief gelber Farbe.

0.2710 g Sbst.: 0.504 g CO_2 , 0.1152 g H_2O . — 0.1693 g Sbst.: 48.5 ccm N (19°, 751 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 50.70, H 4.64, N 32.36.

Gef. » 50.72, » 4.75, » 32.53.

Beim Umkrystallisiren aus wenig Eisessig scheidet sich aus der noch rothen Lösung eine farblose Verbindung von der gleichen Zusammensetzung in feinen Nadeln aus.

0.2423 g Sbst.: 0.4488 g CO_2 , 0.1039 g H_2O . — 0.1588 g Sbst.: 44.4 ccm N (19°, 761 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 50.70, H 4.64, N 32.36.

Gef. » 50.52, » 4.79, » 32.19.

Diese Substanz ist in Alkali unlöslich und schmilzt bei 231° unter Zersetzung. Sie wurde noch nicht näher untersucht.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4045 [1902]; Ann. d. Chem. 335, 90 [1904]; diese Berichte 39, 3913 [1906].

Hrn. Privatdocent Dr. Darapsky sind wir für die freundliche Unterstützung bei obigen Versuchen zu grossem Danke verpflichtet.

Wir möchten uns die weitere Verfolgung der beschriebenen Reaction, durch welche 5-Triazolone aus Diazofettsäuren gebildet werden, vorbehalten.

665. Emil Fischer: Notiz über die Löslichkeit des β -naphthalinsulfosauren Natriums in Wasser und Salzsäure

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. November 1906.)

Da die β -Naphthalinsulfoderivate, deren Darstellung ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit P. Bergell beschrieben habe¹⁾, öfters zur Isolirung und Erkennung der Aminosäuren benutzt werden, so halte ich es für zweckmässig, auf eine Eigenschaft des naphthalinsulfosauren Natriums hinzuweisen, welche die Ursache von Irrthümern werden kann. Das Salz bildet sich bekanntlich als Nebenproduct bei der Bereitung der oben erwähnten Naphthalinsulfoderivate; und da es nicht allein in Wasser, sondern auch in Salzsäure schwer löslich ist, so kann es bei Anwendung von concentrirten Flüssigkeiten in reichlicher Menge ausfallen. Es lässt sich zwar leicht von den Verbindungen der Aminosäuren durch den Mangel an Stickstoff und die Unlöslichkeit in Aether unterscheiden; wenn aber diese Proben versäumt werden, so ist eine Verwechslung wohl möglich, und noch leichter kann dadurch die quantitative Bestimmung der Aminosäurederivate gestört werden.

Die Beständigkeit des Natriumsalzes gegen Salzsäure ist nicht überraschend, da bekanntlich die Sulfosäuren allgemein in Bezug auf Acidität den Mineralsäuren wenig nachgeben. Dagegen schien es mir erwünscht, die verschiedene Löslichkeit des Natriumsalzes in Wasser und in Salzsäure genauer festzustellen.

Zu den nachfolgenden Bestimmungen diente ein völlig farbloses Präparat, das aus dem käuflichen Salz durch fünfmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle hergestellt war. Seine Reinheit war durch die Analyse controllirt. Das im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Salz verlor bei 110° nicht an Gewicht.

0.2368 g Sbst.: 0.0724 g SO_4Na_2

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$. (Mol.-Gew. 230.16.) Ber. Na 10.00. Gef. Na 9.91.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3779 [1902].