

50. O. Harries: Über das Verhalten von Phenolen mit ungesättigter Seitenkette gegen Ozon. Nachtrag.

(Eingegangen am 24. Februar 1915.)

Die Auslassungen des Hrn. O. N. Witt im vorletzten Heft der Berichte¹⁾ nötigen mich, zugunsten des Hrn. Prof. Haller folgende Bemerkungen zu machen:

Aus der von mir neulich gebrachten Erzählung des Hrn. Prof. Haller²⁾ geht nach meiner Meinung durchaus nicht hervor, daß derselbe bereits im Jahre 1900 über die Sachlage unterrichtet war. Ich war erst Ende November 1901 in Paris, also mindestens 1 Jahr später als Hr. Witt. Ich hatte seinerzeit den Eindruck, daß Hr. Haller erst kürzlich von der Angelegenheit erfahren hatte und noch frisch unter dem Eindruck des Gehörten stand, als er mir davon erzählte; ich sehe auch nicht ein, warum Hr. Haller nicht genau so mit Hrn. Witt wie mit mir darüber gesprochen haben sollte, wenn er schon damals informiert gewesen wäre.

Was mich übrigens damals in erster Linie unangenehm berührte, war der Umstand, daß aus dem Bericht des Hrn. Haller ganz deutlich der Vorwurf einer gewissen Gruppe der französischen Industrie gegen das Kaiserlich Deutsche Patentamt hervorging, daß es sich nicht objektiv genug gegen französische Patentnehmer verhielte. Die Rolle, welche die Untersuchungen des Hrn. Witt dabei spielten, schien mir weniger betont zu werden.

51. J. Lifschitz: Synthese der Pentazol-Verbindungen. I.

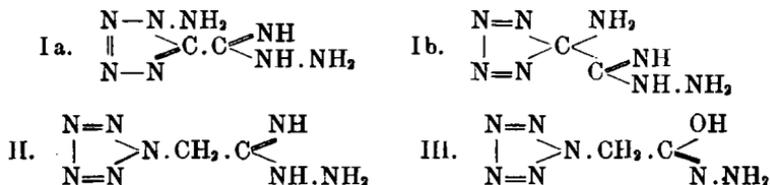
(Eingegangen am 27. Februar 1915.)

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol Tetrazolnitril reichlich 2 Mol Hydrazinhydrat und erwärmt, so tritt bald unter Ammoniakentwicklung heftige Reaktion ein, und nach einiger Zeit erstarrt alles zu einem gelben Krystallbrei. Hierbei entsteht in quantitativer Ausbeute ein gelber, krystalliner, in Alkohol unlöslicher Körper der Zusammensetzung $C_2H_6N_8$. Kocht man diesen Körper mit 30—40-proz. wäßrigem Kali, so entweicht wiederum 1 Mol Ammoniak, und es hinterbleibt das gelbe Kaliumsalz einer Säure $C_2H_5ON_7$, das in starkem Kali ebenfalls praktisch unlöslich ist.

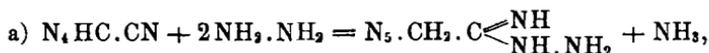
¹⁾ B. 48, 231 [1915].

²⁾ B. 48, 32 [1915].

Will man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen, daß sich bei der ersten Reaktion 1 Mol Hydrazin spontan zerlegt habe, um einen Stoff etwa der Formel Ia oder Ib zu bilden, so bleibt schon



danach kaum eine andere Interpretation der Reaktion übrig, als die durch folgende Gleichung gegebene:



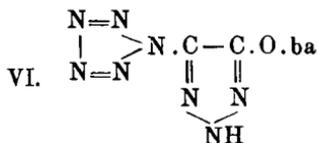
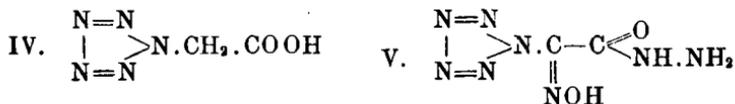
die Reaktion wäre also wie erwartet, völlig analog der von Curtius¹⁾ entdeckten:



und dem Reaktionsprodukt von a) käme die Konstitution II eines Pentazido-essigsäure-hydrazidins, dem Verseifungsprodukte diejenige des entsprechenden Hydrazids III zu.

Die Richtigkeit dieser Interpretation ergibt sich mit vollkommener Sicherheit aus der sogleich darzulegenden weiteren Untersuchung der beiden Stoffe, deren speziellere Beschreibung im experimentellen Teile gegeben wird.

Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung erhält man zunächst aus III die farblose Lösung des Kaliumsalzes der ent-

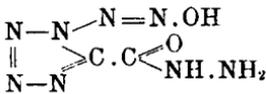


sprechenden Säure IV, deren in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlösliches Silbersalz in reinem Zustand gefaßt und analysiert wurde.

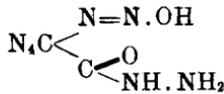
¹⁾ B. 41, 344 [1908]. Diese Reaktion ist vielleicht noch viel allgemeiner anwendbar.

Läßt man ferner auf das Hydrazidin II unter weiterhin noch zu präzisierenden Bedingungen salpetrige Säure einwirken, so gelingt es, einen carmoisinroten, aus Alkohol prächtig krystallisierenden Stoff $C_2H_4O_2N_8$ zu fassen, dem die Formel V eines Oxims zukommt. Diese Formel würde auch die sterischen Verhältnisse richtig wiedergeben, da sich das Oxim leicht zu dem entsprechenden Triazolon VI anhydriert. So erhält man schon mit wäßrigem Chlorbarium in der Siedehitze das orangefarbene, krystallisierte Bariumsalz des letzteren; und unter geeigneten, noch näher zu studierenden Bedingungen erhält man überhaupt bei Einwirkung von salpetriger Säure nur das Triazolon als orangefarbenes, deutlich krystallines Pulver.

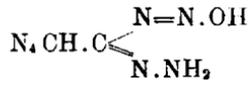
Wollte man dem gelben Ausgangskörper dagegen die Formeln Ia oder Ib erteilen, so wäre die Existenz des orangefarbenen Anhydrierungsproduktes, insbesondere aber eines stabilen, anhydrischen Bariumsalzes, das aus saurer, heißer Lösung fällt und durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt wird, nicht zu erklären. Denn den Einwirkungsprodukten von salpetriger Säure auf Ia oder Ib könnten nur etwa die Formeln VII bzw. VIII oder IX von Di-



VII.

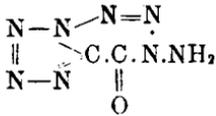


VIII.

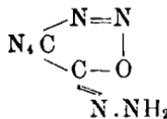


IX.

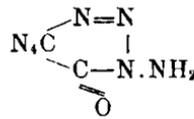
azotetrazolen zukommen. Die Anhydro-Produkte VIIa, VIIIa, VIIIb derartiger Stoffe wären aber sicher nicht zur Bildung des oben ge-



VIIa.



VIIIa.



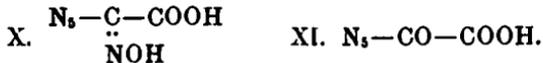
VIIIb.

schilderten Bariumsalzes fähig. Die nach IX mögliche Bildung von Bistetrazol wird durch die Analyse ausgeschlossen.

Aber auch die Farbe und Beständigkeit des roten, als Oxim formulierten Stoffes spricht gegen die Annahme der Diazoformeln. Zunächst sind überhaupt disubstituierte Tetrazole der Formel VIII bisher noch nie gefaßt worden. Die von Thiele dargestellte Diazotetrazolsäure ist einerseits farblos, andererseits, nach diesem Forscher, selbst in Lösung bis zur Explosivität zersetzlich, während unsere carmoisinrote Substanz aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird, in Lösung völlig beständig ist und durch Säuren, aber auch durch Alkalien, nur immerhin allmählich angegriffen wird. Übergießt man z. B. das orangefarbene Bariumsalz zur Analyse mit halbverdünnter

Schwefelsäure, so wird zunächst das carmoisinrote Oxim regeneriert und erst allmählich, wie weiter unten angegeben, zersetzt. Die saure wie die alkalische Lösung unseres Stoffes sind zudem gleich rot gefärbt und unbeständiger als die des freien, nach VII—IX als Diazohydrat, Diazoniumhydrat oder Nitrosamin formulierbaren Körpers, was ebenfalls mit aller Erfahrung in Widerspruch stehen würde. Nur die Oximformel V endlich vermag alle die weiteren bisher studierten chemischen Umsetzungen des roten Stoffes zu erklären.

Erwärmt man nämlich dessen carmoisinrote, alkoholische Salzsäurelösung zu gelindem Sieden, so geht die Farbe allmählich in orange und schließlich in gelb über. Gleichzeitig scheidet sich schon in der Wärme ein prächtig goldgelber Körper in Krystallblättchen ab¹⁾. Durch Umkrystallisieren oder kurzes Auskochen mit alkoholischer Salzsäure wird derselbe rein erhalten und hat dann die Zusammensetzung $C_2H_3O_2N_5$ entsprechend der Formel X, die mit den folgenden Eigenschaften des Stoffes in Einklang steht:



1. Ammoniakalische Silberlösung wird erst nach längerem Kochen, aber dann stark reduziert, offenbar entsteht die α -Ketonsäure XI. und Hydroxylamin.

2. Kocht man mit ca. 10 % Kali, so entsteht zunächst eine grüngelbe, mitunter etwas mißfarbige Lösung, säuert man diese nach dem Filtrieren mit reiner Salpetersäure gut an, so verschwindet die Farbe bis auf einen licht rosenroten, wohl von Verunreinigungen herrührenden Schimmer. Aus der salpetersauren Lösung fällt überschüssiges Silbernitrat ein weißes, flockiges Silbersalz der Zusammensetzung $AgN_5 \cdot AgO_2C \cdot COOH$. Das sorgfältig gewaschene und extrahierte Salz wurde auf Silber, Stickstoff und Kohlenstoff analysiert. Hiernach hat offenbar das Kali die Oximidofettsäure in das Kaliumsalz der entsprechenden α -Ketonsäure (Oxalsäurepentazid) XI. umgewandelt, das durch Säure in Oxalsäure und Pentazol zerlegt wird. Beide Teile werden in dem Doppelsalze, das somit schon ein erstes Salz des freien Pentazols enthält, festgehalten und so direkt nachweisbar. Um das freie Pentazolsilber zu erhalten, wird es nur nötig sein, die Oxalsäure — etwa durch Permanganat — vor der Fällung mit Silbernitrat zu oxydieren.

3. Versetzt man die warme, wäßrige Suspension der fast wasserunlöslichen, gelben Säure mit warmer, wäßriger Silbernitratlösung und Salpetersäure, so fällt im ersten Augenblick ein gelber, flockiger

¹⁾ Die Ausbeute bleibt indes weit hinter der theoretischen zurück.

Niederschlag, der offenbar größtenteils aus dem Salze der gelben Säure besteht. Dieses Salz konnte indes nicht in reinem Zustand gefaßt werden, schon beim Stehen unter der Fällungsflüssigkeit, rascher beim Aufkochen verwandelt es sich in ein weinrotes, kristallisiertes Silbersalz, dessen Zusammensetzung den Formeln:



entspricht. Obwohl eine direkte Entscheidung auf analytischem Wege zwischen diesen Formeln vorerst nicht zu geben ist, verdient die erstere doch zweifelsohne den Vorzug. Schon die so ungemein tiefe und intensive Farbe spricht gegen die Formel eines pentazolcarbon-sauren Salzes. Ferner liefert es beim Kochen mit Kali eine völlig farblose Lösung, aus der Salpetersäure und Silbernitrat ein weißes Silbersalz, wahrscheinlich Pentazol-silber, AgN_5 , fällen. Mit der Formel eines Pentazido-formoximsalzes stimmt auch die Tatsache überein, daß unser Salz beim Erhitzen mit furchtbarem Knall explodiert, während das pentazidoessigsäure Silber und sogar das Pentazoldoppelsalz bei einiger Vorsicht glatt nach Dumas verbrannt werden können.

Offenbar gibt die gelbe Oximidosäure mit Silbernitrat zunächst das Salz $N_5.C:NOH.COOAg$, das durch Salpetersäure in $N_5.CH:NOAg$ und CO_2 zerlegt wird.

In alkoholischer Lösung lieferte die Oximidosäure mit Silbernitrat ebenfalls zuerst das gelbe Salz, dieses geht aber noch rascher in ein schwarzbraunes, nicht besonders gut charakterisiertes, amorphes Salz über, das vorläufig noch nicht näher untersucht wurde.

Zusammenfassend darf nach allem Obigen behauptet werden, daß die so oft und lange vergeblich versuchte Synthese der Pentazole gelungen ist, und zwar ist die hier beschriebene eine Totalsynthese, da Tetrazolnitril aus Cyan und Stickstoffwasserstoffsäure, welche letztere wiederum aus Hydrazin mit salpetriger Säure entsteht, gewonnen wird.

Die Untersuchung dieser neuen Körperklasse wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt, zunächst mit dem Ziele, reines Pentazol und seine wichtigsten Derivate zu fassen¹⁾, deren physikalische und

¹⁾ Mit Rücksicht auf eine kürzlich erschienene, interessante Arbeit von E. Müller, B. 47, 3001 [1914], sei bemerkt, daß auch die Hydrazolcarbon-säuren studiert werden sollen. Ich hatte schon früher die Absicht, diese interessante Körperklasse, die eine noch unbekannt Verknüpfung von Amino-säuren darstellt, näher zu untersuchen, da sie meiner Meinung nach vielleicht bei dem Aufbau wichtiger Naturprodukte, insbesondere auch gewisser Eiweiß-körper, beteiligt sein könnte. Das Arbeitsgebiet von Hrn. E. Müller in der Hydrazi- und Hydrazido-essigsäure-Reihe wird natürlich von mir nicht berührt werden.

chemische Eigenschaften zu studieren und mit den übrigen Azolen zu vergleichen.

Hierzu stehen nach Obigem zwei Wege offen, die beide beschritten werden sollen: entweder kann man die Pentazido-essigsäure in gewöhnlicher Weise über Ester, Amid, Cyanpentazol usw. abbauen, oder man kann, noch besser, vom Isonitrosoderivat zum Oxalsäure-pentazid gelangen und dieses spalten und oxydieren. Hierfür ist aber zunächst erforderlich, die Darstellungsmethode und die Ausbeuten an Isonitroso-pentazidoessigsäure-hydrazid recht weitgehend zu verbessern.

Experimentelles.

1. Cyan-tetrazol¹⁾, $N_4HC.CN$, wurde durch Einleiten von Cyangas in stark gekühlte, wäßrige, konzentrierte Stickstoffwasserstoffsäurelösung, Stehenlassen der gesättigten Lösung in der Kälte und darauffolgendes Einengen zunächst auf dem Wasserbade (nicht über 60°) und schließlich im Vakuum erhalten. Aus Alkohol kristallisiert das Cyan-tetrazol in großen, farblosen, flachen Nadeln, die sich bei 70° röten, bei 90° zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzen, leicht in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol löslich und mit Wasserdampf etwas flüchtig sind.

2. Hydrazidin der Pentazido-essigsäure (II.). 1 Mol des Tetrazolnitrils wird in etwa der zehnfachen Menge kaltem Alkohol gelöst und mit reichlich 2 Mol Hydrazinhydrat (Kahlbaum) versetzt. Man verbindet mit einem Rückflußkühler und erwärmt die etwas milchig getrübe Flüssigkeit vorsichtig bis unter heftigem Aufsieden und Ammoniak-Entwicklung Reaktion eingetreten ist. Nach beendeter Reaktion erwärmt man noch einige Zeit mit kleiner Flamme, wobei schließlich der ganze Kolbeninhalt zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Die scharf abgesaugte, mit Alkohol, eventuell mit kaltem, destilliertem Wasser ausgewaschene Krystallmasse wird an der Luft auf Ton getrocknet. Die Ausbeute ist die theoretische.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas kann glatt ausgeführt werden, nur muß äußerst vorsichtig und langsam angeheizt werden; die Analysenwerte stimmen auf die Formel $N_5.CH_2.C \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH.NH}_2 \end{matrix}$ ²⁾.

0.0778 g Sbst.: 54 ccm N (17°, 721 mm), entsprechend 79.29 % N. —
0.0426 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 719 mm), entsprechend 78.68 % N.

$C_2H_6N_5$. Ber. N 78.84.

¹⁾ Vergl. Oliveri-Mandalà, G. 41, II, 430. — C. 1912, I, 820.

²⁾ Im Folgenden werden nur die mit reinsten Präparaten erhaltenen Schlußanalysen gegeben. Wo zwei Bestimmungen mitgeteilt sind, stammen dieselben meistens von unabhängigen Präparaten.

Das Hydrazidin bildet hellgelbe, in allen organischen Medien unlösliche, feine Krystallfäden, die bei 310° noch nicht geschmolzen waren, bei höheren Temperaturen verpuffen.

Pentazido-essigsäure-hydrazid (III).

3 g des Hydrazidins werden mit etwa 30 ccm 30—40-prozentigem, wäßrigem Kali 6—8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei Ammoniak entweicht und ein hellgelbes, in der Lauge praktisch unlösliches Kaliumsalz hinterbleibt. Das Ende der Verseifung gibt sich durch heftiges Stoßen — infolge Niedersetzens des fein verteilten Salzes — zu erkennen.

Das abgesaugte Salz wird von heißem, destilliertem Wasser mit etwas rotstichiger Farbe leicht aufgenommen, aus der filtrierten Lösung fällt Essigsäure das freie Hydrazid als gelben, feinen Niederschlag. Große Überschüsse von Eisessig oder Mineralsäuren, sowie starke Erwärmung der sauren Lösung sind unbedingt zu vermeiden, da sich sonst das Hydrazidin bald in der sauren Mutterlauge unter Zersetzung löst. Die abgesaugte, lufttrockne Substanz, die zur Analyse gebracht wurde, hält anscheinend hartnäckig noch etwas Feuchtigkeit fest. Trocknen bei 110° scheint etwas zersetzend zu wirken. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz ohne zu schmelzen bei einer bestimmten, recht hohen Temperatur plötzlich, die Verbrennung ist deshalb sehr vorsichtig auszuführen und liefert keine absolut genauen Resultate:

0.1328 g Sbst.: 80 ccm N (19° , 729 mm), entspr. 67.55% N statt ber. auf $C_2H_5ON_7$ 68.53%.

Das Hydrazid bildet eine hellgelbe, undeutlich krystallinische, faserige Masse, wenig löslich in organischen Medien und Wasser. Aus wäßrigem Kupfersulfat scheidet sie beim Kochen Kupferoxyd ab. Aus der eben schwach essigsäuren, wäßrigen Lösung fällt Chlorbarium ein gelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches Bariumsalz, das am besten aus viel siedendem, destilliertem Wasser umkrystallisiert wird. Nicht umkrystallisiertes oder aus verdünnter Essigsäure krystallisiertes Rohsalz liefert dagegen zu niedrige, aus chlorbariumhaltiger Lösung umkrystallisiertes Salz zu hohe Bariumwerte.

0.1085 g Sbst.: 0.0604 g $BaSO_4$ (entspr. 32.74%).

$(C_2H_4ON_7)_2Ba$. Ber. Ba 32.62.

Das Salz krystallisiert aus Wasser in braungelben, glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser und organischen Medien unlöslich sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter heftiger Explosion, weshalb keine Verbrennung möglich war.

Silbersalz der Pentazido-essigsäure.

Das bei der Verseifung gewonnene, rohe Kaliumsalz des Hydrazids wird in siedendem Wasser gelöst und unter Umschütteln in der Siedehitze soviel wäßrige Permanganatlösung zugefügt, bis das heftige Schäumen nachläßt und auch nach einige Minuten währendem Kochen keine Entfärbung mehr eintritt. Man kühlt ab, entfernt das überschüssige Permanganat durch Zusatz von etwas Alkohol und engt die filtrierte, klare, alkalische Lösung auf dem Wasserbade ein. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, wobei ein weißer voluminöser Niederschlag von pentazido-essigsäurem Silber fällt. Man saugt ab und trocknet im Vakuum; das erhaltene weiße, feinpulverige Rohprodukt ist zur Analyse zu reinigen. Hierzu löst man es in siedendem, etwas alkoholhaltigem Pyridin, filtriert und überschichtet die erhaltene Lösung mit Äther, wobei allmählich das mit 1 Mol Alkohol krystallisierende reine Salz ausfällt. Man wäscht mit Äther und entzieht im Exsiccator über Schwefelsäure Spuren anhaftenden Pyridins.

Das reine Salz kann nach Dumas glatt verbrannt werden. Silber wird als Chlorsilber (Zerstörung der Substanz mit Königswasser) oder, weniger gut, als Metall bestimmt.

0.0315 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 730 mm), entspr. 24.24% N. — 0.0625 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 716 mm), entspr. 24.59% N. — 0.0806 g Sbst.: 0.0414 g AgCl, entspr. 38.67% Ag. — 0.1084 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.0560 g AgCl, entspr. 38.89% Ag.

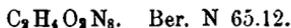


Das Salz bildet ein äußerst fein krystallines Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, kaum löslich in Alkohol, aber löslich in Ammoniak ist.

Isonitroso-pentazido-essigsäure-hydrazid (V).

Kleine Mengen des Pentazido-essigsäure-hydrazidins werden in konzentrierter, wäßriger, viel überschüssiges Natriumnitrit enthaltender Lösung suspendiert und unter Umschütteln konzentrierte Salzsäure zugegeben. Das gelbe Hydrazidin verschwindet rasch, die Lösung färbt sich rotviolett, und der Isonitrosokörper wird in krystalliner Form, aber sehr mäßiger Ausbeute ausgeschieden. Rasches Arbeiten mit kleinen Mengen (ca. $\frac{1}{2}$ g) und Vermeidung starker Erwärmung ist unbedingt erforderlich, der abgesaugte, krystalline Stoff wird auf der Tonplatte vorläufig getrocknet und dann aus siedendem Alkohol in prächtigen, carmoisinroten Kryställchen erhalten. Die Verbrennung gelingt nur bei großer Vorsicht, da der Stoff sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter leichter Detonation zersetzt.

0.0997 g Sbst.: 58.5 ccm N (18°, 721 mm). — 0.0589 g Sbst.: 33.8 ccm N (16°, 734 mm), entspr. 65.30 bzw. 65.46% N.



Der Isonitrosokörper bildet sich auch beim Behandeln des Hydrazidins mit Amylnitrit in Alkohol und Salzsäure und bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazid. Doch läßt er sich aus der alkoholischen, salzsauren Lösung nicht gut isolieren, da er in Alkohol leicht löslich und gegen Säuren immerhin unbeständig ist. Arbeitet man andererseits in wäßriger Lösung und wendet nur 2 Mol Nitrit und halbverdünnte Schwefelsäure oder Eisessig an, so erhält man zwar intermediär den Isonitrosokörper, dieser wandelt sich aber rasch in das orangefarbene Triazolon um, das in einem Falle gefaßt werden konnte. Es ist in Alkohol weniger löslich als der Isonitrosokörper, seine Darstellungsmethode wird weiter ausgearbeitet werden.

Isonitroso-pentazido-essigsäure-hydrazid ist in Alkohol und Wasser mit carmoisinroter Farbe und stark saurer Reaktion löslich. Aus der Lösung fällt wäßriges Silbernitrat ein tiefviolettes, flockiges Silbersalz, Chlorbarium fällt in der Siedehitze das orangefarbene Salz des entsprechenden Triazolons VI, das aus siedendem, destilliertem Wasser umkrystallisiert wird.

0.0961 g Sbst.: 0.0503 g BaSO₄, entspr. 30.81% Ba. — 0.1000 g Sbst.: 0.0526 g BaSO₄, entspr. 30.96% Ba.

(C₂HON₈)₂Ba. Ber. Ba 31.06.

Das Salz bildet ein leuchtend orangefarbenes Krystallpulver, das beim Erhitzen, namentlich im Rohre, unter heftiger Detonation explodiert. Beim Versuche einer Verbrennung wurde das Verbrennungsröhr, selbst bei Anwendung geringer, mit Sand gemischter Mengen, vollständig zertrümmert. Es ist löslich in siedendem Wasser, mit überschüssigen Säuren wird Isonitrosokörper regeneriert, der sich durch seine carmoisinrote Farbe verrät.

In wäßrigem, verdünntem Alkali löst sich das Isonitroso-hydrazid zunächst mit roter Farbe, die Lösung verdirbt jedoch rasch, wobei die Farbe nach gelbgrün umschlägt. Mineralsaure alkoholische oder wäßrige Lösungen sind ebenfalls, wenn auch weniger, unbeständig, aus ersteren erhält man die goldgelbe

Isonitroso-pentazido-essigsäure.

Hierzu löst man am besten kleine Mengen des violetten Isonitroso-hydrazids in Alkohol, fügt einige Tropfen reiner konzentrierter Salzsäure zu und erhitzt zu gelindem Sieden, bis die Farbe in goldgelb übergegangen ist. Es scheidet sich bald ein goldgelber, krystalliner Stoff aus, dessen Menge sich beim Erkalten vermehrt. Die abgesaugte Krystallmasse wird gewaschen und mit alkoholischer Salzsäure (wie

oben bereit) ausgekocht oder umkrystallisiert. Die Verbrennung muß mit kleinen Mengen höchst vorsichtig ausgeführt werden.

0.0440 g Sbst.: 21.5 ccm N (17°, 704 mm), entspr. 53.28% N. — 0.0274 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 721 mm), entspr. 53.61% N.

$C_2H_2O_3N_6$. Ber. N 53.16.

Die Säure bildet prächtig goldglänzende, gelbe Blättchen, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem. Ammoniakalische Silberlösung wird erst nach einige Minuten währendem Kochen, dann aber stark reduziert. Fügt man zur heißen, wäßrigen Suspension der Säure etwas Salpetersäure und Silbernitratlösung, so fällt zunächst ein gelber, flockiger Niederschlag, der sich beim Aufkochen unter der Lösung in ein weinrotes, krystallisiertes Salz verwandelt. Hat man unreine Säure benutzt, so erhält man ein schwarzgraues Salz. Die Analyse der reinsten Salze ergibt z. B. ¹⁾:

0.0747 g Sbst.: 0.0486 g AgCl, entspr. 48.97% Ag (direkte Behandlung mit Salpeter-Salzsäure). — 0.0794 g Sbst.: 0.0480 g AgCl, entspr. 45.51% Ag. Ber. f. N_2CO_2 , Ag: 48.65% Ag, $CHON_6$ Ag: 48.87% Ag, $+H_2O$: 45.19% Ag.

Das Silbersalz bildet dunkel weinrote, glänzende Kryställchen, die unlöslich in Wasser sind und selbst von konzentriertem, heißem Ammoniak nicht gelöst werden. Beim Erhitzen explodiert es mit lautem Knall. Von heißem, wäßrigem Kali wird es anscheinend nur langsam angegriffen, beim Kochen hinterbleibt Silberoxyd, das Filtrat ist farblos und liefert — nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat versetzt — einen weißen, flockigen Niederschlag, der anscheinend aus Pentazol-Silber besteht.

Fügt man zur alkoholischen Lösung der Isonitroso-pentazido-essigsäure alkoholisches Silbernitrat, so fällt wiederum zuerst ein gelber Niederschlag, der sich aber sofort braun zu färben beginnt und schon während des Abkühlens der Lösung vollkommen in ein dunkelbraunes, fast schwarzes, schlecht charakterisiertes Salz übergeht. Die Resultate der weiteren Untersuchung der erwähnten Salze bleiben einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Wäßriges Kali nimmt beim Erwärmen die Isonitroso-pentazido-essigsäure mit dunkelgelber, grünstichiger Farbe auf. Kocht man kurze Zeit auf, filtriert, säuert mit starker, reiner Salpetersäure an, und versetzt mit überschüssigem, wäßrigem Silbernitrat, so scheidet sich ein fast farbloses, wohl nur durch eine geringe Verunreinigung (vielleicht von dem erwähnten weinroten Salze) schwach rosa gefärbtes

¹⁾ Es ist immerhin möglich, daß sich beim Behandeln mit Salpeter-Salzsäure etwas AgN_3 gebildet hätte, so daß die erste Analyse einen fälschlich zu hohen Wert lieferte. ($AgN_3 = 178$, $AgCl = 143.5$.)

Salz in voluminösen, leicht durchs Filter gehenden Flocken aus. Das abgesaugte Salz wurde im Vakuum getrocknet, öfter mit destilliertem Wasser, dann mehrfach mit Alkohol zerrieben, abgesaugt, gewaschen und wieder im Vakuum getrocknet. Es läßt sich glatt verbrennen, wobei im Schiffchen metallisches Silber hinterbleibt. Man erhält u. a. folgende Analysenwerte:

0.0301 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 718 mm), entspr. 19.08% N. — 0.0418 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 718 mm), entspr. 19.02% N.

0.0484 g Sbst. hinterließen 0.0302 g Verbrennungsrückstand, aufgenommen in HNO₃, mit HCl gefällt: 0.0369 g. AgCl, 57.39% Ag.

0.0631 g gaben mit Königswasser gelöst, verdünnt usw.: 0.0485 g AgCl, 57.87% Ag.

Mikro C¹⁾: 0.0259 g Sbst.: 0.0070 g CO₂, 0.0001 g H₂O, entspr. 7.37% C.

AgN₃AgII(CO₂)₂. Ber. N 18.67, Ag 57.6, C 6.4, H 0.27.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure und Alkohol, sowie in Ammoniak. Es reißt anscheinend leicht geringe Mengen Silbernitrat beim Ausfällen mit, die schwer völlig zu entfernen sind.

Hrn. cand. chem. Antonio Poma, der mich bei einigen der mitgeteilten Versuche bestens unterstützte und sich an der weiteren Untersuchung beteiligt, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

52. W. Glud: Eine neue und rationelle Indol-Synthese²⁾. (Über das *o*-Aldehydphenyl-glycin. II)³⁾.

(Eingegangen am 4. März 1915.)

An Indolsynthesen ist kein Mangel, aber wohl kaum eine kommt für eine rationelle Darstellung von Indol in Betracht. Ich habe daher nach einer neuen gesucht, um auch im Laboratorium die Darstellung größerer Mengen dieses kostspieligen Körpers zu ermöglichen. Mein Hauptziel war daher, die Operationen so einfach wie möglich zu gestalten. — Als ersten Schritt dieser Synthese habe ich das *o*-Aldehydphenyl-glycin³⁾ beschrieben, das vom *o*-Nitrobenzaldehyd aus in einfachen Operationen leicht in Form seines Oxims zugänglich ge-

¹⁾ Von Dr. H. Weil, München.

²⁾ Patentanmeldung vom 24. Dezember 1913.

³⁾ Vergl. Synthesis of *o*-Aldehydphenyl-glycin, Soc. 103, 1251 [1913].