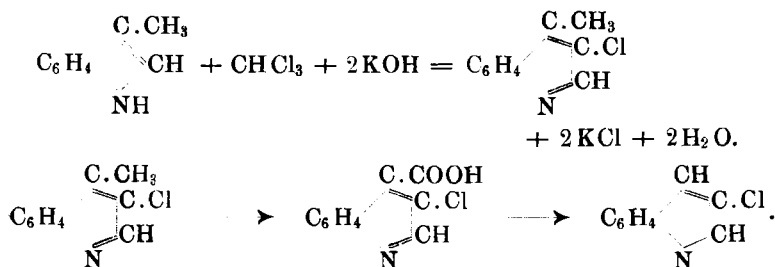


chinolin identificirt werden. Diese Verbindung war zwar bisher sowohl von Edinger und Lubberger¹⁾, die sie aus Chinolin durch Einwirkung von Schwefeldichlorid erhielten, als von dem Einen von uns aus Indol nur als Oel gewonnen worden. Auf beide Arten dargestellt, kann sie aber schon bei geringer Abkühlung in Krystallen erhalten werden.

Damit erscheint uns der Beweis erbracht, dass auch bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Skatol die Ringerweiterung in der Weise vor sich geht, dass das β -Kohlenstoffatom des Pyrrolringes die γ -Stellung des Pyridinrings einnimmt und das aus dem Chloroform stammende Kohlenstoff- und Chlor-Atom in die β -Stellung eintritt. Die beobachteten Reactionen lassen sich also folgendermaassen formuliren:



Die genauere Beschreibung der Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

700. Otto Dimroth und Hans Aickelin: Ueber 5-Oxy-1.2.3-triazole.

[Mittheilg. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

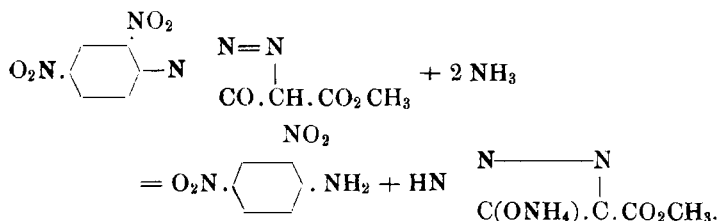
(Eingegangen am 13. December 1906.)

Die im letzten Heft dieser Berichte erschienene Abhandlung von Curtius und Thompson: »Bildung des 5-Triazolons und von 5-Triazolonderivaten aus Diazofettsäuren« veranlasst uns zur Mittheilung der vorläufigen Ergebnisse einer Arbeit, welche die Darstellung des 5-Triazolons zum Zweck hatte.

Wir gingen dabei aus von dem 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester und eliminirten daraus die Phenylgruppe, indem wir durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure zwei Nitro-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F., 54, 340 [1896].

gruppen einführt und den so gewonnenen Dinitrophenyltriazolon-carbonsäureester mit alkoholischem Ammoniak erhitzten. Er wird dabei glatt zerlegt in 2,4-Dinitroanilin und Triazolon-carbonsäure-ester oder richtiger Oxy-triazoloncarbsäureester, der in Form des Ammoniumsalzes erhalten wird.



Dieser Ester lässt sich durch Kochen mit Baryt verseifen, und durch Abspaltung der Carboxylgruppe wird man zu dem 5-Oxytriazol gelangen, wie ja auch das 1-Phenyl-5-oxytriazol auf analogem Wege gewonnen wurde¹⁾.

Einstweilen haben wir das 5-Oxytriazol aus der Lösung noch nicht isolirt. Dass die so gewonnene Substanz aber identisch ist mit dem 5-Triazolon von Curtius und Thompson, geht daraus hervor, dass beim Kuppeln mit Diazotoluol eine Azoverbindung entsteht, die identisch ist mit dem von diesen dargestellten Toluolazotriazol.

1-Dinitrophenyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester, dargestellt von Hrn. Benno Brahn²⁾. 10 g Phenyltriazoloncarbonsäuremethylester werden fein gepulvert, sehr allmählich und unter Umrühren in 150 g auf -5° gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Es erfolgt Auflösung und Dunkelfärbung und, wenn die Temperatur über 0° steigt, Gasentwicklung. Die Lösung wird in Eiswasser eingegossen und der Niederschlag aus Eisessig oder Aceton umkrystallisirt. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Eisessig mit Thierkohle erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 195° , die sich schwer in Alkohol, leicht in Chloroform und heissem Eisessig lösen. Sie verpuffen in der Flamme.

0.1971 g Sbst.: 0.2800 g CO_2 , 0.0436 g H_2O .

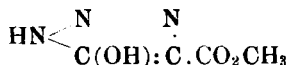
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_5$. Ber. C 38.80, H 2.28, N 22.70.

Gef. » 38.71, » 2.43, » 22.81.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4054 [1902].

²⁾ Vergleiche dessen Inaugural-Dissertation: »Ueber den Einfluss von Substituenten auf die Umlagerungsgeschwindigkeit desmotroper Formen.« Tübingen 1906.

5-Oxy-triazol-4-carbonsäuremethylester,



20 g Dinitroverbindung wurden mit 150 ccm methylalkoholischem Ammoniak 10 Stunden im Einschussrohr auf 100° erhitzt. Nach beendigter Reaction hat sich ein Gemisch von Dinitroanilin und dem Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-4-carbonsäuremethylesters ausgeschieden. Man digerirt mit warmem Wasser, wobei letzteres in Lösung geht, und entfernt kleine Mengen von Dinitroanilin, die sich gleichzeitig auflösen, durch Ausschütteln mit Aether. Aus der etwas eingedengten wässrigen Lösung krystallisirt auf Zusatz von Baryumacetat beim Erkalten das Baryumsalz des Oxytriazolcarbonsäureesters in langen farblosen Nadeln.

0.2132 g Sbst.: 0.0972 g BaSO₄.

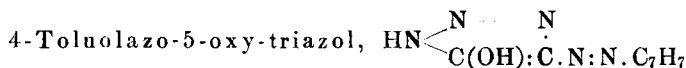
(C₄H₄O₃N₃)₂Ba + 5 H₂O. Ber. Ba 26.81. Gef. Ba 26.83.

Den freien Ester erhält man daraus durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung in farblosen, warzigen Krystallaggregaten. Der Oxytriazolcarbonsäuremethylester ist leicht löslich in Wasser, besonders in der Hitze, ebenso in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform. Er wird durch Eisenchlorid in wässriger und alkoholischer Lösung intensiv braunroth gefärbt, besitzt also Enolcharakter.

0.1673 g Sbst.: 0.2073 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.1874 g Sbst.: 50.6 ccm N (18.5°, 713 mm).

C₄H₅O₃N₃. Ber. C 33.57, H 3.50, N 29.37.

Gef. » 33.77, » 3.70, » 29.15.



5 g Baryumsalz des Oxytriazolesters wurden 1 Stunde mit Barytwasser gekocht, das sich ausscheidende, schwer lösliche Baryumsalz der Oxytriazolcarbonsäure abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die alkalisch gemachte Lösung färbt sich mit Diazotoluol orangegelb und scheidet auf Zusatz von Essigsäure den Azofarbstoff als flockigen, gelben Niederschlag aus. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man gelbe Nadelchen, die bei 163° unter stürmischer Zersetzung schmelzen.

0.0334 g Sbst.: 10.6 ccm N (14°, 703 mm).

C₉H₉ON₅. Ber. N 34.54. Gef. N 34.78.

Wir beabsichtigen, die Oxytriazole, bezw. Triazolone hauptsächlich in Bezug auf die Desmotropiefrage näher zu untersuchen.