

Alkohol, Äther) unterworfen und zuletzt im Vakuumexsiccator getrocknet wurden, gaben sowohl nach den gefundenen Zink- und Schwefelgehalt als auch nach ihrer Reduktionsfähigkeit einer gestellten Indigolösung gegenüber auf die auch schon von Bazlen aufgestellte Formel $[\text{ZnSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}] + 2\text{H}_2\text{O}$ stimmende Werte.

• Ber. S 15.02, Zn 30.63.

Gef. » 15.01, » 30.18.

Wurde dagegen die filtrierte Zinkhydrosulfit-Formaldehyd-Lösung 1 Stunde am Wasserbad erwärmt, so fiel ein wasserärmeres Präparat, $\text{ZnSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in unter dem Mikroskop deutlich erkennbaren Rhomboedern aus.

Ber. S 18.06, Zn 36.83.

Gef. » 17.97, » 36.74.

Aus diesen Salzen läßt sich das von Bazlen erhaltene Anhydrid, $\text{Zn}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{C}_2\text{H}_6$, auch durch langsames Entwässern im Vakuum nicht erhalten. Bei Zimmertemperatur und an der Luft sind beide auf obigem Wege dargestellte Körper überaus haltbar, Zersetzung tritt jedoch schon nach längerem Erhitzen auf 50° unter teilweiser Sauerstoffaufnahme ein.

Prag, im Februar 1910.

134. Theodor Curtius und Ernst Welde: Über 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. März 1910.)

Im Anschluß an unsere früheren Versuche¹⁾ haben wir festgestellt, daß der bei der Einwirkung von Bromwasser auf das Ammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetamids (5-Triazolon-1-acetamids) entstehende Körper identisch ist mit der aus Brom und 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acetamid-Ammonium gewonnenen Substanz und als 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamid zu betrachten ist.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Bromverbindungen ergaben bei der Analyse die gleiche empirische Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$, eine Formel, die mindestens verdoppelt werden muß, da es sich nur um ein Derivat des Triazolonacetamids handeln kann. Der so entstehende Körper, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$, entspricht einem 5-Oxytriazol-1-acet-

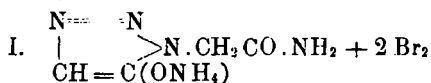
¹⁾ Diese Berichte 40, 1197 [1907]. Vergl. auch Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 1387 [1906].

amid, in welchem 2 Atome Brom an Stelle von 2 Wasserstoffatomen getreten sind. Wir haben ferner nachgewiesen, daß bei beiden Darstellungsarten, aus dem Ammoniumsalz wie aus dem Nitrosokörper, Ammoniak abgespalten wird, im letzteren Falle außerdem noch die Nitrosogruppe als salpetrige Säure.

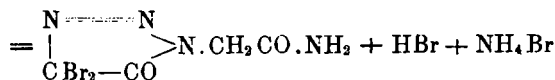
Die Verbindung besitzt daher die Konstitution eines 4-Dibrom-5-triazolon-1-acetamids,
$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \quad \diagup \\ \text{C Br}_2 \text{---} \text{CO} \quad \text{N} \cdot \text{CH}_2 \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$$

Während 5-Triazolon-1-essigsäure sicher als 5-Oxytriazol-1-essigsäure aufgefaßt werden muß¹⁾, entspricht hier die Triazolon-Formel einzig den Verhältnissen.

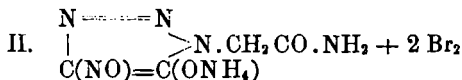
Bei der Einwirkung von Brom sowohl auf das farblose Ammonium, wie auf das violette Nitroso-ammoniumsalz werden 4 Atome Brom auf 1 Molekül des Salzes verbraucht; im Filtrat finden sich 1 Mol. Bromwasserstoff, 1 Mol. Bromammonium und bei dem violetten Salz außerdem salpetrige Säure. Die Nitrosogruppe wird durch das Brom anfangs wohl zweifellos als Nitrosylbromid abgespalten, welches letzteres dann weiter in salpetrige Säure und Bromwasserstoff zerfällt. Die Bildung des Dibromids vollzieht sich demnach nach folgenden Gleichungen:



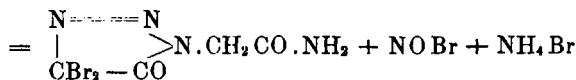
Oxytriazol-acetamid-Ammonium



Dibromtriazolon-acetamid



Nitrosooxytriazol-acetamid-Ammonium



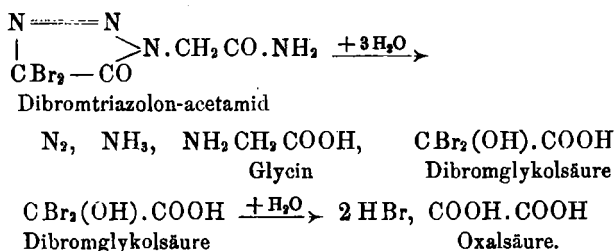
Dibromtriazolon-acetamid Nitrosylbromid.

Bemerkenswert ist, daß bei der Einwirkung von Bromwasser sowohl auf das Nitrososalz, wie auf die nicht nitrosierte Oxytriazolverbindung in der Kälte kein Stickstoff entweicht, während nach den

¹⁾ Curtius und Welde, diese Berichte 40, 1197 [1907].

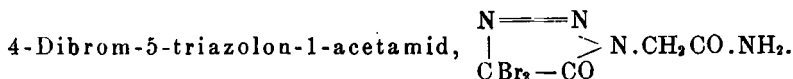
Beobachtungen von Bockmühl¹⁾ das Oxytriazol (Triazon) selbst mit Brom sofort aufschäumt unter Abspaltung von Stickstoff.

Bei der Hydrolyse mit Säuren liefert Dibromtriazolonacetamid nach Analogie des Zerfalls des nicht bromierten Triazonacetamids in Stickstoff, Ammoniak, Glycin und Glykolsäure²⁾ als Spaltungsprodukte: Stickstoff, Ammoniak, Glycin und Dibromglykolsäure, welche letztere hierbei weiter in Bromwasserstoff und Oxalsäure zerlegt wird, im Sinne des Schemas:



Sowohl beim Zersetzen mit verdünnten Säuren, wie auch schon bei längerem Kochen mit Wasser wurde die erwartete Menge Stickstoff beinahe vollständig abgegeben. Ebenso konnte Oxalsäure und Ammoniak nachgewiesen und der abgespaltene Bromwasserstoff quantitativ bestimmt werden.

Experimentelles.



I. Darstellung aus Oxytriazol-acetamid-Ammonium.

Das Ammoniumsalz des Oxytriazolesigsäureamids wurde genau nach der Vorschrift von Curtius und Thompson bereitet³⁾; über die Darstellung des dazu nötigen Diazoacetyl-glycinesters finden sich in der nachfolgenden Abhandlung nähere Angaben.

2 g reines Ammoniumsalz werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm gesättigtem Bromwasser versetzt; das Dibromid scheidet sich sofort in dichten, weißen Flocken ab. Man läßt zwei Stunden in Eis stehen, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser nach, preßt auf Ton

¹⁾ A. Bockmühl: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoessigester und Diazoacetamid. Inaug.-Dissertation, Heidelberg. Druck von Rössler und Herbert, 1909.

²⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 3399, 4140 [1906] Curtius, Darapsky und Müller, ebenda, 3782 [1906].

³⁾ Diese Berichte 39, 1385 [1906].

ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute: 3.8 g Rohprodukt vom Schmp. 144°. Die Substanz bildet, aus heißem, absolutem Alkohol einmal umkrystallisiert, gelblich-weiße, glänzende Nadeln, die man mit eiskaltem Alkohol und Äther auswäscht und im Vakuum trocknet. Erhalten: 2.0 g vom Schmp. 148°.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol werden die Nadelchen rein weiß und schmelzen nunmehr bei 151°. Der Schmelzpunkt erhöht sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht.

Quantitative Bestimmung des sich bildenden Bromwasserstoffs bei der Einwirkung von Brom auf Oxytriazol-acetamid-Ammonium.

I. 0.5 g reines Ammoniumsalz werden in 10 ccm Wasser gelöst und Bromwasser, das 3.3% Brom enthält, zugegeben, bis kein weiterer Niederschlag erfolgt. Verbraucht wurden 29 ccm Bromwasser, entsprechend 0.96 g Brom. — Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit AgNO_3 gefällt. Erhalten: 1.08 g AgBr , entsprechend 0.47 g HBr .

II. 0.25 g reines Ammoniumsalz wurden wie oben mit Bromwasser versetzt und mit AgNO_3 behandelt. Verbraucht: 14.5 ccm, entsprechend 0.48 g Br. — Im Filtrat: 0.59 g AgBr , entsprechend 0.25 g HBr .

	Verbrauchtes Br	HBr im Filtrat
Berechnet auf 1 g Ammoniumsalz . . .	2.01 g Br	1.02 g HBr
Gefunden I.	1.92 » »	0.94 » »
» II.	1.92 » »	1.00 » »

Aus dem Filtrat vom Bromsilber geht beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak über.

II. Darstellung von Dibrom-triazol- α -acetamid aus Nitroso-oxytriazol-acetamid-Ammonium.

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des violetten Nitrososalzes mit Bromwasser fällt sofort ein gelblicher Niederschlag aus, während die violette Farbe der Lösung hellrosa und beim Übersättigen braunrot wird. Der Niederschlag wird, wie bei Darstellung I beschrieben, nach kurzem Stehen in Eiswasser abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol waren die Nadelchen rein weiß und zeigten den Schmp. 151°. Ein Mischschmelzpunkt mit der nach I dargestellten Substanz ergab keine Erniedrigung.

Aus dem Filtrat schied sich mit Silbernitrat Bromsilber ab; beim Kochen einer Probe der Lösung mit Natronlauge entwickelte sich Ammoniak.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen wurden der Analyse unterworfen.

I. Darstellung I: 0.1653 g Sbst.: 0.1003 g CO_2 , 0.0233 g H_2O . — 0.1897 g Sbst.: 0.1116 g CO_2 , 0.0272 g H_2O . — 0.1452 g Sbst.: 23.2 ccm N (17° , 765 mm). — 0.1890 g Sbst.: 0.2356 g AgBr (Carius).

II. Darstellung II: 0.2058 g Sbst.: 33.4 ccm N (17° , 756 mm). — 0.2483 g Sbst.: 0.3108 g AgBr (Carius).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$ ($M = 300$).

Ber. C 16.00, H 1.33, N 18.67, Br 53.33.

Gef. I. » 16.63, 16.05, » 1.58, 1.60, » 18.58, » 53.06.

» II. » — — » — — » 18.64, » 53.27.

Dibromtriazolonacetamid krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen, weißen, seidenglänzenden Nadelchen, die in kaltem Alkohol und Wasser schwer, in Äther unlöslich sind. Beim Erwärmen der Substanz mit Wasser löst sie sich unter Braunfärbung und Stickstoff-Entwicklung auf. Die Nadelchen werden an der Luft schon nach wenigen Stunden bräunlich, riechen nach Brom und zeigen dann einen um mehrere Grade niedrigeren Schmelzpunkt. Auch die alkoholische Lösung wird beim Erwärmen rasch braun gefärbt; trotzdem gewinnt man aus ihr beim Abkühlen wieder die farblose, unveränderte Substanz. Im geschlossenen Gefäß ist die Verbindung wochenlang unzersetzt haltbar.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz zunächst von 120° an allmählich braun, um dann bei 151° plötzlich unter Entwicklung brauner Dämpfe sich zu zersetzen. Auf dem Platinblech verpufft sie beim Erhitzen.

Zersetzung des Dibrom-triazolon-acetamids.

I. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

0.5 g der reinen Substanz wurden in ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen — zur Aufnahme von zwei Glasröhren und einem Tropftrichter — gebracht und mit 30 ccm kaltem Wasser übergossen. Durch das eine Rohr wurde zunächst die Luft im Kölbchen durch Kohlensäure verdrängt, das zweite Rohr war mit einem Apparat zum Auffangen des Stickstoffs über Kalilauge verbunden. Als darauf das Wasser zum Sieden erhitzt wurde, löste sich die Substanz unter Gasentwicklung klar auf. Durch den Tropftrichter wurden sodann ca. 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zugegeben, worauf weitere Gasentwicklung unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit eintrat. Nach 20 Minuten langem Kochen wurde der Stickstoff durch Kohlensäure übergetrieben. Erhalten 37.0 ccm N (19° , 753 mm). Ber. für den Austritt von N_2 aus $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$: N 9.3; gef. N 8.4.

Von den im Kölbchen befindlichen 53 ccm Flüssigkeit wurden

1. 10 ccm nach dem Ansäuern mit HNO_3 mit AgNO_3 gefällt. Erhalten 0.095 g AgBr.

2. 20 ccm gaben ebenso behandelt 0.199 g AgBr. Auf die ganze Flüssigkeitsmenge (53 ccm) berechnet für die Bildung von 2HBr aus $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$: 0.27 g HBr. Gef. 1. 0.22 g HBr, 2. 0.23 g HBr.

II. Zersetzung durch Kochen mit Wasser.

0.5 g Dibromtriazolonacetamid lieferten, in dem vorher beschriebenen Apparat mit 25 ccm Wasser 20 Minuten gekocht, 30.1 ccm N (23° , 755 mm).

Ber. N 9.3. Gef. N 6.7.

Nachweis der Oxalsäure. Die wäßrige Lösung wurde nach dem Kochen im Vakuum eingeeengt, mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Der entstehende krystallinische Niederschlag bestand aus oxalsaurem Calcium.

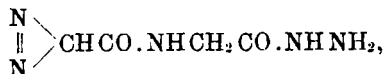
135. Theodor Curtius und Ernst Welde: Über Diazoacetyl-glycin-hydrazid und 5-Oxy-1.2.3-triazol-1-acet-hydrazid.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. März 1910.)

Curtius und Thompson¹⁾ haben gezeigt, daß Diazoacetyl-glycinester mit Ammoniak oder Alkali unter Umlagerung Derivate der 5-Oxytriazol-1-essigsäure (5-Triazolon-1-essigsäure) liefert. Wir haben nunmehr gefunden, daß auch Hydrazinhydrat in gleichem Sinne mit dem Diazoester zu reagieren vermag.

Bei kurzem Erwärmen von Diazoacetyl-glycinester in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat erhält man zunächst das bisher noch unbekannte Diazoacetyl-glycin-hydrazid,



eine in schönen, gelben Blättern krystallisierende Verbindung vom Schmp. 147° .

Diazoacetyl-glycinhydrazid stellt den ersten Repräsentanten der Klasse der Diazofettsäurehydrazide dar. Seine Entstehung aus Diazoacetyl-glycinester und Hydrazinhydrat bietet außerdem insofern beson-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1385, 3338, 4141 [1906]; Curtius, Darapsky und Müller, ebenda 3781 [1906].