Man kann zur Erklärung des Lösungsvorgangs annehmen, daß eine Umwandlung des zweiwertigen Sauerstoffs der Carbonylgruppe zum vierwertigen erfolgt, unter Bildung salzartiger Verbindungen,

die nur in konzentrierter Schwefelsäure beständig sind.

Über intramolekulare Umlagerungen;

von Otto Dimroth.

[Vierte Abhandlung.¹⁾]

Oxytriazole und Diazocarbonsäureamide.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium
der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 27. April 1910.)

Abkömmlinge des *Oxytriazols*, die nach dem Schema I gebaut sind,

zeigen die Tendenz, sich beim Schmelzen oder beim Auflösen in organischen Solvenzien in neutrale Isomere um-

¹⁾ Die beiden ersten Mitteilungen unter dem Titel: „Über desmotrope Verbindungen“, diese *Annalen* **335**, 1 (1904) und **338**, 143 (1905); 3. Mitteilung: **364**, 183 (1908).

zulagern, aus denen durch Alkalien die Oxytriazole wieder regeneriert werden.

Die Natur des Radikales R übt, wie in der vorliegenden Abhandlung an mehreren Beispielen gezeigt wird, einen starken Einfluß in dem Sinne aus, daß die Neutralform sich um so leichter bildet und um so beständiger ist, je stärker negativ der Charakter von R ist.

Die Neutralformen betrachtete ich als Derivate des *Triazolons* (II) und rechnete also diese Isomeriefälle zur Keto-Enol-Desmotropie. Die Leichtigkeit der wechselseitigen Umlagerung diente dieser Auffassung als Stütze.

An der Richtigkeit dieser Formulierung regten sich bei mir Zweifel, als ich fand,¹⁾ daß die *Aminotriazole* unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls einer intramolekularen Verschiebung zugänglich sind, die aber in ganz anderer Weise, nämlich nach folgendem Schema, formuliert werden mußte:

Man hat sich den Verlauf dieser Reaktion nicht etwa so vorzustellen, daß dabei die am Stickstoff sitzenden Reste R und R' ihre Plätze tauschen, sondern man muß vielmehr annehmen, daß die Azogruppe sich von dem Radikal NR löst und sich mit dem Rest NR neu verknüpft, wobei ein Wasserstoffatom wandert.

Überträgt man dies Schema auf die Umlagerung der Oxytriazole, so müßte die Neutralform das Amino-derivat eines *Diazoxyds* sein:

In meiner letzten Abhandlung habe ich diese

¹⁾ Diese Annalen 364, 183 (1909).

Formulierung abgelehnt, vor allem aus dem Grund, weil die von L. Wolff¹⁾ beschriebenen Diazoxyde eine viel größere Reaktionsfähigkeit des Ringsauerstoffs aufweisen.

Inzwischen ist mir eine im hiesigen Laboratorium von Piloty und Neresheimer ausgeführte Arbeit²⁾ bekannt geworden, die sich mit der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminomalonester befaßt.

Man durfte dabei den *Diazomalonester* (I) erwarten. Da sich aber die erhaltene Substanz von den typischen Diazoestern durch ihre außerordentliche Beständigkeit gegen Säuren und Jod unterscheidet, fassen Piloty und Neresheimer dieselbe als Diazoxyd (II) auf.

Andererseits aber weichen die Eigenschaften dieses „Diazomalonesters“ auch recht erheblich von denen der Diazoxyde Wolffs ab.

Der Ringsauerstoff läßt sich in ihm nicht durch Schwefel oder Aminreste substituieren. Schwefelwasserstoff bewirkte nicht wie bei den Diazoxyden Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel, sondern reduziert zu einer um 2 Wasserstoffatome reicheren Verbindung, die sich mit Quecksilberoxyd wieder zu Diazomalonester zurückoxydieren läßt.

Da für den Diazomalonester nur die zwei erwähnten Konstitutionsformeln zur Auswahl stehen, so muß man daraus den Schluß ziehen, daß der Typ der Diazoester oder Diazoxyde keineswegs so eindeutig festgelegt ist, wie es vordem schien. Substituenten beeinflussen offen-

¹⁾ Diese Annalen 325, 129 (1902).

²⁾ J. Neresheimer: Über neue Derivate der Malonsäure, Dissertation, München 1908. Vgl. auch die kurze Mitteilung: Piloty u. Neresheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 514 (1906).

bar in hohem Maße die Festigkeitsverhältnisse, und so rückte der Gedanke wieder näher, daß die von mir als „Triazolone“ bezeichnete Körperklasse eventuell doch zu den Diazoxyden oder vielleicht noch eher zu den Diazooestern zu rechnen sei.

Ich halte es nämlich für recht wahrscheinlich, daß sowohl die Wolffschen Diazoxyde wie das von Piloty und Neresheimer dargestellte Malonesterderivat als *Diazoester* aufzufassen sind. Berücksichtigt man, daß die Reaktionsfähigkeit des Diazomethans außerordentlich viel größer ist als die des Diazoessigesters, daß also die Einführung einer Carbäthoxylgruppe die Beständig-

keit des $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$ -Ringes sehr erhöht, so wird man erwarten dürfen, daß die Festigkeit noch stärker zunimmt, wenn eine zweite Carbäthoxylgruppe oder auch ein Acetyl- oder Benzoylrest eingeführt wird.¹⁾ In der Reihe

wird man also eine starke Zunahme der Stabilität voraussetzen haben. Da nun Wolff seine Diazoxydformel nur mit der relativen Beständigkeit der von ihm aus Aminoacetessigesters, Aminobenzoylessigesters usw. mit salpetriger Säure hergestellten Substanzen motiviert, Piloty und Neresheimer aber sich wiederum auf die Arbeiten Wolffs stützen, so liegt, wie ich glaube, kein zwingender Grund vor, diese Stoffe nicht als Abkömmlinge

¹⁾ Nach der Niederschrift dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Nördlinger und Acree [Am. chem. Journ. 43, 381 (1910)], welche die Beobachtung enthält, daß Diazopropylen viel reaktionsträger ist als Diazopropan. Die Doppelbindung stabilisiert also auch in diesem Falle den Dreiring. Diazoverbindungen von der Struktur $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ dürften in der Festigkeit dem Diazo-

malonester nahestehen.

linge des Diazomethans zu betrachten. Auch Schröter¹⁾ hat kurz darauf hingewiesen, daß man die Wolffschen Diazoxyde auch als Diazoester formulieren könne.

Piloty und Neresheimer beobachteten, daß das oben erwähnte Reduktionsprodukt des Diazomalonesters, das sich zu diesem zurückoxydieren läßt, identisch ist mit einer Substanz, die aus je 1 Mol. Mesoxalsäureester und Hydrazin unter Wasseraustritt entsteht. Sie lassen die Wahl zwischen den Formeln eines Hydrazons oder eines reduzierten Diazoxyds:

Plausibler scheint mir die Strukturformel einer Hydraziverbindung

denn die Analogie mit dem Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf Brenztraubensäureester, das sich zu Diazo-propionsäureester oxydieren läßt²⁾:

tritt dann deutlicher hervor.

Läßt man Diazomalonester mit Ammoniak in der Kälte stehen, so wird eine Äthoxylgruppe durch NH_2 ersetzt. Der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Piloty verdanke ich eine Probe dieser Substanz, zugleich mit der Einwilligung, ihre Untersuchung fortzuführen.

Es zeigte sich, daß sie in dieselbe Gruppe von Stoffen gehört, die ich als Triazolonecarbonsäureester bezeichnet hatte. Sie läßt sich nämlich mit Natriumäthylat in ein „Enol“, den Oxytriazolcarbonsäureester

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2348 Anm. (1909).

²⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. **44**, 554 (1891).

überführen, der beim Schmelzen wieder rückwärts zum „Ketoester“ umgelagert wird. Die Substanz von Piloty und Neresheimer war der Äthylester; den entsprechenden Methylester hatte ich schon früher gemeinsam mit Herrn Aickelin aus einem meiner Triazolderivate, dem Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureester durch Abspaltung des Dinitrophenylrestes dargestellt. Die Ähnlichkeit aller Eigenschaften war eine vollkommene.

Es ist nun zu überlegen, inwieweit die neue Synthese dieses „Triazololn“derivates einen Schluß auf ihre Konstitution zuläßt.

Teilt man meine Ansicht, daß der Diazomalonester ein richtiger Diazoester sei, so muß das erste Reaktionsprodukt mit Ammoniak der *Diazomalonaminsäureester* (I) sein, der dann eventuell sich sekundär zum Triazololn-derivat (II) umlagern könnte:

Faßt man aber den Diazomalonester als Diazoxyd auf, so ergeben sich folgende zwei Möglichkeiten:

Von diesen beiden läßt aber die von Piloty und Neresheimer befürwortete Formel IV die Umlagerung in Oxytriazolcarbonsäureester nicht verstehen; gegen die Diazoxydformel III habe ich schon in meiner vorigen Mitteilung¹⁾ den Einwand geltend gemacht, daß die Substanz nicht die Reaktionen eines primären Amins gibt.

Es bleibt somit nur die Formulierung als *Diazomalonaminsäureester* (I) und die Triazolonformel (II) übrig. Gegen diese letztere spricht aber, daß eine Verbindung dieser Konstitution mit Silbernitrat ein auch in Säuren schwer lösliches Silbersalz geben sollte wie alle am Stickstoff nicht substituierten Triazole. Weder der Ester noch das auf anderem Wege dargestellte analoge Amid gibt aber eine solche Fällung.

Wie in allen Fällen, wo die Theorie mehr Isomeriefälle voraussehen läßt, als das Experiment zu realisieren vermag, ist es nicht leicht, eine definitive Entscheidung zu treffen, doch befestigt sich in mir immer mehr die Überzeugung von der Richtigkeit der Diazostruktur, die dann natürlich nicht nur für diese eine Substanz, sondern für die ganze Gruppe von Stoffen, die ich früher als *Triazolonderivate* formulierte, Geltung haben würde.

Um diese Ansicht zu stützen, ließen wir auf Aminomalonamid (I) salpetrige Säure einwirken. Wir erhielten eine Substanz, die ich schon auf anderem Wege gemeinsam mit Frl. Merckle dargestellt und als Triazolocarbonsäureamid (III) betrachtet hatte, da es sich mit Natriumäthylat in Oxytriazolcarbonsäureamid (IV) umlagert und aus diesem durch Kochen mit organischen Lösungsmitteln regeneriert wird. Die neue Synthese spricht aber mehr für die Auffassung als *Diazomalonamid* (II), wenn sie auch keinen durchaus sicheren Schluß zuläßt.

¹⁾ Seite 202. Anm.

Schließlich haben wir die früher Phenyltriazolon-carbonsäureester (V) benannte Substanz, die ich jetzt als Halbanilid des Diazomalonesters (VI) betrachte,

noch etwas näher untersucht.

Es ist besonders bemerkenswert, daß sie sich gegen Schwefelwasserstoff genau so verhält wie Diazomalonester, nämlich 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und ein Reduktionsprodukt liefert, das mit kochender Salzsäure glatt Hydrazin abspaltet und sich mit Quecksilberoxyd wieder leicht zum Ausgangsmaterial zurückoxydieren läßt. Dies Verhalten spricht entschieden für eine analoge Konstitution der beiden Substanzen, also gegen die Triazolonformel. Das Reduktionsprodukt ist demnach als Hydrazimalonanilidosäureester (VII) zu formulieren.

Erhitzt man Diazomalonanilidosäureester, so entwickelt er bei höherer Temperatur langsam Stickstoff, bei Gegenwart von Kupferpulver¹⁾ beginnt die Zersetzung schon wenig über dem Schmelzpunkt (83°) und verläuft bei 130° stürmisch. Dabei entweicht glatt 1 Mol. Stickstoff. Es sind also im Vergleich mit typischen Diazoestern nur graduelle Unterschiede in der Beständigkeit

¹⁾ Nach Loose, Journ. f. prakt. Chem. [2] 79, 507 (1909), beschleunigt Kupferpulver die Stickstoffentwicklung bei dem Diazogester.

vorhanden. Konz. Schwefelsäure veranlaßt bei diesem, wie bei allen anderen „Triazolonderivaten“ schon in der Kälte Gasentwicklung.

Die Auffassung dieser Stoffe als substituierte Derivate des Diazomethans wirft nun ein klares Licht auf das Verhalten derselben bei der Abspaltung der Carboxylgruppe, das früher dem Verständnis Schwierigkeiten bereitete.

Wie in vorhergehenden Abhandlungen berichtet wurde¹⁾, läßt sich der Phenyloxytriazolcarbonsäureester zur Phenyloxytriazolcarbonsäure (I) verseifen, die sich in ätherischer Lösung leicht „ketisiert“, d. h. nach dem jetzt dargelegten Standpunkt in das Monoanilid der Diazomalonsäure (II) umlagert. Durch Alkali wird diese intramolekulare Verschiebung rückgängig:

Während die Phenyloxytriazolcarbonsäure bei gelindem Erwärmen mit Wasser glatt unter Abspaltung von Kohlensäure *Phenyloxytriazol* liefert, verliert die isomere Säure gleichzeitig 1 Mol. Stickstoff unter Bildung von *Glycolsäureanilid*.

Der Grund ist nunmehr leicht einzusehen. Das primäre Spaltstück der zweiten Säure ist Diazoacetanilid, das aber, da die zweite, den Diazomethanring stabilisierende Carboxylgruppe entfernt ist, bei den obwaltenden Reaktionsbedingungen sofort unter Stickstoffabspaltung zerfallen muß. Ebenso ließen sich die übrigen Reaktionen, die für den Diazoessigester charakteristisch sind, mit dem Monoanilid der Diazomalonsäure realisieren, wenn man es Bedingungen unterwirft, welche die Carboxylgruppe abzuspalten geeignet sind.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4051 (1902). Diese Annalen 335, 90 (1904).

Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht *Methoxyacetanilid*, mit rauchender Salzsäure das *Anilid der Chloressigsäure*.

Zu diesen Gründen, die für die Auffassung der früheren Triazolonderivate als Diazoverbindungen sprechen, mag als letzte und nicht unwichtigste Motivierung noch zugefügt werden, daß damit auch ihre Farbe ohne weiteres verständlich ist. Während alle Oxytriazole, wie zu erwarten, farblos sind, sind alle „Triazolone“ gelb. Da die Pyrazolone keine Farbe besitzen, war diese Beobachtung schwer zu verstehen. Als Derivate des Diazomethans aber müssen sie natürlich gelb sein.

Man wird noch den Einwand machen können, daß die Analogie in der Isomerisation der Oxytriazole und Aminotriazole, die ja eigentlich den Anstoß zu all diesen Betrachtungen gegeben hatte, nun doch verwischt sei, wenn man die Umlagerungsprodukte der ersteren als Diazomethanderivate betrachte. Aber dieser Einwand läßt sich ohne jede Schwierigkeit beseitigen. Man braucht nämlich bloß anzunehmen, daß auch bei der Umlagerung der Aminotriazole primär als nicht faßbare Zwischenprodukte Diazomethanverbindungen entstehen, die sich aber sofort unter erneutem Ringschluß in Triazole umwandeln. Am Beispiel des Phenylaminotriazolcarbon säureesters mag dies formuliert werden:

Bei den Oxytriazolen bleibt die Umlagerung bei den Diazoverbindungen stehen, da ein zweites Stickstoffatom, das zur Bildung eines isomeren Triazols Veranlassung geben sollte, fehlt. Diese Deutung des Reaktionsverlaufes ist durchaus plausibel und bringt in vollständiger Klarheit die Umlagerung der Aminotriazole und der Oxytriazole unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß *Oxytriazole* und *Diazocarbonsäureamide*

in sehr inniger Beziehung zueinander stehen.

Durch alkalische Agenzien lassen sich die letzteren in Salze der Oxytriazole umlagern. Diese Reaktion ist eine ganz allgemeine und stets quantitativ. Bei Gegenwart von Alkali repräsentieren die Oxytriazole durchaus die stabile Atomgruppierung.

Am einfachsten Beispiel, am *Diazoacetamid* ist die Umlagerung in dieser Richtung vor einiger Zeit von Curtius und Thompson¹⁾ beobachtet worden.

Umgekehrt können sich die Oxytriazole beim Schmelzen und beim Behandeln mit Lösungsmitteln zu Derivaten des Diazoacetamids umlagern. Aber in diesem Sinne ist die Isomerisation nicht allgemein, sondern an ganz bestimmte Voraussetzungen gebunden und in ihrem quantitativen Verlauf je nach der Natur der Substituenten R und R' durchaus variabel.

Aus Oxytriazol läßt sich nicht wieder Diazoacetamid regenerieren, und ebensowenig gelingt die analoge Reaktion mit 1-Phenyl-5-oxytriazol, 1-Phenyl-4-methyl-5-oxytriazol oder 1,4-Diphenyl-5-oxytriazol.²⁾ Diese Stoffe werden beim Kochen mit organischen Solvenzien nur sehr langsam verändert und zerfallen schließlich

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4140 (1906); ferner ebenda **39**, 1385, 3398 (1906). Curtius und Welde, ebenda **43**, 862 (1910).

²⁾ Diese Annalen **335**, 90, 100—103 (1904).

unter Stickstoffentwicklung. Es ist also in diesen Fällen die Geschwindigkeit der Reaktion: Oxytriazol $\rightarrow$ Diazoverbindung sehr klein, die Zerfallsgeschwindigkeit der entstehenden Diazoverbindung dagegen relativ groß.

Steht jedoch in 4-Stellung eine veresterte oder amidierte Carboxylgruppe, so wird die Isomerisation ermöglicht; sie wird ferner begünstigt durch Einführung von Phenyl und besonders von negativ substituierten Phenylgruppen an den Stickstoff.

Die Stärke des Einflusses der substituierenden Gruppen mag durch einige Beispiele illustriert werden.

Die größte Tendenz zur Umlagerung zeigt der *Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureester*

welcher überhaupt nur noch in der Form seiner Salze beständig ist. Gibt man zur Lösung des Natriumsalzes Salzsäure, so wandelt sich das in Freiheit gesetzte Oxytriazol so momentan in den Diazoester um, daß der ausfallende krystallinische Niederschlag, selbst wenn man ihn sofort absaugt und die Temperatur nicht über 0° steigen läßt, nicht mehr im geringsten die so empfindliche für die Oxytriazole charakteristische Eisenchloridreaktion gibt, sich in wäßrigem Alkali nicht mehr löst und neutral reagiert. Durch Natriumäthylat wird dann wieder glatt das ursprüngliche ebenfalls neutral reagierende Natriumsalz regeneriert.

Der *Mononitrophenyloxytriazolcarbonsäureester* ist schon merklich stabiler; man kann ihn aus seinem Natriumsalz in Freiheit setzen, absaugen und trocknen und erhält, wenn man alle Operationen recht rasch ausführt, ein

Präparat, das zwar auch schon zum Teil umgelagert ist, aber doch noch etwa 90 Proz. an unverändertem Oxytriazol enthält. In organischen Lösungsmitteln jedoch erfolgt die Umwandlung sehr rasch und geht, soweit es die analytischen Hilfsmittel festzustellen erlauben¹⁾, bis zu Ende.

Der schon ausführlich beschriebene *Phenyl-oxytriazol-carbonsäureester* läßt sich ohne Schwierigkeit in reinem Zustand herstellen und isomerisiert sich in trockenem Zustand nur langsam, in organischen Lösungsmitteln je nach der Natur des Solvens mehr oder weniger rasch zum *Diazomalonanilidosäureester*. In gewissen Lösungsmitteln — Wasser, Methyl und Äthylalkohol — wird die Begrenzung durch die entgegengesetzte Reaktion analytisch nachweisbar; in dem Gleichgewichtszustand, der sich herausbildet, überwiegt aber der Diazoester noch sehr stark.

Sitzt schließlich am Stickstoff statt der negativen Phenylgruppe der positive *Methyl-* oder *Benzylrest* oder auch *Wasserstoff*, so sind die Oxytriazolcarbonsäureester — im Sinne der präparativen Chemie — durchaus stabile Substanzen, die man nicht nur sorglos umkrystallisieren, sondern sogar einige Zeit beispielsweise mit Alkohol kochen kann, ohne daß sich die Isomerisation bemerklich macht. Beim Oxytriazolcarbonsäureamid wäre sicher auch einem aufmerksamen Beobachter die Fähigkeit zur Umlagerung überhaupt entgangen, wenn nicht, durch Analogien darauf aufmerksam gemacht, besondere Versuche in dieser Richtung angestellt worden wären.

Bei längerer Dauer verändern sich jedoch auch diese Stoffe unter Bildung der Isomeren. Die Umkehrbarkeit der Reaktion tritt dabei deutlicher hervor, im Gleichgewicht, das nach geraumer Zeit erreicht wird, sind erhebliche Mengen der Oxytriazole vorhanden.

¹⁾ Ein Teil Oxytriazolester auf 1000 Teile Diazoester würde noch nachweisbar sein.

Einen sehr klaren Einblick in die Art und Weise der Wirkung substituierender Gruppen bekommt man, wenn man das Grundgesetz der Lehre zum chemischen Gleichgewicht auf diese Vorgänge anwendet. Dies sagt bekanntlich aus, daß der Gleichgewichtszustand bestimmt ist durch den Quotienten der beiden sich entgegenarbeitenden Reaktionsgeschwindigkeiten. Bestimmt man also die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion: Oxytriazol $\rightarrow$ Diazoverbindung, und das Verhältnis der Isomeren im Gleichgewicht: $\frac{\text{Konzentration der Diazoverbindung}}{\text{Konzentration des Oxytriazols}} = K$, so läßt sich daraus die Geschwindigkeit k' der Gegenreaktion: Diazoverbindung $\rightarrow$ Oxytriazol berechnen: $k' = \frac{k}{K}$. In der nachfolgenden Tabelle sind die so erhaltenen Zahlen zusammengestellt. Als Lösungsmittel

Substituenten		k	k'	$K = \frac{k}{k'}$
R	R'			
H	CO.NH_2	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	2,26
H	CO_2CH_3	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	36
Benzyl	CO_2CH_3	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	118
Tolyl	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	120
Phenyl	CO_2CH_3	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	300
p-Bromphenyl . . .	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	555
p-Nitrophenyl . . .	CO_2CH_3	$6 \cdot 10^{-1} {}^1)$		sehr groß
o. p-Dinitrophenyl	CO_2CH_3	nähert sich dem Grenzwert 1		nicht meß- bar

¹⁾ Die Geschwindigkeit wurde in methylalkoholischer Lösung gemessen und ergab $k = 0,3$, in Äthylalkohol ist sie etwa doppelt so groß. (Diese Annalen 338, 148 (1905).

diente Äthylalkohol, die Geschwindigkeiten gelten für die Temperatur von 25°. Die Gleichgewichte sind allerdings bei der Temperatur des siedenden Alkohols gemessen worden, da die Einstellung bei 25° in den meisten Fällen viel zu große Zeiten erfordert hätte, doch wurde bereits früher festgestellt, daß dadurch kein nennenswerter Fehler entsteht¹⁾, da das Gleichgewicht mit der Temperatur sich nicht merklich verschiebt.

Die Tabelle zeigt, daß zunehmende Negativität des Radikales k die Geschwindigkeit der *beiden* entgegengesetzten Reaktionen vergrößert, also das Isomerisationsvermögen sowohl der Oxytriazole wie der Diazomethanderivate vermehrt. Aber der Einfluß der Substitution auf den Triazolring ist sehr viel größer und die Folge davon ist, daß im Gleichgewicht die Menge der Diazo-Verbindung zunimmt, je stärker negative Radikale man in das Molekül einführt.

Der Gesamtumsatz im Gleichgewicht, das man ja als einen dynamischen Zustand auffassen muß, nimmt nach den am unteren Ende der Tabelle stehenden Stoffen immer mehr zu. So widerspruchsvoll es zu sein scheint, ist man doch zu dem Schluß gezwungen, daß in einer alkoholischen Lösung des Diazomalondinitranilidoesters, die dem rein präparativ arbeitenden Chemiker als absolut einheitlich erscheint, in nicht gerade turbulenter, aber doch ziemlich lebhafter Weise sich ständig ein reversibler Isomerisationsvorgang abspielt, und zwar in stärkerem Maße als z. B. beim Diazomalonanilidosäureester. Trotzdem gibt sich bei dem letzteren die Fähigkeit zur Umlagerung ohne weiteres durch analytische Reaktionen — Auftreten der Eisenchloridreaktion nach kurzem Kochen der alkoholischen Lösung — zu erkennen. Vorausgesetzt ist bei dieser Schlußfolgerung nur die Zulässigkeit einer sinngemäßen Extrapolation der Werte von k' auf die zwei unteren Glieder der Tabelle.

¹⁾ Diese Annalen 335, 38 (1904).

Angenommen, es sei beim Dinitroanilid k' ungefähr 10^{-4} , so werden in einer alkoholischen Lösung, die 100 g dieser Substanz enthält, bei 25° pro Minute je 0,01 g in der einen und in der anderen Richtung umgesetzt. Zu einer analytisch nachweisbaren Anhäufung des Oxytriazols kommt es trotzdem nicht, weil jedes Molekül fast in dem Moment, in dem es entsteht, wieder zurückverwandelt wird.

Man kann sofort die Verallgemeinerung anknüpfen, daß bei einem Fall von Pseudomerie¹⁾ der Gesamtumsatz in der Lösung größer sein *kann* als bei ausgesprochener Tautomerie.

Es wird noch von Interesse sein, quantitative Versuche über den Einfluß der Substitution auf die Geschwindigkeit des — nicht umkehrbaren — *Zerfalls* der Diazoverbindungen anzustellen. Die unter Stickstoffentwicklung verlaufende Zersetzung der Diazoester und Diazocarbonsäureamide, welche durch höhere Temperatur, sowie durch die Einwirkung von Säuren und anderen Agenzien ausgelöst wird, ist im höchsten Maße eine

Funktion der Reste, die mit dem $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \parallel \text{N} \end{array}$ -Ring verknüpft sind. Die große Erniedrigung der Zerfallsgeschwindigkeit, durch den Eintritt von zwei Carbäthoxyl-, Carbonsäureamidresten usw. war ja die Ursache, warum die auf diese Weise aufgebauten Verbindungen lange nicht als Abkömmlinge des Diazomethans erkannt wurden, sondern als Diazoxyde und Triazolonderivate galten. Bei keinem anderen Ringsystem ist bisher ein so starker Einfluß der Substitution auf die Stabilität beobachtet worden.

¹⁾ Definition im Sinne von Knorr, diese *Annalen* 306, 345 (1899).

Experimenteller Teil.**Oxytriazolcarbonsäureester und Diazomalonaminsäureester.**(Bearbeitet von Herrn *H. Aickelin* und Frl. *E. Merckle*.)

Über die Darstellung des *Oxytriazolcarbonsäureesters* und seine Eigenschaften wurde bereits früher berichtet.¹⁾ Wir haben nunmehr noch durch Abspaltung der Carboxylgruppe das Oxytriazol hergestellt, um es mit der von Curtius und Thompson²⁾ auf anderem Wege erhaltenen Substanz vergleichen zu können. Zu diesem Zwecke erhitzte man eine wäßrige Lösung von 1 Mol. Ester mit etwas mehr als 2 Mol. Kaliumhydroxyd eine Stunde lang zum Sieden und gab dann in der Wärme die dem Alkali äquivalente Menge Schwefelsäure zu, wobei sich lebhaft Kohlensäure entwickelt. Zur vollständigen Abspaltung des Carboxyls wurde noch eine Zeitlang erwärmt und dann im Vakuum eingedunstet. Aus dem Gemisch von Kaliumsulfat und Oxytriazol löst man letzteres mit absolutem Alkohol heraus, entfernt Spuren von Schwefelsäure durch Baryt und läßt die alkoholische Lösung im Vakuum verdunsten.

Man erhält das Oxytriazol in rosettenförmig angeordneten Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, weniger leicht in Eisessig, schwer in Äther, so gut wie unlöslich in Benzol und Ligroin. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und färbt sich mit Eisenchlorid tief braunrot. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas tiefer als Curtius und Thompson, nämlich bei 130°. Im übrigen stimmen die Eigenschaften überein.

¹⁾ Dimroth und Aickelin, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4390 (1906).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4140 (1906).

0,1216 g gaben 54,0 ccm Stickgas bei 18° und 722 mm Druck.

	Ber. für $C_2H_3N_3O$	Gef.
N	49,41	49,49

Nach der Schotten-Baumannschen Methode gewinnt man aus dem Oxytriazol eine *Dibenzoylverbindung*, welche aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisiert, die bei 104° schmelzen. Kochen mit Alkali spaltet die Benzoylgruppen leicht wieder ab.

0,2372 g gaben 29,7 ccm Stickgas bei 12° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_3N_3$	Gef.
N	14,67	14,32

Neutralisiert man eine konz. wäßrige Lösung des Oxytriazols mit Kalilauge und gibt die äquivalente Menge Kaliumnitrit in wenig Wasser gelöst zu, so färbt sich die Flüssigkeit beim Versetzen mit 2 Mol Salzsäure intensiv rotviolett und es krystallisieren alsbald Nadeln eines Kaliumsalzes aus, die sich beim Abkühlen der Lösung noch stark vermehren. Ebenso läßt sich das entsprechende Natriumsalz gewinnen. Beide Salze sind in warmem Wasser leicht löslich und lassen sich bei Abwesenheit von Säure daraus umkrystallisieren; in Alkohol sind sie unlöslich. Beim Erhitzen versprühen sie lebhaft, Kochen mit Säuren zersetzt sie unter Stickstoffentwicklung. Nach Analogie mit dem Phenyloxytriazol folgt ohne Zweifel, daß hier Salze des *4-Oximido-5-triazolons*¹⁾ vorliegen. Zerreibt man die roten Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure, so verwandeln sie sich in eine gelbe Substanz, die in Wasser löslich ist. Aus Äther-Ligroin erhält man sie in Form von gelben Nadeln, die beim Erhitzen verpuffen.

¹⁾ In der Form von Oximidoverbindungen vermögen offenbar die Triazolone zu existieren. Die kürzlich von Hantzsch und Heilbron (Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 76 [1910]) beobachtete Umlagerung der Oximidooxazolonestern in Furazancarbonsäuren entspricht durchaus der von Dimroth und Dienstbach (ebenda **41**, 4055 [1908]) beschriebenen Umlagerung der acylierten Phenyloximidotriazolone in Phenyltetrazolcarbonsäure und macht analoge Formulierung notwendig.

Erhitzt man den Oxytriazolcarbonsäuremethylester im Schwefelsäurebad, so schmilzt er bei 143° , erstarrt dann aber sofort wieder krystallinisch und schmilzt von neuem unter Zersetzung bei 150 — 151° . Zur präparativen Darstellung des *Diazomalonaminsäureesters* hält man die Schmelze etwa 5 Minuten lang auf Schmelztemperatur und krystallisiert nach dem Erkalten aus warmem Wasser um. Man erhält so zentimeterlange, schwach gelblich gefärbte Nadeln. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion, mit Silbernitrat keine Fällung. Sie zeigt neutrale Reaktion.

0,1249 g gaben 33,0 ccm Stickgas bei 13° und 718 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_5O_3N_3$	Gef.
N	29,37	29,30

Diazomalonaminsäureester wird von kalter Soda-lösung nicht aufgenommen; löst man ihn in der berechneten Menge Natriumäthylat, so fällt nach kurzer Zeit das Natriumsalz des Oxytriazolcarbonsäureesters aus, das mit Salzsäure den reinen Ester vom Schmelzpt. 143° liefert.

Die Messung der *Geschwindigkeit*, mit der sich der Oxytriazolcarbonsäureester in äthylalkoholischer Lösung in die Diazoverbindung umlagert, wurde wie in den früher beschriebenen Beispielen durch Titration des auf Zusatz von Kaliumjodid + Kaliumjodat in Freiheit gesetzten Jods ausgeführt. Vorher überzeugten wir uns, daß der Oxytriazolester sich auf diese Weise glatt titrieren läßt, der Diazoester dagegen kein Jod in Freiheit setzt.

Bei Zimmertemperatur geht die Umwandlung außerordentlich träge, nach 3 Monaten waren erst 12 Proz. isomerisiert; wir führten deshalb die Bestimmung bei 60° aus.

Zu diesem Zwecke pipettierten wir je 10 ccm einer bei Zimmertemperatur annähernd gesättigten Lösung des Oxytriazolesters in kleine Gläschen, schmolzen diese zu

und stellten sie in einen auf 60° geheizten Thermostaten. Von Zeit zu Zeit werden dann Proben herausgenommen, sofort mit Eis abgekühlt und titriert. Die angewandte Natriumthiosulfatlösung war $\frac{1}{50,36}$ normal. Die nach der Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ berechnete Größe war genügend konstant.

t	Titer	0,4343 k
0	47,8	—
60	45,4	0,000298
126	43,42	295
182	41,93	287
242	40,20	290
307	38,1	338
367	36,5	306
427	35,3	297
487	34,26	287

Mittel: 0,0003

$$k = 0,00069.$$

Unter der Annahme, daß der Temperaturkoeffizient ebenso groß ist wie bei der Umlagerung des Benzyloxytriazolcarbonsäureesters, berechnet sich die Konstante für 25° zu 0,0000046.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtszustands wurden abgewogene Mengen der beiden Isomeren in alkoholischer Lösung 13 Stunden gekocht und alsdann titriert. Nach 6 Stunden war das Gleichgewicht noch nicht erreicht.

0,1811 g Oxytriazolcarbonsäureester in 50 ccm Alkohol verbrauchten nach dieser Zeit 1,65 ccm Thiosulfat.

0,1112 g Diazoester verbrauchten 1,10 ccm.

Daraus berechnet sich das Verhältnis

$$\frac{\text{Diazoester}}{\text{Oxytriazolester}} = 35 \text{ bzw. } 37,5$$

im Mittel etwa zu 36.

Umwandlung des Diazomalonaminsäureäthylesters in Oxytriazolcarbonsäureäthylester.

0,5 g des von Piloty und Neresheimer aus Diazomalonester und Ammoniak dargestellten Präparats —

Schmelzp. 143° — wurden mit etwa mehr als der äquivalenten Menge Natriumäthylatlösung versetzt, wobei ein gallertartiges Natriumsalz ausfiel. Die Lösung wurde darauf im Vakuum verdunstet, mit Salzsäure versetzt und nochmals eingedunstet. Den Rückstand extrahierte man mit Alkohol, verdampfte die Lösung bei Zimmertemperatur und krystallisierte den so erhaltenen Oxytriazolcarbonsäureäthylester aus wenig Wasser um. Bei langsamer Krystallisation scheidet er sich in derben, harten, farblosen Krystallen aus, die sich leicht in Alkohol und heißem Wasser lösen, etwas schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther, kaum in Benzol. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen also völlig mit dem des Methyläthers überein, ebenso die Färbung auf Zusatz von Eisenchlorid.

Der Schmelzpunkt liegt um 13° niedriger, nämlich bei 130° . Beim Schmelzen lagert auch dieser Ester sich wieder in die Diazoverbindung um, nach dem Erstarren findet man dann den Schmelzpunkt bei 143° . Die Analogie ist in jeder Hinsicht eine vollständige. Mit dem Oxytriazolcarbonsäureäthylester wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1044 g gaben 25,6 ccm Stickgas bei 20° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_7O_3N_3$	Gef.
N	26,80	26,95

Oxytriazolcarbonsäureamid und Diazomalonamid.

(Bearbeitet von *E. Merckle* und *G. Fester*.)

Zur Darstellung des Oxytriazolcarbonsäureamids wurde ein sehr bequemer Weg gefunden, der auf der Kondensation von Malonamid mit Phenylazid bei Gegenwart von Natriumäthylat beruht. Für den Reaktions-

verlauf lassen sich zwei Möglichkeiten voraussehen. Unter der Annahme, daß sich, wie bei all diesen Kondensationen, in erster Phase eine Addition der beiden Komponenten vollzieht, entsteht als Zwischenprodukt eine Diazoamidoverbindung, die sich dann entweder unter Abspaltung von Ammoniak oder von Anilin zum Triazolring schließen kann.

Der Versuch hat ergeben, daß die Kondensation ausschließlich im zweiten Sinne verläuft.

10,2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Malonamid werden fein zerrieben in eine abgekühlte Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol eingetragen, wobei sie allmählich in Lösung gehen, hierauf werden 11,9 g Phenylazid zugesetzt. Die Reaktion tritt unter Selbsterwärmung ein und wird durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Kryallbrei des Natriumsalzes, das man nach dem Erkalten absaugt und mit Alkohol und Äther wäscht. In der Mutterlauge befindet sich das bei der Kondensation abgespaltene Anilin.

Man löst das Salz in der eben nötigen Menge heißem Wasser und setzt konz. Salzsäure zu, bis sich kleine Krystalle abzuscheiden beginnen. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab und krystallisiert aus heißem Wasser um. Das Oxytriazolcarbonsäureamid krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 196° , löst sich reichlich in heißem Wasser mit stark saurer Reaktion, schwer in

kaltem Wasser, in Methyl- und Äthylalkohol, ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Alle Lösungen geben mit Eisenchlorid dunkelrote Färbung.

0,2103 g gaben 0,2172 CO_2 und 0,0660 H_2O .

0,2326 g „ 91,4 ccm Stickgas bei 17° u. 716,5 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$	Gef.
C	28,12	28,16
H	3,12	3,38
N	43,75	43,52

Die Amidgruppe ist äußerst schwer verseifbar, kochende Kalilauge wirkt sehr träge unter Ammoniakentwicklung, durch siedende methylalkoholische Salzsäure wird langsam der Amidrest gegen Methoxyl ausgetauscht und man gelangt zum Oxytriazolcarbonsäuremethylester, der sich nach dem Verdunsten des Alkohols in der Form des Bariumsalzes leicht isolieren läßt. Die Reaktion verläuft aber nicht so glatt, daß sie zur präparativen Darstellung dieses Esters empfohlen werden könnte.

Die Isomerisation des Oxytriazolcarbonsäureamids zum Diazomalonamid läßt sich nicht wie bei den analogen Verbindungen durch Erhitzen auf Schmelztemperatur bewerkstelligen, da diese so hoch liegt, daß die Substanz sich dabei völlig zersetzt, sie wird durch andauerndes Sieden mit Alkohol erreicht. 10 g wurden mit 300 ccm Alkohol 3 Tage am Rückflußkühler gekocht, wobei allmählich der größte Teil in Lösung geht. Die filtrierte Lösung wird etwas eingeeengt. Bei mehrtägigem Stehen krystallisiert dann die Diazoverbindung in derben gelben Krystallen aus, gleichzeitig mit unveränderter Substanz, von der sie leicht durch Auslese getrennt werden kann.

Diazomalonamid schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, ist unlöslich in Benzol und Äther. Die Lösungen färben sich nicht mit Eisenchlorid, die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Silbernitrat keine Fällung. Durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wird rasch und quan-

titativ das Natriumsalz des Oxytriazolcarbonsäureamids zurückgebildet.

0,1968 g gaben 77,0 ccm Stickgas bei 14,5° u. 717 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_4O_2N_4$	Gef.
N	43,75	43,83

Es wurde ein Versuch gemacht, ob sich die Umlagerung des Triazols zur Diazoverbindung in siedender amylalkoholischer Lösung wegen des höheren Siedepunktes schneller und bequemer würde ausführen lassen. Doch erhielt man dabei unter Stickstoffabspaltung ein Zersetzungsprodukt des Diazomalonamids, nämlich den Amyläther des Tartronamids.

Eine Reaktion, wie sie für Diazoverbindungen charakteristisch ist. Oxytriazolcarbonsäureamid wurde 5 Stunden mit Amylalkohol gekocht, hierauf die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln ab, die sich aus Wasser umkrystallisieren lassen, sich leicht in Alkohol lösen, keine Eisenchloridreaktion geben und bei 168° ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse läßt keinen Zweifel an der Natur dieser Substanz.

0,1516 g gaben 0,2417 CO_2 und 0,1161 H_2O .

0,2106 g „ 28,2 ccm Stickgas bei 18,5° u. 709 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{16}O_3N_2$	Gef.
C	51,06	50,06
H	8,51	8,70
N	14,89	14,59

Die Messung der *Umlagerungsgeschwindigkeit* des Oxytriazolcarbonsäureamids wurde in alkoholischer Lösung

bei 60° vorgenommen. Wegen der geringen Löslichkeit ist die Genauigkeit nicht sehr groß.

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	3,12	—
120	2,97	0,00017
180	2,86	0,00021
270	2,78	0,00018
330	2,76	0,00020
Mittel		0,00019

$$k_{61^{\circ}} = 0,00045.$$

Für die Temperatur von 25° ist dann $k = 0,000003$.

Die Gleichgewichtsbestimmung, wie beim Oxytriazolcarbonsäureester ausgeführt, gab folgende Werte:

0,1036 g Oxytriazolcarbonsäureamid:

$$12,76 \text{ ccm } \frac{1}{50,36} \text{ n-Thiosulfatlösung.}$$

0,1610 g Diazomalonomid: 19,5 ccm $\frac{1}{50,36}$ n-Thiosulfatlösung.

Also Verhältnis $\frac{\text{Diazoverbindung}}{\text{Oxytriazol}} = 2,25$ bzw. 2,26.

Darstellung des Diazomalonomids aus Aminomalonomid.

Aminomalonomid, das nach der Vorschrift von Piloty und Neresheimer¹⁾ dargestellt wurde, verwandelte man durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Alkohol und Äther in das Chlorhydrat. Dies wurde in Wasser gelöst, die äquivalente Menge Natriumnitrit und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugegeben und dann bei 0° über Nacht stehen gelassen. Beim Eindunsten der Lösung im Exsiccator schieden sich die charakteristischen derben Prismen des Diazomalonomids ab, die aus Alkohol-Benzol umkrystallisiert wurden und sich durch Vergleichung des Schmelzpunktes und der Löslichkeitsverhältnisse als absolut identisch erwiesen mit dem wie oben dargestellten Präparat.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 514 (1906).

Reduktion des Diazomalonanilidosäureesters.

(Bearbeitet von G. Fester.)

Der Diazomalonanilidosäureester — nach der früheren Bezeichnung 1-Phenyl-5-triazolincarbonsäureester — verhält sich bei der Reduktion ganz analog dem Diazomalonester von Piloty und Neresheimer.

5 g Ester wurden in Alkohol gelöst und bei 0° 15 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Schon während dieser Operation scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes, mit Schwefel gemengt, aus. Die Lösung wird eingedunstet und der Rückstand zur Entfernung des Schwefels mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen, sodann aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem es beim Abkühlen in farblosen, prachtvoll flimmernden Nadelchen ausfällt. Ausbeute 3,9 g. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser und in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Der Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf, er liegt bei 130—131°.

0,2040 g gaben 0,4069 CO₂ und 0,0924 H₂O.

0,1237 g „ 21,9 ccm Stickgas bei 22° und 717 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N ₃	Gef.
C	54,25	54,40
H	5,01	5,07
N	19,04	19,33

Der *Hydrazomalonanilidosäureester* entfärbt Jod nicht, wird aber durch Quecksilberoxyd in der Wärme zur Diazoverbindung oxydiert. 0,2 g wurden in kochendem Wasser gelöst und überschüssiges Quecksilberoxyd zugegeben. Nach dem Erkalten filtrierte man den Niederschlag ab und zog ihn zweimal mit heißem Alkohol aus.

Beim Eindunsten hinterbleiben 0,12 g des Diazomalonanilidosäureesters vom Schmelzp. 83° in reinem Zustand.

Spaltung des Reduktionsproduktes. 0,5 g wurden einige Minuten mit 50 ccm 10prozentiger Salzsäure gekocht. Beim Eindunsten der Flüssigkeit schieden sich 1,3 g Hydrazinchlorhydrat (88 Proz. der Theorie) ab, das durch den Schmelzp. 198° und Überführung in Benzalazin identifiziert wurde.

Spaltung des Diazomalonanilidosäureesters. Während der Ester beim Erhitzen für sich erst über 150° langsame Gasentwicklung zeigt, tritt die Zersetzung bei Gegenwart von Kupferbronze schon kurz oberhalb des Schmelzpunktes (83°) ein und wird bei 130° außerordentlich stürmisch.

0,2316 g wurden mit Kupferbronze gemischt in einem mit dem Azotometer verbundenen Reagensglas im Paraffinbad bis zur Beendigung der Zersetzung auf $120\text{--}130^{\circ}$ erhitzt und nach dem Abkühlen auf die Anfangstemperatur die Volumvermehrung abgelesen. Man erhielt 27,0 ccm Stickgas bei 18° und 719 mm Druck, entsprechen 12,67 Proz. Stickgas. Berechnet für 2 Atome 12,69 Proz.

1-p-Nitrophenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester und Diazomalon-nitranilidosäureester.

(Bearbeitet von B. Brahn.¹⁾)

p-Nitrophenylazid kondensiert sich glatt mit Natriummalonsäuremethylester in methylalkoholischer Lösung. Das Natriumsalz wird abgesaugt, in Wasser gelöst und die von etwas unangegriffenem Azid abfiltrierte Lösung

¹⁾ Dissertation Tübingen 1906.

mit Salzsäure gefällt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig um, wobei sich die Substanz quantitativ zur Diazoverbindung umlagert, die in gelben Blättchen auskrystallisiert. Aus dieser regeneriert man alsdann mit Natriummethylatlösung das Natriumsalz und daraus den freien Oxytriazolcarbonsäureester. Man muß das Fällen mit Salzsäure bei 0° vornehmen und sofort absaugen und möglichst schnell im Exsiccator trocknen, wegen der stark ausgeprägten Tendenz zur Umlagerung. Trotz all dieser Vorsichtsmaßregeln aber enthält die getrocknete Substanz stets schon eine erhebliche Quantität des Isomeren, wie die Titration ergibt. Meist waren 10–20 Proz., in einem Fall nur 2 Proz. umgelagert. Der frisch dargestellte Enolester stellt ein weißes krystallinisches Pulver dar, das sich in Alkohol ziemlich leicht löst. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief braunrot.

0,2015 g gaben 0,3354 CO_2 und 0,0613 H_2O .

0,1270 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 20° und 733 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$	Gef.
C	45,28	45,41
H	3,40	3,37
N	21,13	21,41

Der *Diazomalonnitrilanilidosäuremethylester* schmilzt bei 175° , ist im Gegensatz zu seinem Isomeren in Soda unlöslich und färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

0,1830 g gaben 0,3061 CO_2 und 0,0555 H_2O .

0,1220 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.

Gef.	C 45,61	H 3,37	N 21,36
------	---------	--------	---------

Die Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit wurde in methylalkoholischer Lösung bei 0° ausgeführt. Bei höherer Temperatur und in äthylalkoholischer Lösung verläuft sie allzu schnell. Die Reaktion verläuft einseitig im Sinne des Pfeiles von links nach rechts, es läßt sich schließlich auch mit Hilfe der sehr empfindlichen Eisenchloridreaktion kein Oxytriazol mehr nachweisen.

<i>t</i>	Titer	0,4340 <i>k</i>
0	3,60	
10	3,15	0,0058
20	2,75	0,0058
30	2,40	0,0059
40	2,10	0,0058
Mittel : 0,0058		

k für 0° = 0,013; für 25° berechnet sich aus der Voraussetzung, daß der Temperaturkoeffizient derselbe wie beim nicht nitrierten Ester *k* = 0,3.

Die entsprechende *Dinitroverbindung*, welche durch vorsichtiges Nitrieren des Diazomalonanilidosäureesters erhalten werden kann,

ist unter dem Namen *Dinitrophenyltriazolencarbonsäureester* schon beschrieben worden.¹⁾ Nachzutragen ist noch, daß der Diazoester, welcher als solcher sich nicht in Alkalien löst, durch Natriummethylat leicht zum Natriumsalz des Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureesters umgelagert werden kann. Dies läßt sich aus wenig Wasser umkrystallisieren und bildet kleine rotgelbe, unter dem Mikroskop tafelförmige Krystalle. Die Farbe ist auf die Wirkung der Nitrogruppen zurückzuführen.

1,0162 g gaben 0,2150 Na₂SO₄.

	Ber. für C ₁₀ H ₈ O ₈ N ₅ Na	Gef.
Na	7,07	6,96

Versucht man, aus der wäßrigen Lösung des Salzes, die sich mit Eisenchlorid rotbraun färbt, durch verdünnte Salzsäure bei 0° den freien Dinitrooxytriazolcarbonsäureester auszufällen, so zeigt sich, daß sich der-

¹⁾ Dimroth und Aickelin, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4390 (1906).

selbe schon während des Absaugens zum Diazoanilid umgelagert hat. Die Substanz gibt dann keine Eisenchloridreaktion mehr und löst sich nicht wieder in kalter Sodalösung. Die Isomerisationstendenz ist also durch die Einführung der zweiten Nitrogruppe sehr verstärkt worden.

Eine zweite Wirkung der Nitrogruppen besteht darin, daß der am dinitrierten Benzolkern sitzende stickstoffhaltige Komplex leicht abgespalten werden kann.

Ähnlich wie das Dinitrophenylazid durch alkoholisches Kali in Dinitrophenol und Stickstoffkalium zerlegt wird, läßt sich unsere Dinitroverbindung mit Kaliummethylat oder noch glatter mit alkoholischem Ammoniak spalten. Man erhält im ersteren Fall Dinitroanisol, im zweiten Dinitroanilin neben Oxytriazolcarbonsäureester. Die Reaktionsfolge ist zweifellos die, daß zuerst unter der Einwirkung des Alkalis die Isomerisation zum Salz des Dinitrophenyloxytriazolcarbonsäureesters erfolgt, der dann weiter zerlegt wird. Mit Ammoniak hat man also folgenden Vorgang:

Benzoyloxytriazolcarbonsäureester und Benzylamid des Diazomalonesters.

(Bearbeitet von *B. Brahn*.)

Um die Wirkung eines positiven Substituenten auf die relative Stabilität von Oxytriazol und Diazoverbin-

dung zu studieren, haben wir die benzylierten Verbindungen genauer untersucht. Zur Synthese derselben geht man vom *Benzylazid* $C_6H_5CH_2N_3$ aus, das gleichzeitig von Curtius¹⁾ und von Wohl und Österlein²⁾ aus Benzylhydrazin mit salpetriger Säure dargestellt worden ist.

Bei der Kondensation mit Malonsäuremethylester zeigte sich, daß dies Azid sehr viel träger reagiert als Phenylazid und andere aromatische Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure. Auch nach zweitägigem Kochen in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart der äquivalenten Menge Natriummethylat war noch ein Teil des Azids unverbraucht vorhanden. Dies wurde mit Wasserdampf abgeblasen und die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert.

Bei Eiskühlung erhielt man eine bräunliche krystallinische Abscheidung, die bei mehrmaligem Krystallisieren aus Methylalkohol schließlich rein weiß wurde. Die Krystallisation ist sehr träge und erfordert jedesmal einige Tage.

Der so erhaltene *Benzylloxytriazolcarbonsäureester* bildet derbe, große hexaederförmige Krystalle, die bei 119^0 schmelzen. Schwer löslich in kaltem Methyl-, Äthylalkohol und Aceton, viel leichter in der Wärme, sehr schwer löslich in kaltem Chloroform.

0,1260 g gaben 0,2605 CO_2 und 0,0550 H_2O .

0,1265 g „ 19,6 ccm Stickgas bei $16,8^0$ u. 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_3N_3$	Gef.
C	56,60	56,35
H	4,75	4,84
N	18,02	17,81

Der Ester färbt sich mit Eisenchlorid intensiv rotbraun, löst sich leicht in Sodalösung und reagiert stark sauer. Wie die übrigen Substanzen dieser Gruppe läßt er sich mit Kaliumjodid und Kaliumjodat glatt titrieren.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2561 (1900).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2736 (1900).

0,2332 g verbrauchten 50,2 ccm $\frac{1}{50}$ n-Natriumthiosulfat. Berechnet 50,0.

Bei vorsichtigem Schmelzen des Esters im Metallbad erhielt man eine dicke gelbe Flüssigkeit, die lange Zeit nicht krystallisieren wollte. Schließlich erhielten wir auf Zusatz von Alkohol Krystalle, die dann bald das gesamte Öl zum Erstarren brachten. Man krystallisierte sie hierauf nochmals aus Äther um. Derbe gelbe Krystalle mit ausgebildeter Spaltbarkeit nach den Rhomboederflächen, vom Schmelzp. 45° .

Die so gewonnene Substanz ist das *Benzylamid des Diazomalonesters*, es besitzt keine sauren Eigenschaften und färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Natriummethylat lagert es glatt wieder rückwärts um. Zur Kontrolle der Reinheit diente eine Titration. Das neutral reagierende Diazobenzylamid verwandelt sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Kalilauge oder Barytwasser relativ rasch in das ebenfalls neutral reagierende Salz des Benzyl-oxytriazolcarbonsäureesters. Der Endpunkt der Reaktion ist also daran erkennbar, daß die Rotfärbung dauernd bestehen bleibt.

1,6540 g wurden in Alkohol gelöst und mit $\frac{n}{10}$ -Barytwasser titriert. Als Indikation diente Phenylphthalein. Dauernde Rotfärbung nach Zusatz von 71,3 ccm $\frac{n}{10}$ -Barytwasser. Berechnet 70,9 ccm.

Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit.

Es schien wünschenswert, die Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzyloxytriazolcarbonsäureesters in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen zu messen, um den Temperaturkoeffizienten bestimmen zu können. Wegen der Trägheit der Umwandlung mußten die Bestimmungen bei höheren Temperaturen, also im zugeschmolzenen Röhrchen ausgeführt werden. Es wurden je 10 ccm einer etwa $\frac{1}{20}$ normalen Lösung angewandt, die Natriumthiosulfatlösung war $\frac{1}{50}$ normal.

Lösungsmittel Methylalkohol

(Temperatur 50°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	26,48	—
60	25,49	0,000 276
120	24,54	275
180	23,63	275
240	22,72	277
300	21,86	277

Mittel: 0,000 276

 $k = 0,000 635.$

(Temperatur 60°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	23,63	—
60	20,60	0,000 992
120	18,18	949
180	15,85	963
240	13,98	950
300	12,22	955
360	10,70	945

Mittel: 0,000 959

 $k = 0,00221; \quad \frac{k_{60}}{k_{50}} = 3,5.$
Lösungsmittel Äthylalkohol

(Temperatur 50°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	23,38	—
60	22,01	0,000 437
120	20,70	440
180	19,49	439
240	18,38	434
300	17,37	430
360	16,31	435
420	15,35	435
480	14,44	436

Mittel: 0,000 436

 $k = 0,0010.$

(Temperatur 60°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	24,24	—
50	19,59	0,00185
100	15,96	182
150	12,93	182
200	10,30	182
250	8,23	188
300	6,66	187

Mittel: 0,00184

 $k = 0,00423; \quad \frac{k_{60}}{k_{50}} = 4,2.$
Lösungsmittel Aceton

(Temperatur 40°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	23,73	—
40	22,32	0,000 665
80	21,01	662
120	19,80	655
220	16,97	662
280	15,55	656
330	14,34	663

Mittel: 0,000 665

 $k = 0,00152.$

(Temperatur 50°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	21,41	—
15	19,39	0,00287
30	17,57	297
45	16,21	269
60	14,64	288
90	11,91	283
120	9,79	383

Mittel: 0,00283

 $k = 0,00651; \quad \frac{k_{50}}{k_{40}} = 4,27.$

Lösungsmittel Chloroform

(Temperatur 30°).			(Temperatur 40°).		
<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>	<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	24,34	—	0	17,27	—
45	23,33	0,000409	15	15,75	0,00267
90	22,37	407	30	14,34	267
135	21,41	413	60	11,92	268
180	20,55	408	90	9,90	269
Mittel: 0,000409			120	8,18	270
<i>k</i> = 0,000941.			180	5,65	270
			240	3,94	267
			Mittel: 0,00269		
			<i>k</i> = 0,00618.		

(Temperatur 50°).

<i>t</i>	Titer	0,4343 <i>k</i>
0	18,88	—
30	5,85	0,0170
60	2,92	0,0170
90	1,31	0,0176
Mittel: 0,0172		

$$k = 0,0396; \quad \frac{k_{50}}{k_{40}} = 6,40; \quad \frac{k_{40}}{k_{30}} = 6,56.$$

Für die Temperatur von 25° berechnen sich demnach die Konstanten in Methylalkohol $k = 0,0000129$, Äthylalkohol 0,0000269, Aceton 0,000166, Chloroform 0,000288.

Der Gleichgewichtszustand ließ sich in Äthylalkohol und Acetonlösung bei der Siedetemperatur der betreffenden Lösungsmittel bestimmen. Aus den Geschwindigkeitskonstanten und den Temperaturkoeffizienten ließ sich im vornherein berechnen, wie lange Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich sein würde. Man kochte, um ganz sicher zu sein, noch etwas länger und revidierte wie in allen anderen Fällen die Bestimmung, indem man das Gleichgewicht von beiden Seiten aus einstellte. In äthylalkoholischer Lösung

brauchte man 3 Stunden, in Acetonlösung 11 Stunden. In Methylalkohol wären 76 Stunden erforderlich gewesen, um diese Zeit abzukürzen, führte man diese Bestimmung im Einschmelzrohr bei 110° aus und erhitze 16 Stunden.

Gleichgewicht in Methylalkohol.

Je 1,166 g der beiden Isomeren verbrauchten nach dem Erhitzen bei der Titration 5,7 bzw. 5,5 ccm einer $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung; Mittel 5,6.

In Äthylalkohol verbrauchten je 1,166 g der Isomeren 2,2 bzw. 2,1 ccm.

In Aceton verbrauchten 0,4664 g Benzyltriazolcarbonsäureester nach dem Erhitzen 0,35 ccm Thiosulfatlösung.

Aus diesen Zahlen berechnet sich das Verhältnis $\frac{\text{Diazoester}}{\text{Oxytriazooester}}$ in Methylalkohol = 43,6, in Äthylalkohol = 118, in Aceton = 285.

Kochte man 0,4664 g Benzyloxytriazolcarbonsäureester 35 Minuten in Chloroformlösung, so erhielt man auf Zusatz von Kaliumjodid und Kaliumjodatlösung keine durch Stärke nachweisbare Blaufärbung und auch mit Eisenchlorid keine Reaktion auf Oxytriazol. Die Umlagerung in Chloroform ist also praktisch quantitativ. Demnach liegt der Einfluß der Lösungsmittel sowohl auf die Umlagerungsgeschwindigkeit wie auf das Gleichgewicht in derselben Richtung wie beim Phenyloxytriazolcarbonsäureester.

(Geschlossen am 27. Mai 1910.)