

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.

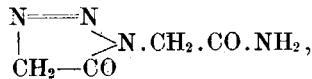
Durch Neutralisation der wäßrigen Lösung von *N*-Amidotriazol-dicarbonensäure mit Kalilauge erhielten wir nach dem Einengen beim Abkühlen ein in schönen Prismen krystallisierendes Salz, das sich als völlig identisch erwies mit dem bereits von Hantzsch und Silberrad beschriebenen Dikaliumsalz.

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

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

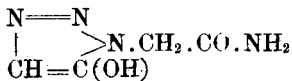
(Eingegangen am 11. März 1907.)

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-Triazol-1-acetamid,

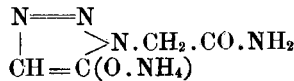


erkannt wurde.

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:

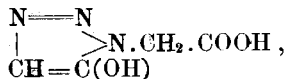


5-Oxytriazol-1-acetamid



5-Oxytriazol-1-acetamidammonium.

Die durch Verseifung aus dem Amid hervorgehende, ebenfalls schon als 5-Triazol-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].

zu betrachten. Damit stimmt auch die Beobachtung überein, welche Curtius und Thompson schon vor der Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung machten, daß dieselbe sich wie eine starke zwei-basische Säure verhält¹⁾.

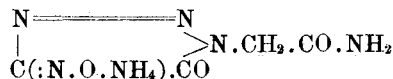
Schon in ihrer ersten Mitteilung über die Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester haben Curtius und Thompson die Einwirkung von salpetriger Säure auf das nunmehr als 5-Oxytriazol-1-acetamidammonium erkannte Produkt beschrieben²⁾. Sie erhielten rötlich violette, glänzende Krystalle von charakteristischen Eigenschaften; ihre Zusammensetzung konnte aber nicht festgestellt werden.

Da Hr. Dr. James Thompson verhindert ist, an der weiteren Untersuchung dieser Verbindung teilzunehmen, haben wir gemeinschaftlich nach Überwindung von manchen experimentellen Schwierigkeiten nunmehr festgestellt; daß die violett gefärbte Verbindung durch den Eintritt einer Nitrosogruppe in das beschriebene Ammoniumsals entsteht, ohne daß das Ammonium der Verbindung abgespalten wird. Der Körper ist demnach als das Ammoniumsals eines 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamids von der Formel



zu betrachten.

Man sollte nach den schönen Untersuchungen von Otto Dimroth und Ludwig Taub³⁾ über das 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon vermuten, daß auch der von uns erhaltene Körper als ein Isonitroso-derivat des Triazolons von der Formel



zu betrachten sei. Da aber die Ammoniumgruppe nach der Einwirkung der salpetrigen Säure in der Verbindung bleibt, so erscheint es uns natürlicher, daß dieselbe nicht erst von dem Hydroxyl zur Nitrosogruppe hinwandert. Dimroth und Taub haben ebenfalls ein violettes Ammoniumsals des 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolons⁴⁾, aber erst durch nachträglichen Zusatz von Ammoniak zu der gelben Isonitrosoverbindung, gewonnen. Wir haben die freie Nitrosoverbindung aus ihrem Ammoniumsals noch nicht isolieren können; dieselbe ist aber zweifellos ebenfalls gelb gefärbt, da auf Zusatz von Salzsäure die tiefviolette Farbe der wäßrigen Lösung in citronengelb um-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3408 [1906].

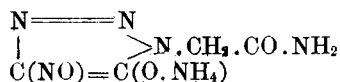
³⁾ Diese Berichte **39**, 1387 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 3912 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 3916 [1906].

schlägt. Beim Kochen wird die salzsaure Lösung unter anhaltender Stickstoffentwicklung allmählich entfärbt. Dagegen bleibt auf Zusatz von Essigsäure die violette Farbe der Ammoniumsalzlösung ohne jede Veränderung; das Ammoniumsalz wird ja überhaupt bei der Darstellung durch Zusatz von Essigsäure abgeschieden. Selbst beim Erwärmen der essigsäuren Lösung tritt nur langsam Veränderung ein. Auf Zusatz von Natronlauge wird die Ammoniumsalzlösung allmählich tief rot, verändert sich aber weiter nur langsam unter Stickstoffentwicklung. Dieses Verhalten der Nitrosoverbindung entspricht also im wesentlichen den Beobachtungen von Dimroth am 1-Phenyl-4-isonitroso-5-triazolon¹⁾. Ob die Substanz sich bei der Einwirkung von Salzsäure wie die Dimrothsche Isonitrosoverbindung verhält, ist noch nicht festgestellt.

Ohne die Frage zu entscheiden, ob unser Ammoniumsalz als Nitroso- oder Isonitrosoverbindung auftritt, wollen wir, unter Zugrundelegung der Eigenschaften der als zweibasische Säure fungierenden Stammsubstanz, die Verbindung als 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamidammonium von der Formel



bezeichnen.

4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamid-ammonium.

Das 5-Oxytriazol-1-acetamidammonium wurde nach Curtius und Thompson aus Diazoacetyl-glycinamid und Ammoniak bereitet²⁾. Das Ammoniumsalz besaß die angegebenen Eigenschaften.

2 g dieses reinen, im Vakuum getrockneten Ammonsalzes werden in 2 ccm Wasser gelöst und die Lösung von 4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zugegeben. In die stark abgekühlte Flüssigkeit werden 3 ccm Eisessig gebracht, worauf ein Farbumschlag ins tief violette eintritt, die Mischung mit 60 ccm wasserfreiem Äther überschichtet und kurze Zeit stark geschüttelt. Nach ca. 15 Minuten fallen violette, glitzernde Krystalle aus, die nach 4-stündigem Stehenlassen in Kältemischung abgesaugt, mit absolutem Alkohol und dann mit Äther ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Erhalten wurde 1.0 g Substanz, vollständig frei von anorganischen Salzen und analysenrein.

4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamid-ammonium bildet anisotrope, viereckig begrenzte Täfelchen, welche schönen Dichroismus von violett nach gelblich zeigen. Sie verpuffen im Schmelzröhrchen bei 138^o³⁾.

¹⁾ Ebenda.

²⁾ Diese Berichte **39**, 1385 [1906].

³⁾ Ebenda, S. 1388, wurde 120^o angegeben.

Zu den von Thompson angegebenen Eigenschaften¹⁾ haben wir hinzuzufügen, daß die Substanz in Alkohol schwer löslich ist und damit ausgewaschen werden kann; durch Verdunsten der wäßrigen Lösung läßt sich die reine, spielend lösliche Substanz nicht unverändert wieder gewinnen. Die Angabe von Curtius und Thompson, daß diese Nitrosoverbindung die Liebermannsche Nitrosoreaktion²⁾ sehr schön zeige, können wir nicht bestätigen.

Zu den Analysen mischt man die recht explosive Substanz im langen Kupferschiffchen mit viel feinem Kupferoxyd.

0.0898 g Sbst.: 0.0840 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.1261 g Sbst.: 0.1124 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.1072 g Sbst.: 0.1017 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 37.5 ccm N (14°, 752 mm) (nach Dumas). — 0.1065 g Sbst.: 41.8 ccm N (17°, 754 mm) (nach Dumas).

C₄H₈O₃N₆. Ber. C 25.53,

H 4.26,

N 44.68.

Gef. » 25.51, 24.31, 25.87, » 5.11, 4.67, 4.63, » 44.78, 44.96.

Curtius und Thompson haben schon gefunden, daß durch Zusatz von Bromwasser zu dem Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinamid eine prächtig krystallisierende, farblose Verbindung sofort ausfällt³⁾. Thompson hat auch beobachtet, daß die violette Nitrosoverbindung auf Zusatz von Bromwasser eine farblose Verbindung abscheidet, welche mit der ersteren identisch zu sein scheint⁴⁾. Wir haben neuerdings festgestellt, daß beide Körper in ihrer Zusammensetzung einem Molekül 5-Oxytriazol-1-acetamid + zwei Atomen Brom entsprechen. Ammonium wird in beiden Fällen abgespalten, aus der Nitrosoverbindung aber auch die Nitrosogruppe, und beide Körper scheinen nach ihren Analysen und physikalischen Eigenschaften wirklich identisch zu sein. Der Schmelzpunkt der beiden, aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisierten Verbindungen liegt bei 150°. Bei der Einwirkung von Bromwasser wird in beiden Fällen kein Gas entwickelt, während das durch Umlagerung aus Diazoacetamid entstehende Triazol selbst, wie der eine von uns neuerdings gefunden hat⁵⁾, durch Bromwasser schon in der Kälte unter heftiger Stickstoffentwicklung zersetzt wird. Die Konstitution des Dibromids bedarf noch weiterer Aufklärung.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1388 [1906]. ²⁾ Ebenda. ³⁾ Ebenda, S. 1387.

⁴⁾ James Thompson, Über das Diazotieren von Polyglycolverbindungen. Inaug.-Diss., Heidelberg, Druck von Karl Rössler, 1906, S. 22.

⁵⁾ Mitteilung von Prof. Curtius.