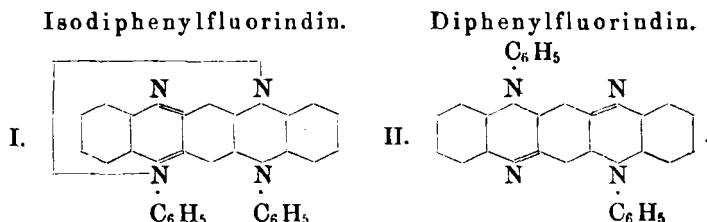


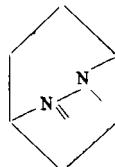
Mercurichloriddoppelsalz und Jodür sind ebenfalls unlösliche Niederschläge.



Die heisse Lösung von 1 g Chlorid in einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Wasser, welche übrigens entgegen der früheren Angabe deutliche purperviolette Fluorescenz zeigt, wurde mit frisch destillirtem Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt. Sofort scheidet sich ein grasgrüner, mikrokristallinischer Niederschlag der Base aus, welcher, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, deutlichen Metallglanz zeigt und zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

C₃₀H₂₂N₄. Ber. C 82.19, H 5.02, N 12.78.
Gef. » 81.82, 82.38, » 5.02, 4.99, » 12.56, 12.47.

Es ist also jeder Zweifel ausgeschlossen, dass die Base frei von Sauerstoff und ein Isomeres des Diphenylfluorindins (Formel II) ist. Man wird daher in dem Körper zwischen dem Azoniumstickstoff und dem dazu in Parastellung befindlichen Azinstickstoff eine Brückenbindung folgender Form annehmen dürfen:

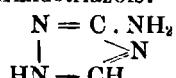


Genf, 29. August 1898, Universitätslaboratorium.

415. **Wilhelm Manchot:** Ueber Oxytriazolcarbonsäure und Oxytriazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

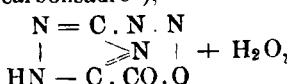
Die Diazotirung des Amidotriazols:



führt, wie J. Thiele und der Verfasser dieser Mittheilung gezeigt

haben¹⁾), in salzsaurer Lösung direct zum entsprechenden Chlortriazol, indem Umsetzung im Sinne der Sandmeyer'schen Reaction spontan schon in der Kälte eintritt.

Unter diesen Umständen waren Versuche, vom Amidotriazol zum Oxytriazol zu gelangen, von vornherein ziemlich aussichtslos. Wohl aber war auf die Gewinnung einer Oxyverbindung zu rechnen, wenn man die Diazotriazolcarbonsäure²⁾,



welche leicht in festem Zustand isolirt werden kann, durch Kochen mit Wasser zersetzt. Vorläufige Versuche in dieser Richtung führten jedoch nicht gleich zu dem gewünschten Resultat und wurden — aus äusseren Gründen — zunächst nicht weiter verfolgt. Neuerdings habe ich dieselben wieder aufgenommen, nachdem mir Hr. Prof. Thiele die weitere Bearbeitung dieses Gebietes freundlichst überlassen hat; es ist mir gelungen, die genannte Umsetzung glatt zu bewerkstelligen, und das früher beobachtete Auftreten amorpher Producte fast ganz zu vermeiden.

Die so entstehende Oxytriazolcarbonsäure geht beim Schmelzen glatt in Oxytriazol über. Letzteres ist inzwischen von Widman und Cleve³⁾ beschrieben worden. Die genannten Autoren haben dasselbe vor Kurzem durch Einwirkung von Ameisensäure auf das nach Thiele dargestellte Acetonsemicarbazou erhalten.



Man übergießt einige Gramme der Diazotriazolcarbonsäure mit etwa dem 12–15-fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure (sp. Gew. 1.18) und erhitzt mit einer kleinen Flamme, bis die bald eintretende Stickstoffentwickelung beendet ist. Es ist nicht nöthig, die Temperatur bis zum Sieden zu steigern, auch fand ich es bei Anwendung von 5 g oder mehr Diazosäure nicht vortheilhaft, mit dem Erhitzen bis zur Zersetzung der letzten Spur von Diazoverbindung (nachweisbar durch Naphthsulfosäure) fortzufahren. Verdünnte Salpetersäure (sp. Gew. 1.08) leistete etwa dieselben Dienste wie Schwefelsäure.

Beim Erkalten scheidet sich die Oxsäure krystallisiert und in reichlicher Menge (mehr als 80 pCt. der theoretischen) aus. Sie wird aus Wasser, von welchem sie in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme sehr leicht gelöst wird, umkrystallisiert. Man erhält sie so in stumpf

¹⁾ Manchot, Dissertation München 1895; im Erscheinen in den Ann. d. Chem.; ausführliches Referat in Brühl, Hjelt und Aschan, Chemie der fünfgliedrigen heterocyclischen Systeme (Vieweg 1898), S. 474 ff.

²⁾ l. c. ³⁾ Diese Berichte 31, 378.

zugespitzten, prismatischen, kleinen Nadeln, welche oft in sehr charakteristischer Weise rosettenförmig verwachsen sind (Mikroskop).

Die Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser.

$C_3H_3N_3O_3 + H_2O$. Ber. C 24.49, H 3.40, N 28.57.

Gef. » 24.79, » 3.40, » 29.00.

Es ist nicht ganz leicht, die Säure absolut rein zu erhalten, der Stickstoffgehalt ist meist etwas zu gross, vermutlich in Folge einer Beimengung von Oxytriazol. Das Krystallwasser wird unter 120° nur schwierig abgegeben, während bei höherem Erhitzen bereits weiter gehende Zersetzung beobachtet wurde (gef. bei 125° 12.71, ber. 12.24 pCt. Wasser).

Schmelzpunkt 205° (unter Zersetzung). In kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leichter löslich.

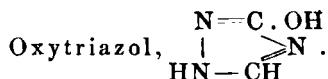
Oxytriazolcarbonsäure ist eine ziemlich starke Säure; die wässrige Lösung röthet Lakmus und zersetzt Natriumcarbonat in der Kälte. Mit Silbernitrat entsteht ein weisser, mit Kupfersulfat ein hell blau-grüner Niederschlag. Eisenchlorid giebt keine Färbung.

Weshalb die Zersetzung der Diazosäure durch Wasser nicht zum Ziele führt, lässt sich nicht angeben. Der Diazostickstoff wird auch hierbei quantitativ abgespalten.

$C_3H_3N_3O_3$. Ber. N₂ 17.83. Gef. N₂ 17.81, 17.95.

Doch überwiegt, auch bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, die Bildung amorpher (vielleicht polymerer) Substanzen. Den letzteren ist jedoch eine geringe Quantität krystallisirter Oxsäure beigemengt, wie ich, einmal im Besitz der letzteren, mit Hülfe des Mikroskops leicht wahrnehmen konnte¹⁾.

¹⁾ Dass in manchen Fällen Hydroxylderivate aus Diazoverbindungen bei Gegenwart von Schwefelsäure leichter zu gewinnen sind, als ohne diese, ist ja schon lange bekannt (Heinichen, Ann. d. Chem. 253, 282). Im vorliegenden Fall konnte ich eine glatte Umsetzung sowohl durch verdünnte Schwefelsäure wie Salpetersäure — also stark dissociirte Säuren — bewirken; doch genügte zur Erreichung eines erheblichen Effects nicht die Zugabe einiger Tropfen verdünnter Säure, und ferner führte auch die Anwendung der schwach dissociirten Essigsäure nicht zum Ziele. Hierdurch drängt sich die Vermuthung auf, dass vielleicht die specifische Wirkung der Wasserstoffionen hierbei eine Rolle spielt, dass also ein Zusammenhang bestehen könnte zwischen dem Reactionsverlauf und der Menge der anwesenden Wasserstoffionen. Als schwach dissociirte Säure liefert die Diazotriazolcarbonsäure selber einige Wasserstoffionen. Daraus wäre zu erklären, dass auch bei der Zersetzung durch Wasser eine gewisse Menge der Oxsäure entsteht. Ich werde versuchen, ob sich in diesem und ähnlichen Fällen exacte Experimentaldaten gewinnen lassen, die einen Einblick in diese Verhältnisse gestatten. Doch dürfte dies Unternehmen wohl auf erhebliche Schwierigkeiten stossen.



Erhitzt man Oxytriazolcarbonsäure zum Schmelzen, so giebt sie Kohlensäure ab und geht glatt in Oxytriazol über. Die Schmelze erstarrt sofort und besteht aus reinem Oxytriazol, wie die folgende Analyse beweist:

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 28.23, H 3.53, N 49.41.
Gef. » 28.36, » 3.81, » 49.39.

Die Anwendung wasserfreier Oxysäure ist nicht nöthig. Hatte man unreines Material verwendet, so kann man aus der Schmelze die Verbindung durch kochenden, absoluten Alkohol leicht extrahiren.

An meinem Thermometer schmolz das Oxytriazol bei 232° (Widman und Cleve 234°); durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhielt ich ein bei 136° schmelzendes Derivat (Diacetylverbindung nach Widman und Cleve: 137°). Der Beschreibung der genannten Autoren, welche sich vollkommen mit meinen Beobachtungen deckt, möchte ich nur hinzufügen, dass das Oxytriazol, wie ein Phenol, in alkalischer Lösung mit Diazobenzol-*p*-sulfosäure wie auch mit Diazotriazolcarbonsäure Rothfärbung giebt, also »kuppelt«, was ein weiterer Beweis für den aromatischen Charakter der Triazolderivate ist.

Wenn ich die Zersetzung der Diazotriazolcarbonsäure durch Salpetersäure bewirkt hatte, so hinterblieb beim Eindampfen der salpetersauren Mutterlauge ein Rückstand, welcher mit Silberlösung einen gelben Niederschlag giebt und von Alkalien mit rothgelber Farbe gelöst wird. Ob hier ein Nitrokörper, vielleicht ein Nitrooxytriazol, vorliegt, soll die weitere Untersuchung ergeben; doch werde ich mich natürlich ausserhalb des Widman'schen Arbeitsgebietes halten. Dagegen beabsichtige ich, mich mit den Amido- und Diazo-Triazolen, namentlich mit den Umsetzungen der im Vorstehenden öfter genannten Diazosäure weiter zu beschäftigen. Insbesondere soll auch das Triazylhydrazin bearbeitet werden; die Reduction der Diazotriazolcarbonsäure gelingt zwar nur unter bestimmten Bedingungen einigermaassen glatt, doch habe ich Benzaltriazylhydrazin (Schmp. 225°) bereits in guter Ausbeute erhalten.