

Dass die alkalisch reagirende Stärke mit Kohlensäure wesentlich mehr Maltose lieferte als bei Abschluss der Kohlensäure, ist leicht verständlich: ein Theil der Milchsäure ist eben durch das Alkali gebunden worden, sodass die Säureconcentration schwächer war als bei den anderen Stärken. Auffallend dagegen ist es, dass bei der sauer reagirenden Stärke die Kohlensäure einen wesentlich schwächer hemmenden Einfluss zeigt, als bei der neutral reagirenden. Ein Grund dafür konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden.

Wie Efferont für eine Anzahl Stoffe, z. B. Asparagin, gezeigt hat, dass sie ihren günstigen Einfluss nur dann geltend machen können, wenn auf grosse Stärkemengen sehr kleine Diastasemengen kommen, so gilt dies auch für die Kohlensäure. Wurden auf 250 ccm 1-procentigen Stärkekleisters statt 5 ccm 25 ccm Malzauszug gegeben, so war sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von Kohlensäure dieselbe Menge Maltose gebildet, nämlich 71.8 Theile auf 100 Theile Stärketrockensubstanz; das End-Verhältniss Maltose zu Dextrin wird durch die Gegenwart von Kohlensäure nicht verändert, und ihre Wirkung besteht nur in einer Reactionsbeschleunigung.

160. Otto Dimroth: Ueber eine Synthese von Derivaten des 1.2.3-Triazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 27. Februar 1902.)

Von den beiden Gruppen von Triazolen, bei welchen die drei Stickstoffatome mit einander verkettet sind, ist die Reihe des 1.2.5- oder Oso-Triazols eingehend untersucht, während von den 1.2.3-Triazolen (auch Pyrro- α, β -Diazole genannt) bis jetzt wesentlich die Benzoderivate, die Azimidoverbindungen, Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen sind. Von diesen ausgehend, ist man durch Sprengung des Benzolkernes zu den Carbonsäuren des einfachen 1.2.3-Triazolrings gelangt¹⁾.

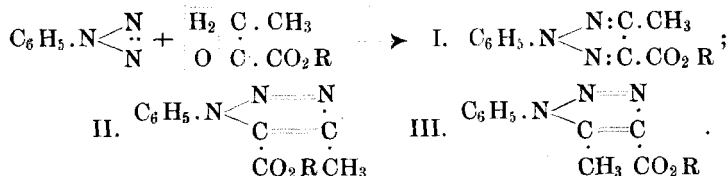
Im Folgenden möchte ich über eine sehr verallgemeinerungsfähige Synthese berichten, welche die 1.2.3-Triazolverbindungen zu leicht zugänglichen Körpern macht.

Ursprünglich von dem Gedanken ausgehend, ob Körper vom Typus des Natracetessigesters, Natriummalonsäureesters u. s. w. ebenso, wie sie sich an bestimmte Kohlenstoffdoppelbindungen anlagern können, sich auch an manche Stickstoffdoppelbindungen zu addiren

¹⁾ Bladin, diese Berichte 26, 545, 2736 [1893]. Zincke, Ann. d. Chem. 291, 313 [1896]; ebenda 311, 276 [1900] und 313, 251 [1900].

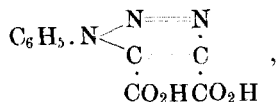
vermögen, wurde versucht, Acetessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Diazobenzolimid zu condensiren. Es gelingt dies auch; doch ist der so erhaltene Ester kein Additionsproduct; er besitzt die Formel $C_{12}H_{13}O_2N_3$; es hat sich also gleichzeitig ein Molekül Wasser abgespalten.

Die nächstliegende Annahme war, dass ein Derivat des Triazols sich gebildet hatte. Dies konnte in dreierlei Weise geschehen, entsprechend folgenden Formelbildern:



I ist ein Derivat des Oso-Triazols, II und III leiten sich vom 1.2.3-Triazol ab.

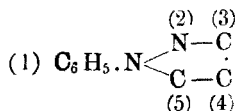
Nun liess sich die dem Ester zu Grunde liegende Säure durch Oxydation mit Permanganat überführen in eine Dicarbonsäure, welche sich als identisch erwies mit der von Michael¹⁾ und Zincke²⁾ dargestellten 1-Phenyl-1.2.3-triazol-4.5-dicarbonsäure,



deren Constitution mit Sicherheit feststeht. Daraus ergibt sich, dass die Formel I auszuschliessen ist. Die Entscheidung zwischen Formel II und III wurde auf folgendem Wege gefunden:

Die erwähnte Dicarbonsäure spaltet bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder besser beim Erhitzen mit Wasser auf 130° ein Molekül Kohlensäure ab und geht über in eine Monocarbonsäure, in welcher mit grosser Wahrscheinlichkeit die Carboxylgruppe in Stellung 4 sitzt.

Es haben nämlich Claisen und Roosen³⁾ gezeigt, dass bei den Carbonsäuren des Phenylpyrazols der Satz gilt, dass von den drei Plätzen (3), (4) und (5), welche die Carboxylgruppen einnehmen können,



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 48, 94 [1893]; Am. chem. Journ. 20, 383 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 313, 291 [1900].

³⁾ Diese Berichte 24, 1892 [1891]; Ann. d. Chem. 278, 273 [1894].

die (5)-Stellung, also die der *N*-Phenylgruppe benachbarte, diejenige ist, an welcher die Carboxylgruppe am lockersten haftet. Es spaltet beispielsweise die 1-Phenylpyrazol-3.5-dicarbonsäure beim Erhitzen die in (5) sitzende Carboxylgruppe zunächst ab. Bei der weitgehenden Analogie, welche zwischen Pyrazol- und Triazol-Gruppe besteht, ist mit grosser Sicherheit der Schluss zu ziehen, dass in ähnlicher Weise die 1-Phenyltriazol-4.5-dicarbonsäure die in (5)-Stellung befindliche Carboxylgruppe am leichtesten verlieren wird. Die durch partielle Kohlensäurespaltung erhaltliche Monocarbonsäure ist also die 1-Phenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure.

Eine isomere Monocarbonsäure, welche also nur die 5-Carbonsäure sein kann, wurde aus dem Condensationsproduct von Acetessigester mit Diazobenzolimid dadurch erhalten, dass zunächst die Carboxylgruppe abgespalten wurde und das so erhaltene Phenylmethyltriazol oxydirt wurde. Daraus folgt, dass jenes das 1-Phenyl-5-methyltriazol, $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} N=N \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \quad C \\ | \quad | \\ CH_3 \quad H \end{smallmatrix}$, ist und die ursprüngliche Säure die

1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure (Formel III).

Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt wird aus den Phenyltriazolcarbonsäuren das schon bekannte 1-Phenyl-1.2.3-triazol¹⁾ erhalten.

Wie mit Acetessigester, so lässt sich Diazobenzolimid²⁾ auch mit anderen β -Ketosäureestern condensiren; auch Malonsäureester und ähnliche Verbindungen treten in Reaction. Hierüber hoffe ich bald berichten zu können.

Experimentelles.

Condensation von Acetessigester mit Diazobenzolimid.

Da bei der Condensation sich Wasser bildet, so wird unter den Versuchsbedingungen stets ein Theil des Esters verseift. Zweckmässig ist es daher, das Verfahren so zu gestalten, dass ausschliesslich Säure gebildet wird. Man verfährt in folgender Weise:

Zu einer erkalteten Lösung von 23 g Natrium in 400 ccm absolutem Alkohol giebt man 131 g Acetessigester und 119 g Diazo-

¹⁾ Michael, Am. chem. Journ. 20, 383 [1898]; Zincke, Ann. d. Chem. 313, 294 [1900].

²⁾ Aehnlich dem Diazobenzolimid scheint sich Diazoessigester zu verhalten, der an Stelle der $.N \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \quad C \\ | \quad | \end{smallmatrix}$ -Gruppe den Ring $.C \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad N \end{smallmatrix}$ enthält; es ist zu erwarten, dass Abkömmlinge der Pyrazole entstehen. Die Untersuchung hierüber ist im Gange.

benzolimid¹⁾, und wärmt am Wasserbade an. Sobald die Flüssigkeit zu sieden beginnt, wird der Kolben vom Bad entfernt und durch zeitweiliges Kühlen dafür gesorgt, dass die Reaction, bei der sich viel Wärme entwickelt, nicht zu heftig wird. Ist die Hauptreaction vorüber, so kocht man noch eine Stunde am Wasserbade weiter. Der Kolbeninhalt erstarrt dabei vollständig zu einer Krystallmasse des Natriumsalzes. Dies wird schliesslich durch Zugabe der eben nöthigen Menge heissen Wassers gelöst; im Falle die Reaction neutral geworden ist, noch mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, und, um die Verseifung sicher zu vollenden, nochmals eine Stunde gekocht. Man giebt nun noch etwa $\frac{3}{4}$ Liter heisses Wasser zu und säuert mit Salzsäure an. Die beim Erkalten auskrystallisirende Säure ist nach dem Waschen mit Wasser für alle Zwecke genügend rein und besitzt meist den richtigen Schmelzpunkt. Aus der Mutterlauge wird durch Eindampfen noch eine erhebliche Menge weniger reine Säure gewonnen, die man in heissem Wasser und der eben nöthigen Menge Soda löst. Von etwas Harz wird abfiltrirt und mit Thierkohle gekocht. Durch Ansäuern erhält man dann völlig weisse und reine Substanz. Die Gesamtausbeute beträgt 150—160 g, also etwa 75—80 pCt. der Theorie.

1-Phenyl-5-methyl-1.2.3-Triazolcarbonsäure.

Krystallisirt aus Wasser, in welchem sie in der Kälte schwer löslich ist, in prismatischen Nadeln, aus Benzol in Spiessen. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°.

0.2265 g Sbst.: 0.4897 g CO₂; 0.0920 g H₂O. — 0.2470 g Sbst.: 46.8 ccm N (22.5°, 734 mm).

C₁₀H₉O₂N₃. Ber. C 59.1, H 4.4, N 20.7.

Gef. » 59.0, » 4.5, » 20.7.

0.1902 g Sbst. verbrauchen bei der Titration 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm.-Natronlauge. Ber. 9.3 ccm.

Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser; das Kaliumsalz löst sich schwer in concentrirter Kalilauge; aus schwach verdün-

¹⁾ Zur Darstellung grösserer Mengen Diazobenzolimid wurde das von E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 92 [1878], angegebene Verfahren etwas modificirt: 300 g Phenylhydrazin werden in ein Gemisch von 450 ccm rauchende Salzsäure ($1\frac{1}{2}$ Mol.) und 4 l Wasser gegossen und durch Einwerfen von Eis gekühlt. Man lässt so viel Natriumnitritlösung zufließen, bis überschüssige salpetrige Säure nachweisbar ist. Es wird stets erheblich mehr als ein Molekül Nitrit verbraucht (etwa 240 g, statt 210 g). Das Phenylhydrazinchlorhydrat löst sich rasch und verwandelt sich sogleich in Diazobenzolimid. Nitrosophenylhydrazin ist des Salzsäureüberschusses wegen nicht nachzuweisen. Die Hauptmenge des Wassers wird schliesslich durch Abhebern entfernt, der Rest ausgeüthert und mit Dampf destillirt. Ausbeute 240 g.

tem Alkohol krystallisirt es in Blättchen; in absolutem Alkohol ist es unlöslich.

0.1416 g Sbst.: 0.0514 g K_2SO_4

$C_{10}H_8O_2N_3K$. Ber. K 16.2. Gef. K 16.3.

Das Ammoniumsalz, erhalten durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die alkoholische Lösung der Säure, scheidet sich aus heissem Alkohol beim Erkalten in Krystallkrusten ab.

0.1970 g Sbst.: 45.3 cem N (21° , 735 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 25.5. Gef. N 25.3.

Die Salze der Schwermetalle sind sämmtlich schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Das Kupfersalz erhält man in prächtigen, blauen Prismen, wenn man zu der Lösung eines Alkalisalzes in sehr viel heissem Wasser Kupfersulfat giebt.

0.1443 g Sbst.: 0.0245 g CuO .

$C_{20}H_{16}O_4N_6Cu$. Ber. CuO 17.0. Gef. CuO 17.0.

Der Methylester, durch Esterificiren mit Methylalkohol und Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in glänzenden Blättchen; er schmilzt bei $73-74^\circ$.

0.2082 g Sbst.: 0.4633 g CO_2 , 0.0985 g H_2O .

$C_{11}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 60.8, H 5.1.

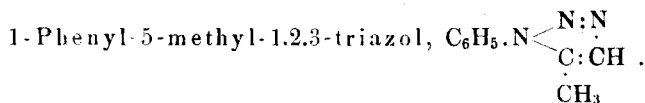
Gef. » 60.7, » 5.3.

Der Aethylester wird erhalten durch Esterificiren der Säure oder direct aus Diazobenzolimid, Acetessigester und Natriumäthylatlösung, wenn man die Condensation in der Kälte vornimmt¹⁾: Er krystallisirt aus Aether-Ligroin in Blättchen, die bei 60° schmelzen.

0.2082 g Sbst.: 0.4743 g CO_2 , 0.1052 g H_2O . — 0.2633 g Sbst.: 43.2 cem N (19.5° , 737 mm).

$C_{12}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 62.3, H 5.6, N 18.2.

Gef. » 62.1, » 5.6, » 18.2.



Die eben beschriebene Säure wird, sorgfältigst getrocknet, in Portionen von 30 g in einem auf 160° geheizten Metallbade erhitzt. Sie schmilzt unter ruhiger Kohlensäureentwicklung. Wenn diese völlig beendet ist, lässt man erkalten. Es erstarrt dann die Masse zu einem fast farblosen Krystallkuchen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Phenylmethyltriazol ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser. Aus warmem, niedrig siedendem Petroläther erhält man es in Blättchen; durch Lösen in kaltem Al-

¹⁾ Neben unangegriffenem Diazobenzolimid und durch Verseifung gebildeter Säure.

kohol und Ausspritzen mit nicht zu viel Wasser in schönen, prismatischen Krystallen. Schmp. 64° .

0.1599 g Sbst.: 0.3972 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.2055 g Sbst.: 48.2 ccm N (18.5° , 743 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$. Ber. C 67.9, H 5.7, N 26.4.

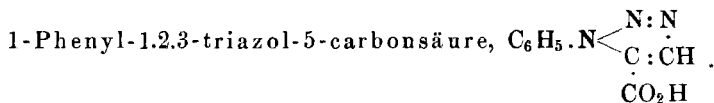
Gef. » 67.8, » 5.9, » 26.4.

Die Verbindung hat basische Eigenschaften, löst sich in verdünnter Salzsäure und fällt bei weiterem Verdünnen mit Wasser nicht heraus. Beim Verdampfen der salzsauren Lösung hinterbleibt jedoch kein Salz, sondern die freie Base. Mit Platinchlorid entsteht ein schwer lösliches Doppelsalz. Mit Wasserdampf ist das Phenylmethyltriazol schwer flüchtig, das Destillat bleibt klar, doch lässt sich durch Ausäthern einiges gewinnen. Der Geruch ist angenehm aromatisch, an Pilze erinnernd.

Oxydation des Phenyl-methyl-triazols.

40 g Triazol werden unter heissem Wasser geschmolzen, worauf man mit Natronlauge alkalisch macht und durch langsames Zufließen lassen einer heiss gesättigten Lösung von 120 g Kaliumpermanganat oxydirt. Dabei erhält man die Flüssigkeit, am besten um das lästige Stossen zu vermeiden, durch Einleiten von Wasserdampf, ständig im Sieden.

Das Filtrat vom Braunstein wird stark eingedampft und in Eis gestellt, es krystallisirt dann in nicht unerheblicher Menge — 7 g — unangegriffenes Triazol aus¹⁾. Aus dem Filtrat fällt man in der Siedebitze die Säure aus, saugt nach dem Erkalten ab und wäscht mit Wasser. Ausbeute 29 g = 75 pCt. der Theorie (das zurückgewonnene Ausgangsmaterial abgerechnet).



Sehr schwer löslich auch in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem. Löst sich in rauchender Salzsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus, besitzt also noch schwach basische Eigenschaften. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 176° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

0.2608 g Sbst.: 0.5483 g CO_2 , 0.0900 g H_2O . — 0.2205 g Sbst.: 45.1 ccm N (21.5° , 732 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 57.1, H 3.7, N 22.2.

Gef. » 57.3, » 3.8, » 22.3.

¹⁾ In prächtigen, grossen Spiessen.

Das Kaliumsalz ist äusserst löslich in Wasser; aus Sprit krystallisirt es in hübschen Nadelchen.

0.2220 g Sbst.: 0.0845 g K_2SO_4 .

$C_9H_6O_2N_3K$. Ber. K 17.2. Gef. K 17.1.

Das ebenfalls leicht lösliche Baryumsalz krystallisirt aus sehr wenig Wasser in Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.2376 g Sbst. (lufttrocken): 0.1001 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}O_4N_6Ba + 2H_2O$. Ber. Ba 42.5. Gef. Ba 42.2.

Besonders charakteristisch ist auch hier das Kupfersalz, das, in derselben Weise wie das Kupfersalz der Phenylmethyltriazolcarbonsäure aus sehr verdünnter heisser Lösung dargestellt, prächtige blaue Blättchen bildet, die eine etwas rothstichigere Farbe besitzen, als das Salz der eben erwähnten Säure. In Wasser ist es unlöslich. Auch die übrigen Schwermetallsalze sind unlöslich.

Der Methylester krystallisirt aus ein wenig verdünntem Methyalkohol in feinen Nadelchen. Schmp. 101° .

0.1282 g Sbst.: 23.8 ccm N (19° , 736 mm).

$C_{10}H_9O_2N_3$. Ber. N 20.7. Gef. N 20.7.

Der Aethylester wird aus reinem Petroläther unter Zusatz von etwas Aether in hübschen langen Nadeln erhalten, die bei $54-55^{\circ}$ schmelzen.

Das Amid¹⁾, über das Chlorid dargestellt, ist schwer löslich in Aether und Benzol. Aus Wasser krystallisirt es in Prismen. Schmp. 146° .

0.2330 g Sbst.: 62.8 ccm N (18° , 735 mm).

$C_9H_8ON_4$. Ber. N 29.8. Gef. N 30.1.

1-Phenyl-1.2.3-triazol.

Die Phenyltriazolcarbonsäure spaltet, einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, Kohlensäure ab und geht glatt über in Phenyltriazol. Der nach dem Erkalten erstarrte Kuchen wurde aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung in unregelmässigen Täfelchen, die bei 56° schmelzen. Sie ist schon von Michael, Luehn und Higbee²⁾ und von Zincke³⁾ beschrieben worden.

0.1786 g Sbst.: 0.4274 g CO_2 , 0.0764 g H_2O . — 0.1888 g Sbst.: 49.7 ccm N (21° , 734 mm).

$C_8H_7N_3$. Ber. C 66.2, H 4.8, N 29.0.

Gef. » 66.4, » 4.9, » 28.9.

¹⁾ Von Hrn. Eberhardt dargestellt.

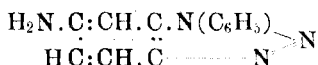
²⁾ Am. chem. Journ. 20, 383 [1898].

³⁾ Zincke, Ann. d. Chem. 313, 294 [1900].

Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonsäure zur Dicarbonsäure.

Die Säure wird in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Zufließenlassen einer heissen Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt, wobei man durch Einleiten von Dampf die Flüssigkeit ständig im Kochen erhält. Es wird etwa das dreifache Gewicht der angewandten Säure an Kaliumpermanganat verbraucht. Wenn schliesslich die Lösung nicht mehr entfärbt wird, so zerstört man den letzten Rest des Permanganats mit Alkohol, saugt heiss ab und kocht den Braunstein sorgfältig mit Wasser aus. Das auf ein kleines Volumen eingeeengte Filtrat wird mit Salzsäure stark übersättigt. Es krystallisirt dann sehr bald die in Salzsäure schwer lösliche Phenyltriazoldicarbonsäure aus, die bei richtig geleiteter Operation sofort in reinem Zustand erhalten wird. Ist nicht die genügende Menge Kaliumpermanganat angewendet worden, so ist der Dicarbonsäure noch unveränderte Phenylmethyltriazolcarbonsäure beigemischt. Die Trennung der beiden gelingt leicht durch Auskochen mit Chloroform. Die Monocarbonsäure ist darin spielend löslich, während die Dicarbonsäure zum grössten Theil ungelöst bleibt. Der Rest derselben scheidet sich beim Erkalten aus.

Die Säure erwies sich als identisch mit der 1-Phenyl-1.2.3-triazol-4.5-dicarbonsäure, die von Michael, Luehn und Higbee¹⁾ aus Diazobenzolimid und Acetylendicarbonsäureester erhalten und vor kurzem von Zincke²⁾ durch Oxydation aus dem Phenylazimidoaminobenzol



dargestellt wurde, wodurch die Constitution erwiesen ist.

Uebereinstimmend mit der Angabe von Zincke krystallisirte unsere Säure aus verdünnter Salzsäure in Prismen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1772 g Subst.: 0.3095 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₁₀H₇O₄N₃ + H₂O. Ber. C 47.3, H 3.6.

Gef. » 47.7, » 3.8.

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei 148°.

Der Dimethylester, nach der üblichen Weise gewonnen, krystallisirt aus Methylalkohol in Nadeln, die bei 127° schmelzen.

1-Phenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure.

Durch kurzes Erhitzen der entwässerten Dicarbonsäure lässt sich die Operation so leiten, dass nur eine Carboxylgruppe abgespalten

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 48, 94 [1893]; Am. chem. Journ. 20, 381 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 313, 291 [1900].

wird¹⁾. 1 g der Säure wurde im Metallbade eben zum Schmelzen erhitzt und nach einigen Minuten, während die Kohlensäureentwicklung noch andauerte, wieder aus dem Bade entfernt. Durch Krystallisation aus heissem Chloroform wurden zweierlei deutlich zu unterscheidende Krystalle erhalten; feine Nadelchen, die sich in kaltem Wasser leicht auflösten und compacte Krystalldrusen, die in Wasser in der Kälte nur schwierig löslich sind.

Die in Wasser lösliche Säure ist unverändert gebliebene Dicarbonsäure, die aus verdünnter Salzsäure in der charakteristischen Form dieser Säure krystallisirte. Die schwer lösliche Säure ist die gesuchte Monocarbonsäure; sie kann durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol leicht rein erhalten werden.

Zur Darstellung derselben in grösseren Mengen ist die beschriebene Methode wenig geeignet; man erhält die Säure besser durch Ueberhitzen der Dicarbonsäure mit Wasser. Ein Theil derselben wird mit 10 Theilen Wasser im Einschmelzrohr $\frac{3}{4}$ Stunden auf 130–140° erhitzt. Die Röhre öffnet sich unter Druck. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Monocarbonsäure ist krystallinisch ausgeschieden, sie wird abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält sie so in schönen Prismen, die ein Molekül Methylalkohol enthalten, der im Vacuum oder durch Trocknen bei 100° abgegeben wird, wobei die glänzenden Krystalle ein mattes Aussehen bekommen. Der Schmelzpunkt der getrockneten Säure liegt bei 151°.

0.2165 g Sbst.: 0.0310 g Methylalkohol.

$C_9H_7O_2N_3 + CH_3.OH$. Ber. $CH_3.OH$ 14.5. Gef. $CH_3.OH$ 14.3.

0.1944 g Sbst.: 0.4091 g CO_2 , 0.0712 g H_2O .

$C_9H_7O_2N_3$. Ber. C 57.10, H 3.70.

Gef. » 57.40, » 4.00.

Titration: 0.1775 g Sbst.: 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge. Ber. 9.4 ccm.

Die Phenyltriazol-4-carbonsäure kommt aus heissem Wasser, in welchem sie sich reichlich löst, beim Erkalten zunächst als ölige Trübung heraus und krystallisirt dann in feinen Nadeln. In Benzol löst sie sich schwer in der Kälte, leicht bei Siedetemperatur. Sie ähnelt in ihren Eigenschaften sehr der 1-Phenyl-5-methyltriazol-4-carbonsäure, welche die Carboxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom trägt; unterscheidet sich dagegen wesentlich von der 5-Carbonsäure²⁾.

¹⁾ Michael, Luehn und Higbee erhielten durch energische Kohlensäureabspaltung Phenyltriazol.

²⁾ Die Schmelzpunkte der drei Phenylorthotriazolcarbonsäuren und ihrer Ester und Nitroverbindungen seien hier zusammengestellt:

	Schmp. der Säure	Methyl- ester	Aethyl- ester	Nitrover- bindung
1-Phenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure	151°	121°		200–202°
1-Phenyl-1.2.3-triazol-5-carbonsäure	176°	101°	54–55°	176°
1-Phenyl-1.2.5-triazol-3-carbonsäure	191–192°	89–90°	59°	236°

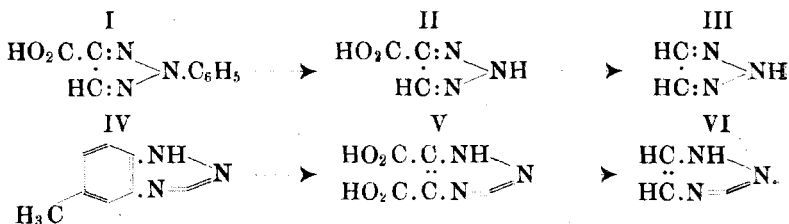
Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich in Wasser, die der Schwermetalle meist unlöslich. Das Kupfersalz bildet, aus sehr verdünnter heisser Lösung ausgefällt, hellblaue, kleine Prismen. Der Methylester krystallisiert aus Methylalkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 121°.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Carbonsäure Kohlensäure ab und wandelt sich in das schon beschriebene 1-Phenyl-1.2.3-triazol um.

161. Otto Dimroth: Isomerie bei den α -Triazolverbindungen.

(Eingegangen am 27. Februar 1902.)

Es sind in der Litteratur zwei Triazole mit benachbarten Stickstoffatomen beschrieben: das v. Pechmann'sche Osotriazol oder 1.2.5-Triazol (III)¹⁾, das erhalten wurde durch Aboxydation einer Phenylgruppe aus der *N*-Phenylosotriazolcarbonsäure (I) und Abspaltung von Kohlensäure aus der so gewonnenen Triazolcarbonsäure (II); zweitens das Pyrro- $\alpha\beta$ -diazol oder 1.2.3-Triazol (VI), das von Bladin²⁾ dargestellt wurde aus dem Abbauprodukt des Azimidotoluols (IV), einer nach ihrer Herkunft als 1.2.3-Triazoldicarbonsäure (V) bezeichneten Verbindung, durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlendioxyd.



Dies letztere Triazol hat später noch Zincke in Händen gehabt³⁾, der es nach einem Verfahren gewann, das dem Bladin'schen im Princip gleich ist; der Beschreibung hat er nichts Näheres hinzugefügt.

Es schien mir nun ein Zweifel daran, dass diese nach verschiedenen Methoden dargestellten Triazole wirklich auch verschiedene Individuen seien, nicht unberechtigt zu sein. Denn einerseits ist die Beschreibung, die Bladin von seinem Triazol giebt, keine allzu genaue und die Unterschiede, die er zwischen den beiden Triazolen

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 320 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 26, 2736 [1893].

³⁾ Ann. d. Chem. 311, 317 [1900].