

287. Georg Dedichen: Affinitätsgrössen einiger cyclischer Basen.

(Eingegangen am 30. April 1906.)

Seit einiger Zeit mit Untersuchungen über cyclische Basen beschäftigt¹⁾), habe ich es unternommen, die Affinitätsgrösse einer Reihe derartiger Stoffe zu bestimmen. Ich habe zu diesem Zwecke eine Reihe von Repräsentanten der Glyoxalin-, Pyrazol-, Triazol- und Dihydrotetrazin-Gruppe in den Kreis meiner Untersuchung gezogen.

Es schien von Interesse, gerade Basen von relativ kleiner Molekulargrösse zu untersuchen, weil bei diesen Unterschiede der Constitution und der Substitution sich besonders bemerkbar machen mussten.

Die hauptsächlichen Resultate über die Affinitätsgrösse der untersuchten Verbindungen, wobei immer nur die Affinitätsgrösse ihrer basischen Function behandelt ist (die meisten der Körper sind ja von amphoterer Natur), sind folgende.

Die isomeren Basen

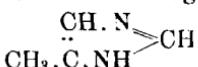


Glyoxalin und Pyrazol,

sind sehr stark von einander verschieden, indem der Ersteren die Affinität 1.2×10^{-7} , der Letzteren die Affinitätsgrösse 3.0×10^{-12} zukommt.

Die Einführung von Methylgruppen übt meist einen verstärkenden Einfluss aus, was mit den bisher bekannt gewordenen Untersuchungen übereinstimmt.

Bei den Glyoxalinen ist die Einführung der Alkylgruppe durchgängig mit Erhöhung der Affinitätsgrösse verbunden, doch ist die Stellung derselben von grossem Einfluss. Substitution am Stickstoff erhöht die Affinitätsgrösse nur wenig, Methyl und Aethyl wirken ungefähr gleich stark. Die μ -Substitutionsproducte sind viel stärkere Basen als Glyoxalin selbst, und zwar sind beide Methyl und Aethyl nahezu gleich, doch ist letzteres bestimmt etwas schwächer als ersteres. Das α -Methylglyoxalin, das aber ebenso gut als β -Verbindung



aufgefasst werden kann, ist zwar auch stärker als Glyoxalin und die N -substituirten Glyoxaline, aber beträchtlich schwächer als das μ -Methylglyoxalin. Bekanntlich übt ja auch beim Anilin wie beim Pyridin die Substitution durch Methyl je nach der Stellung desselben einen verschiedenen Einfluss aus.

¹⁾ Neue Synthesen in der Tetrazin- und Triazol-Gruppe. Videnskabsselskabets Skrifter M. N. Kl. No. 3. Kristiania 1902.

Affinitätsgrößen der untersuchten

Glyoxalin-		und		Pyrazol-Basen	
CH.NH	• • •	CH > CH	• .	CH:CH C = N	• 30 × 10 ⁻¹²
CH - N	• • •	1.2	× 10 ⁻⁷	CH:CH C = N	•
CH.NH	• • •	CH > C.CH ₃	• .	CH:CH C = N	• 3.6 × 10 ⁻¹¹
CH - N	• • •	1.3	× 10 ⁻⁶	CH:CH C = N	•
CH.NH	• • •	CH > C.C ₂ H ₅	1.0	CH:CH C = N	• 1.1 × 10 ⁻¹²
CH - N	• • •	CH < CH ₃	• .	CH:CH C = N	• 1.3 × 10 ⁻¹¹
N.Methylglyoxalin .	•	CH.N < CH	• .	CH:CH C = N	•
N-Aethylglyoxalin .	•	CH.N < C ₂ H ₅	• .	CH:CH C = N	•
α-Methylglyoxalin .	•	CH.N < CH C = N	• .	CH:CH C = N	• 2.4 × 10 ⁻¹⁰
Chlor-N.Methylglyoxalin	•	CH - N < CH ₃ C Cl . N < CH	• .	CH:CH C = N	• 1.7 × 10 ⁻⁸

Die Einführung von Chlor in das Molekül des *N*-Methylglyoxalins bewirkt eine stärkere Erniedrigung des basischen Charakters, ganz in Uebereinstimmung damit, was über den Einfluss des Chlors z. B. bei den Basen der Anilinreihe bekannt ist.

Die Affinitätsgrösse aller Glyoxalinbasen wurde durch directe Messung der Leitfähigkeit bestimmt, was aber bei der gechlorten schon einige Schwierigkeiten hatte.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch die Wanderungsgeschwindigkeiten der Glyoxalin-Ionen bestimmt. Hierbei zeigten sich für die isomeren Ionen recht verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten:

$C_3 H_5 N_2$	$\mu\text{-}C_3 H_4(CH_3).N_2$	$\alpha\text{-}C_3 H_4(CH_3)N_2$
47	39.8	45.3
$N\text{-}C_3 H_4(CH_3)N_2$	$\mu\text{-}C_3 H_4(C_2 H_5)N_2$	$N\text{-}C_3 H_4(C_2 H_5)N_2$
45.9	38.3	37.6 (?)

Wenn man von dem unsicheren Werth für *N*-Aethylglyoxalin absieht, so ergiebt sich Folgendes:

Die Einführung der Aethylgruppe am Stickstoff und in α -Stellung erniedrigt die Wanderungsgeschwindigkeit des Glyoxalin-Ions nicht viel und ungefähr um den gleichen Betrag. Hingegen wirkt die Einführung sowohl der Methyl- wie der Aethyl-Gruppe in die μ -Stellung sehr stark erniedrigend.

Schon Bredig¹⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass im allgemeinen isomere Basen-Ionen nahezu gleiche Wanderungsgeschwindigkeit aufweisen, dass aber mitunter starke Abweichungen auftreten.

Die Affinitätsgrössen der Pyrazole wurden je nach ihrer Stärke entweder durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylformiats oder nach der Methode von R. Löwenherz bestimmt. Lösungen von Salzsäure und der betreffenden Base wurden bei konstanter Temperatur mit einer Lösung von Aethylformiat zusammengebracht, worauf durch Titration der Fortschritt der Verseifung dieses Esters gemessen wurde. Aus dem Verhältniss dieser Verseifungsgeschwindigkeit zu der, welche bei der Einwirkung einer Salzsäure von bekannter Concentration auf den Ester beobachtet wurde, liess sich in bekannter Weise die Menge der freien Säure in der basenhaltigen Lösung bestimmen und die hydrolytische Constante des salzauren Salzes der betreffenden Base berechnen, woraus nach der bekannten Beziehung der hydrolytischen Constante zur Affinitätsconstante diese Letztere gefunden wurde.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 250.

Die Methode kam nur bei den zwei schwächsten der untersuchten Pyrazole, dem Pyrazol selbst und seinem *N*-Substitutionsprodukte, zur Anwendung. Sie eignet sich hauptsächlich für Messung von Affinitätsgrößen der Größenordnung 10^{-12} .

Bei Basen, deren Affinitätskonstanten von der Größenordnung 10^{-11} — 10^{-10} sind, wendet man am besten die Methode der Löslichkeitserhöhung von R. Löwenherz an. Ich verwandte dazu stets die Bestimmung der Löslichkeit der Zimmtsäure bei Anwesenheit von Base von bekannter Concentration.

Auf diese Weise wurden 3-Methylpyrazol und die beiden Dimethylpyrazole gemessen. Pyrazol ist etwas stärker als *N*-Methylpyrazol, während bei den Glyoxalinen umgekehrt das *N*-Methylglyoxalin stärker ist als Glyoxalin. Die Einführung der Methylgruppe am Koblenstoff erhöht wie bei den Glyoxalinen die Affinitätsgröße. Wird nun noch eine Methylgruppe, und zwar am Stickstoff eingeführt, so tritt wieder Einiedrigung des basischen Charakters ein, wie beim Pyrazol selbst. Wird eine zweite Methylgruppe an Kohlenstoff eingeführt, wie im 3,5-Dimethylpyrazol, so wird der basische Charakter bedeutend verstärkt, man kommt zur Größenordnung 10^{-10} .

Die Triazole gaben folgende Resultate:

Triazol	$\text{CH} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \swarrow \\ \text{N.N} \\ \searrow \end{array} \text{CH}$	2.0×10^{-12}
Dimethyltriazol	$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \swarrow \\ \text{N.N} \\ \searrow \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$	6.2×10^{-11}
Diäthyltriazol	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \swarrow \\ \text{N.N} \\ \searrow \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	5.6×10^{-11}

Die Triazole, deren Stärke mittels der Verseifungsmethode (mit Aethylformiat) gemessen wurde, sind alle sehr schwache Basen. Die Einführung von 2 Methyl- resp. Aethyl-Gruppen erhöht die Affinitätsgröße etwas.

Die drei untersuchten Isodihydropyrazine ergaben:

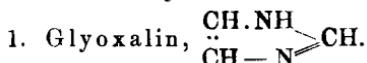
Isodihydropyrazin	$\text{CH} \begin{array}{c} \text{NH.N} \\ \swarrow \\ \text{N.NH} \\ \searrow \end{array} \text{CH}$	1.77×10^{-12}
Dimethylisodihydropyrazin	$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{NH.N} \\ \swarrow \\ \text{N.NH} \\ \searrow \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$	1.4×10^{-10}
Diäthylisodihydropyrazin	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{NH.N} \\ \swarrow \\ \text{N.NH} \\ \searrow \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	1.68×10^{-10}

Die Grundsubstanz, das Isodihydropyrazin, verhält sich wie eine sehr schwache einsäurige Base, wie sich überhaupt diese Basen ihrer Salzbildung nach hauptsächlich als einsäurige erwiesen.

Hantzsch und Silberrad¹⁾ haben ein Salz von der Formel $C_2H_4N_4 \cdot HCl$ dargestellt, ebenso habe ich schon mehrere Salze mit 1 Mol. Säure beschrieben^{2).}

Das freie Isodibydrotetrazin ist somit schwach, die Bestimmung der Affinitätsgrösse erfolgt durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Aethyl- und Methyl-Formiat. Die dimethylirten resp. diäthylierten Basen sind erheblich stärker, die Affinitätsconstanten weisen die Grössenordnung 10^{-10} auf. Die Bestimmung wurde hier nach Löwenherz' Methode ausgeführt.

I. Glyoxaline.



Gewöhnlich wird Glyoxalin durch Condensation von Glyoxal mit Formaldehyd und Ammoniak gewonnen. Die umständliche Darstellung des Glyoxals und das lästige Schäumen des Reactionsgemisches bei der Destillation machen neben mässig guten Ausbeuten diese Methode weniger befriedigend. Dagegen bekommt man gute Ausbeuten an sehr reinem Glyoxalin nach den Angaben von Maquenne^{3).} Lässt man Formaldehyd und überschüssiges Ammoniak auf Dinitroweinsäure einwirken, so entsteht glyoxalindicarbonsaures Ammonium in reichlicher Menge. Acetaldehyd gibt methylglyoxalindicarbonsaures Ammonium.

100 g rohe, eben auf Thon getrocknete Dinitroweinsäure werden unter Kühlung in 300 ccm Wasser gelöst und in kleinen Portionen in eine kalte Mischung von 100 ccm käuflichem Formol und 200 ccm concentrirtem Ammoniak eingegossen. Unter starker Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit, die stark nach Ammoniak riechen muss, braun. Nach der Abkühlung, wobei häufig das schwerlösliche Ammoniumsalz sich in verfilzten Blättern ausscheidet, wird etwas Alkohol und dar-nach Salzsäure in kleinem Ueberschusse zugesetzt; die Glyoxalin-dicarbonsäure fällt als gelbes, sandiges Pulver aus. Zur Reinigung wird sie in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit Salzsäure wieder gefällt; mit Wasser und Alkohol gewaschen, bildet die Säure ein weisses, feinkristallinisches Pulver, das in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem Wasser sowie in Alkohol und Aether sehr wenig löslich ist.

Die bei 120° getrocknete Glyoxalindicarbonsäure wird in kleinen Retorten mit kurzem, weiten Luftkühler im Luftbade langsam erhitzt. Gegen 300° wird Kohlensäure abgespalten, und das meiste Glyoxalin

¹⁾ Diese Berichte 33, 58 [1900].

²⁾ Kristiania Videnskabsselskabs Skriftw. M—N Kl. 1902, No. 3.

³⁾ Compt. rend. 111, 113.

setzt sich als eine weisse Kruste im Kühler ab; etwas wird von der Kohlensäure in die mit Eis gekühlte Vorlage mitgerissen. Die in der Retorte zurückgebliebene Kohle enthält kleine Mengen der Base, die mit Alkohol ausgezogen werden. Die Base wird durch Destillation gereinigt und aus trocknem Benzol umkristallisiert. Sie bildet dann kleine, harte, glänzende Prismen vom Schmp. 90°. Das Glyoxalin siedet bei 256°, ist in Aether etwas, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich.

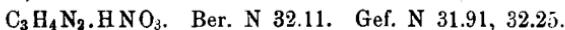
Das im Exsiccator über Paraffin getrocknete Präparat wurde in verschiedenen Portionen abgewogen und zur Bestimmung der Affinitätskonstante benutzt.

Glyoxalin-nitrat, $C_3H_4N_3 \cdot HNO_3$.

Um die Wanderungsgeschwindigkeit des Glyoxalin-Ions zu bestimmen, wurde das Nitrat dargestellt, indem eine wässrige Lösung der Base mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft wurde.

In absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, bildet das Glyoxalinnitrat feine weisse Nadeln, die bei 118° schmelzen und in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind.

0.1400 g Sbst.: 38.3 ccm N (17°, 764 mm). — 0.1162 g Sbst.: 31.7 ccm N (18°, 760 mm).



Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit wurde nach der bekannten Methode von Kohlrausch-Ostwald mit Telephon und Wechselstrom ausgeführt.

Die Kapazität des Widerstandgefäßes wurde durch $\frac{1}{50}$ - und $\frac{1}{10}$ -n. Chlorkaliumlösungen bestimmt und im Mittel zu 144.5 gefunden (KCl bei 25° und v = 50 nach Kohlrausch = 129.7). Um die Affinitätskonstante aus der molekularen Leitfähigkeit zu berechnen, muss man die Wanderungsgeschwindigkeit a des Kations bestimmen, indem der Grenzwert μ_∞ nach dem Gesetze von Kohlrausch durch Summierung der Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations und des Anions zu finden ist.

Für das Anion Hydroxyl habe ich den Werth 184.4 eingesetzt¹⁾.

Um die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations zu finden, wurde die Leitfähigkeit des Glyoxalinnitrats bestimmt (Tabelle 1). Für die Wanderungsgeschwindigkeit des Nitrat-Ions habe ich den Werth 65.1 (Bredig) benutzt.

Die Berechnung des Grenzwertes μ_∞ aus μ_v wird dann nach Bredig²⁾ in folgender Art ausgeführt:

$$\mu_\infty = a' + a'', \text{ und } a' = \mu_v + d_v.$$

¹⁾ Ostwald-Luther, Hand- u. Hölf-Buch, S. 415: OH' bei 25° = 196; auf Quecksilbereinheiten bezogen ist es mit 106.3 zu dividiren.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 13, 198. Ich habe die Werthe Bredig's meinen Berechnungen zu Grunde gelegt, weil er die grösste Zahl organischer Basen bestimmt hat.

Die Werthe für d_v sind in der ersten Tabelle bei jeder Verdünnung angeführt.

Die Hydrolyse der Salze schwacher Basen vergrössert durch das Auftreten von Wasserstoff-Ionen die Leitfähigkeit; indessen ist Glyoxalin, wie aus meiner Untersuchung hervorgeht, doch nicht eine so schwache Base, dass bei den angewandten Verdünnungen die Hydrolyse einen grösseren Fehler bewirkt.

Tabelle 1.
Glyoxalinnitrat.

v	μ_v	d_v	Glyoxalin-Ion
32	98.053	+ 14	46.2
64	101.18	+ 11	47.0
128	104.125	+ 8	47.0
256	105.898	+ 6	46.7
512	107.17	+ 4	46.0
1024	109.875	+ 3	47.7

Im Mittel: 47.0.

Nach Tabelle 1 ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Glyoxalin-Ions im Mittel von recht gut übereinstimmenden Zahlen = 47.0. Hierzu wird nun die Zahl für Hydroxyl addirt (184.4)

$$\mu_\infty = 47.0 + 184.4 = 231.4.$$

Die Affinitätskonstante k ist dann nach der Gleichung $k = \frac{m^3}{v(1-m)}$ zu berechnen.

Leitfähigkeit der Glyoxalinlösungen¹⁾.

Tabelle 2.

$$\mu_\infty = 231.4; m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}.$$

v	μ_v	100 m	k
16	0.30795	0.13308	1.1×10^{-7}
32	0.41979	0.18141	1.0×10^{-7}
64	0.61460	0.26563	1.1×10^{-7}
128	0.94647	0.40903	1.3×10^{-7}
256	1.4044	0.60692	1.4×10^{-7}

Im Mittel: 1.2×10^{-7} .

Das Glyoxalin ist eine schwache Base, und wenn es in der Literatur mit Kalium verglichen wird, ist dies nicht berechtigt.

¹⁾ Bei den grösseren Verdünnungen machte der Einfluss der Kohlensäure der Luft sich mehr und mehr geltend. Um diesen zu beseitigen, habe ich während der Versuche einen langsamem Strom kohlensäurefreier Luft durch den Luftraum des Leitfähigkeitsgefäßes hindurchgehen lassen. Die Leitfähigkeit des benutzten Leitfähigkeitswassers wurde abgezogen.



Die Dicarbonsäure des μ -Methylglyoxalins entsteht in derselben Weise wie Glyoxalindicarbonsäure, wenn Dinitroweinsäure mit Ammoniak und Acetaldehyd behandelt wird; die Ausbeuten sind hier noch besser.

60 g Dinitroweinsäure, in 150 ccm Wasser gelöst, werden mit 160 ccm 10-prozentiger Aldehydlösung und nach und nach 100 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und ehe sie vollständig abgekühlt ist, krystallisiert das methylglyoxalindicarbonsaure Ammoniak als in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln aus, die sich leicht in überschüssigem Ammoniak lösen. Nach kurzer Zeit bildet das Reactionsgemisch einen Brei, der abfiltrirt mit kaltem Wasser gewaschen wird. Aus der Mutterlauge werden durch Salzsäure weitere Mengen der Dicarbonsäure gefällt; das zuerst auskrystallisierte Ammoniumsalz wird mit Wasser ausgeröhrt und mit Salzsäure gespalten.

Die freie Methylglyoxalin-dicarbonsäure fällt als weisses Krystallpulver zu Boden. Sie krystallisiert mit einem Molekül Wasser und verliert dieses erst gegen 130° ; bei 170° scharf getrocknet, wird die Säure gegen 300° , ohne zu schmelzen, in Kohlensäure und μ -Methylglyoxalin gespalten. Das μ -Methyl-glyoxalin destilliert über und erstarrt im Kühlrohr zu einer festen, harten Masse, die aus trockenem Benzol umkrystallisiert wird. Die Spaltung ist eine quantitative. Die kleinen, weissen Nadelchen aus Benzol schmelzen bei 139° und sieden unzersetzt bei 268° . Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

0.1720 g Sbst.: 0.3720 g CO_2 , 0.120 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$. Ber. C 58.44, H 7.38.

Gef. » 58.74, » 7.74.

μ -Methylglyoxalin-nitrat entsteht durch Eindampfen berechneter Mengen der Säure und Base. Aus absolutem Alkohol bildet es feine, weisse Nadeln vom Schmp. 154° .

0.1060 g Sbst.: 26.6 ccm N (18° , 766 mm).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{.HNO}_3$. Ber. N 29.01. Gef. N 29.22.

Tabelle 4.

μ -Methylglyoxalin.
 $\mu_\infty = 224.2$.

Tabelle 3.

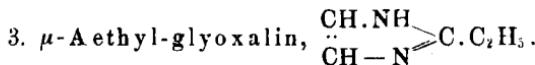
μ -Methylglyoxalin-nitrat.

v	μ_v	
16	—	—
32	90.629	39.5
64	94.202	40.1
128	96.716	39.6
256	99.191	40.1
512	101.21	40.1
1024	103.84	(41.74)

Im Mittel 39.8.

μ_v	100 m	
1.1298	0.50392	1.5×10^{-6}
1.4518	0.64754	1.3×10^{-6}
1.9731	0.88005	1.2×10^{-6}
2.7539	1.2283	1.1×10^{-6}
4.0181	1.7922	1.2×10^{-6}
6.2392	2.7829	1.5×10^{-6}
10.2467	4.5700	(2.1×10^{-6})

Im Mittel 1.3×10^{-6} .



Die μ -Aethylglyoxalin-dicarbonsäure entsteht aus Dinitroweinsäure, Propionaldehyd und Ammoniak.

20 g Nitroweinsäure, in 80 ccm Wasser gelöst, werden mit 5 g Propionaldehyd und 25 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt (Maquegne).

Die kalte Flüssigkeit wird mit Alkohol und Salzsäure vermischt und gekocht, um überschüssigen Aldehyd zu verjagen. Beim Erkalten fällt die schwach gelb gefärbte Aethylglyoxalindicarbonsäure als in Wasser schwer lösliches Pulver zu Boden. Die Säure verhält sich sonst wie die Methylverbindung, spaltet in der Wärme Kohlensäure ab und bildet μ -Aethyl-glyoxalin, das von Radziszewski¹⁾ als Glyoxalpropylin beschrieben ist. Aus einer Mischung von Aether, Benzol und Ligroin krystallisiert es in weissen Nadeln, die bei 89° schmelzen und unzersetzt bei 262° sieden.

Mit der berechneten Menge Salpetersäure eingedampft, entsteht μ -Aethylglyoxalin-nitrat, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei 91° schmelzen.

0.1592 g Sbst.: 36.6 ccm N (18.5°, 762 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. N 26.41. Gef. N 26.55.

Tabelle 5.
 μ -Aethylglyoxalin-nitrat.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v	89.4	92.35	95.1	97.6	99.7	102.2
Aethyl-glyoxalin-Ion	38.3	38.2	38.0	38.4	38.6	(40.1)

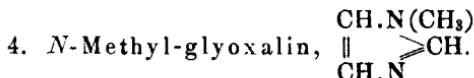
Im Mittel 38.3.

Tabelle 6.
 μ -Aethylglyoxalin.
 $\mu_\infty = 222.7$.

16	0.83169	0.37089	0.86×10^{-6}
32	1.2449	0.57202	1.0×10^{-6}
64	1.8119	0.81360	1.0×10^{-6}
128	2.5210	1.132	1.0×10^{-6}
256	3.4826	1.5638	0.97×10^{-6}
512	5.1859	2.3287	1.0×10^{-6}
1024	7.2035	3.2346	1.0×10^{-6}

Im Mittel 1.0×10^{-6} .

¹⁾ Diese Berichte 16, 489 [1883].



Diese Base ist von H. Goldschmidt¹⁾ aus Glyoxalin und Methyljodid dargestellt worden. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 198° siedet und keine festen Salze mit den gewöhnlichen Säuren giebt. Dagegen ist das Pikrat eine in Aether und Alkohol schwer lösliche Verbindung, die sich in Wasser leicht löst. Feine, gelbe Nadeln aus Alkohol, die bei 159° schmelzen.

0.2392 g Sbst.: 48.4 ccm N (17.5°, 738 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_7$. Ber. N 22.55. Gef. N 22.73.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Pikrat-Ions habe ich als 31.5 angenommen²⁾; wegen der Schwerlöslichkeit des Pikrals wurde mit der Verdünnung 128 angefangen.

Tabelle 7.

v	μ_v	<i>N</i> -Methyl-glyoxalin-Ion
128	68.87	45.35
256	70.86	45.36
512	73.189	45.68
1024	75.716	46.9

Im Mittel 45.9.

Ich habe mit dem ersten Werthe 45.3 gerechnet und für μ_∞ 229.7 angenommen.

Tabelle 8.

N-Methyl-glyoxalin.

$\mu_\infty = 229.7$.

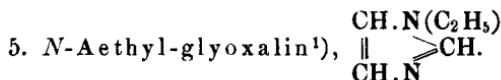
v	μ_v	100 m	k
16	0.43137	0.18782	2.2×10^{-7}
32	0.59751	0.26017	2.1×10^{-7}
64	0.83385	0.36307	2.0×10^{-7}
128	1.2579	0.54771	2.3×10^{-7}
256	2.0571	0.8957	(3.1×10^{-7})
512	3.8131	1.6603	(5.4×10^{-7})
1024	6.9907	3.0438	(10.2×10^{-7})

Im Mittel 2.15×10^{-7} .

Die *N*-substituirte Base ist etwas stärker als die Muttersubstanz, dagegen 5 Mal schwächer als die μ -methylirte Base.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1845 [1881].

²⁾ Bader, Zeitschr. für physikal. Chem. 6, 300.



1 Mol.-Gew. Glyoxalin, in sehr wenig Alkohol gelöst, wird mit 1 Mol.-Gew. Bromäthyl kurze Zeit im Rohr auf 120° erhitzt. Die Reactionsmasse wird mit Wasser aufgenommen, bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Kalilauge gespalten und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kalihydrat und Abdampfen des Lösungsmittels geht die Base bei 200° über. Nach mehreren Destillationen kocht das farblose Oel bei 206°; es färbt sich im Lichte gelb bis röthlich. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

N-Aethylglyoxalin-pikrat bildet sich leicht durch Zusammenmischen der alkoholischen Lösungen beider Stoffe. Das gelbe Krystallpulver löst sich nicht leicht in Wasser, und die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des *N*-Aethylglyoxalin-Ions wurde dadurch erschwert, dass schon eine Normalität von $\frac{1}{128}$ erst durch schwaches Erwärmen erreicht wurde.

Vorsichtig aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt das *N*-Aethylglyoxalin-pikrat bei 173°.

0.1786 g Sbst.: 34.7 ccm N (18.5°, 740 mm).

C₁₁H₁₁N₅O₇. Ber. N 21.58. Gef. N 21.78.

Tabelle 9.

N-Aethylglyoxalin-pikrat.

v	μ_v	
128	61.1	37.6
256	63.8	38.3
512	66.4	38.9
1024	69.5	41.0

Es wird mit 37.6 gerechnet.

Tabelle 10.

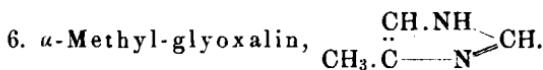
N-Aethyl-glyoxalin.

$$\mu_{\infty} = 222.0.$$

v	μ_v	100 m	k
16	0.56671	0.25528	(4.0×10^{-7})
32	0.67512	0.30407	2.8×10^{-7}
64	0.84233	0.27944	2.2×10^{-7}
128	1.0854	0.48874	1.8×10^{-7}
256	1.4552	0.6555	1.6×10^{-7}
512	2.1131	0.95186	1.7×10^{-7}
1024	3.1468	1.4175	1.6×10^{-7}

Im Mittel 2.0×10^{-7} .

¹⁾ Diese Berichte 16, 534 [1883].



Die α - (oder β -) substituirten Glyoxaline können nicht aus Glyoxalin erhalten werden, sondern man muss sie nach der Methode von Gabriel und Pincus aus den Mercaptanen darstellen¹⁾.

Die Base ist als ein farbloses Oel vom Sdp. 263° beschrieben worden. Jowett und Potter²⁾ haben es in festem Zustande dargestellt. Es ist auch mir gelungen, in Wasser leicht lösliche hydro-skopische Krystalle vom Schmp. 56° zu erhalten. Für die Wanderungsgeschwindigkeit habe ich das Nitrat vom Schmp. 110° benutzt.

Tabelle 11.
 α -Methylglyoxalin-nitrat.

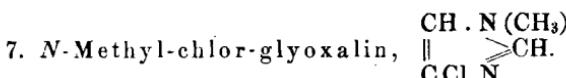
v	32	64	128	256	512	1024
μ_v	97.806	99.334	102.21	104.78	106.37	110.61
Ion	(46.70)	45.2	45.1	45.6	45.2	(49.5)

Im Mittel 45.3.

Tabelle 12.
 α -Methyl-glyoxalin.
 $\mu_\infty = 229.7$.

v	μ_v	100 m	k
16	0.65083	0.28334	(5.0×10^{-7})
32	0.85800	0.37005	4.2×10^{-7}
64	1.1558	0.50318	3.9×10^{-7}
128	1.6281	0.7088	4.2×10^{-7}
256	2.3011	1.0018	3.9×10^{-7}
512	3.3435	1.4556	4.1×10^{-7}
1024	5.3412	2.3253	(5.2×10^{-7})

Im Mittel 4.1×10^{-7} .



Um N-Methylglyoxalin nach Wallach³⁾ zu erhalten, wurde das N-Methylchlorglyoxalin aus Dimethyloxamid dargestellt und bei dieser Gelegenheit gemessen. Für die Wanderungsgeschwindigkeit wurde mit der jodwasserstoffsäuren Base der Werth 38.0 als obere Grenze gefunden; die Wanderungsgeschwindigkeit des Jod Ions wurde als 72.0 angenommen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2203 [1893].

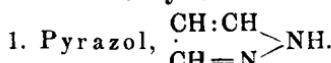
²⁾ Journ. chem. Soc. 83, 464. ³⁾ Ann. d. Chem. 214, 307.

Tabelle 13.
N-Methyl-chlor-glyoxalin.
 $\mu_\infty = 222.4$.

v	μ_v	100 m	k
16	0.12724	0.05721	2.0×10^{-8}
32	0.15964	0.07178	1.6×10^{-8}
64	0.22638	0.10179	1.6×10^{-8}
128	0.34620	0.15567	1.8×10^{-8}

Im Mittel 1.75×10^{-8} .

II. Pyrazole.



Zur Darstellung des Pyrazols benutzte ich die 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, die durch Oxydation von 3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure erhalten¹⁾ wurde. Das aus Ligroin umkristallisierte Pyrazol bildet harte, farblose Nadeln vom Schmp. 70°. Vorläufige Versuche zeigten, dass das Pyrazol eine sehr schwache Base ist, und deshalb wurde die Verseifungsmethode in üblicher Weise angewandt.

Zunächst wurde die Verseifung des Aethylformiates mit einer Salzsäure von bekanntem Gehalt bestimmt. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass 50 ccm Formiatlösung von der Normalität 0.2349 mit 50 ccm 0.0989-n. Salzsäure vermischt wurden. Beide Lösungen waren auf 25° vorgewärmt. Je 10 ccm wurden in Wasser, das eine zur Absättigung der Salzsäure entsprechende Menge 0.1-n. Ammoniak enthielt, eingetragen, worauf mit 0.1-n. Ammoniak und Lackmus fertig titriert wurde. Die Gehaltsbestimmung der Aethylformatlösung wurde in der Weise ausgeführt, dass einige Cubikcentimeter derselben für sich mit einer bekannten Menge eingestellter Baryt- oder Natron-Lauge in etwa 24 Stunden verseift wurden, und nach Rücktitration mit Salzsäure die gebildete Ameisensäure berechnet.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Verseifung enthalten.

Tabelle 14.

$$\left. \begin{array}{l} 50 \text{ ccm Salzsäure } (n = 0.0989) \\ 50 \text{ " Formiat } (n = 0.2349) \end{array} \right\} 100 \text{ ccm} \quad n = 0.04945.$$

$$n = 0.11745.$$

$$k = \frac{1}{t} [\log a - \log (a - x)].$$

Min.	x	$a - x$	k
0	—	11.74	—
20	1.95	9.79	0.00395
40	3.55	8.19	0.00391
60	4.85	6.89	0.00386
80	6.05	5.69	0.00393
140	8.45	3.29	0.00395

Im Mittel 0.00392.

¹⁾ L. Knorr, Ann. d. Chem. 279, 217.

Ein zweiter Versuch mit neuen Lösungen gab im Mittel 0.003904. Für 0.1-n. ergibt sich aus der ersten Zahl 0.00792; nach einer indirekten Methode haben Goldschmidt und Messerschmitt 0.0081 gefunden^{1).}

Um die Affinitätskonstante des Pyrazols zu finden, wurde eine Lösung von bekanntem Gehalt an Pyrazol mit einer Salzsäure von bekanntem Titer vermischt, und diese Mischung zur Verseifung einer Formiatlösung von bekanntem Gehalt angewandt.

Aus der Verseifungsgeschwindigkeit wurde die Affinitätsgrösse berechnet.

Die hydrolytische Konstante des salzauren Pyrazols ist das Verhältniss der 55.5-fachen Affinitätskonstante des Wassers (1.3×10^{-14}) zur Affinitätskonstante der Base. Wir finden also die Letztere durch die folgende Berechnung:

$$\frac{1.3 \times 10^{-14}}{\text{Hydrolytische Konstante}} = \text{Affinitätskonstante.}$$

Tabelle 15. Pyrazol.

50 ccm Base	(n = 0.2)	n = 0.05
50 » Salzsäure (n = 0.2038)	{ 200 ccm	n = 0.05095
100 » Formiat (n = 0.2463)		n = 0.12315.

Es wurden je 20 ccm mit 0.1-n. NH₃ titriert.

Min.	x	a - x	k
0	—	24.63	—
126	6.31	18.32	0.00102
200	9.31	15.32	0.00103
240	10.56	14.07	0.00101
280	11.71	12.92	0.00100
320	12.91	11.72	0.00101
435	15.61	9.02	0.00100
533	17.31	7.32	0.00099
1173	22.01	2.62	0.00083

Im Mittel 0.00101.

Da die Salzsäure bei den angewandten Verdünnungen nahezu vollständig dissociirt ist, so müssen die gefundenen Verseifungsconstanten proportional den Concentrationen der freien Säure-Ionen sein. x berechnet sich daher für Tabelle 15:

$$x : 0.00101 = 0.04945 : 0.00392.$$

x = 0.012741 = Concentration der freien Säure.

Totalsäure 0.05095 — freie Säure 0.01274 = Concentration d. Salzes 0.03821.

Totalbase = 0.05 — Concentration des Salzes 0.03821 = Concentration der freien Base 0.01179.

Die hydrolytische Konstante ist dann:

$$\frac{C_{\text{Säure}} \times C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = k = 0.0039317.$$

$$\frac{1.3 \times 10^{-14}}{0.0039317} = 3.30 \times 10^{-12}.$$

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 31, 245.

Aendern wir nun in einem zweiten Versuche die Concentrationen von Säure und Base, so erhalten wir in Tabelle 16:

Tabelle 16.

50 ccm Pyrazol	(0.1)	{	$n = 0.025$
50 " Salzsäure	(0.0989)		$n = 0.24725$
100 " Formiatlösung	(0.2349)		$n = 0.11745$.

Es wurden je 20 ccm mit 0.1-n. NH_3 titriert.

Min.	x	$\alpha - x$	k
0	—	23.49	—
60	2.055	21.435	0.000663
140	4.405	19.085	0.000614
263	7.615	15.875	0.000650
320	8.955	14.535	0.00051
380	10.205	13.285	0.000651
440	11.505	11.985	(0.000603)
1320	20.755	2.785	(0.000707)

Im Mittel 0.000654.

$$x : 0.000654 = 0.04945 : 0.00392.$$

$x = 0.008250$ = Concentration der freien Säure.

Concentration des Salzes = $0.024725 - 0.00825 = 0.016475$; Concentration der freien Base = $0.025 - 0.016475 = 0.008525$.

Die hydrolytische Constante = 0.0042689.

Die Affinitätsconstante = 3.04×10^{-12} .

Tabelle 17.

20 ccm Pyrazol (0.1)	{	$n = 0.01$
50 ccm Salzsäure (0.0989)		$n = 0.24725$
100 ccm Formiat (0.233)		$n = 0.1165$

20 ccm.

Min.	x	$\alpha - x$	k
0	—	23.3	—
40	2.7	20.6	0.001337
80	5.10	18.2	0.001341
140	8.2	15.1	0.001339
243	12.3	11.0	0.001340
300	14.2	9.1	0.001361
360	15.7	7.6	0.001351
420	17.0	6.3	0.001352

Im Mittel: 0.001346.

Die hydrolytische Constante berechnet sich hierdurch zu 0.0049438, die Affinitätsconstante zu 2.629×10^{-12} .

Die Affinitätsconstante des Pyrazols ist demnach im Mittel = 3.0×10^{-12} .



Zur Darstellung dieser Base wird angegeben, dass man von dem Silbersalz des Pyrazols ausgeht und dieses im Druckrohr mit Jod-

methyl und Aether auf 120° erhitzt. Ich habe auf diese Weise nur wenig erfreuliche Ausbeuten bekommen. Sehr gute Ausbeuten werden dagegen erhalten, wenn das freie Pyrazol, in Aether oder Methylalkohol gelöst, mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl 6 Stdn. auf 120—130° erhitzt wird. Das auskristallisierte *N*-Methylpyrazol-jodmethylylat, $C_3H_5N(CH_3)CH_3J$ wird mit wenig Alkohol und Aether gewaschen. Das trockne, farblose Salz vom Schmp. 190° wird in einer kleinen Retorte im Luftbad der trocknen Destillation unterworfen und das Destillat direkt in verdünnte Salzsäure eingeleitet. Das *N*-Methylpyrazol bleibt in der Säure gelöst, während das abgespaltene Methyljodid als Öl austfällt, das mit Aether vollständig ausgezogen wird. Die von Jodmethyl befreite salzaure Lösung der Base wird mit concentrirter Kalilauge vorsichtig stark alkalisch gemacht und die Base mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen mit Pottasche und Verdunsten des Aethers geht das *N*-Methyl-pyrazol als farbloses Öl von starkem, pyridinähnlichen Geruch bei 127° über. Die Base scheint mit den Aetherdämpfen etwas flüchtig zu sein; die Ausbeuten sind indessen sehr gut, und das Verfahren ist weniger zeitraubend als dasjenige mit dem schlecht filtrierbaren Silbersalz. Ich habe in der Literatur keine Analyse der Base selbst gefunden, sondern nur eine solche des Platinchlorwasserstoff-doppelsalzes, welches auch »mit leider sehr kleinen Substanzmengen« ausgeführt worden ist.

0.1011 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 748 mm). — 0.0551 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_4H_6N_2$. Ber. N 34.15. Gef. N 33.94, 33.83.

Tabelle 18.
N-Methyl-pyrazol.

20 ccm <i>N</i> -Methylpyrazol (0.1)	{ 200	$n = 0.01$
50 ccm Salzsäure (0.0989)		$n = 0.024725$
100 ccm Formiat (0.23)		$n = 0.115$

Es wurden je 20 ccm mit 0.1-*n*. Ammoniak titriert.

Min.	x	$\alpha - x$	k
0	—	23.0	—
92	6.0	17.0	0.001427
150	9.355	13.645	0.001511
180	10.455	12.545	0.001462
210	11.555	11.445	0.001443
240	12.855	10.145	0.001481
284	14.055	8.945	0.001444
316	14.955	8.045	0.001444
403	17.0	6.0	0.001448
521	18.555	4.445	0.001370
1410	22.155	0.845	(0.001070)

Im Mittel: 0.00145.

Die hydrolytische Constante:

$$\frac{C_{\text{Säure}} \times C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = \frac{0.018292 \times 0.003567}{0.006433} = 0.010142.$$

$$\text{Affinität} = 1.0 \times 10^{-12}.$$

Tabelle 19.

N-Methyl-pyrazol.

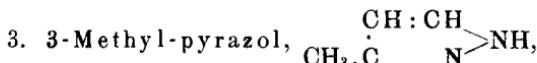
50 ccm Pyrazol (0.1)	{	n = 0.025
50 ccm Salzsäure (0.0989)		200 n = 0.024725
100 ccm Formiat (0.230)		n = 0.115

Es wurden je 20 ccm mit 0.1-n. Ammoniak titriert.

Min.	x	$\alpha - x$	k
0	—	23.0	—
97	4.40	18.6	0.000952
158	6.655	16.345	0.000939
200	8.155	14.845	0.000951
250	9.455	13.545	0.000919
300	11.055	11.945	0.000948
406	13.455	9.545	0.000941
524	15.405	7.595	0.000918

Im Mittel: 0.000938.

Daraus wird die Affinität zu 1.2×10^{-12} berechnet. Im Mittel beider Bestimmungen: 1.1×10^{-12} .



wurde nach der Methode von Knorr¹⁾ aus Natracetonoxyester und Hydrazinsulfat dargestellt. Die zuerst erhaltene 3-Methyl-5-carbonsäure wird langsam im Luftbade erhitzt, wobei das freie 3-Methylpyrazol in sehr reinem Zustande und in fast quantitativer Ausbeute als ein wasserhelles Öl überdestilliert. Das constant bei 202° übergegangene Öl wurde in kleine, vorher gewogene Wägegläschen eindestilliert, welche wiedergewogen in das berechnete Volumen Wasser hineingeworfen wurden. Die Methode von Löwenherz zur Bestimmung der Affinität wurde angewandt²⁾. Ich bin genau nach den Vorschriften Löwenherz' vorgegangen und werde auch seine Abkürzungen brauchen, indem ich auf seine Abhandlung verweise. Ich hatte zuerst viel Mühe, die Normalität der gesättigten Zimmtsäurelösung richtig zu bestimmen. Wahrscheinlich sind isomere Zimmtsäuren dabei gewesen, die etwas löslicher in Wasser sind. Nachdem ich verschiedene Proben mehrere Male umkristallisiert hatte, fand ich die Normalität der gesättigten Zimmtsäurelösung zu 0.00331.

¹⁾ D. R.-P. No. 74619; diese Berichte 27, 685 R. [1894].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 385.

Die Base war a) in Norm. 0.01, b) 0.005. Auf 400 ccm der Lösung wurden für a) = 20.3 ccm, für b) 18 ccm Baryt ($n = 0.0916$) verbraucht. Es entspricht dies einer Zimmtsäureconcentration für a = 0.004648, für b = 0.004122.

Daraus berechnet sich für a:

$$S' = \Sigma(S) - SH - SB = 0.004648 - 0.00298 - 0.00008 = 0.001588.$$

$$B' = S' \div H = 0.001588 - 0.00004 = 0.001548.$$

$$\text{BOH} = \Sigma(B) - B' - SB = 0.01 - 0.001548 - 0.00008 = 0.008372.$$

$$K_2 = \frac{S' \times B'}{\text{BOH}} \times A = \frac{0.001588 \times 0.001548}{0.008372} \times 1.228 \times 10^{-7}$$

$$= 3.6 \times 10^{-11}.$$

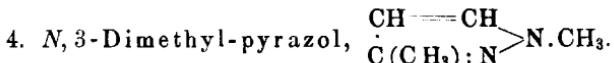
Für b:

$$S' = 0.004122 - 0.00298 - 0.000057 = 0.001085.$$

$$B' = 0.001045.$$

$$\text{BOH} = 0.005 - 0.001045 - 0.000057 = 0.003898.$$

$$K_2 = 1.228 \times 10^{-7} \times \frac{0.001085 \times 0.001045}{0.003898} = 3.57 \times 10^{-11}.$$



Diese Base wurde aus dem eben beschriebenen 3-Methylpyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid erhalten¹⁾. Sie bildet ein wasserhelles Oel von pyridinähnlichem Geruch. Sdp. 148°. Die Methode von Löwenherz wurde angewandt.

Die Concentration der Base war a) 0.02, b) 0.01. 400 ccm der Lösung verbrauchten: a) 19.8 ccm Barytlösung ($n = 0.0916$), b) 17.45 ccm, was einer Zimmtsäureconcentration von a) 0.004534 und b) 0.003996 entspricht.

$$a) \quad S' = 0.00453 - 0.00298 - 0.00008 = 0.00147.$$

$$B' = 0.00147 - 0.00004 = 0.00143.$$

$$\text{BOH} = 0.02 - 0.00143 - 0.00008 = 0.01842.$$

$$K_2 = 1.40 \times 10^{-11}.$$

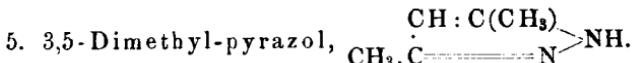
$$b) \quad S' = 0.003996 - 0.00298 - 0.00005 = 0.000966.$$

$$B' = 0.000926.$$

$$\text{BOH} = 0.010 - 0.000926 - 0.00005 = 0.009024.$$

$$K_2 = 1.22 \times 10^{-11}.$$

Im Mittel = 1.3×10^{-11} .



Durch Condensation von Acetylaceton mit Hydrazinhydrat²⁾ entsteht in fast quantitativer Ausbeute das 3,5-Dimethylpyrazol. Blättchen, die durch Destillation gereinigt, bei 107° schmelzen. Ein Ver-

¹⁾ E. Knorr, Dissertation, Jena 1897.

²⁾ L. Knorr, D. R. P. 74619.

seifungsversuch zeigte, dass die Base die Affinitätsconstante von etwa 1×10^{-10} hatte. Die Methode von Löwenherz gab folgende Resultate:

a) Normalität der Base = 0.01, b) 0.005. 400 ccm verbrauchten für a) 29.5 ccm, b) 24.1 ccm Baryt ($n = 0.0916$), was einer Zimmtsäureconcentration für a) 0.006756, für b) 0.005519 entspricht.

$$a) S' = 0.006755 - 0.00298 - 0.00026 = 0.00351.$$

$$B' = 0.00347.$$

$$BOH = 0.010 - 0.00347 - 0.00026 = 0.00627.$$

$$K_2 = 2.4 \times 10^{-10}.$$

$$b) S' = 0.005519 - 0.00298 - 0.00018 = 0.002359.$$

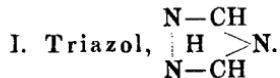
$$B' = 0.002319.$$

$$BOH = 0.005 - 0.002319 - 0.00018 = 0.0025.$$

$$K_2 = 2.68 - 10^{-10}$$

$$\text{Im Mittel } 2.54 \times 10^{-10}.$$

III. Triazole.



Aequivalente Mengen Formamid und Formhydrazid werden nach Pellizzari¹⁾ in einer kleinen Retorte erhitzt. Bei 260° geht das Triazol als ein im Retortenhals erstarrendes Oel über. Bei 0.1 mm Druck sublimirt es bei 100°. Weisse, spitze Nadeln von schwachem Pyrazolgeruch. Schmp. 121°. Die Verseifungsmethode gab folgende Resultate:

Tabelle 20.

Triazol.

Triazol 0.2846 g	{	200	$n = 0.02$
Salzsäure 100 ccm (0.03956)			$n = 0.01978$
Formiat 100 ccm (0.089)			$n = 0.0445$

Es wurden je 20 ccm mit 0.10-n. Ammoniak titriert.

Min	x	a - x	k
0	—	8.9	—
77	0.94	7.96	0.000629
129	1.49	7.41	0.000616
186	2.04	6.49	0.000737
336	3.54	5.36	0.000655
391	4.24	4.66	0.000718
494	4.74	4.16	0.000668
1417	8.16	0.74	0.000761
1782	8.64	0.26	(0.000861)

$$\text{Im Mittel: } 0.000683.$$

¹⁾ Atti real. Acc. dei Lincei 1894, V, 67.

$$\begin{aligned}
 x &: 0.000683 = 0.04945 : 0.00892. \\
 x &= 0.008615 = \text{Concentration der freien Säure.} \\
 \text{Concentration des Salzes} &= 0.011165. \\
 \quad \quad \quad \text{»} &\quad \text{der freien Base} = 0.008835. \\
 \text{Die hydrolytische Constante} &= 0.006821. \\
 K &= 1.9 \times 10^{-12}.
 \end{aligned}$$

Tabelle 21.

Triazol.

0.5692 g Triazol		$n = 0.02$
200 ccm Salzsäure ($N = 0.0405$)	400	$n = 0.02025$
Formiat 200 ($N = 0.068$)		$n = 0.034$

Es wurden je 50 ccm mit 0.1- n . Ammoniak titriert.

Min.	x	a - x	k
0	—	17.0	—
78	1.82	15.18	(0.000630)
191	4.32	12.68	0.000666
326	6.62	10.38	0.000657
393	7.62	9.38	0.000657
453	8.42	8.58	0.000655
522	9.27	7.73	0.000655
583	9.97	7.03	0.000657
673	11.77	6.23	0.000648

Im Mittel: 0.000658.

$$K = 2.2 \times 10^{-12}.$$

Im Mittel von beiden Bestimmungen 2.0×10^{-12} .

2. Dimethyl-triazol, $\text{CH}_3\cdot\text{C}\leqslant_{\text{N}}^{\text{NH}}\text{N}\geqslant\text{C}\cdot\text{CH}_3$.

Das *symm.* Dimethyldihydrotetrazin (siehe weiter unten) wird in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und unter Kühlung mit nitrösen Dämpfen gesättigt. Nachdem die erste Gasentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur aufgehört hat, wird fast zur Trockne verdampft, mit Natriumcarbonat angerührt und mit Aether oder Chloroform die Base extrahiert.

Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 256^0 ; Schmp. 142^0 .

Die Base bildet mit den starken Säuren krystallinische Salze, die wie die Base selbst sehr hygrokopisch sind.

Das salpetersaure Dimethyltriazol bildet aus Alkohol glänzende Blättchen, Schmp. 125°, das salzaure Salz feine Nadeln vom Schmp. 199°. Zur Anwendung kam die Verseifungsmethode.

Tabelle 22.

Dimethyltriazol.

Base (0.7776 g)	{	400 ccm	$n = 0.02$
HCl 200 ccm ($n = 0.0405$)			$n = 0.02025$
Formiatlösung 200 ccm ($n = 0.068$)			$n = 0.034$

Es wurden je 50 ccm mit 0.1-n. Ammoniak titriert.

Min.	x	a - x	k
0	—	17.0	—
77	0.57	16.43	0.000191
189	1.07	15.93	0.000149
341	2.07	14.93	0.000165
432	2.42	14.58	0.000154
515	2.87	14.13	0.000156
583	3.47	13.53	0.000170
679	4.07	12.93	0.000170

Im Mittel: 0.000165.

$k = 6.2 \times 10^{-11}$.

3. Diäthyl-triazol, $C_2H_5.C\leqslant\begin{matrix} NH \\ N \\ N \end{matrix}\geqslant C.C_2H_5$,

wird aus Diäthyldihydrotetrazin in derselben Weise wie die Methylverbindung dargestellt. Die Base destilliert unter 30 mm Druck bei 190° und erstarrt im Kühlrohr zu einer weissen, strahligen Krystallmasse, die sehr hygroskopisch ist und bei 66° schmilzt. Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 267°. Das salzaure Salz, welches für die Affinitätsbestimmung dargestellt und analysirt wurde, ist aber sehr hygroskopisch und schmilzt bei 191°¹⁾.

0.0797 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 747 mm).

$C_6H_{11}N_3.HCl$. Ber. N 26.05. Gef. N 26.09.

Die Base wurde in abgewogenen Mengen titrirter Salzsäure gelöst und für die Affinitätsbestimmung benutzt.

¹⁾ Vergl. auch Dedichen, loc. cit.

Tabelle 23.

Diäthyltriazol.

Base 0.2505 g	{	200	$n = 0.01$
HCl 100 ccm ($n = 0.03956$)			$n = 0.01978$
Formiat 100 ccm ($n = 0.182$)			$n = 0.06605$

Es wurden je 20 ccm mit 0.1-*n*. Ammoniak titriert.

Min.	x	a - x	k
0	—	13.21	—
64	1.694	11.52	0.000931
180	3.84	9.37	0.000829
240	4.69	8.52	0.000794
300	5.54	7.67	0.000783
360	6.39	6.82	0.000798
420	7.19	6.02	0.000813
540	8.09	5.12	0.000763

Im Mittel: 0.000791.

 $k = 6.4 \times 10^{-11}$.

Tabelle 24.

Diäthyltriazol.

Base 1.002 g	{	400	$n = 0.02$
HCl 200 ccm ($n = 0.0405$)			$n = 0.02025$
Formiatlösung 200 ccm ($n = 0.068$)			$n = 0.034$

Es wurden je 50 ccm mit 0.1-*n*. Ammoniak titriert.

Min.	x	a - x	k
0	—	17.0	—
187	1.32	15.68	0.000188
339	2.27	14.73	0.000183
429	2.77	14.23	0.000180
512	3.27	13.73	0.000181
581	3.82	13.18	0.000190
671	4.32	12.68	0.000189

Im Mittel: 0.000185.

 $k = 4.8 \times 10^{-11}$.Im Mittel: 5.6×10^{-11} .

IV. Isodihydrotetrazine.

1. Isodihydrotetrazin, $\text{CH} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{N} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{N} \cdot \text{NH} \end{array} \text{CH}$,

wurde nach den Angaben von Hantzsch und Silberrad¹⁾ aus Formhydrazid dargestellt. Die gewonnene Rohbase war ganz weiss, wurde aber, da sie sehr hygrokopisch ist, in das Hydrochlorid durch

¹⁾ Diese Berichte 33, 80 [1900].

alkoholische Salzsäure übergeführt. Große, naphtalinähnliche, glänzende Blätter aus Alkohol, vom Schmp. 151°. Aethylformiat wurde mit zwei verschiedenen Concentrationen des Salzes verseift, die Berechnung gab 1.6 und 1.8×10^{-12} .

In den Tabellen 26 und 27 sind zwei mit Methylformiat ausgeführte Bestimmungen angegeben. Verseifungen des Methylformiats mit Salzsäure allein gaben im Mittel 0.003056 für eine Säure von der Normalität 0.048475. Für 0.1 entspricht das 0.00630. Goldschmidt und Messerschmidt fanden 0.00608.

Tabelle 25a.

Verseifung der Methylformiatlösung:

$$\begin{array}{l} 50 \text{ ccm HCl } (n = 0.09695) \\ 50 \text{ ccm Formiat } (n = 0.303) \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ ccm} \\ \quad \quad \quad n = 0.04848 \\ \quad \quad \quad n = 0.1515 \end{array} \right.$$

Es wurden je 10 ccm mit 0.1-n. Ammoniak titriert.

Min.	x	a-x	k
0	—	15.15	—
20	2.05	13.10	0.003157
40	3.85	11.30	0.003184
50	4.55	10.60	0.003102
70	5.90	9.25	0.003061
90	7.20	7.35	0.003111
110	8.25	6.90	0.003105
135	9.30	5.85	0.003065

Im Mittel: 0.003112.

Tabelle 25b.

$$\begin{array}{l} 50 \text{ ccm HCl } (n = 0.09695) \\ 50 \text{ ccm Formatlösung } (n = 0.148) \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ ccm} \\ \quad \quad \quad n = 0.04848 \\ \quad \quad \quad n = 0.074 \end{array} \right.$$

Es wurden je 10 ccm mit 0.1-n. Ammoniak titriert.

Min.	x	a-x	k
0	—	7.4	—
26	1.30	6.10	0.003228
40	1.80	5.60	0.003026
60	2.50	4.90	0.002909
80	3.15	4.25	0.003010
100	3.65	3.75	0.002952
120	4.05	3.35	0.002868
140	4.60	2.80	0.003015

Im Mittel: 0.00300.

Mittel von beiden: 0.003056.

Tabelle 26.

Isodihydrotetrazin.

Salzsäures Salz der Base 0.4826 g	400 ccm	$n = 0.01$
Formiatlösung 0.068		$n = 0.068$

Es wurden je 50 ccm mit 0.1-n. Ammoniak titriert.

Min.	x	a - x	k
0	—	34.0	—
62	1.7	32.3	0.0003593
120	3.1	30.9	0.0003460
180	4.55	29.45	0.0003466
240	5.9	28.1	0.0003449
405	9.5	24.5	0.0003514
480	11.35	22.65	0.0003675
540	12.4	21.6	0.0003649
603	13.4	20.6	0.0003609

Im Mittel: 0.0003552.

$x: 0.0003552 = 0.048475 : 0.008056.$

Freie Säure = 0.0056343 = freie Base.

Concentration des Salzes = 0.0043657.

$k = 0.0072716.$

$K = 1.78 \times 10^{-12}.$

Tabelle 27.

Isodihydrotetrazin.

0.2413 g des Salzes	400 ccm	$n = 0.005$
Formiatlösung 100 ccm ($n = 0.136$)		$n = 0.034$

Es wurden je 50 ccm mit 0.1-n. Ammoniak titriert.

Min.	x	a - x	k
—	—	17.0	—
66	0.6	16.4	(0.0002365)
120	1.0	16.0	0.0002194
180	1.45	15.55	0.0002151
240	1.9	15.1	0.0002148
405	3.05	13.95	0.0002121
480	3.65	13.35	0.0002185
540	4.15	12.85	0.0002251
602	4.9	12.1	(0.0002451)

Im Mittel: 0.0002156.

$k = 1.76 \times 10^{-12}.$

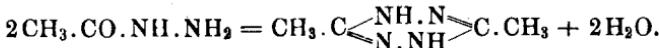
Die Affinitätskonstante des Isodihydrotetrazins ist demnach zu 1.77×10^{-12} zu setzen.

2. Dimethyl-isodihydropyrazin, $\text{CH}_3.\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \swarrow \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \searrow \\ \text{NH} \end{array} \text{C}.\text{CH}_3$.

Hydrazinhydrat (20 g) und Acetonitril (15 g) wurden im Rohr 48 Stdn. bei 180° erhitzt¹⁾. Es bildet sich dann wahrscheinlich zuerst ein Säurehydrazid,



Bei der Reaction entsteht in der That Ammoniak, das beim Oeffnen der Röhren in Strömen entweicht. 2 Mol. des gebildeten Hydrazids treten unter Austritt von Wasser zu dem Dimethylisodihydropyrazin zusammen,



Nach dem Abkühlen sind die Röhren mit weissen Krystallen erfüllt, die, mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen, aus Essigester umkristallisiert werden. Kleine, dicke, harte Prismen vom Schmp. 199° .

Versuche nach Löwenherz.

Die Base war a) in 0.05, b) 0.01 und c) 0.02 Normalität in der Zimtsäurelösung vorhanden.

Zur Titration verbrauchte ich zu je 400 ccm bei a) 21.75, b) 26.4, c) 33.0 ccm der Barytlösung ($N = 0.0916$), was einer Zimtsäureconcentration bei a) 0.004981, b) 0.006045 und c) 0.007557 entspricht.

Wir haben jetzt für:

$$a) \quad S' = 0.004981 - 0.00298 - 0.00014 = 0.001861.$$

$$B' = 0.001841.$$

$$\text{BOH} = 0.005 - 0.001841 - 0.00014 = 0.003019.$$

$$K = 1.395 \times 10^{-10}.$$

$$b) \quad S' = 0.006045 - 0.00298 - 0.00021 = 0.002855.$$

$$B' = 0.002835.$$

$$\text{BOH} = 0.01 - 0.002835 - 0.00021 = 0.006955.$$

$$K = 1.42 \times 10^{-10}.$$

$$c) \quad S' = 0.007557 - 0.00298 - 0.00032 = 0.004257.$$

$$B' = 0.004237.$$

$$\text{BOH} = 0.02 - 0.004237 - 0.000320 = 0.015443.$$

$$K = 1.43 \times 10^{-10}.$$

$$\text{Im Mittel } 1.4 \times 10^{-10}.$$

3) Diäthyl-isodihydropyrazin, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \swarrow \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \searrow \\ \text{NH} \end{array} \text{C}.\text{C}_2\text{H}_5$.

Das aus Propionitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei 180° in vorzüglicher Ausbeute erhaltenen, sehr reine Diäthylisodihydropyrazin wurde mehrmals aus Essigester umkristallisiert²⁾.

¹⁾ Dedichen, loc. cit.

²⁾ Dedichen, loc. cit.

Weisse Prismen vom Schmp. 167°, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Die Bestimmung der Affinitätsgrösse nach Löwenherz gab folgende Resultate:

Die Base war in a) 0.005, b) 0.01 und c) 0.02 Normalität vorhanden.

Zur Titration verbrauchte ich zu je 400 ccm a) 22.5, b) 27.4 und c) 34.0 Barytlösung ($n = 0.0916$), welches einer Normalität bei a) 0.005153, b) 0.006275, c) 0.007786 entspricht.

$$a) \quad S' = 0.005153 - 0.00298 - 0.000152 = 0.002021.$$

$$B' = 0.002.$$

$$\text{BOH} = 0.005 - 0.002 - 0.000152 = 0.002848.$$

$$K = 1.74 \times 10^{-10}.$$

$$b) \quad S' = 0.006275 - 0.00298 - 0.00023 = 0.003065.$$

$$B' = 0.003045.$$

$$\text{BOH} = 0.010 - 0.003045 - 0.00023 = 0.006725.$$

$$K = 1.70 \times 10^{-10}.$$

$$c) \quad S' = 0.007786 - 0.00298 - 0.000336 = 0.00447.$$

$$B' = 0.00445.$$

$$\text{BOH} = 0.02 - 0.00445 - 0.000336 = 0.015214.$$

$$K = 1.60 \times 10^{-10}.$$

Im Mittel 1.68×10^{-10} .

Diese Arbeit ist ein Auszug aus einer ausführlichen Abhandlung, auf welche mir am 2. September 1904 die Universität Kristiania »Kronprinsens Guldmedalje« zuertheilte.

Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. H. Goldschmidt, auf dessen Veranlassung die Arbeit ausgeführt ist, für seine liebenswürdige Hülfe meinen besten Dank aussprechen.

Kristiania. Universitätslaboratorium.

288. A. J. Ultée: Ueber Keton-cyanhydrine.

(Eingegangen am 4. Mai 1906.)

Unter obigem Titel veröffentlichten H. Bucherer und André Grolée im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1224) eine Methode zur Darstellung von Oxynitrilen, welche in der Einwirkung wässriger, concentrirter Lösungen von Cyaniden auf die Bisulfitverbindungen der Ketone besteht.

Die nach diesem Verfahren von den Verfassern dargestellten Aceton- und Acetessigester-Cyanhydrine wurden als hellröthlich-gelbe, schwere Oele isolirt.