

**167. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über 1-*N*-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonsäure.**

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Bei längerer Einwirkung starker Kalilauge auf Diazoesigester erhielten Hantzsch und Silberrad¹⁾ außer der bereits von Curtius und Lang²⁾ hierbei beobachteten und neuerdings von uns³⁾ als *C*-Amido-triazol-monocarbonsäure erkannten Verbindung das neutrale Dikaliumsalz einer der Bisdiazoesigsäure isomeren Dicarbonsäure. Wir haben kürzlich gezeigt, daß die durch Sättigen dieses Dikaliumsalzes mit verdünnten Mineralsäuren nach den Angaben von Hantzsch und Silberrad gewonnene Substanz vom Schmp. 287° das schwer lösliche saure Monokaliumsalz⁴⁾ darstellt. Bei der Zersetzung des neutralen Kaliumsalzes mit dem 2½-fachen der berechneten Menge *n*-Schwefelsäure erhielten wir einen etwas niedriger, schon bei 278°, schmelzenden Niederschlag; die Analyse desselben ergab statt 18.58 nur noch 9.71, bzw. 9.90% Kalium. Als wir endlich einen sehr großen Überschuß (20—30 Mol.) verdünnter Schwefelsäure in 30-prozentiger Lösung zur Zerlegung verwandten, entstand ein von Kaliumsalz freier, in Wasser leicht löslicher Niederschlag vom Schmp. 77°, der sich bei der näheren Prüfung als die seither unbekannt freie Dicarbonsäure erwies.

Hantzsch und Silberrad gaben der von ihnen entdeckten Isomeren der Bisdiazoesigsäure die Formel einer Dihydotetrazin-dicarbonsäure. Da nach unseren Beobachtungen die freie Säure nicht nur beim Schmelzen, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur in *N*-Amidotriazol, das alte, sogenannte Dihydotetrazin, übergeht, ist dieselbe jedenfalls als die zugehörige Dicarbonsäure, also als *N*-Amidotriazoldicarbonsäure zu betrachten.

1-*N*-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonsäure,



4.96 g neutrales *N*-amidotriazoldicarbonsaures Kalium werden in 100 ccm warmem Wasser gelöst und die wieder erkaltete Lösung unter Eiskühlung auf einmal mit 156 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.22 (entspr. 30 Mol. H₂SO₄) vermischt. Nach einigen Minuten beginnen farblose, seidenglänzende Nadeln sich abzuschneiden, die allmählich die ganze Flüssig-

1) Diese Berichte **33**, 77 [1900].

2) Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 553 [1888].

3) Diese Berichte **40**, 815 [1907]. 4) Ebenda, S. 834.

keit erfüllen. Nach 1-stündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, einige Male mit wenig Eiswasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Infolge der leichten Löslichkeit der Säure in Wasser ist die Ausbeute wenig befriedigend (0,7 g, entspr. 18,4%). Die Substanz hinterließ beim Verbrennen auf dem Platinblech keinerlei Rückstand. Nach der Analyse enthält die so dargestellte *N*-Amidotriazoldicarbonensäure in Übereinstimmung mit dem weiter unten beschriebenen Zerfall beim Schmelzen 1 Mol. Krystallwasser. Zu den nachfolgenden Bestimmungen dienten Präparate verschiedener Darstellungen; I und II waren nach dem Auswaschen mit Wasser 12 Stunden, III nach dem Auswaschen mit Wasser und darauf mit absolutem Alkohol 3 Stunden im Vakuum getrocknet worden.

I. 0.1278 g Sbst.: 33.8 ccm N (18°, 739 mm). — II. 0.1620 g Sbst.: 40.4 ccm N (18°, 765 mm). — III. 0.1046 g Sbst.: 26.2 ccm N (17°, 759 mm).

$C_4H_4O_4N_4 + H_2O$. Ber. N 29.47. Gef. N I. 29.69, II. 29.00, III. 29.03.

N-Amido-triazoldicarbonensäure schmilzt schon bei 77° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, also noch einige Grade niedriger, als das hierbei entstehende *N*-Amido-triazol, und über 200° tiefer als ihr saures, bisher als die freie Säure angesprochenes Kaliumsalz. Dem Ansehen nach unterscheidet sie sich von letzterem nur durch noch stärkeren Seidenglanz, ist aber in Gegensatz zu ihm in Wasser schon in der Kälte leicht löslich. Übergießt man die Substanz mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure, so löst sie sich sofort unter lebhafter Kohlensäureentwicklung auf. Auch beim Kochen mit Wasser entweicht Kohlendioxyd; in Alkohol ist die Säure in der Kälte unlöslich, beim Erwärmen damit geht sie in Lösung, aber wiederum unter Zerfall in Kohlensäure und *N*-Amidotriazol. Ja schon beim Liegen an der Luft verliert die Substanz Kohlensäure; die anfangs seidenglänzenden Nadeln erlangen dabei ein mattes Aussehen.

0.1904 g gepulverte Sbst. verloren, in dünner Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet, beim Liegen an der Luft in 5 Stunden 0.0137 g, in 29 Stunden 0.0355 g, in 5 Tagen 0.0460 g, in 6 Tagen 0.0478 g.

Gewichtsverlust in %.

In 5 Stunden	7.19%	In 5 Tagen	24.16%
» 29 »	18.64 »	» 6 »	25.10 »

Diese Gewichtsabnahme erfolgt so rasch, daß sich *N*-Amidotriazoldicarbonensäure in offenen Gefäßen überhaupt nicht abwägen läßt. Daß hierbei tatsächlich Kohlensäure entweicht, zeigt folgende Analyse obiger Substanz nach 6-tägigem Liegen an der Luft:

0.0889 g Sbst.: 35.3 ccm N (18°, 764 mm).

$C_4H_4O_4N_4 + H_2O$ (*N*-Amidotriazoldicarbonensäure). Ber. N 29.47. Gef. N 46.11.

$C_4H_4O_4N_4$. Ber. N 32.56. Gef. N 46.11.

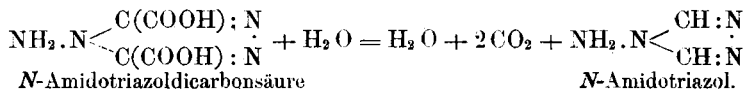
$C_2H_4N_4$ (*N*-Amidotriazol). Ber. N 66.67. Gef. N 46.11.

Eine ebenso lange im Vakuum aufbewahrte Probe ergab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0.0979 g Sbst.: 42.0 cem N (18°, 764 mm), entspr. 49.82% N.

Beim Behandeln mit kaltem, absolutem Alkohol und Verdunsten des alkoholischen Filtrates im Vakuum lieferten beide Proben reines *N*-Amidotriazol von den bekannten Eigenschaften.

Beim Schmelzen zerfällt *N*-Amidotriazoldicarbonsäure glatt in Wasser, Kohlensäure und *N*-Amidotriazol im Sinne der Gleichung:



Die Substanz wurde in dem kürzlich von uns¹⁾ beschriebenen Apparat unter Durchleiten eines trocknen, kohlenstofffreien Luftstroms im Wasserbad zuerst auf 80°, dann auf 100° erhitzt. Die erhaltene glasklare Schmelze erstarrte nach dem Abkühlen unter spontaner Erwärmung zu einer weißen, strahlig krystallinischen Masse von *N*-Amidotriazol. Zur Bestimmung des von letzterem noch zurückgehaltenen Wassers wurde nach erstmaligem Wägen das die Schmelze enthaltende Kölbchen mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht.

I. 0.6781 g Sbst.: a) 0.0324 g H₂O, b) 0.2861 g CO₂ und c) 0.3586 g Rückstand.

a + b + c = 0.6771 g (angewandt 0.6781 g).

0.3586 g Rückstand gaben: 0.0352 g Wasser und 0.3234 g *N*-Amidotriazol.

II. 0.5115 g Sbst.: a) 0.0226 g H₂O, b) 0.1937 g CO₂ und c) 0.2963 g Rückstand.

a + b + c = 0.5126 g (angewandt 0.5115 g).

0.2963 g Rückstand gaben: 0.0153 g Wasser und 0.2810 g *N*-Amidotriazol.

C₄H₄O₄N₄ + H₂O.

Ber. H₂O 9.47, 2 CO₂ 46.32, C₂H₄N₄ 44.21.

Gef. » 9.97, 7.41, » 42.19, 37.87, » 47.69, 54.94.

Die Bestimmungen I und II sind mit derselben Substanzprobe, II aber 6 Stunden später wie I ausgeführt; daraus erklärt sich der bei II gefundene beträchtliche Mindergehalt an Kohlensäure und der entsprechende Überschuss an *N*-Amidotriazol.

Das erhaltene *N*-Amidotriazol zeigte sofort den richtigen Schmp. 82—83° und die übrigen bekannten Eigenschaften.

Die Titration der *N*-Amidotriazoldicarbonsäure ergab infolge ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit nur annähernd stimmende Werte. Um Zersetzung zu vermeiden, haben wir die Substanz in Eiswasser gelöst, mit Lackmustrinktur als Indicator versetzt und möglichst rasch mit $\frac{1}{10}$ -*n*. Natronlauge titriert.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 830 [1907].

0.1307 g Sbst. verbrauchten 12.4 ccm $\frac{1}{10}$ - π NaOH. — 0.2651 g Sbst. verbrauchten 24.1 ccm $\frac{1}{10}$ - π NaOH. — 0.1460 g Sbst. verbrauchten 14.2 ccm $\frac{1}{10}$ - π NaOH.

$C_4H_4O_4N_4 + H_2O$ Äquivalentgewicht. Ber. 95. Gef. 105.4, 110, 102.8.

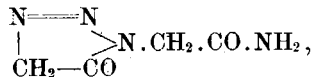
Durch Neutralisation der wäßrigen Lösung von *N*-Amidotriazol-dicarbon säure mit Kalilauge erhielten wir nach dem Einengen beim Abkühlen ein in schönen Prismen krystallisierendes Salz, das sich als völlig identisch erwies mit dem bereits von Hantzsch und Silberrad beschriebenen Dikaliumsalz.

168. Theodor Curtius und Ernst Welde: Über das Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids (5-Triazolol-1-acetamids).

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

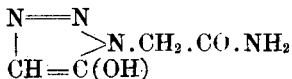
(Eingegangen am 11. März 1907.)

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester haben Theodor Curtius und James Thompson ein Ammoniumsalz erhalten ¹⁾, welches in eine Verbindung übergeführt wurde, die schließlich ²⁾ als 5-Triazolol-1-acetamid,

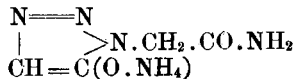


erkannt wurde.

Wenn man die von Curtius und Thompson ermittelte Tatsache ins Auge faßt, daß dieses Amid sich wie eine starke einbasische Säure verhält³⁾, so findet seine Konstitution, wie die des Ammoniumsalzes, nur in der Formel eines 5-Oxytriazolderivates zweckmäßigen Ausdruck:

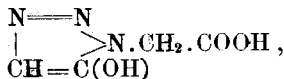


5-Oxytriazol-1-acetamid



5-Oxytriazol-1-acetamidammonium.

Die durch Verseifung aus dem Amid hervorgehende, ebenfalls schon als 5-Triazolol-1-essigsäure beschriebene Verbindung⁴⁾ ist dementsprechend als 5-Oxytriazol-1-essigsäure,



¹⁾ Diese Berichte **39**, 1383 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4140 [1906].

³⁾ Diese Berichte **39**, 3398 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 4142 [1906].