

Zur optischen Bestimmung wurde das Tetrapeptid in *n*-Salzsäure und in *n*-Natronlauge gelöst.

In *n*-Salzsäure:

0.0726 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 7.6334 g.  $d^{20} = 1.0160$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.78° nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = -80.59^\circ (\pm 0.2^\circ)$ .

In *n*-Natronlauge:

0.0856 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 7.8836 g.  $d^{20} = 1.0450$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und filtriertem Gasglühlicht 0.89° nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = -78.44^\circ (\pm 0.2^\circ)$ .

Das Tetrapeptid gibt ausgesprochene Biuret-Reaktion. Die Geschmacksprobe ist infolge seiner Schwerlöslichkeit erschwert. Es erzeugt nach einiger Zeit bitteren Nachgeschmack.

Kupfersalz des Glycyl-*d*-alanyl-*l*-leucyl-*d*-isoleucins,  $(C_{17}H_{31}N_4O_5)_2Cu$ . 0.2 g Tetrapeptid wurden mit Kupferoxyd-Anschlammung im Überschuß gekocht.

Das blaugefärbte Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0.0762 g Sbst. (bei 140° über  $P_2O_5$  getrocknet): 0.0074 g CuO.

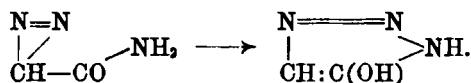
$(C_{17}H_{31}N_4O_5)_2Cu$ . Ber. Cu 8.10. Gef. Cu 7.75.

### 387. Theodor Curtius und August Bockmühl: Zur Kenntnis des 5-Oxy-1.2.3-triazols.

[Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1910.)

5-Oxy-1.2.3-triazol (5-Triazolon) wurde zuerst von Curtius und Thompson<sup>1)</sup> dargestellt durch Umlagerung von Diazoacetamid mit Alkalien:

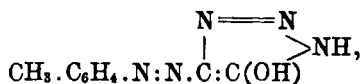


Kurz darauf haben Dimroth und Aickelin<sup>2)</sup> die gleiche Verbindung aus 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester durch Entfernung der Phenylgruppe gewonnen und in Form des bereits von

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 4140 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 4390 [1906].

Curtius und Thompson<sup>1)</sup> beschriebenen 4-Azotoluol-5-oxytriazols,



isoliert.

Da Curtius und Thompson das freie 5-Oxytriazol nur in geringer Menge erhalten hatten, haben wir die Verbindung auf dem so einfachen Wege der Umlagerung von Diazoacetamid mit Alkali nochmals dargestellt; von einer umfassenden Untersuchung, die wir ursprünglich beabsichtigt hatten, mußten wir dabei aber doch Abstand nehmen, da die Gewinnung größerer Mengen Diazoacetamid mit Schwierigkeiten verbunden ist<sup>2)</sup>. Neuestens hat auch Dimroth<sup>3)</sup> die Eigenschaften des 5-Oxytriazols, das nach seinem Verfahren durch Abbau der Phenyltriazoloncarbonsäure bereitet war, näher beschrieben. Wir wollen, um das Gebiet der schönen Arbeiten von Dimroth nicht zu berühren, unsere Untersuchungen über die Stammsubstanz der 5-Oxytriazole nicht weiter fortsetzen und teilen deshalb hier die bisher gewonnenen Resultate mit.

5-Oxytriazol zeigt das Verhalten einer einbasischen Säure, die sich mit Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator glatt titrieren läßt; außer dem so entstehenden, gut krystallisierenden Kaliumsalz,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3(\text{OK})$ , wurde noch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat das in prachtvollen Nadeln krystallisierende 5-Oxytriazol-diammonium,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3(\text{ON}_2\text{H}_5)_2$ , dargestellt.

Demgegenüber ist das Verhalten des Körpers gegen Ammoniak ein unerwartetes; es gelingt überhaupt nicht, ein Ammoniumsalz zu erhalten. Beim wiederholten Eindunsten einer Lösung des 5-Oxytriazols mit wäßrigem Ammoniak im Vakuum hinterblieb eine weiße, krystallinische Substanz, welche bei der Analyse aber wiederum auf das freie Oxytriazol stimmende Werte lieferte. Bemerkenswert ist, daß Dimroth<sup>4)</sup> das entsprechende Ammoniumsalz des 1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylesters als beständige Verbindung erhielt. Da bei der Einwirkung von Ammoniak auf 5-Oxytriazol der Schmelzpunkt der entstehenden, ammoniumfreien Substanz aber wesentlich sinkt, glaubten wir anfangs das Produkt als die tautomere Form der Verbindung ansprechen zu sollen, eine Annahme, welche sich nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 4141 [1906].

<sup>2)</sup> Vergl. Curtius, Darapsky und Bockmühl, diese Berichte **41**, 349 [1908].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **373**, 352 [1910].

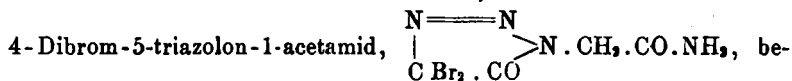
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **335**, 61 [1904].

den neuesten Darlegungen von Dimroth<sup>1)</sup> wohl nicht mehr aufrecht erhalten läßt.

Daß sich 5-Oxytriazol auch mit Salzsäure zu einem beständigen Salze vereinigt, befremdet weniger, da Curtius und Thompson<sup>2)</sup> schon gefunden haben, daß selbst 5-Oxytriazol-1-essigsäure ein krystallinisches Chlorhydrat vom Schmp. 151° liefert.

Auf die große Beständigkeit des 5-Oxytriazols gegen Alkalien haben dieselben Autoren bereits hingewiesen<sup>3)</sup>; wir konnten ihre Beobachtungen dahin erweitern, daß sogar schmelzendes Kali die Verbindung kaum angreift. Die gelöste Schmelze gab nämlich mit Kaliumnitrit und Essigsäure eine tief blaurote Färbung; letztere ist offenbar auf die Bildung des Kaliumsalzes eines 4-Nitroso-5-oxytriazols zurückzuführen, das gleich dem früher beschriebenen 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamid-ammonium<sup>4)</sup> gegen Essigsäure beständig ist. Diese 4-Oximido-5-triazolon benannte Verbindung ist inzwischen von Dimroth<sup>5)</sup> dargestellt worden.

Besonders bemerkenswert ist ferner das Verhalten des 5-Oxytriazols gegen Brom. Bereits Curtius und Thompson<sup>6)</sup> hatten durch Einwirkung von Bromwasser auf 5-Oxytriazol-1-acetamid-ammonium, ohne daß sich dabei Stickstoff entwickelte, eine beständige, schön krystallisierende Bromverbindung vom Schmp. 151° erhalten; letztere wurde von Curtius und Welde<sup>7)</sup> näher untersucht und als



schrieben. Dieses zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Stickstoff-Entwicklung in Ammoniak, Glycin und Dibrom-glykolsäure bezw. Bromwasserstoff und Oxalsäure. Demgegenüber haben wir gefunden, daß eine wäßrige Lösung von 5-Oxytriazol auf Zusatz von Bromwasser sofort unter lebhafter Gasentwicklung aufschäumt, und zwar werden auch hier nahezu vier Atome Brom auf ein Molekül Oxytriazol verbraucht. Bei genauerer Untersuchung des über Kalilauge aufgefangenen Gases wurde festgestellt, daß dasselbe aus einem Gemenge von 1 Mol. Stickstoff und 1 Mol. Kohlenoxyd besteht.

Warum bei der Einwirkung von Brom auf das einfache Molekül des 5-Oxytriazols die jedenfalls auch hier zunächst entstehende Dibrom-glykolsäure Kohlenoxyd liefert, ist nur dann verständlich, wenn

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **373**, 336 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 3408 [1906].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 4142 [1906].

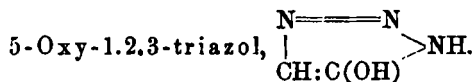
<sup>4)</sup> Curtius und Welde, diese Berichte **40**, 1199 [1907].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **373**, 353 [1910].    <sup>6)</sup> Diese Berichte **39**, 1387 [1906].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **40**, 1200 [1907]; **43**, 857 [1910].

man annimmt, daß die aus ihr sich bildende Oxalsäure bei der hier sehr gewaltsam verlaufenden Reaktion vollständig zerfällt.

### Experimentelles.



8.5 g reines, aus absolutem Alkohol umkrystallisiertes Diazoacetamid ( $\frac{1}{10}$  Mol.) wurden durch halbstündiges Digerieren mit 200 ccm 1.0-n. Barytwasser auf dem Wasserbad nach den Angaben von Curtius und Thompson<sup>1)</sup> in 5-Oxytriazol übergeführt. Die Ausbeute betrug 6 g, entsprechend 71 % der Theorie. Die Substanz zeigte die beschriebenen Eigenschaften. Reines 5-Oxytriazol ist gegen starke Alkalien auch beim Kochen beständig, während unreines dabei Ammoniak entwickelt; sogar die Schmelze mit Kali gibt, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Nitrit und Essigsäure noch die violette Färbung des 4-Nitroso-5-oxxytriazol-kaliums. Vor der Flamme erhitzt, verpufft 5-Oxytriazol wie Schießpulver. In Benzol, Chloroform, Essigester und Pyridin ist die Substanz unlöslich. Die Angaben über den Schmelzpunkt weichen von einander ab; Curtius und Thompson<sup>2)</sup> fanden 135°, Dimroth<sup>3)</sup> neuerdings 130°, wir beobachteten als höchsten Schmp. 129°. Da Curtius und Thompson seinerzeit nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt hatten, haben wir die Verbindung nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol und Trocknen im Vakuum nochmals völlig analysiert. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0.2203 g Sbst.: 0.2262 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O. — 0.1461 g Sbst.: 64 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1331 g Sbst.: 57.5 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1192 g Sbst.: 52.5 ccm N (22°, 753 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ON<sub>3</sub> (85). Ber. C 28.22, H 3.55, N 49.42.

Gef. » 28.00, » 3.22, » 49.66, 49.01, 49.15.

### Bestimmung der Basizität durch Titration:

0.1128 g Sbst. verbrauchten 13.1 ccm 0.1-n. KOH (Indicator: Phenolphthalein).

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ON<sub>3</sub> (85). Ber. K 0.0519 g. Gef. K 0.0513 g.

Beim Eindunsten der Lösung hinterblieb das Kaliumsalz, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OK), als weiße, krystallinische Masse.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 4141 [1906].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 4142 [1906].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **373**, 352 [1910].

5-Oxytriazol-diammonium,  $C_2H_2N_3(ON_2H_5)_2$ .

5-Oxytriazol wurde in Hydrazinhydrat unter gelindem Erwärmen gelöst und das überschüssige Hydrazin durch Verdunsten im Vakuum entfernt. Die so erhaltene, strahlig-krystallinische Masse war in warmem Alkohol löslich; beim Erkalten schied sich das Diammoniumsalz in schönen Nadeln wieder ab, die bei  $117^\circ$  schmolzen.

0.0847 g Sbst.: 43.4 ccm N ( $13^\circ$ , 755 mm).

$C_2H_7ON_5$  (117). Ber. N 59.82. Gef. N 59.87.

## 5-Oxy-triazol und Ammoniak.

Reines 5-Oxytriazol vom Schmp.  $129^\circ$  zieht beim Aufbewahren an der Luft keine Feuchtigkeit an. Löst man es auf einem Objektträger in Ammoniakwasser und verdunstet im Vakuum zur Trockne, so hinterbleiben tafelförmige Kryställchen, welche in einer amorphen, durchsichtigen Schicht eingebettet liegen. Nimmt man das Präparat aus dem Exsiccator, so beobachtet man, wie diese amorphe Masse alsbald sich in prächtige, anisotrope, radial angeordnete Nadelchen innerhalb weniger Minuten vollständig umwandelt.

Eine größere Menge 5-Oxytriazol wurde mit wäßrigem Ammoniak wiederholt zur Trockne verdunstet. Das nach mehrtägigem Aufbewahren im Vakuumexsiccator aus einer strahlig-krystallinischen Masse bestehende Produkt schmolz schon gegen  $95^\circ$  und war deutlich hygroskopisch, gab aber bei der Analyse die Zahlen des unveränderten Oxytriazols.

0.0758 g Sbst.: 32.3 ccm N ( $13^\circ$ , 753 mm). — 0.1231 g Sbst.: 54.5 ccm N ( $21^\circ$ , 753 mm).

$C_2H_3ON_3$  (85). Ber. N 49.42. Gef. N 49.66, 49.65.

Das Präparat wurde wieder in Ammoniakwasser gelöst, von neuem zur Trockne verdampft und nunmehr bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator aufbewahrt; dazu waren mehr als sechs Wochen erforderlich. Die Substanz zeigte wiederum die Zusammensetzung des ammoniumfreien Oxytriazols, schmolz aber nunmehr bei  $123^\circ$ .

0.1516 g Sbst.: 67.2 ccm N ( $22^\circ$ , 750 mm).

$C_2H_3ON_3$  (85). Ber. N 49.42. Gef. N 49.27.

Beim Aufbewahren an der Luft nahm das Gewicht wieder etwas zu und der Schmelzpunkt ab; nach 3 Tagen schmolz die Substanz bei  $112^\circ$ , nach 6 Tagen bereits gegen  $90^\circ$ .

## Einwirkung von Brom auf 5-Oxy-triazol.

5-Oxytriazol wurde in wenig Wasser gelöst und zu der klaren Lösung tropfenweise Bromwasser hinzugefügt, wobei jedesmal heftige Gasentwicklung unter sofortigem Verschwinden der braunroten Farbe eintrat. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis sich kein Gas mehr entwickelte und der erste überschüssige Tropfen Bromwasser die Flüssigkeit gelb färbte.

0.1158 g Sbst. verbrauchten 13 ccm Bromwasser, das auf 0.1-n. Jodlösung eingestellt war, entsprechend 0.4261 g Br.

Ber. für 4 Atome Brom: Br 0.4355 g. Gef. Br 0.4261 g.

Das entweichende Gas wurde über Kalilauge aufgefangen; seine Menge betrug, auf Stickstoff berechnet, 63.88 %, während der Gesamtgehalt des Stickstoffs im Oxytriazol nur 49.42 % beträgt. Das Gas wurde daher bei einem zweiten Versuch in eine Hempelsche Bürette übergeführt und zuerst nochmals in einer mit Kalilauge, dann in einer mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllten Absorptionspipette geschüttelt; während die Kalilauge nichts mehr absorbierte, lösten sich in der Kupferchlorürlösung beträchtliche Mengen auf; das Gas enthielt somit neben Stickstoff Kohlenoxyd.

0.1496 g Sbst.: 47.6 ccm N, 37 ccm CO (20°, 754 mm).

$C_2H_3ON_3$  (85). Ber. 1 Mol. N 32.95, 1 Mol. CO 32.92.

Gef. » » 35.95, » » 27.93.

Die mit Brom behandelte wäßrige Lösung des 5-Oxytriazols, die einen äußerst stechenden Geruch zeigte, wurde destilliert; dabei gingen auch Spuren eines festen Körpers über, der sich an den kalten Teilen des Kühlers in weißen Krystallen absetzte. Das wäßrige Destillat blieb auf Zusatz von Silbernitratlösung klar, erst nach dem Hinzufügen von Ammoniak entstanden geringe Mengen gelben Niederschlages, in dem qualitativ Stickstoff nachgewiesen wurde. Die rückständige Flüssigkeit wurde zuerst auf dem Wasserbad, sodann im Vakuum eingedampft; dabei hinterblieb eine geringe Menge einer gallertartigen Masse. Diese gab, in Wasser gelöst, mit Natronlauge Ammoniak, sowie nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat einen Niederschlag von Bromsilber und enthielt somit Bromammonium.

#### Umwandlung von Diazoacetamid in 5-Oxy-triazol als Vorlesungsversuch.

0.3 g frisches Diazoacetamid werden in 30 ccm kaltem Wasser durch Umschwenken gelöst. Die Hälfte der Lösung wird in einem Kölbchen mit einigen Tropfen Natronlauge einige Augenblicke aufgeköcht, wobei kaum Farbänderung eintritt, und wieder abgekühlt. Beide Flüssigkeiten werden in je einen kleineren, oben offenen Zylinder gegossen und neben einander gestellt. 0.5 g frisch bereitetes *p*-Diazotoluolsulfat wird in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung auf beide Zylinder verteilt: Die Diazoacetamidlösung schäumt heftig von Stickstoff auf und wird farblos; die alkalische Flüssigkeit im anderen Zylinder färbt sich tief dunkelgelb und scheidet, besonders auf Zusatz von Essigsäure, reichliche Mengen des prächtig gelben 4-Azotoluol-5-oxytriazols<sup>1)</sup> ab.

<sup>1)</sup> Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 4141 [1906].