

222. Kurt Lehmstedt:**Über die Salzbildung der Imidazol-4.5-dicarbonsäure.**

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Hannover.]

(Eingegangen am 27. April 1925.)

Vor längerer Zeit stellte ich Salze der Imidazol-4.5-dicarbonsäure (I) her. Als Ausgangsmaterial benutzte ich das durch Eindampfen



ihrer ammoniakalischen Lösung erhaltene Ammoniumsalz $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$, NH_3 , das durch doppelte Umsetzung in verschiedene Metallsalze übergeführt wurde. Da von älteren Autoren¹⁾ die Imidazol-dicarbonsäure als einbasische Säure charakterisiert worden war, erschien mir die Tatsache, ein saures Ammoniumsalz erhalten zu haben, nicht merkwürdig, zumal man betainartige Absättigung der 5-Carboxylgruppe nach Formel II annehmen kann, und die Säure sich analog einer Aminosäure in Salzsäure leichter als in Wasser löst.

Nach Abschluß meiner Versuche veröffentlichten H. Pauly und F. Ludwig²⁾ eine Arbeit, in der sie die Imidazol-dicarbonsäure als zwei-basische Säure bezeichneten und die Leitfähigkeiten der ersten und zweiten Dissoziationsstufe bestimmten. Sie elektrolysierten zu diesem Zweck das Natriumsalz, das sie durch Neutralisieren der Säure mit Natronlauge unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator zu erhalten glaubten. Da es mir zweifelhaft erschien, daß auf solche Weise ein neutrales Salz erhalten wurde, titrierte ich die Säure mit $n_{/10}$ -Natronlauge und fand, daß nur 87% der Säure oder 74% der zweiten Carboxylgruppe abgesättigt wurden. Der Umschlag war unscharf. Da die Basizitätsmessungen bei zu schwachen Säuren, welche kein neutral reagierendes Natriumsalz geben, nicht durchzuführen sind³⁾, so können die von Pauly und Ludwig angegebenen Zahlen nicht richtig sein.

0.1547 g Sbst.: 17.0 ccm $n_{/10}$ -NaOH bei 20°. Ber. 19.57 ccm. Also wurden 86.9% der Gesamtsäure bzw. 73.7% der zweiten Carboxylgruppe titriert. Je tiefer die Temperatur der Lösung liegt, desto näher kommt die verbrauchte Anzahl ccm der berechneten, während sie sich bei höheren Wärmegraden noch mehr verringert.

Beim Eindampfen neutraler Natriumsalz-Lösungen (Indicator Phenolphthalein) scheiden sich zuerst die schwerlöslichen Nadeln des sauren Natriumsalzes ab, während das leichtlösliche neutrale Salz in Lösung bleibt und durch Alkohol in Form weißer Nadelchen ausgefällt werden kann. In Wasser löst es sich natürlich mit alkalischer Reaktion.

Die mit Natronlauge neutralisierte Lösung von 1.26 g Imidazol-dicarbonsäure wurde bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, nach dem Erkalten filtriert, je zweimal mit Wasser und Alkohol gedeckt. Erhalten 0.28 g saures Salz.

0.1415 g Sbst.: 0.0574 g Na_2SO_4 , entspr. 13.13% Na; ber. für $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}$ 12.92% Na.

¹⁾ Beilstein, Handbuch. ²⁾ H. 121, 165 [1922].

³⁾ W. Ostwald, Ph. Ch. 2, 904 [1888].

Das Filtrat wurde weiter eingengt und die konz. Salzlösung mit Alkohol gefällt. Erhalten 1.16 g neutrales Salz.

0.1445 g Stbst.: 0.1013 g Na_2SO_4 , entspr. 22.70% Na; ber. für $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$ 23.00% Na.

Weitere Versuche galten der Herstellung der Ammoniumsalze. Wie schon oben erwähnt, erhält man durch Eindampfen der wäßrig-ammoniakalischen Lösung das saure Ammoniumsalz der Imidazol-dicarbonsäure. Das neutrale Salz, das man aus einer Auflösung der Säure in konz. Ammoniak durch Alkohol ausfällen kann, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und verliert das an die zweite Carboxylgruppe gebundene Ammoniak vollständig.

1.56 g Imidazol-dicarbonsäure wurden in 3–4 ccm konz. Ammoniakwasser gelöst und mit 20 ccm Alkohol versetzt. Allmählich erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von farblosen Nadelchen. Nach 3-stdg. Stehen wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: 1.8 g. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde in 0.1695 g der Ammoniak-Gehalt bestimmt; verbraucht: 13.88 ccm $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$; ber. für $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2, 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$: 16.3 ccm; d. s. 85% der berechneten Menge Ammoniak. 30% der an das zweite Carboxyl gebundenen Base waren also schon beim Absaugen und Trocknen verloren gegangen.

Titration nach 24 Stdn.: 0.1579 g Stbst.: 10.0 ccm $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$; ber. 15.18 ccm. Gef. 65.9% des für $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2, 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ berechneten NH_3 oder etwa 68% Verlust der zweiten Ammoniakgruppe.

Titration nach 66 Stdn.: 0.1720 g Stbst.: 9.02 ccm $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$; ber. 9.01 ccm für $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2, \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; es lag also reines saures Salz vor. Der Geruch nach Ammoniak war gänzlich verschwunden.

Aus den Versuchen folgt, daß die Imidazol-dicarbonsäure wegen der geringen Acidität der einen Carboxylgruppe nicht imstande ist, mit schwächeren flüchtigen Basen, wie Ammoniak, beständige neutrale Salze zu bilden. Sie verhält sich also in diesen Fällen praktisch wie eine einbasische Säure.

Fast die gleichen Verhältnisse hat Bülow⁴⁾ bei der 2.5-Dimethyl-1-[1',2'.4'-triazolyl-3']-pyrrol-3.4-dicarbonsäure gefunden. Er verbrauchte unter Anwendung von Phenol-phthalein als Indicator zur Titration der zweiten Carboxylgruppe nur etwa 82% der berechneten Menge Natronlauge und erhielt ebenfalls durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung das saure Ammoniumsalz. Er führt das auf sterische Hinderung der in *o*-Stellung befindlichen Carboxylgruppen zurück. Ich glaube, daß man den Grund eher in dem basischen Charakter des an die Carboxyle gebundenen Komplexes zu suchen hat, welcher die Acidität herabsetzt. Sicherlich würden Versuche, ein neutrales Natriumsalz der Säure herzustellen, erfolgreich sein.

Beim Erhitzen des sauren Calcium- oder Barium-Salzes der Imidazol-dicarbonsäure bildet sich kein Keton, sondern es entsteht neben Zersetzungsprodukten (wie Cyanwasserstoff) Imidazol.

⁴⁾ B. 42, 2487 [1909].