

Von den im Kölbchen befindlichen 53 ccm Flüssigkeit wurden

1. 10 ccm nach dem Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{AgNO}_3$  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 ( $23^\circ$ , 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.

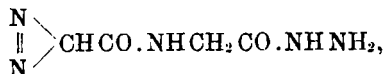
## 135. Theodor Curtius und Ernst Welde: Über Diazoacetyl-glycin-hydrazid und 5-Oxy-1.2.3-triazol-1-acet-hydrazid.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. März 1910.)

Curtius und Thompson<sup>1)</sup> 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.  $147^\circ$ .

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

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

deres Interesse, als es nicht gelingt, das einfachste Diazofettsäurehydrazid, das Diazoacethydrazid, in analoger Weise aus Diazoessigester zu gewinnen.

Curtius, Darapsky und Bockmühl<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß Diazoessigester mit Hydrazinhydrat überhaupt nicht reagiert, während mit wasserfreiem Hydrazin die Reaktion in ganz anderem Sinne verläuft, indem an Stelle des erwarteten Diazoacethydrazids unter Ammoniak-Entwicklung das Hydrazid der Azidoessigsäure erhalten wird.

Durch seine gelbe Farbe wie durch alle Reaktionen ist Diazoacetyl-glycin-hydrazid einerseits als echte, fette Diazoverbindung, andererseits als Säurehydrazid charakterisiert.

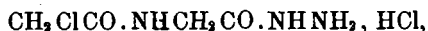
Als Diazoverbindung gibt das Hydrazid seinen Diazo-Stickstoff schon auf Zusatz von ganz verdünnten Säuren in der Kälte quantitativ ab; ebenso entfärbt seine wäßrige Lösung Jodlösung momentan unter Stickstoff-Entwicklung.

Als Säurehydrazid reduziert es bereits in der Kälte Silbernitratlösung unter sofortiger Schwarzfärbung. In wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, liefert es ein gut charakterisiertes, in allen Lösungsmitteln unlösliches, gelbliches Kondensationsprodukt vom Schmp. 200°, das Benzal-diazoacetyl-glycin-hydrazid,



Mit Aceton in heißer, alkoholischer Lösung entsteht entsprechend die Aceton-Verbindung,  $\text{N}_2\text{CHCO.NHCH}_2\text{CO.NHN:C(CH}_3)_2$ : schöne, citronengelbe Blättchen vom Schmp. 178°.

Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten des Diazoacetyl-glycinhydrazids gegen alkoholische Salzsäure. Schon in der Kälte entweicht der Diazostickstoff unter Aufbrausen, und die gelbe Substanz verwandelt sich in einen farblosen Körper vom Schmp. 168°. Dieser stellt das salzsaure Hydrazid des Monochloracetyl-glycins dar,



das zur weiteren Charakterisierung in die weiße Benzalverbindung,  $\text{CH}_2\text{ClCO.NHCH}_2\text{CO.NHN:CHC}_6\text{H}_5$ , übergeführt wurde.

Die Bildung dieses Halogenfettsäurehydrazids ist deshalb bemerkenswert, weil nach anderen, im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monohalogenfettsäureester die normalen Hydrazide der Halogenfettsäuren nicht erhalten werden können, sondern hierbei das Halogen der angewandten Ester mit dem Hydrazin in Reaktion tritt. Beim Chlor-

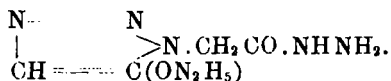
<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 344 [1908].

essigester war Hussong<sup>1)</sup> so zu Derivaten der asymmetrischen Hydrazinodiessigsäure gelangt, während Brombernsteinsäureester nach Gockel<sup>2)</sup> unter gleichzeitigem Ringschluß und Oxydation in 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid umgewandelt wurde. Das oben beschriebene Monochloracetyl-glycinhydrazid ist demnach der erste Vertreter der Klasse der Halogenfettsäurehydrazide.

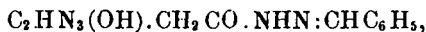
Das dem Monochloracetyl-glycinhydrazid entsprechende Oxyacetyl-glycin-hydrazid wird in Form seiner Benzalverbindung,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}\cdot\text{NHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ , leicht erhalten, indem man aus Diazoacetyl-glycinhydrazid in der Kälte mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure den Diazostickstoff austreibt und die farblos gewordene Flüssigkeit mit Benzaldehyd schüttelt.

Krystallisiert man das gelbe Diazoacetyl-glycinhydrazid aus kochendem Alkohol um, so beobachtet man, manchmal nur in Spuren, bisweilen in größeren Mengen, die Entstehung eines weißen Niederschlages, welcher sich in heißem Alkohol nicht mehr löst und so von der gelben Flüssigkeit leicht trennen läßt. Derselbe bildet sich auch unmittelbar aus dem Diazoester sowohl durch längeres Kochen der mit Hydrazinhydrat versetzten alkoholischen Lösung, wie besonders durch Vermehren der Hydrazinhydratmenge; die Ausbeute an gelbem Diazo-hydrazid wird dabei entsprechend verringert.

Das so erhaltene farblose Produkt zeigte keine der typischen Diazoreaktionen mehr und erwies sich bei genauerer Untersuchung als das Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazids von der Formel



Als Diammoniumsalz spaltet die Substanz bei der Behandlung mit Benzaldehyd 1 Mol. Hydrazin als Benzalazin ab, während sie gleichzeitig als Säurehydrazid die entsprechende Benzalverbindung,



liefert. Aus der wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat sofort das Silbersalz als weißer Niederschlag aus; der Silbergehalt in diesem Salze wurde indessen etwas

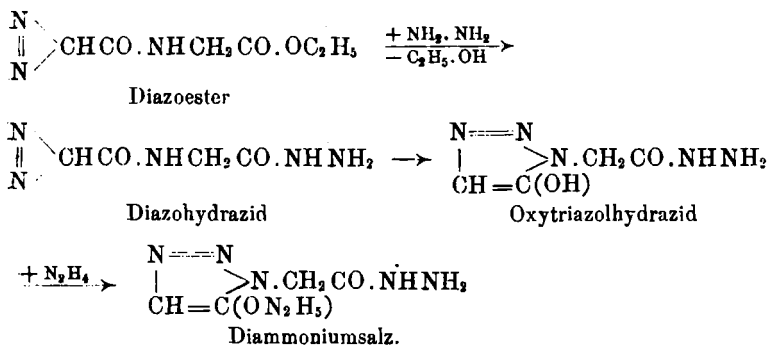
<sup>1)</sup> L. Hussong: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochlor-essigester. Inaug.-Diss., Heidelberg. Druck von K. Rössler, 1904.

<sup>2)</sup> H. Gockel: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monobrombernsteinsäureester. Inaug.-Diss., Heidelberg. Druck von K. Rössler 1905.

niedriger gefunden, als die Formel  $C_4H_6O_2N_3Ag$  verlangt und war außerdem nicht konstant. Dieselbe Beobachtung hatten Curtius und Thompson früher bei dem analogen Salz des Oxytriazol-acetamids gemacht<sup>1)</sup>.

Oxytriazol-acethydrazid-Diammonium kann, wie oben beschrieben, sowohl aus dem Diazohydrazid, wie auch unmittelbar aus dem Diazoester erhalten werden. In beiden Fällen wird bei Anwendung des Doppelten der berechneten Menge Hydrazinhydrat selbst bei 24-stündigem Kochen noch keine völlige Umwandlung erreicht, erst ein erheblicher Überschuß an Hydrat bewirkt quantitative Umlagerung; ein Anhalt für die Beendigung der Reaktion ergibt sich aus dem gänzlichen Verschwinden der gelben Farbe der Diazohydrazidlösung.

Die Bildung des Diammoniumsalzes verläuft, ganz analog der Umwandlung des Diazoacetyl-glycinesters in das Ammoniumsalz des Oxytriazol-acetamids mittels Ammoniak<sup>2)</sup>, im Sinne folgenden Schemas:



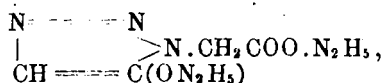
Es wurde schon bemerkt, daß auch beim wiederholten Umkristallisieren des reinen Diazohydrazids ohne weiteren Hydratzusatz stets eine wenn auch nur sehr kleine Menge obigen Diammoniumsalzes sich bildet. Danach scheint sich beim Erwärmen des Diazohydrazids mit Alkohol eine geringe Menge freien Hydrazins abzuspalten, welches zunächst, wie jede Spur Alkali, die Umlagerung in die Oxytriazolverbindung bewirkt und dann mit letzterer etwas Diammoniumsalz bildet.

Wir haben ferner Hydrazinhydrat auch auf die freie Oxytriazol-essigsäure einwirken lassen und gefunden, daß entsprechend der zweibasischen Natur der Säure 2 Mol. Hydrazin bei der Neutralisation aufgenommen werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3404 [1906].

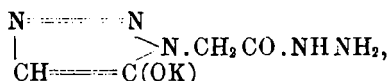
<sup>2)</sup> Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1385 [1906].

Das Diammoniumsalz der 5-Oxytriazol-1-essigsäure,



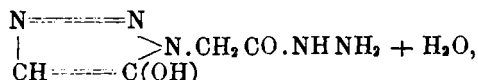
ist dem aus dem Diazoester gewonnenen Diammoniumsalz des Oxytriazol-acethydrazids in Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen und Aussehen überraschend ähnlich; so differiert der Schmelzpunkt der beiden Salze nur um 3°. Als *Bis*-Diammoniumsalz liefert die wäßrige Lösung beim Schütteln mit Benzaldehyd zwei Moleküle Benzalazin und ein Molekül Oxytriazoleessigsäure. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes mit Silbernitrat entsteht das von Curtius und Thompson<sup>1)</sup> bereits kurz erwähnte oxytriazoleessigsäure Silber,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{Ag}$ . Auch dieses Silbersalz zeigte bei der Analyse einen Mindergehalt an Silber.

Bei dem Versuche, Diazoacetyl-glycinhydrazid an Stelle von Hydrazinhydrat mittels Ammoniak in Oxytriazolacethydrazid umzulagern, wurde das Diazohydrazid unverändert zurückgewonnen. Dagegen erhielten wir leicht durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die heiße, alkoholische Lösung des Diazohydrazids das Kaliumsalz des 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazids,



in schönen, farblosen Nadelchen. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes lieferte mit Benzaldehyd nach dem Ansäuern eine Benzalverbindung, die völlig identisch war mit derjenigen, welche neben Benzalazin aus dem Diammoniumsalz erhalten worden war; das Gleiche gilt für die aus dem Kalium- bzw. Diammoniumsalz bereiteten Silbersalze.

Zur Darstellung des freien Hydrazids wurde das Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Obgleich das Silbersalz nach dem Vorigen keine konstante Zusammensetzung besitzt, so entsteht bei der Zerlegung dennoch eine völlig reine und einheitliche Verbindung. Das so gewonnene 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser,

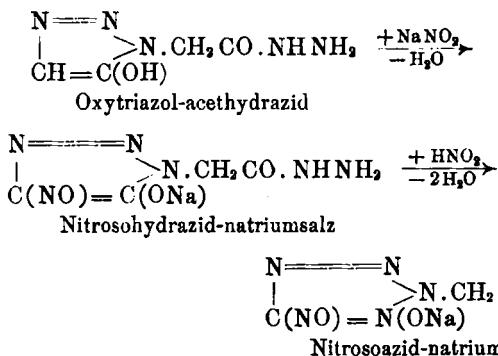


und bildet schöne, farblose Krystalle vom Schmp. 147°. Mit Benzaldehyd gab das Hydrazid die gleiche Benzalverbindung wie sein Di-

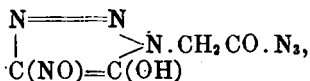
<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 3408 [1906].

ammonium- und Kaliumsalz; zur weiteren Charakterisierung wurde noch die Acetonverbindung,  $C_2HN_3(OH).CH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$ , dargestellt. Während das Hydrazid bei der Salzbildung mit Kali wie mit Hydrazinhydrat sich als Säure verhält, zeigt es trotzdem auch basische Eigenschaften, indem es sich in verdünnten Mineralsäuren leicht löst. Aus der alkoholisch-wässrigen Lösung fällt ätherische Salzsäure das salzsaure Oxytriazol-hydrazid,  $C_2HN_3(OH).CH_2CO.NHNH_2.HCl$ , als weißes, amorphes Pulver.

Läßt man auf Oxytriazol-acethydrazid in wässriger Lösung Natriumnitrit einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich violett. Dabei entsteht offenbar das Natriumsalz des Nitroso-oxytriazol-acetylazids, indem das Hydrazid als Säure aus dem anwesenden Natriumnitrit salpetrige Säure freimacht und letztere alsdann einerseits den Oxytriazolring in der früher von uns beim Ammoniumsalz des Oxytriazol-acetamids beschriebenen Weise nitrosiert<sup>1)</sup>, andererseits das Hydrazid in das Azid umwandelt:



Durch Zusatz von Essigsäure zur nitrithaltigen Lösung wird die Reaktion vervollständigt, wie man an der tiefer violett erscheinenden Färbung beobachten kann; die Gegenwart von Essigsäure bringt ja keine Zersetzung der blauen Nitrososalzlösungen der Oxytriazolkörper hervor. Trotzdem geht beim Schütteln der violetten essigsäuren Lösung mit Äther, infolge vorhandener Dissoziation des Salzes, das freie Nitrosoazid,



mit intensiv gelber Farbe in den Äther und bleibt beim Verdunsten desselben als gelbes Öl zurück. Dieses Öl bedarf noch der näheren Untersuchung.

<sup>1)</sup> Vergleiche diese Berichte 40, 1197 [1907].

## Experimentelles.

Zur Gewinnung von Diazoacetyl-glycinester verfahren wir in der nachstehend beschriebenen Weise. Als Ausgangsmaterial benutzten wir das von Jay und Curtius<sup>1)</sup> entdeckte Methylenamidoacetonitril.

Methylen-amidoacetonitril wurde nach der verbesserten Methode von Klages<sup>2)</sup> dargestellt.

Man läßt dabei zweckmäßig die Cyankalium-Lösung und den Eissessig recht langsam zufließen, um die Temperatur nicht über 10° steigen zu lassen, da sonst das Produkt zu leicht klebrig und die Ausbeute ungünstig beeinflusst wird. Damit man von der entweichenden Blausäure nicht belästigt wird, empfiehlt sich die Anwendung einer 3-l-Flasche mit weitem Hals. Der Kork wird 5-mal durchbohrt zur Aufnahme des Rührers, zweier Tropftrichter, eines langstieligen Thermometers und eines Glasrohres, welches mit dem Abzug in Verbindung steht. Man verarbeitet jeweils 1 l Formaldehydlösung auf einmal.

Salzsaurer Glycinester: Bei der Verarbeitung des Methylenamidoacetonitrils auf salzsauren Glycinester nach der Vorschrift von Klages<sup>3)</sup> wurden folgende Mengenverhältnisse als zweckmäßig gefunden:

In 1 kg 95-prozentigen Alkohol wird in der Kälte solange Salzsäuregas eingeleitet, bis das Gewicht um 450 g zugenommen hat. Von dieser alkoholischen Salzsäure werden 450 ccm in 920 ccm 95-prozentigen Alkohol gegossen und in das sich hierbei erwärmende Gemisch nach und nach 70 g Methylenamidoacetonitril eingetragen. Weiter nach der Vorschrift. Ausbeute 90—95%.

Glycinanhydrid. Aus dem salzsauren Glycinester wurde Glycinanhydrid nach der neuen Methode von E. Fischer<sup>4)</sup> bereitet, welche die Isolierung des freien Esters umgeht.

Salzsaures Glycyl-glycin. Das rohe Glycinanhydrid wurde direkt auf salzsaures Glycylglycin verarbeitet; die heiße Lösung in konzentrierter Salzsäure haben wir dabei durch ein Filtrierleinen gegossen, um sie von Kochsalz zu befreien. Sonst nach dem Verfahren von E. Fischer<sup>5)</sup>. Ausbeute: Aus 80 g Roh-Glycinanhydrid wurden 88—90 g salzsaures Glycylglycin erhalten.

Salzsaurer Glycyl-glycinäthylester. Das salzsaure Glycylglycin wurde nach E. Fischer<sup>6)</sup> durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure in den salzsauren Ester übergeführt. Wir verfahren dabei folgendermaßen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 59 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 1507 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 1508 [1903].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **39**, 2930 [1906].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **34**, 2871 [1901].

<sup>6)</sup> Ebenda, 2872.

50 g salzsaures Glycylglycin werden in das heiße Gemisch von 1000 ccm absolutem Alkohol und 180 g kalt mit Salzsäure gesättigtem (etwa 75 Gewichtsprocente Salzsäure enthaltendem) absolutem Alkohol gegeben. Es löst sich bei 5 Minuten langem Kochen klar auf. Bleibt die Lösung noch durch Kochsalz trüb, so muß sie durch ein Faltenfilter gegossen werden. Man kühlt rasch ab, läßt 10 Minuten in Eiswasser stehen, saugt den in glänzenden, weißen Schüppchen erhaltenen Ester ab, wäscht mit kaltem Alkohol und Äther aus und trocknet im Vakuum.

Die alkoholische Mutterlauge wird sofort wieder zum beginnenden Sieden erhitzt, ca. 20 g absolut-alkoholische Salzsäure zugegeben und wieder 50 g salzsaures Glycylglycin eingetragen, welches sich bei kurzem Kochen ebenso leicht löst wie die erste Portion. Nach dem Abkühlen und Absaugen des Esters kann dieselbe alkoholisch-salzsaure Flüssigkeit noch zweimal unter jeweiliger Zugabe von etwa 20 ccm frischer alkoholischer Salzsäure zu derselben Operation benutzt werden, ohne daß die Ausbeute oder Reinheit geringer wird.

Erhalten wurden aus je 50 g salzsaurem Glycylglycin durchschnittlich 50 g reiner salzsaurer Ester vom Schmp. 182°, entsprechend 95% der theoretischen Ausbeute.

Diazoacetyl-glycinäthylester. Bei der Darstellung dieses Diazoesters nach der Vorschrift von Curtius und Darapsky<sup>1)</sup> gelang es durch nachstehende Abänderungen die Ausbeute beträchtlich zu erhöhen:

30 g salzsaurer Glycylglycinester werden in einem hohen Becherglas in 60 ccm einer doppeltmolekularen Natriumacetatlösung (136 g Natriumacetat in Wasser gelöst und auf 500 ccm aufgefüllt) gelöst, in eine Kältemischung gestellt, mit einer Lösung von 15 g Natriumnitrit in der doppelten Menge Wasser vermischt und hierauf mit 6 ccm Eisessig versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt sehr bald zu einer lockeren, gelben Krystallmasse, die sich etwa auf das 5-fache Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit ausdehnt. Man läßt 4—5 Stunden in der Kältemischung stehen, saugt ab und wäscht, wie in der Vorschrift angegeben, aus. Ausbeute 18—19 g nahezu reiner Ester vom Schmp. 106° = 70% der Theorie (gegen 52—57% nach dem älteren Verfahren). Zweckmäßig wird der Ester alsbald aus der dreifachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert, da das Rohprodukt sich allmählich zersetzt, der reine Ester vom Schmp. 107° dagegen unbegrenzt haltbar ist.

Diazoacetyl-glycin-hydrazid,  $\text{N}_2\text{CHCO.NHCH}_2\text{CO.NHNH}_2$ .

8.5 g reiner Diazoacetyl-glycinester werden in 85 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, 5 g reines Hydrazinhydrat zugegeben und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 20 Minuten tritt plötzlich Trübung der bis dahin klaren Flüssigkeit und Ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1375 [1906].



scheidung eines weißen, sandigen Niederschlages ein. Derselbe wird heiß abfiltriert; seine Menge betrug 0.2 g.

Aus dem klaren gelben Filtrat krystallisiert das Hydrazid beim langsamen Abkühlen in prachtvollen, glänzenden, gelben Blättern aus. Nach einstündigem Stehen in Eis wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 6.5 g = 82% der Theorie an nahezu reiner Substanz.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus der 30-fachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert. Bei jedesmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol entsteht immer wieder etwas von demselben farblosen, schwer löslichen Körper, welcher bei der Darstellung abfiltriert wurde.

Zu den Analysen wurde die fein zerriebene und 30 Stunden im Vakuum getrocknete Substanz, um Verpuffungen zu vermeiden, im Kupferschiffchen mit viel feinem Kupferoxyd gemischt.

0.1079 g Sbst.: 0.1181 g CO<sub>2</sub>, 0.0456 g H<sub>2</sub>O. — 0.1026 g Sbst.: 0.1145 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1216 g Sbst.: 47.0 ccm N (17°, 757 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (M = 157). Ber. C 30.57, H 4.46, N 44.59.

Gef. » 29.85, 30.44, » 4.73, 4.47, » 44.48.

Bestimmung des Diazostickstoffs.

0.20 g Sbst. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, 31.4 ccm N (25°, 758 mm).

Ber. N 17.8. Gef. N 17.5.

Diazoacetyl-glycinhydrazid krystallisiert in gelben, glänzenden Blättern, welche in Wasser leicht, in heißem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol, Äther und Aceton schwer löslich sind. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus neutral, braust mit verdünnten Säuren oder Jodlösung auf unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung und wird von Natronlauge beim Erwärmen ohne Gasentwicklung entfärbt. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird aus der Verbindung Hydrazinsalz abgespalten; beim Schütteln der erkalteten Lösung mit Benzaldehyd erhält man nur mehr gelbes Benzalazin vom Schmp. 93°. Die wäßrige Lösung wird durch Silbernitrat sofort in der Kälte reduziert. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich das Hydrazid von 120° an dunkler und zersetzt sich bei 147° plötzlich unter Aufschäumen; durch Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es.

Benzal-diazoacetyl-glycin-hydrazid,

N<sub>2</sub>CHCO.NHCH<sub>2</sub>CO.NHN:CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

1.6 g reines Diazoacetyl-glycinhydrazid werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 1.1 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt und die

Mischung 5 Minuten kräftig geschüttelt. Es entsteht sofort ein gelblichweißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 2.1 g (Theorie 2.4 g).

Da der sehr schwer lösliche Körper sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde er nochmals mit heißem Alkohol und Äther behandelt und fein gepulvert im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich und wurde darum zur Analyse mit Bleichromat gemischt.

0.1285 g Sbst.: 31.7 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_5$  ( $M = 245$ ). Ber. N 28.57. Gef. N 28.75.

Benzal-diazoacetyl-glycin-hydrazid bildet fast weiße, winzige Nadelchen, die bei 199—200° schmelzen. Es ist in allen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Ligroin in der Kälte wie in der Hitze fast unlöslich.

Aceton-Diazoacetyl-glycin-hydrazon,  
 $N_2CHCO.NHCH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$ .

2.0 g Diazohydrazid werden in 70 ccm absolutem Alkohol aufgeköcht, von dem kleinen unlöslichen Rückstand abfiltriert und die klare gelbe Flüssigkeit mit 55 ccm reinem Aceton versetzt. Man kocht noch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbad und läßt dann abkühlen. Die Acetonverbindung beginnt sich manchmal schon auf dem Wasserbad, sonst beim Abkühlen in kleinen, hellgelben Blättchen abzuscheiden. Sie wird nach einstündigem Stehenlassen in Eis abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 1.8 g vom Schmp. 173°.

Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus einer Mischung von Alkohol und Aceton stieg der Schmelzpunkt um 5°.

0.1340 g Sbst.: 42.0 ccm N (21°, 763 mm).

$C_7H_{11}O_2N_5$  ( $M = 197$ ). Ber. N 35.53. Gef. N 35.64.

Aceton-Diazoacetyl-glycinhydrazon krystallisiert in glänzenden, hellgelben Blättchen, welche bei 178° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper ist in Wasser ziemlich schwer, in kaltem Alkohol, Aceton und Äther sehr schwer löslich; von heißem Alkohol wird er leicht aufgenommen. Beim Versetzen der warmen, gelben, alkoholischen Lösung mit Kali tritt Entfärbung ein.

Salzsaures Monochloracetyl-glycin-hydrazid,  
 $CH_2ClCO.NHCH_2CO.NHNH_2.HCl$ .

2 g Diazoacetyl-glycinhydrazid werden fein zerrieben, in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert und trocknes Salzsäuregas vorsichtig eingeleitet. Unter Stickstoff-Entwicklung fällt ein weißer Niederschlag aus. Man leitet solange Salzsäure ein, bis das gelbe Hydrazid sich vollständig in das weiße Salz umgewandelt hat. Der Körper wird

abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 1.6 g.

0.1240 g Subst.: 22.2 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1533 g Subst.: 0.2169 g AgCl (Carius).

$C_4H_9O_2N_3Cl_2$  ( $M = 202$ ). Ber. N 20.79, Cl 35.15.

Gef. » 20.45, » 34.98.

0.1280 g Subst. gaben in  $HNO_3$ -haltigem Wasser mit  $AgNO_3$  gefällt: 0.0913 g AgCl.

Ber. HCl 18.07. Gef. HCl 18.14.

Salzsaures Monochloracetyl-glycinhydrazid ist ein weißes Pulver vom Schmp. 168°. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol und Äther unlöslich. In heißem Alkohol löst es sich unter Dissoziation. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert.

Benzal-monochloracetyl-glycin-hydrazid,



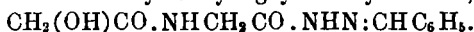
0.5 g salzsaures Hydrazid werden in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt. Der weiße Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten 0.5 g.

0.1382 g Subst.: 20.1 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_3Cl$  ( $M = 253.5$ ). Ber. N 16.57. Gef. N 16.53.

Benzal-monochloracetyl-glycinhydrazid bildet ein in Wasser, Alkohol und Äther schwer lösliches, weißes, amorphes Pulver, welches bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

Benzal-oxyacetyl-glycin-hydrazid,



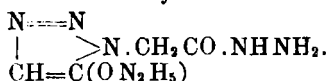
Diazoacetyl-glycinhydrazid wird in konzentrierter wäßriger Lösung in der Kälte mit einer Spur Schwefelsäure angesäuert. Man läßt stehen, bis die sofort eintretende, stürmische Stickstoff-Entwicklung beendet ist. Die Flüssigkeit entfärbt sich hierbei vollständig. Beim Schütteln mit Benzaldehyd gewinnt man eine rein weiße, flockige Masse, welche abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird.

0.1020 g Subst.: 16.2 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N_3$  ( $M = 235$ ). Ber. N 17.87. Gef. N 17.88.

Benzal-oxyacetyl-glycinhydrazid bildet farblose Nadelchen, welche in Wasser und Alkohol in der Kälte mäßig, in der Wärme leicht löslich sind. In Äther ist die Substanz unlöslich. Schmp. 143°.

## 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid-Diammonium,



Dieses Salz ist identisch mit dem Nebenprodukt, welches sich bei der Darstellung des Diazoacetyl-glycinhydrazids aus Diazoester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in kleinen Mengen bildet. Je größer der Überschuß an Hydrazinhydrat, je konzentrierter die Lösung und je länger man kocht, um so mehr wird von dieser Substanz erhalten.

Um eine möglichst vollkommene Umlagerung der Diazoverbindung in das Triazolonderivat zu erzielen, verfährt man folgendermaßen:

7.0 g reiner Diazoacetyl-glycinester werden in 50 ccm absolutem Alkohol in der Hitze gelöst, 8 g Hydrazinhydrat zugegeben und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich die weiße, körnige Masse des Diammoniumsalzes auszuschcheiden, und die gelbe Lösung entfärbt sich mehr und mehr. Nach 5-stündigem Kochen wird die noch schwach gelbliche Flüssigkeit abgessen, der Rückstand mit kleinen Mengen absoluten Alkohols ausgekocht, dann abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6.0 g vom Schmp. 170°.

Aus der abgessenen, gelblichen Lösung krystallisierte bei längerem Stehen eine kleine Menge des gelben Diazohydrazids aus. Um die Umlagerung vollständig zu machen, haben wir die Lösung in der Hitze mit weiteren 4 g Hydrazinhydrat versetzt und 2 Stunden gekocht, worauf die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden war. Es schieden sich dabei noch 0.4 g Triazolonderivat aus, während aus der abgessenen Flüssigkeit kein Diazohydrazid mehr auskrystallisierte. Gesamtausbeute demnach 6.4 g = 98% der Theorie.

Zur Reinigung wird das Salz in wenig Wasser gelöst, filtriert und die wäßrige Lösung so lange mit reinem absolutem Alkohol versetzt, bis die entstehende milchige Trübung auch beim Umschütteln eben bestehen bleibt. Im Verlauf einiger Stunden scheiden sich aus der kalt gehaltenen Flüssigkeit zierliche, rötlich-weiße, feder- und fächerförmige Krystalle aus vom Schmp. 173°, welche nach 24 Stunden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Die so gewonnenen Krystalle werden gepulvert, nochmals eine Stunde mit absolutem Alkohol ausgekocht und, wie eben beschrieben, aus der wäßrigen Lösung mit Alkohol ausgefällt; sie zeigen nunmehr den Schmp. 175°.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich; mischt man sie zur Stickstoff-Bestimmung in gewöhnlicher Weise im Kupferschiffchen mit feinem Kupferoxyd, so erhält man um 3—5% zu niedrige Werte. Sie wurde daraufhin, mit viel feinem Bleichromat im Rohr gemischt, verbrannt.

0.1249 g Sbst.: 0.1141 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst.: 0.1438 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O. — 0.1010 g Sbst.: 43.7 ccm N (10°, 764 mm).

$C_4H_{11}O_2N_7$  (M = 189). Ber. C 25.40, H 5.82, N 51.85.  
Gef. » 24.91, 25.63, » 5.87, 6.03, » 51.84.

Oxytriazolacethydrazid-diammonium ist in Wasser sehr leicht löslich mit ganz schwach alkalischer Reaktion. In Alkohol, Äther und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es, auch in der Hitze, unlöslich. Im Schmelzröhrchen zersetzt es sich bei 175° unter Aufschäumen. Die wäßrige Lösung reduziert Silbernitrat beim Erwärmen.

Um zu beweisen, daß der in Alkohol unlösliche Körper, welcher beim Kochen des Diazohydrazids mit Alkohol allein, insbesondere also bei jedem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, immer in geringer Menge entsteht, identisch ist mit dem durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoacetyl-glycinester erhaltenen Produkt, haben wir folgende Versuche angestellt:

1. 0.5 g reines, frisch dargestelltes Diazohydrazid wurde mit 50 ccm absolutem Alkohol 50 Stunden auf dem Wasserbad gekocht;
2. 0.5 g desselben Produkts wurden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von 10 Tropfen Hydrazinhydrat 15 Stunden gekocht;
3. 0.5 g Diazoacetyl-glycinester wurden in alkoholischer Lösung mit 10 Tropfen Hydrazinhydrat 15 Stunden gekocht.

In allen drei Fällen war nach kurzem Erhitzen Trübung, dann Abscheidung eines farblosen Niederschlags zu beobachten. Während bei Versuch 2 und 3 das abfiltrierte und getrocknete Diammoniumsalz etwa 0.3 g betrug, wurden bei Versuch 1 nur geringe Mengen erhalten. Alle drei Produkte zeigten denselben Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.

Aus den Filtraten krystallisierten bei den drei Versuchen nach dem Erkalten noch kleine Mengen gelben Diazoacetyl-glycinhydrazids aus.

#### Einwirkung von Benzaldehyd.

Versetzt man die wäßrige Lösung von 1.9 g Diammoniumsalz mit 3.2 g (3 Mol.) Benzaldehyd und schüttelt, so bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Man erhält so 4.4 g eines gelben Pulvers, das ein Gemisch von Benzalazin und Benzal-oxytriazolacethydrazid darstellt. Denselben wurde durch wiederholtes Auskochen mit Äther das Benzalazin entzogen. Aus den vereinigten ätherischen Auszügen hinterblieben nach dem Verdunsten des Äthers 2.0 g Benzalazin vom Schmp. 93°. Die in Äther unlösliche, weißlich gelbe Substanz (2.3 g) schmolz zwischen 185° und 190° unter Aufschäumen und stellt, wie weiter unten ersichtlich, die Benzalverbindung des Oxytriazolacethydrazids dar.

Ber. 2.1 g Benzalazin,	gef. 2.0 g
» 2.5 » Benzaloxxytriazolacethydrazid,	» 2.3 »

5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid-Kalium,  
 $C_2H_3N_3(OK) \cdot CH_2CO \cdot NHNH_2$ .

4.0 g Diazoacetyl-glycinhydrazid werden mit 130 ccm absolutem Alkohol aufgeköcht, von dem geringen unlöslichen Rückstand die klare, gelbe Flüssigkeit abfiltriert und tropfenweise mit einer Lösung von 2 g Kalihydrat in absolutem Alkohol versetzt, bis Entfärbung eintritt. Verbraucht wurden dazu etwa 1.5 Kali. Kocht man nunmehr am Rückflußkühler, so scheidet sich alsbald eine weiße, krystallinische Masse aus. Nach einer halben Stunde wird die heiße Flüssigkeit abgesehen, der Rückstand mehrfach mit absolutem Alkohol und Äther ausgeköcht, abgesaugt und getrocknet.

Beim Arbeiten in möglichst absolut alkoholischer Lösung beträgt die Ausbeute an Kaliumsalz bis zu 3.6 g

0.1230 g Sbst.: 36.6 ccm N (8°, 766 mm). — 0.1060 g Sbst.: 0.0470 g  $K_2SO_4$ .

$C_4H_5O_2N_3K$  (M = 195). Ber. N 35.90, K 20.00.  
 Gef. » 36.05, » 19.91.

Oxytriazolacethydrazid-kalium krystallisiert in weißen, seiden-glänzenden Nadelchen, welche in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion sehr leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich sind. Sie schmelzen gegen 245° unter Aufschäumen.

Einwirkung von Benzaldehyd.

1.0 g Kaliumsalz wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit 0.6 g Benzaldehyd geschüttelt. Der flockige Niederschlag von Benzal-oxytriazolacethydrazid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Erhalten: 1.3 g Rohprodukt. Zur Entfernung von Spuren von Benzalazin wird dasselbe mit Äther mehrfach ausgeköcht, wieder abgesaugt und getrocknet.

5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid-Silber,  
 $C_2H_3N_3(OAg) \cdot CH_2CO \cdot NHNH_2$ .

I. Darstellung aus Oxytriazolacethydrazid-Diammonium.

Eine wäßrige Lösung von 1.9 g Diammoniumsalz wird solange mit einer 10-prozentigen Silbernitratlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Verbraucht: 17 ccm = 1.7 g  $AgNO_3$ ; berechnet 1.7 g  $AgNO_3$ . Der weiße, flockige Niederschlag, der sich allmählich hellrötlich färbt, wird nach einstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 2.7 g Silbersalz; Ausbeute quantitativ.

II. Darstellung aus Oxytriazolacethydrazid-Kalium.

Eine wäßrige, mit 1 ccm Eisessig angesäuerte Lösung von 3 g Kalisalz wird, wie bei Darstellung I beschrieben, mit 10-prozentigem Silbernitrat versetzt. Verbraucht 26 ccm = 2.6 g  $AgNO_3$ , entsprechend der Theorie. Der

Niederschlag wird wie oben behandelt. Ausbeute an Silbersalz quantitativ: 4.0 g.

### III. Darstellung aus Oxytriazol-acethydrazid.

Aus dem später beschriebenen freien Oxytriazol-acethydrazid entsteht durch Fällen der wäßrigen Lösung mit 10-prozentigem Silbernitrat sofort der weiße, flockige Niederschlag von Oxytriazolacethydrazid-silber. Er wird nach dem Absaugen wie oben ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

I. Aus dem Diammoniumsalz dargestellt:

0.1324 g Sbst.: 29.0 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1297 g gaben in  $\text{HNO}_3$  gelöst und mit HCl gefällt: 0.0627 g AgCl.

II. Aus dem Kaliumsalz dargestellt:

0.0903 g Sbst.: 20.1 ccm N (15°, 752 mm). — 0.1566 g gaben in  $\text{HNO}_3$  gelöst und mit HCl gefällt: 0.0775 g AgCl.

III. Aus dem freien Hydrazid dargestellt:

0.50 g gaben in  $\text{HNO}_3$  gelöst und mit HCl gefällt: 0.256 g AgCl.

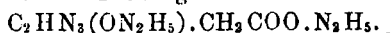
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{Ag}$  ( $M = 264$ ). Ber. N 26.52, Ag 40.91.

Gef. » 25.04, 25.66, » 36.39, 37.25, 38.54.

Wie aus den Analysen hervorgeht, ist der Silbergehalt kein konstanter.

Oxytriazolacethydrazid-silber ist ein in Wasser, Alkohol und Äther unlöslicher, weißer, amorpher Körper, der sich am Licht hellrötlich färbt, aber nicht weiter verändert. Beim Erwärmen mit Wasser schwärzt er sich; die ammoniakalische Lösung wird schon in der Kälte langsam reduziert. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Salz leicht auf. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Substanz mit schwachem Geräusch; im Schmelzröhrchen färbt sie sich von 150° an dunkler und verpufft, ohne zu schmelzen, gegen 200°.

### 5-Oxytriazol-1-essigsaures Diammonium,



Oxytriazol-essigsäure wurde zunächst nach der Vorschrift von Curtius und Thompson<sup>1)</sup>, später in größeren Mengen folgendermaßen gewonnen:

17 g Diazoacetyl-glycinester ( $\frac{1}{10}$  Mol.) wurden mit 60 ccm reiner, 4-fach-normaler Kalilauge 15 Minuten gekocht, dann unter starker Kühlung mit der äquivalenten Menge (19 ccm) konzentrierter Salzsäure versetzt. Der sofort sich abscheidende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an reinem Produkt vom Schmp. 170° betrug 12.5 g = 87% der Theorie.

Diammoniumsalz: 2.9 g Oxytriazol-essigsäure werden in 160 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und in die klare heiße Flüssigkeit tropfenweise 2.0 g Hydrazinhydrat gegeben. Das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 3409 [1906].

Salz scheidet sich sofort in der Hitze aus. Bei kurzem Aufkochen ballt sich der flockige, weiße Niederschlag zusammen und färbt sich dabei leicht rötlich. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 3.7 g, entsprechend einer Ausbeute von 89%. Zur Reinigung wird das Salz in Wasser gelöst, mit Alkohol ausgefällt und wie oben gewaschen und getrocknet.

0.1274 g Sbst.: 0.1065 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.1067 g Sbst.: 42.7 ccm N. (13°, 766 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>7</sub> (M = 207). Ber. C 23.19, H 6.28, N 47.34.

Gef. » 22.80, » 6.34, » 47.45.

Oxytriazoloessigsäures Diammonium krystallisiert in rötlich weißen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 172°. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, mit ganz schwach alkalischer Reaktion. In sonstigen Lösungsmitteln ist es auch in der Wärme unlöslich.

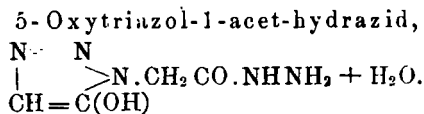
#### Bestimmung des Hydrazin-Gehaltes.

1.03 g Diammoniumsalz wurden in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge reinem Benzaldehyd versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Der gelbe Niederschlag ward abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 2.0 g Benzalazin vom Schmp. 93°; berechnet 2.1 g.

Das wäßrige Filtrat vom Benzalazin wurde zur Entfernung von Benzaldehyd ausgeäthert, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand ergab, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, 0.7 g Oxytriazoloessigsäure vom Schmp. 170°.

#### Oxytriazoloessigsäures Silber.

1.03 g Diammoniumsalz wurden in wäßriger Lösung solange mit 10-prozentigem Silbernitrat versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Verbraucht wurden 17 ccm = 1.7 g AgNO<sub>3</sub>, entsprechend dem Eintritt von 2 Atomen Ag in die Säure. Der weiße Niederschlag ward abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 1.8 g weißes amorphes Silbersalz, entsprechend der berechneten Menge. Die Bestimmung des Stickstoff- und Silbergehaltes ergab keine übereinstimmenden Werte.



Setzt man zu der konzentrierten wäßrigen Lösung des Oxytriazol-acethydrazid-kaliums die berechnete Menge (1 Mol.) Salzsäure, so tritt auch beim Stehenlassen und Abkühlen keine Ausscheidung ein. Beim Eindunsten in Vakuum erhält man schließlich einen weißen Rückstand. Beim Digerieren mit heißem Alkohol blieb Chlorkalium



zurück, aber auch organische Substanz, welche durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig Wasser nicht von ersterem getrennt werden konnte. Aus dem alkoholischen Auszug krystallisierte beim Eindampfen freie Oxytriazol-essigsäure aus vom Schmp. 170°, ein Zeichen, daß durch Zusatz der Mineralsäure Hydrazin sich abgespalten hatte. Letzteres konnte in der Tat als Benzalazin nachgewiesen werden.

#### Darstellung des Hydrazids aus dem Silbersalz.

4 g Oxytriazolacethydrazid-silber werden fein zerrieben, in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das Silbersalz beginnt sich sofort zu schwärzen. Das Einleiten wird fortgesetzt, bis die weiße Suspension des Salzes völlig in den schwarzen Niederschlag des Schwefelsilbers übergegangen ist. Letzteres wird nunmehr abgesaugt, das Filtrat durch einen Luftstrom von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und die klare Flüssigkeit im Vakuum eingedunstet. Man erhält so schön krystallisierte, farblose Krusten, die abgepreßt und getrocknet werden. Ausbeute: 2.4 g vom Schmp. 147°.

Die so erhaltene, nicht umkrystallisierte Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.1280 g Sbst.: 0.1260 g CO<sub>2</sub>, 0.0616 g H<sub>2</sub>O. — 0.0922 g Sbst.: 0.0920 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.0872 g Sbst.: 30.9 ccm N (15°, 744 mm). — 0.0982 g Sbst.: 34.5 ccm N (16°, 750 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O (M=175). Ber. C 27.43, H 5.14, N 40.00.

Gef. » 26.85, 27.21, » 5.38, 5.35, » 40.41, 40.21.

Oxytriazolacethydrazid krystallisiert aus heißem Wasser beim Abkühlen in schön ausgebildeten, farblosen, rechteckigen Täfelchen, die anisotrop sind und im Polarisationsmikroskop lebhaften Perlmutterglanz zeigen. Es ist in kaltem Wasser mäßig, in heißem leicht löslich. In Alkohol, Äther und Aceton ist das Hydrazid auch beim Erwärmen schwer löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und entwickelt bei anhaltendem Kochen Gas.

#### Salzsaures 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid,



0.5 g Hydrazid werden in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol suspendiert und so viel Wasser zugefügt, bis eben Lösung eintritt. Die Flüssigkeit bleibt beim Abkühlen klar. Hierzu werden 30 ccm mit Salzsäuregas behandelter Äther zugesetzt. Zu der entstehenden Trübung werden nochmals 50 ccm Äther gefügt, worauf beim Stehen in der Kälte das Salz sich in weißen Flocken abscheidet. Dieselben werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Erhalten 0.2 g. Aus dem Filtrat schieden sich nach längerem Stehen noch 0.3 g eines Salzes aus, das nach der Probe mit Benzaldehyd schon etwas abgespaltenes Hydrazinsalz enthielt.

Das zuerst erhaltene Produkt gab in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd das farblose, vorher beschriebene Benzal-oxytriazolacethydrazid.

0.1940 g Sbst. gaben in  $\text{HNO}_3$ -haltigem Wasser mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt: 0.1438 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$  ( $M = 193.5$ ). Ber.  $\text{HCl}$  18.86. Gef.  $\text{HCl}$  18.85.

Salzsaures Oxytriazolacethydrazid ist ein weißes, amorphes Pulver, welches in Wasser spielend löslich, in Alkohol und Äther fast unlöslich ist. Es schmilzt bei  $174^\circ$  unter Zersetzung.

Benzal-5-oxytriazol-1-acet-hydrazid,  
 $\text{C}_2\text{HN}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ .

Die Bildung dieses Körpers aus dem Diammonium- und Kaliumsalz des Oxytriazolacethydrazids ist bereits im Vorigen beschrieben. Aus dem freien Hydrazid wurde er auf folgende Weise gewonnen:

Die wäßrige Lösung von 0.5 g Oxytriazol-acethydrazid ward mit der gleichen Menge Benzaldehyd geschüttelt, der sofort entstehende, weiße, flockige Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Reinigung mehrfach mit Äther ausgekocht. Schmp.  $185\text{--}190^\circ$ .

Durch den Mischschmelzpunkt wurde die so erhaltene Verbindung identifiziert mit den aus dem Diammonium- und aus dem Kaliumsalz dargestellten Produkten.

Zu den Stickstoff-Bestimmungen wurde die schwer verbrennliche Substanz mit viel feinem Bleichromat im Rohr gemischt.

I. Aus dem Kaliumsalz dargestellt:

0.1314 g Sbst.: 0.2574 g  $\text{CO}_2$ , 0.0556 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1200 g Sbst : 28.4 ccm N ( $11^\circ$ , 770 mm).

II. Aus dem Diammoniumsalz dargestellt:

0.1337 g Sbst.: 33.5 ccm N ( $17^\circ$ , 747 mm).

III. Aus dem freien Hydrazid dargestellt:

0.1245 g Sbst.: 31.2 ccm N ( $18^\circ$ , 748 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$  ( $M = 245$ ). Ber. C 53.88, H 4.49, N 28.57.

Gef. » 53.42, » 4.73, » I. 28.46, II. 28.43, III. 28.34.

Benzal-oxytriazolacethydrazid ist ein weißes, amorphes Pulver, welches sich gegen  $190^\circ$  unter Aufschäumen zersetzt. Es ist in Wasser und Äther auch in der Wärme unlöslich, in Alkohol in der Kälte mäßig, beim Kochen leichter löslich und scheidet sich aus der Lösung nur schwierig wieder aus. Auch beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser wird die Substanz nur unvollkommen wieder gefällt.

Aceton-5-Oxytriazol-1-acet-hydrazon,  
 $\text{C}_2\text{HN}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHN}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

0.8 g Oxytriazol-acethydrazid werden mit etwa 40 ccm Aceton aufgekocht und dann so lange tropfenweise Wasser zugegeben, bis bei weiterem Erwärmen eben Lösung erfolgt. Nach kurzem Erhitzen wird die klare Lösung abgekühlt,

wobei keine Ausscheidung eintritt, und im Vakuum eingedunstet. Die Aceton-Verbindung hinterbleibt als strahlig-krystallinische Masse. Erhalten wurden 0.9 g.

0.1470 g Subst.: 0.2313 g  $\text{CO}_2$ , 0.0770 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$  (M = 197). Ber. C 42.64, H 5.58.

Gef. » 42.91, » 5.86.

Aceton-oxytriazolacethydrazid ist schon in kaltem Wasser spielend löslich mit saurer Reaktion. Schmp. 155–160°. In Alkohol ist es in der Kälte schwer löslich, beim Aufkochen damit geht es in Lösung; die nach dem Erkalten sich in dichten Flocken wieder ausscheidende Verbindung schmilzt bei 145° und stellt das nicht ganz reine freie Hydrazid dar. In Äther und Aceton ist die Aceton-Verbindung auch in der Wärme fast unlöslich.

#### Einwirkung von salpetriger Säure auf 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazid.

(Bildung von 4-Nitroso-5-oxytriazol-1-acet-azid.)

Versetzt man die wäßrige Lösung des Oxytriazol-acethydrazids mit Natriumnitrit, so färbt sich dieselbe allmählich violett. Auf Zusatz von Essigsäure nimmt die Färbung zu. Schüttelt man die nun tief violettrote saure Lösung mit Äther, so färbt sich letzterer intensiv gelb. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung auf dem Uhrglas hinterbleibt ein gelbes Öl, das mit Silbernitrat ein leuchtend grünes Silbersalz fallen läßt.

Ob dieses Öl in der Tat das erwartete Nitroso-oxytriazolacetazid darstellt, wurde noch nicht näher untersucht.

### 186. Alfred Coehn: Studien über photochemische Gleichgewichte. IV<sup>1)</sup>. Das Lichtgleichgewicht Knallgas-Wasserdampf.

(Eingegangen am 22. März 1910.)

Über die Wirkung sichtbaren Lichtes auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff macht H. B. Baker<sup>2)</sup> die Bemerkung, daß er nach vier Monate langer Bestrahlung des Gemisches durch Sonnenlicht eine geringe,  $\frac{1}{32}$  des Volumens ausmachende Vereinigung wahrgenommen habe. Eine Wirkung ultravioletten Lichtes ist mit Wahrscheinlichkeit vorherzusehen aus dem Verhalten des gegen sicht-

<sup>1)</sup> Die früheren Mitteilungen siehe diese Berichte 43, 130 [1910].

<sup>2)</sup> H. B. Baker, Journ. Chem. Soc. 81, 401 [1902].