

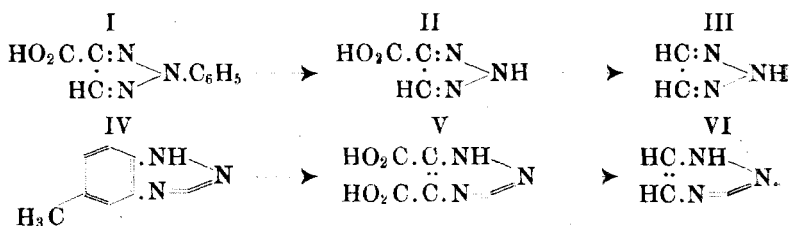
Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich in Wasser, die der Schwermetalle meist unlöslich. Das Kupfersalz bildet, aus sehr verdünnter heisser Lösung ausgefällt, hellblaue, kleine Prismen. Der Methylester krystallisiert aus Methylalkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 121°.

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].

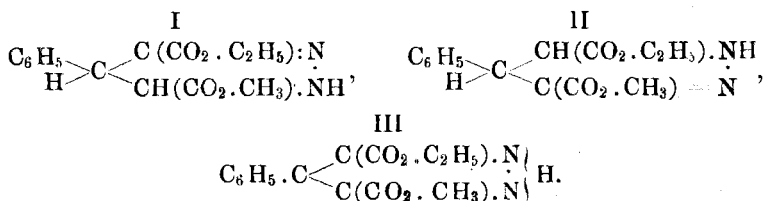
³⁾ Ann. d. Chem. 311, 317 [1900].

fand, sind nicht so gross, dass sie sich nicht allenfalls durch einen Irrthum erklären liessen¹⁾. Andererseits schienen mir gewichtige Gründe dagegen zu sprechen, dass die durch die beiden Formelbilder dargestellten Verbindungen wirklich eine gesonderte Existenz führten, ich glaubte vielmehr, dass zu erwarten sei, dass sie zu den »tautomeren« Verbindungen gehörten.

Es sei an einige Analogiefälle erinnert, welche diesen Schluss nahelegen; dabei will ich nur Beispiele aus dem Gebiet der cyclischen Verbindungen erwähnen und die ähnliche Tautomerie der Amidine und Formazyilverbindungen nicht in Betracht ziehen.

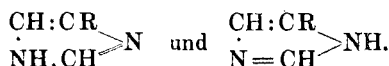
1. Der bekannteste Fall ist wohl die Identität von (3)- und (5)-Methylpyrazol, dargestellt aus 1-Phenyl-3-methylpyrazol bezw. aus 1-Phenyl-5-methylpyrazol²⁾.

2. Nach den jüngsten Untersuchungen Buchner's³⁾ entsteht aus den beiden Pyrazolinderivaten (I und II) durch Oxydation nur eine Pyrazolverbindung (III):

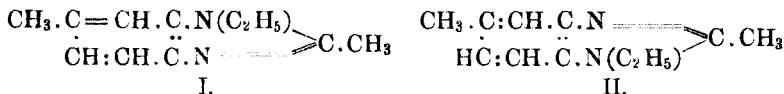


3. Trotz der zahlreichen, in der Pyrazolreihe ausgeführten Synthesen kennt man nur zwei *C*-Phenylpyrazole und nur zwei Pyrazolcarbonsäuren.

4. Es ist nichts davon bekannt, dass (4)- und (5)-Substitutionsproducte des Glyoxalins verschieden sind.



5. Man kennt keine isomeren Imidazole; aus den beiden isomeren μ -Methyl-*N*-äthyl-*m*-tolimidazolen (I und II) entsteht durch Entäthyliren nur ein Tolimidazol⁴⁾.



¹⁾ 1.2.5-Triazol: fester Körper, Schmp. 22.5°, Sdp. 203—204°. Benzoylderivat: Schmp. 100°.

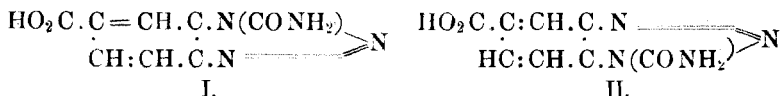
1.2.3-Triazol: Flüssigkeit, Sdp. 208—209°. Benzoylderivat: Schmp. 111—111.5°.

²⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 279, 190 [1894].

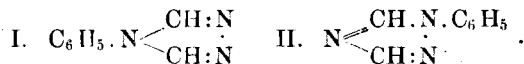
³⁾ Diese Berichte 35, 31 [1902].

⁴⁾ O. Fischer und Rigaud, diese Berichte 34, 4202 [1901].

6. Aus den zwei Azimidouramidobenzoëssäuren (I und II) entsteht bei der Zersetzung eine Azimidobenzoëssäure¹⁾.



7. Vor Kurzem wurde von Pellizari²⁾ das 1-Phenyl-1.3.4-triazol (I) abgebaut, er kam zu demselben Triazol, das Andreocci aus 1-Phenyl-1.2.4-triazol (II) erhalten hatte³⁾.

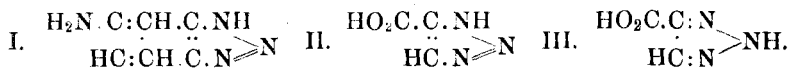


8. 4) Nach der Untersuchung von Freund⁵⁾ entsteht durch Oxydation des 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrazols (I) dasselbe Tetrazol wie aus dem 1-Phenyl-1.2.3.5-tetrazol (II).



Besitzt nun die in den erwähnten Fällen ermittelte Tautomerie auch Gültigkeit in der Reihe des Orthotriazols, so müsste das Bladin'sche Triazol identisch sein mit Pechmann's Oso-triazol.

Es ist aber in der *o*-Triazolgruppe noch ein anderer Isomeriefall beschrieben, der allen Analogien widerspricht. Zincke⁶⁾ hat eine durch Abbau des Azimidoaminobenzols (I) (durch verschiedene gechlorte Zwischenproducte hindurch) erhaltene Triazolcarbonsäure (II) beschrieben, die verschieden sein soll von v. Pechmann's Oso-triazolcarbonsäure (III)



Die Schmelzpunktdifferenz der beiden Säuren beträgt nur wenige Grade, die Beschreibung Zincke's ist nicht sehr ausführlich und ein Vergleich der beiden Säuren nicht durchgeführt. Es steht also die Verschiedenheit derselben nicht mit genügender Sicherheit fest.

Die Aufgabe, zu entscheiden, ob in den erwähnten Fällen identische Verbindungen vorliegen, oder ob hier in Ausnahmestellung zu den bei ähnlichen Ringcombinationen ermittelten Thatsachen wirkliche Isomerie vorliegt, schien mir nicht nur zur Kenntniss der

¹⁾ Zincke, Ann. d. Chem. 294, 313 [1896].

²⁾ Centralbl. 1902, I. 426.

³⁾ Vgl. auch Hantzsch, diese Berichte 33, 68 [1900].

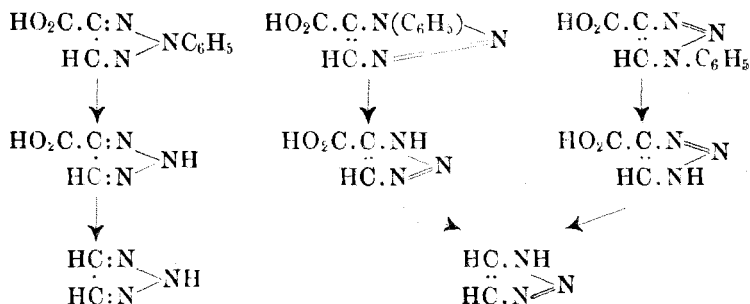
⁴⁾ Die unter 2, 5, 7, 8 angeführten Fälle sind erst nach Inangriffnahme dieser Arbeit veröffentlicht worden.

⁵⁾ Diese Berichte 34, 3110 [1901]. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 311, 317 [1901].

speciellen Gruppe der Triazole von Interesse zu sein, sondern es ist, wie ich glaube, von principieller Wichtigkeit für die Theorie der Tautomerieerscheinungen, wenn bei ähnlichen Verbindungen Isomere aufgefunden werden.

Das Versuchsmaterial, an dem die definitive Entscheidung zu treffen war, lag durch die in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Synthesen vor. Es sind zu der schon bekannten Phenylsotriazolcarbonsäure noch zwei Isomere dazu gekommen, sodass sämtliche der Theorie nach zu erwartenden *N*-Phenyl-carbonsäuren des Orthotriazols nunmehr bekannt sind. Durch Aboxydation der Phenylgruppe müsste man, unter der Voraussetzung, dass unsere Formelbilder die Zahl der existirenden Isomeren richtig zum Ausdruck bringen, zu drei verschiedenen Triazolcarbonsäuren kommen.

Formel I ist die *N*-Phenylsotriazolcarbonsäure; ihr Abbau ist schon von v. Pechmann ausgeführt worden, von den beiden anderen Säuren müsste eine zu der Zincke'schen Pyrroldiazolcarbonsäure führen, die zweite zu einem neuen Isomeren. Schliesslich sollten sich, wie dies aus den Formeln hervorgeht, aus den drei Säuren durch Abtrennung der Carbonylgruppe die zwei Triazole, das v. Pechmann'sche und das Bladin'sche, darstellen lassen.



Der Abbau der neuen Phenyltriazolcarbonsäuren wurde auf dem vielbewährten Umweg über die Nitro- und Amino-Säure ausgeführt und ergab das Resultat, dass nur eine Triazolcarbonsäure erhalten wird, die mit aller Schärfe mit der v. Pechmann'schen Säure identificirt werden konnte. Aus den Triazolcarbonsäuren verschiedener Herkunft wurde durch Destillation ein und dasselbe Triazol erhalten. Für die Differenz der Schmelzpunktsangaben v. Pechmann's, Bladin's und Zincke's haben sich hinreichende Gründe finden lassen. Es ist demnach mit Sicherheit festgestellt, dass bis jetzt nur ein Orthotriazol und nur eine *o*-Triazolcarbonsäure existiren; die beschriebenen Isomeren sind aus der Litteratur zu streichen.

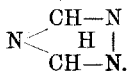
Was die theoretische Deutung des Fehlens von nach unseren Structurformeln zu erwartenden Isomeren bei stickstoffhaltigen Ringen betrifft, so gehen die Ansichten der einzelnen Forscher auseinander. Einige, wie Freund und Pellizari, theilen noch die ältere Annahme Knorr's von den »fliessenden Doppelbindungen«¹⁾; dieser selbst ist aber bekanntlich in seinen neueren Untersuchungen, die allerdings die Tautomerie ganz anderer Gruppen zum Gegenstand haben, über diese Hypothese hinausgekommen und hat die Auffassung, dass das Fehlen von Isomeren durch oscillatorische Umwandlung zweier Verbindungen zu erklären sei, ersetzt durch die besser gestützte Ansicht, dass es sich in solchen Fällen um ein Gemenge zweier Körper handeln könne (bei Flüssigkeiten); dass aber allen festen Substanzen eine bestimmte Structurformel zuzuertheilen sei²⁾.

Wenn man sich dieser letzteren Ansicht anschliesst³⁾, so ergeben sich, das Triazol betreffend, zwei Aufgaben, nämlich erstens die Constitutionsformel desselben, d. h. die Stellung des Wasserstoffatoms festzustellen und zweitens zu versuchen, die noch fehlenden Isomeren auf anderem Wege zu erhalten.

Was das letztere Problem betrifft, so ist das Nächstliegende, daran zu denken, von anderen *N*-substituirten Verbindungen ausgehend, durch weniger gewaltsame Reactionen, als es die Abspaltung einer Phenylgruppe ist, also unter Bedingungen, die, soweit möglich, Umlagerungen ausschliessen, zu den zu suchenden Isomeren zu gelangen. Es ist wohl fraglich, ob derartige Versuche sehr aussichtsreich sind. So ist z. B. die oben erwähnte Spaltung der beiden Azimidouramidobenzoësäuren von Zincke unter recht vorsichtigen Bedingungen ausgeführt worden⁴⁾, hat aber doch nur zu einer Azimidobenzoësäure geführt. Vielleicht verspricht es noch mehr Erfolg, durch umlagernde Agentien aus einer Verbindung die fehlenden Isomeren herzustellen. Es soll die Triazolcarbonsäure in dieser Richtung untersucht werden.

Um zu bestimmen, an welches Stickstoffatom der Wasserstoff gebunden ist, wurde in ähnlichen Fällen die Constitution der Alkyilirungsproducte studirt⁵⁾. Der Rückschluss auf die Structur des Ausgangs-

¹⁾ Pellizari stellt deshalb für das *m*-Triazol eine Oscillationsformel auf:



²⁾ Ann. d. Chem. 306, 345 [1899]; diese Berichte 30, 2389 [1897].

³⁾ Vergl. auch Buchner, diese Berichte 35, 31 [1902].

⁴⁾ Lösen in Ammoniak in der Kälte und Ausfällen mit Säure.

⁵⁾ z. B. O. Fischer bei Benzimidazolen, diese Berichte 26, 200 [1893], ebenda 34, 930 [1901]; Zincke, bei Azimidverbindungen, Journ. für prakt. Chem. 53, 97 [1896].

materials ist kein untrüglicher, da Umlagerungen keineswegs ausgeschlossen sind. Die Wahrscheinlichkeit, auf diesem Wege zu richtigen Resultaten zu gelangen, gründet sich, wie dies W. Wislicenus sehr klar ausgeführt hat¹⁾, auf die Annahme, dass die Alkylgruppe wegen ihrer nicht zu grossen (elektro-)chemischen Verschiedenheit von Wasserstoff, sich denselben Platz im Molekül aussuchen wird, an den in den freien Verbindungen der Wasserstoff gebunden ist²⁾. Ich beabsichtige, aus diesem Grunde die Alkylierung des Triazols genauer zu studiren.

Experimentelles.

1-Nitrophenyl-1.2.3-triazol-5-carbonsäure.

Die Nitrirung der Phenyltriazolcarbonsäuren gelingt völlig glatt mit Salpeterschwefelsäure. 60 g der Säure werden in 600 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und dazu unter Kühlung (Temperatur 20°) eine Mischung von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 37 g Salpetersäure von 60 pCt. (3 g mehr als theoretisch nothwendig) einfließen gelassen. Man erwärmt hierauf noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis die Nitrirung beendet ist. Die Probe darauf wird in folgender Weise angestellt. Man giesst einige Tropfen der schwefelsauren Lösung in Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Säure ab und löst sie unter Erwärmen in einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure. Die Nitrosäure wird dabei reducirt; beim Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen fällt nun eventuell nicht nitrirte Säure aus, während die Amidosäure in Lösung bleibt. Ist unangegriffene Säure nicht mehr vorhanden, so wird die erkaltete Nitrirflüssigkeit in 7 L kaltes Wasser gegossen, die in feinen Krystallnadelchen ausgeschiedene Säure abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Zur Analyse wurde eine Probe zwei Mal aus Sprit umkrystallisirt. Die Nitrophenyltriazol-5-carbonsäure erhält man so in feinen, farblosen Nadeln, die merkwürdiger Weise denselben Schmp. 176° zeigen, wie das Ausgangsmaterial. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, auch in heissem nur sehr schwierig löslich; schwer löslich auch in kaltem Alkohol.

0.1092 g Sbst.: 0.1852 g CO₂, 0.0265 g H₂O. — 0.0715 g Sbst.: 15.4 ccm N (17.5°, 728 mm).

C₉H₅O₄N₄. Ber. C 46.2, H 2.6, N 23.9.

Gef. » 46.2, » 2.7, » 23.9.

Die Hauptmenge der Säure wurde scharf abgepresst, ohne weitere Reinigung und ohne zu trocknen portionenweise in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 300 g Zinnchlorür in 500 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen. Sie löst sich darin rasch auf. Beim

¹⁾ Ann. d. Chem. 312, 60 [1900].

²⁾ Vergl. dagegen Wheeler, Am. chem. Journ. 20, 481 [1898].

Erkalten krystallisirt in schönen, derben Krystallen ein Zinndoppelsalz der Aminosäure aus, das in Wasser leicht löslich ist, in concentrirter Salzsäure sich aber nur schwer löst. Es wird abgesaugt, in warmem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Beim Eindampfen erhält man das Chlorhydrat der 1-Aminophenyltriazol-5-carbonsäure. Dieses ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure und krystallisirt daraus in farblosen, schief abgeschnittenen Prismen.

0.1478 g Sbst.: 30.4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_9H_9O_2N_4Cl$. Ber. N 23.3. Gef. N 23.4.

Die Ausbeute an Aminosäure ist gut; man erhält das gleiche Gewicht der angewandten Phenyltriazolcarbonsäure an salzsaurem Salz.

Oxydation der 1-Aminophenyl-1.2.3-triazol-5-carbonsäure.

Die Oxydation wurde in derselben Weise ausgeführt, wie die Oxydation der Aminophenylosotriazolcarbonsäure von v. Pechmann¹⁾. 60 g Chlorhydrat wurden in warmer, verdünnter Natronlauge gelöst und so lange Permanganatlösung zugegeben, bis es auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr entfärbt wurde. Dabei wurden etwa 300 g Kaliumpermanganat verbraucht. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und zur Fällung der Oxalsäure mit Chlorcalciumlösung versetzt. Dabei fiel zugleich mit Calciumoxalat ein gelbes, gelatinöses Calciumsalz aus, das sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt und das einer in Wasser unlöslichen, gefärbten Säure angehört. Sie wurde einstweilen nicht näher untersucht²⁾. Aus dem Filtrat scheidet sich mit überschüssigem Kupferacetat ein voluminöses, blaugrünes Kupfersalz ab, das gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Beim Einengen der Lösung wird die Triazolcarbonsäure krystallisirt, aber noch durch Verunreinigungen gefärbt erhalten.

Die Ausbeute beträgt 20 g. Zur Reinigung ist es vorthailhaft, sie in das gut krystallisirende Kaliumsalz überzuführen, das, aus wenig Wasser umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen, vollständig farblos ist. Aus der concentrirten, heissen, wässrigen Lösung desselben krystallisirt auf Zusatz von stark überschüssiger Salzsäure die gesuchte Säure in farblosem Zustand aus.

Sie besitzt die Zusammensetzung der Triazolcarbonsäure.

0.1683 g Sbst.: 55.2 ccm N (17°, 744 mm).

$C_3H_3O_2N_3$. Ber. N 37.2. Gef. N 37.2.

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 317 [1891].

²⁾ Eine ähnliche Verbindung erhielten Michael, Luehn und Higbee (Am. chem. Journ. 20, 389) als Nebenproduct bei der Oxydation der Aminophenyltriazoldicarbonsäure.

Zur Identificirung wurde sie mit einem von v. Pechmann dargestellten Präparate der Osotriazolcarbonsäure verglichen; sie verhielt sich in allen Einzelheiten genau wie diese.

Die *o*-Triazolcarbonsäure krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in kleinen Blättchen von rhombischem Habitus, die sich gerne zu kugelförmigen Aggregaten vereinigen.

Sie schmilzt nicht ohne Zersetzung, und der Schmelzpunkt wird je nach der Art der Zersetzung etwas verschieden gefunden.

v. Pechmann giebt ihn zu 211° an; Zincke findet von seiner aus Azimidoaminobenzol erhaltenen Säure, dass sie bei 215° sintert und bei 220° unter Gasentwicklung schmilzt. Nach meiner Beobachtung sintert die Säure bei 216° und schmilzt bei $219-220^{\circ}$, wenn man sie in ein auf 200° vorerwärmtes Bad eintaucht und dann nicht zu schnell erhitzt. Die v. Pechmann'sche Säure und mein Präparat, ebenso ein Gemisch der beiden verhielten sich dabei vollständig gleich.

Von Salzen ist noch neu zu beschreiben das gut charakterisirte Kaliumsalz, das in Wasser leicht löslich ist, aus wenig Wasser aber recht gut umzukrystallisiren ist. Man erhält es bei raschem Erkalten in Blättchen, bei ungestörter, sehr langsamer Krystallisation in prächtigen, dicken Tafeln. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

0.1950 g Sbst. bei 140° : 0.0382 g H_2O .

$C_3H_2O_2N_3K + 2 H_2O$. Ber. H_2O 19.2. Gef. H_2O 19.6.

0.1559 g Sbst. (wasserfrei): 0.0923 g K_2SO_4 .

$C_3H_2O_2N_3K$. Ber. K 25.8. Gef. K 25.8.

Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Calciumsalz krystallisirt, übereinstimmend mit der Angabe v. Pechmann's, in Prismen.

o-Triazol.

7 g *o*-Triazolcarbonsäure, bei 120° sorgfältig getrocknet, wurden aus einem auf 225° geheizten Metallbad destillirt. Die Kohlensäureentwicklung geht ruhig vor sich, das Triazol destillirt als farbloses Oel über. Es wurde nochmals der Destillation unterworfen, dabei ging es vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 203° über (Barometerstand 739 mm). In Eis gestellt, erstarrt das Destillat vollständig zu einer Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 23° liegt.

Nach v. Pechmann ist der Siedepunkt des Osotriazols $203-204^{\circ}$ (715 mm), der Schmp. 22.5° .

Bladin¹⁾ findet den Siedepunkt des aus Triazoldicarbonsäure hergestellten Triazols nach der Methode von Siwoloboff, die keine

¹⁾ Diese Berichte 26, 2736 [1893].

sehr genauen Werthe giebt ¹⁾, bestimmt, bei 208–209° (742 mm), er bekam sein Triazol nicht in festem Zustand.

Da das Triazol ein sehr hyroskopischer Körper ist, dessen Krystalle an der Luft zerfliessen, so kann dies nicht für die Verschiedenheit des nach anderer Methode dargestellten Triazols sprechen, zudem Bladin offenbar nur mit sehr geringen Substanzmengen arbeitete ²⁾. Die übrigen Angaben Bladin's betreffs Löslichkeit, Bildung von Metallsalzen etc. stimmen mit den Eigenschaften des v. Pechmann'schen und meines Triazols überein.

Benzoyltriazol. v. Pechmann beschreibt das Benzoylosotriazol als glänzende Kryställchen vom Schmp. 100°, Bladin das Benzoylderivat seines vermeintlichen Isomeren als Prismen vom Schmp. 111–111.5°.

Ich erhielt das Benzoylderivat meines Triazols durch Krystallisation aus Chloroform und Aether in weissen Nadelchen und fand, dass der Schmelzpunkt nicht sehr scharf ist. Die ersten Tropfen bilden sich bei 100°, aber erst bei 101–102° (auch bei sehr langsamem Erhitzen) ist die Substanz vollständig geschmolzen. Durch viermalige Krystallisation aus Chloroform, in welchem die Benzoylverbindung sehr löslich ist, änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Ein v. Pechmann'sches Präparat von Benzoylosotriazol, sowie ein Gemisch desselben mit meiner Verbindung schmolz bei derselben Temperatur. Eine Erklärung findet die Schmelzpunktsangabe Bladin's vielleicht in der grossen Zersetzlichkeit des Benzoyltriazols, auf die auch v. Pechmann hinweist. Krystallisirt man es z. B. aus verdünntem Methylalkohol um, so steigt der Schmelzpunkt allmählich, nach Wiederholung schliesslich bei 121°; man hat dann Benzoësäure vor sich.

1-Nitrophenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure.

Die Methode der Nitrirung ist schon bei der isomeren Säure beschrieben. Die neue Nitrosäure krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, in prismatischen Nadeln, die einen Stich in's Gelbe besitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 200–202°.

0.0917 g Sbst.: 19.3 ccm N (14°, 729 mm).

$C_9H_6O_4N_4$. Ber. N 23.9. Gef. N 23.8.

Die Aminosäure, durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure hergestellt, bildet ein schwer lösliches Zinndoppelsalz, aus dem durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat der Aminosäure erhalten wird. Dieses krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in farblosen Nadeln, ist mässig löslich in kaltem Wasser, beträchtlich schwerer als das Salz der 5-Carbonsäure.

¹⁾ In kleinem Röhrchen nach Art der Schmelzpunktbestimmung.

²⁾ Vergleiche die Siedepunktsangabe.

In heissem Wasser löst es sich leicht, Zusatz von Salzsäure verringert die Löslichkeit.

0.1625 g Sbst.: 33.4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_9H_9O_2N_4Cl$. Ber. N 23.3. Gef. N 23.2.

Oxydation der 1-Aminophenyl-1.2.3-triazol-4-carbonsäure.

Die Substanz wurde genau in derselben Weise wie die isomere Säure oxydirt. Die beobachteten Erscheinungen sind dieselben, mit dem Unterschied, dass ein ähnliches, gelatinöses Nebenproduct wie bei jener, nicht aufgefunden wurde.

Die erhaltene Triazolcarbonsäure, wurde in Bezug auf Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt mit der Triazolcarbonsäure früherer Darstellung verglichen und erwies sich als identisch. Auch Kalium- und Calcium-Salz zeigten dieselben Formen und Löslichkeiten.

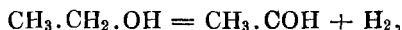
Schliesslich wurde aus einer kleinen Menge der Säure das freie Triazol hergestellt. Es krystallisirte beim Einstellen in Eis und schmolz bei 23°. Die Identität der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen *o*-Triazole ist damit bewiesen.

162. W. Ipatiew: Pyrogenetische Contactreactionen organischer Verbindungen.

[Zweite Mittheilung¹⁾]

(Eingegangen am 3. März 1902.)

In meiner vorhergehenden Abhandlung habe ich meine Versuche beschrieben über die Zersetzung einiger Alkohole, hauptsächlich des wasserfreien Aethylalkohols, in Contact mit verschiedenen Metallen. Diese Versuche hatten ergeben, dass die Zersetzung des Aethylalkohols in Gegenwart von Zink oder Messing bei 600° zum grössten Theile nach der Gleichung:



d. h. in Aldehyd und Wasserstoff, erfolgt.

Gegenwärtig habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt über die pyrogenetische Zersetzung verschiedener Alkohole unter Einfluss verschiedener Contactsubstanzen, oder, wie ich sie genannt hatte, verschiedener Erreger pyrogenetischer Reactionen.

Zersetzungen des Aethylalkohols.

In meinen früheren Versuchen erfolgte die Zersetzung beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren, also unter gewöhnlichem

¹⁾ Diese Berichte 34, 3579 [1901].