Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Tübingen.

Ueber desmotrope Verbindungen;

von *Otto Dimroth*.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingelaufen am 4. Januar 1905.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ sind zwei durch desmotrope Umlagerung wechselseitig verwandelbare Isomere, der 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylester (I) und der 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäuremethylester (II) eingehend beschrieben worden.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung gründeten sich auf die Auffindung einer analytischen Methode, welche gestattet, die Enolform neben der Ketoform exact quantitativ zu bestimmen und zwar auch in Lösungen, welche in ziemlich rascher desmotroper Umwandlung begriffen sind.

Dadurch wurde es ermöglicht, die Ketisirung des Enol-esters, welche in Lösung freiwillig erfolgt, genau zu studiren und unter Anwendung der Gesetze der chemischen Kinetik die Geschwindigkeit dieses Vorganges zu messen. Die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Temperatur,

¹⁾ Diese Annalen **335**, 1 (1904).

sowie von der Natur des Lösungsmittels konnte zahlenmässig festgelegt werden. Ferner wurde constatirt, dass sich zwischen Enol- und Ketoester schliesslich ein Gleichgewichtszustand herstellt und es wurde ermittelt, in welchem Mengenverhältnisse die Desmotropen sich sodann befinden und wie dies Verhältniss vom Lösungsmittel beeinflusst wird. Aus der Kenntniss der Gleichgewichtskonstante und der Geschwindigkeit, mit welcher die Reaction: Enol $\rightarrow$ Keto verläuft, ergab sich durch einfache Rechnung auf der Grundlage des Gesetzes der chemischen Statik die Geschwindigkeit des umgekehrten Vorganges: Keto $\rightarrow$ Enol. So entrollte sich ein klares und leicht zu übersehendes Bild der Vorgänge der desmotropen Umlagerung und ein völliger Einblick in die Natur des Gleichgewichtes.

Ich habe mir nun die weitere Aufgabe gestellt, Verbindungen, welche den genannten Desmotropen nahe stehen, darzustellen und in derselben Weise zu bearbeiten. Das Ziel dieser Untersuchung geht dahin, klarzulegen, in welcher Weise substituierende Gruppen die Umlagerungsgeschwindigkeit: Enol $\rightarrow$ Keto, ferner die entgegengesetzte Reaction: Keto $\rightarrow$ Enol und mithin das Verhältniss dieser beiden Geschwindigkeiten, d. i. den Gleichgewichtszustand beeinflussen. Da der Eintritt von Substituenten sich ausserdem in einer Aenderung der Acidität der Enole äussert, waren ferner die durch die Leitfähigkeitsmethode zu messenden Affinitätsconstanten der Enole mit den Umwandlungsgeschwindigkeiten derselben in Beziehung zu setzen.

Im Folgenden sind die Resultate einer gemeinsam mit Herrn H. Stahl ausgeführten Arbeit²⁾ niedergelegt, welche sich mit dem 1-p-Tolyl- und dem 1-p-Bromphenyl-5-oxytriazolcarbonsäureäthylester und den entsprechenden Ketoformen beschäftigt.

²⁾ Vergl. dessen Dissertation Stuttgart 1904.

Es sind dies also zwei Paare von Desmotropen, die von dem Untersuchungsobject der ersten Abhandlung durch Eintritt von Methyl, bezw. Brom in die Phenylgruppe sich ableiten.

Zunächst ist von diesen neuen Verbindungen zu erwähnen, dass sie sich nach Darstellungsweise und allgemeinem chemischen Verhalten aufs Engste ihrer Muttersubstanz anschliessen. Die Natriumsalze der Enolester werden durch Condensation von p-Diazotolyimid und p-Bromdiazobenzolimid mit Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat erhalten:

Die beiden Enole sind farblos, von stark ausgeprägtem Säurecharakter, und geben braune Eisenchloridreaction; die Ketoester sind gelb, neutral und ohne Eisenchloridreaction. Sowohl Enol- wie Ketoester krystallisiren gut. Die Enolester scheiden aus einer Lösung, welche Kaliumjodid und Kaliumjodat enthält, Jod aus und lassen sich durch Titration des in Freiheit gesetzten Jods mit Natriumthiosulfat in derselben Weise quantitativ bestimmen, wie dies in der ersten Abhandlung beim Phenylderivat beschrieben wurde. Sie lagern sich im festen Zustande sehr allmählich, beim Schmelzen momentan, in Lösung mit einer nach der Natur des Lösungsmittels wechselnden Geschwindigkeit in die Ketoester um. Diese repräsentiren die stabilere Form. Während der Phenyl-oxotriazolcarbonsäureester aus wässriger Lösung mit einem Mol.

Wasser krystallisirt, das erst im Exsiccator langsam abgegeben wird, erhält man die beiden neuen Enolester stets wasserfrei. Daraus geht hervor, dass das Wassermolekül der Phenylverbindung keine wesentliche Rolle im Molekül spielt, also als Krystallwasser aufzufassen ist³⁾.

Der Tolyloxytriazolcarbonsäureester ist eine etwas schwächere Säure, der Bromphenylester etwas stärker als der Phenyl-oxyltriazolcarbonsäureester. Die *Dissociationsconstanten* sind folgende:

	100 K
Tolyl-	1,0
Phenyl-	1,5
Bromphenyl-	2,0

Die Desmotropie der Ester findet sich bei den durch Verseifung erhältlichen Säuren wieder⁴⁾. Auch diese existiren in zwei in einander umwandelbaren Formen:

Die Enolsäuren sind farblos, ihre alkoholischen Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt; die Gegenwart eines Carboxyls und einer sauren Hydroxylgruppe verleiht ihnen den Charakter zweibasischer Säuren. Die Keto-säuren dagegen sind gelblich, ohne Eisenchloridreaction und einbasisch. Vom Verhalten der desmotropen Säuren ist hervorzuheben, dass sie durch kochendes Wasser zersetzt werden und zwar verlieren die Enolsäuren dabei Kohlendioxyd und gehen in die Oxytriazole

³⁾ Vergl. erste Abhandlung Seite 33.

⁴⁾ Vergl. Dimroth, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4041 (1902).

über, die Ketosäuren dagegen spalten ausserdem zwei Drittel des Gesamtstickstoffs ab und bilden unter Sprengung des Triazolrings Glycolsäure-p-toluid, bezw. Glycolsäure-p-bromanilid.

Die Geschwindigkeit der desmotropen Umlagerung der beiden Säuren ist noch nicht eingehender untersucht worden, wohl aber wurden die Ester in dieser Richtung bearbeitet.

Die *Messung der Ketisirungsgeschwindigkeit* des p-Tolyl-oxytriazolcarbonsäureesters und des p-Bromphenyloxytriazolcarbonsäureesters wurde in der in der ersten Abhandlung beschriebenen Weise ausgeführt, indem die Menge des jeweils vorhandenen Enols durch Titration bestimmt wurde. Als Lösungsmittel dienten Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton und Wasser. Die nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

erhaltenen Constanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei zur Uebersicht die Constanten des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters aus der ersten Abhandlung wiederholt sind. Es sei daran erinnert, dass die Zahl k den im Verlauf einer Minute umgewandelten Bruchtheil des jeweils vorhandenen Enols bedeutet. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten des Toly-, Phenyl- und Bromphenyloxytriazolcarbonsäureesters sind mit k_{Tol} , k_{Ph} und k_{BrPh} bezeichnet. In wäss-

riger Lösung ändern sich die Geschwindigkeitsconstanten mit der Verdünnung^{b)}. Es sind deshalb nur solche Werthe vergleichbar, die sich auf die gleiche Concentration beziehen.

Die Umlagerung der Tolyilverbindung in Wasser wurde bei der Verdünnung $v = 150$ l, die der Bromphenylverbindung wegen der Schwerlöslichkeit bei $v = 500$ gemessen. Die entsprechenden Constanten des Phenylxytriazolcarbonsäureesters, dessen Umlagerungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Concentrationen bestimmt worden war, sind aus den früher mitgetheilten Werthen durch Interpolation abgeleitet.

Umlagerungsgeschwindigkeit von p-Tolyl-, Phenyl- und p-Bromphenylxytriazolcarbonsäureester.

Lösungsmittel	Temperatur	k_{Tol}	k_{Ph}	$\frac{k_{\text{Ph}}}{k_{\text{Tol}}}$	k_{Brph}	$\frac{k_{\text{Brph}}}{k_{\text{Tol}}}$
Methylalkohol	25°	0,00444	0,00529	1,19	0,0226	5,09
Aethylalkohol	25°	0,00944	0,01017	1,08	0,0458	4,85
Aceton	25°	0,0470	0,0527	1,12	0,19	4,04
Wasser $v = 150$	50°	0,00091 ^{b)}	0,0010	1,10	—	—
Wasser $v = 500$	50°	—	0,00041	—	0,0017 ^{c)}	4,15

Es ergibt sich, dass sich der Tolyloxytriazolcarbonsäureester, der wie oben erwähnt, die schwächste Säure ist, sich in allen Lösungsmitteln am langsamsten umlagert, die am stärksten saure Bromphenylverbindung am schnellsten, der Phenylxytriazolcarbonsäureester steht sowohl bezüglich der Dissociationsconstante, wie auch der Umlagerungsgeschwindigkeit in der Mitte. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Ketisirungsgeschwindigkeit ist bei allen drei Verbindungen annähernd derselbe. Die Umlagerung verläuft bei weitem am langsamsten in Wasser, dann folgt Methylalkohol. In Aethylalkohol geht sie etwa zweimal so rasch, in Aceton neun- bis zehnmals so rasch als in Methylalkohol.

^{b)} Vergl. diese Annalen **335**, 24, 50 ff., 58.

^{c)} Annäherungswerth, vergl. den experimentellen Theil.

Aus den in der fünften und siebenten Columnne angeschriebenen Quotienten

$$\frac{k_{Ph}}{k_{Tol}} \quad \text{und} \quad \frac{k_{BrPh}}{k_{Tol}}$$

geht hervor, dass sich der Phenylester in allen Medien 1,1- bis 1,2 mal so schnell, die Bromphenylverbindung vier- bis fünfmal so schnell umwandelt als die Tolyverbindung.

Ueber den *Einfluss der Temperatur* geben die folgenden Zahlen Aufschluss. k_0 und k_{25} bedeuten die Geschwindigkeits-constante bei 0° und 25° .

Umlagerungsgeschwindigkeit in Aethylalkohol.

	k_0	k_{25}	$\frac{k_{25}}{k_0}$
Tolyl	0,00017	0,00944	55,5
Phenyl	0,000195	0,01017	52,2
Bromphenyl	0,00099	0,0458	46,2

Die Steigerung der Temperatur von 0° auf 25° erhöht die Geschwindigkeit in allen Fällen ausserordentlich. Es macht sich in nicht allzu starkem, aber immerhin deutlichem Maasse eine Abstufung bemerklich, indem der Temperatureinfluss um so geringer zur Geltung kommt, je grösser die Umlagerungsgeschwindigkeit des betreffenden Enols ist. Der Bromphenyloxytriazolcarbonsäureester mit der grössten Ketisirungsgeschwindigkeit besitzt also den kleinsten Temperaturcoefficienten. Das muss zur Folge haben, dass bei weiterer Temperaturerhöhung die Unterschiede der Ketisirungsgeschwindigkeit bei den drei Verbindungen sich mehr und mehr verringern.

Es war ferner die Frage nach der *Vollständigkeit der Ketisirung* zu untersuchen. Es wurde gefunden, dass wie bei dem Phenyl-oxytriazolcarbonsäureester, so auch bei den neuen Desmotropen in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol ein *Gleichgewichtszustand* erreicht wird, in dem sich Enolester — in den beiden letzten Solventien in sehr geringer Menge — neben Ketoester vorfindet. Entsprechend der früher aufgestellten

Regel⁷⁾, dass das Enol um so mehr zurücktritt, je kleiner die Dielektricitätsconstante des Mediums ist, ist in den noch schlechter dissociirenden Lösungsmitteln Aceton, Aether, Chloroform die Umwandlung eine vollständige, d. h. die Menge des Enolesters wird so gering, dass sie sich dem Nachweis entzieht. Der Gleichgewichtszustand in wässriger Lösung ist nur schlecht exact zu messen, da die Ketoester in Wasser fast unlöslich sind, mithin auch die mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Enolmengen äusserst klein werden. Dagegen sind die Gleichgewichtsconstanten in Methyl- und Aethylalkohol genau bestimmt worden. Die folgenden Zahlen geben das Verhältniss

	$\frac{\text{Enolester}}{\text{Ketoester}}$		
an.	Tolyl	Phenyl	Bromphenyl
Methylalkohol	$\frac{1}{120}$	$\frac{1}{150}$	$\frac{1}{555}$
Aethylalkohol	$\frac{1}{230}$	$\frac{1}{300}$	?

Es zeigt sich also, dass der Enolester im Gleichgewicht um so mehr zurücktritt, je grösser seine Ketisirungsgeschwindigkeit ist. Vom Bromphenyloxytriazolcarbonsäureester findet sich in methylalkoholischer Lösung im Gleichgewicht nur eine sehr geringe Menge. Aethylalkohol, in dem die Ketisirungsgeschwindigkeit der drei Enole etwa doppelt so gross ist als in Methylalkohol, verringert die im Gleichgewicht vorhandene Enolmenge etwa auf die Hälfte. Beim Bromphenyloxytriazolcarbonsäureester wäre zu erwarten, dass in äthylalkoholischer Lösung das Verhältniss von Enol zu Keto etwa 1 : 1100 ist. Diese Enolmenge ist jedoch so gering, dass die Titration nicht mehr ausführbar war, die Grenze der Leistungsfähigkeit der angewandten analytischen Methode ist hier erreicht.

Nun ist daran zu erinnern, dass die Gleichgewichtskonstante nichts anderes ist als der Quotient der beiden reciproken

⁷⁾ loc. cit. Seite 12.

Umwandlungsgeschwindigkeiten. Bezeichnet man mit C die Concentration des Enolesters, mit C' diejenige des Ketoesters im Gleichgewicht, mit k die Umwandlungsgeschwindigkeit: Enol $\rightarrow$ Keto, mit k' die Geschwindigkeit des umgekehrten Vorganges: Keto $\rightarrow$ Enol, so ist⁸⁾

$$\frac{C}{C'} = \frac{k'}{k}; \text{ also } k' = k \frac{C}{C'}.$$

Die Quotienten $\frac{C}{C'}$ sind in der obigen Gleichgewichtstabelle, die Ketisirungsgeschwindigkeiten k in der Tabelle auf Seite 148 angeschrieben. Wir finden also durch einfache Multiplication die Geschwindigkeit, mit welcher sich die drei Ketoester in methyl- und äthylalkoholischer Lösung bei 25° in die Enolester umwandeln. Es ergeben sich für diese Enolisirungsgeschwindigkeiten folgende Werthe:

Umlagerungsgeschwindigkeit: Keto $\rightarrow$ Enol bei 25°.

	Tolyl	Phenyl	Bromphenyl
Methylalkohol	0,000037	0,000035	0,000040
Aethylalkohol	0,000041	0,000034	—

Das Resultat ist in hohem Maasse bemerkenswerth. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Ketoester enolisirt, ist bei allen drei Verbindungen und in den beiden Lösungsmitteln nahezu dieselbe. Die Constante schwankt zwischen 0,000034 und 0,000041, d. h. also: pro Minute lagern sich bei 25° 0,0034 bis 0,0041 pC. Ketoester in Enolester um. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Werthen sind so klein, dass man im Zweifel sein kann, ob sie nicht innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler fallen. Das Ergebniss lässt sich in folgendem Satze zusammenfassen:

Während die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Enolester in den Ketoester verwandelt, sehr stark beeinflusst wird sowohl durch Eintritt von Substituenten in das Molekül der desmotropen Verbindung, wie auch durch die Natur des Lösungs-

⁸⁾ Vergl. loc. cit. Seite 13.

mittels, in welchem die Umwandlung stattfindet, ist der umgekehrte Vorgang, die Enolisation des Ketoesters, nahezu frei von diesen Einflüssen. Sowohl Substitution im Molekül wie auch Aenderung des Mediums sind fast ohne Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaction: Keto $\rightarrow$ Enol.

Nachdem die wesentlichsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung skizzirt sind, müssen wir nochmals kurz auf die Wirkung zurückkommen, welche der Eintritt von Substituenten auf die relative Stabilität der hier bearbeiteten Desmotropen ausübt und einen Vergleich ziehen mit den Resultaten, welche andere Forscher auf dem Desmotropiegebiet erhalten haben. Wir haben gesehen, dass die Geschwindigkeit der Umlagerung: Enol $\rightarrow$ Keto zunimmt in der Reihenfolge: Toly-, Phenyl-, Bromphenyloxytriazolcarbonsäureester. In demselben Sinne nimmt die Menge des im Gleichgewicht vorhandenen Enols ab, und wenn man die drei Enole nach zunehmender elektrolytischer Dissociationsconstante anordnet, so bekommt man wieder dieselbe Anordnung. Das heisst also:

Die Stabilität der Enole nimmt mit zunehmender Acidität ab.

Dies Resultat steht im directesten Gegensatze zur Claisen'schen Regel. Bekanntlich führten die Forschungen Claisen's über Diketone und Triketone zu dem Satze⁹⁾, dass bei diesen Verbindungen „die Neigung zur Bildung der Hydroxylform um so mehr hervortritt, je negativer¹⁰⁾ oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Acylreste sind“. Mit der Claisen'schen Regel stehen in Uebereinstimmung die Arbeiten von Hantzsch über die Desmotropie der Nitrokörper¹¹⁾. „In

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1763 (1892); diese Annalen **277**, 206 (1893); ebenda **291**, 37 (1896).

¹⁰⁾ Die Scala der Negativität setzt Claisen nach der Grösse der acidificirenden Wirkung der betreffenden Gruppen fest. Die Formulirung Claisens besagt daher: Die Enole mit den am stärksten ausgeprägten Säureeigenschaften sind die stabilsten.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 612 (1899).

den Molekülen $R.CH_2NO_2$ vergrößert zunehmende Negativität der Gruppe R die Stabilität der Isonitrokörper und natürlich auch zunehmende Positivität die Stabilität der echten Nitrokörper“. Und ferner: „Die Isonitrokörper ordnen sich hinsichtlich ihrer Stärke in derselben Reihenfolge wie hinsichtlich ihrer Stabilität, die labilsten Isonitrokörper sind zugleich die schwächsten, die stabilsten die stärksten Säuren“.

Es wiederholt sich also das, was schon in der vorigen Abhandlung bezüglich des Einflusses der Lösungsmittel auf die desmotrope Umlagerung des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters gesagt werden musste, dass nämlich dieser Desmotropiefall in einer gewissen Gegensätzlichkeit zu allen früher untersuchten desmotropen Verbindungen steht. Um dies hervorzuheben, seien die betreffenden Resultate nochmals zusammengestellt.

I. Bei früheren Desmotropiefällen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissociirenden Lösungsmitteln am grössten und nimmt mit der dissociirenden Kraft des Mediums ab; bei den Desmotropen der Triazolreihe ist die Geschwindigkeit in gut dissociirenden Lösungsmitteln am kleinsten und steigt mit abnehmender Dielectricitätsconstante an¹²⁾.

II. Im Gleichgewicht ist bei den Triazoldesmotropen das Enol gegenüber dem Ketoester um so mehr begünstigt, je grösser die Dielectricitätsconstante des Mediums ist. Bei anderen β -Ketosäureestern in ähnlichen Verbindungen ist nach W. Wislicenus das Gegentheil der Fall¹³⁾.

III. Bei Diketonen und Nitrokörpern vermehrt zunehmende Acidität die Stabilität der Enole, bei den Triazolkörpern vermindert sie die Beständigkeit.

Es zeigt sich also, dass unsere Kenntnisse über desmotrope Verbindungen sich noch in dem Stadium befinden, wo bei fortschreitender Untersuchung das Auftauchen einer überraschend grossen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen das charakteristische

¹²⁾ loc. cit. Seite 11.

¹³⁾ loc. cit. Seite 12.

Merkmal ist. Die Verhältnisse werden zunächst nicht einfacher sondern verwickelter, und der Zeitpunkt, in dem man das ganze Thatsachengebiet in einigen Regeln und Gesetzen zusammenfassen kann, scheint weiter hinauszurücken.

Experimenteller Theil.

Bearbeitet von H. Stahl.

I. Abschnitt.

Condensation von p-Diazotolylimid mit Malonsäureäthylester.

1-p-Tolyl-5-triazolon-4-carbonsäureäthylester,

Die Arbeitsmethode ist dieselbe, wie sie in der ersten Abhandlung bei der Synthese des Phenyltriazoloncarbonsäureesters ausführlich beschrieben wurde. Man erwärmt p-Diazotolylimid mit Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung, saugt das ausfallende Natriumsalz des Enolesters ab, wäscht mit Alkohol, löst in kaltem Wasser und fällt mit verdünnter Salzsäure das freie Enol aus. Dieses wandelt man alsdann durch Schmelzen unter Wasser in den Ketoester um.

Der p-Tolyltriazoloncarbonsäureester wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildet alsdann grosse, breite, gelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 98—99°. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol. Verdünnte Sodalösung und Natronlauge lösen erst beim Erwärmen unter Enolisirung.

Die alkoholische Lösung des Ketoesters wird durch Zusatz von Eisenchlorid nicht gefärbt, aus einer Lösung von Kalium-

jodid und Kaliumjodat scheidet er kein Jod aus (Unterschied vom Enolester).

I. 0,1532 g gaben 0,3285 CO₂ und 0,0761 H₂O.

II. 0,1120 g „ 0,2394 CO₂ „ 0,0572 H₂O.

0,1965 g „ 30,4 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₂ H ₁₃ O ₃ N ₃	I.	II.
C	58,25	58,48	58,30
H	5,30	5,55	5,70
N	17,04	17,26	—

1-p-Tolyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester,

Zur Reindarstellung des Enolesters geht man von reinem Natriumsalz aus, welches man herstellt, indem man den Ketoester in wenig heissem Alkohol auflöst, durch rasches Abkühlen in möglichst fein vertheiltem Zustande auskrystallisiren lässt und diese Suspension in die äquivalente Menge Natriumäthylatlösung einträgt. Beim Umschütteln löst sich der Ester auf, die gelbe Farbe verschwindet und kurze Zeit darauf scheidet sich das Natriumsalz als weisses Krystallmehl aus. Das Enol wird aus der wässrigen Lösung des Salzes durch Ausfällen mit Salzsäure erhalten, zeigt jedoch Neigung, als klebriges Oel auszufallen. Um dies zu verhüten, trägt man die sehr verdünnte auf 0° abgekühlte Lösung des Natriumsalzes unter heftigem Umrühren langsam in überschüssige verdünnte Salzsäure bei 0° ein und befördert die Krystallisation durch Impfen mit einem vorher auf dieselbe Weise im Reagensglase dargestellten Präparate. Der Enolester bildet ein weisses, aus mikroskopisch kleinen Kryställchen bestehendes Pulver. Umkrystallisiren aus organischen Lösungsmitteln ist wegen der Tendenz zur Umlagerung nicht ausführbar. Zur Analyse wurde die Substanz

auf Thon an der Luft getrocknet und erwies sich als krystallwasserfrei.

I. 0,1319 g gaben 0,2816 CO_2 und 0,0665 H_2O .

II. 0,0978 g „ 0,2074 CO_2 „ 0,0484 H_2O .

0,1036 g „ 16 ccm Stickgas bei 16° und 730 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	58,25	58,23	58,07
H	5,30	5,64	5,55
N	17,04	17,37	—

Der Enolester ist in frisch dargestelltem Zustande vollkommen klar und momentan löslich in verdünnter Sodalösung und in Natronlauge, beim Liegen färbt er sich sehr langsam gelb und isomerisirt sich zum Ketoester, der dann beim Behandeln mit Alkalien ungelöst zurückbleibt. Nach einer Woche enthielt ein im dunklen Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrtes Präparat, wie die Titration ergab, 1,5 pC. Ketoester. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich sehr viel rascher bei erhöhter Temperatur, momentan beim Schmelzen. Im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet man folgende Erscheinungen: Erwärmt man langsam von Zimmertemperatur aus, so schmilzt das Enol wie der Ketoester bei 98—99°, ohne dass vorher eine andere Veränderung als schwache Gelbfärbung wahrzunehmen ist. Taucht man das Röhrchen mit der Substanz jedoch in das auf 90° vorgewärmte Schwefelsäurebad, so schmilzt sie sofort bei dieser Temperatur, erstarrt im nächsten Augenblick wieder, um dann zum zweiten Male bei 98—99° zu schmelzen. Bei einer Temperatur von 88° tritt noch kein Schmelzen ein; der Schmelzpunkt des Tolyloxytriazolcarbonsäureesters liegt also bei annähernd 90°. Es wurde festgestellt, dass eine geschmolzene und wieder erstarrte Probe aus reinem Ketoester besteht.

Das Enol ist in Alkohol erheblich leichter, in Benzol schwerer löslich als der Ketoester. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv rothbraun, mit einem Kaliumjodid-Kaliumjodatgemisch scheidet sie sofort Jod aus.

In Wasser ist der Enolester etwas löslich (ein Mol. in etwa 145 Liter Wasser von 40°), die wässrige Lösung reagirt sauer. Mit Kalilauge und Phenolphthalein als Indicator lässt er sich glatt titriren, ebenso durch Uebergiessen mit Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung und Titration des in Freiheit gesetzten Jods mit Natriumthiosulfat.

0,3762 g verbrauchten 15,3 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge statt 15,2 ccm.

0,2062 g wurden mit Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung übergossen.

Die Substanz löste sich beim Umschütteln klar auf, indem Jod freigemacht wurde. Zur Entfärbung (unter Zusatz von Stärke) wurden verbraucht 41,8 ccm $\frac{1}{60}$ n-Natriumthiosulfatlösung. Berechnet 41,7 ccm.

Neben dem stark ausgeprägten Säurecharakter besitzt der Enolester die schwach basischen Eigenschaften aller Triazole, er löst sich in kalter concentrirter Salzsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus.

Salze des Enolesters.

Das *Natriumsalz*, dargestellt wie oben beschrieben und an der Luft getrocknet, ist ein weisses, fein krystallisirtes Pulver, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaction.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Fällung des Eisensalzes.

0,1221 g gaben 0,0316 Na_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}$	
Na	8,56	8,39

Silbersalz, durch Versetzen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit der berechneten Menge Silbernitrat, fällt zuerst gelatinös aus, wird aber beim Digeriren auf dem Wasserbade flockig und gut filtrirbar. Weisses, wenig lichtempfindliches Pulver, unlöslich in kalter verdünnter Salpetersäure.

0,1299 g gaben 0,0524 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{12}O_3N_3Ag$	
Ag	30,46	30,37

Ammoniumsalz. Bildet sich aus Lösungen des Enolesters in organischen Lösungsmitteln beim Einleiten von Ammoniak momentan, aus solchen des Ketoesters langsam, unter Erscheinungen, wie sie beim Phenylxytriazolcarbonsäureester beschrieben worden sind. Es ist ein weisses Pulver, unlöslich in Benzol, wenig löslich in Alkohol, reichlich in Wasser.

0,1349 g gaben 25,4 ccm Stickgas bei 17° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{10}O_3N_4$	
N	21,25	21,14

Salze mit Anilin, Phenylhydrazin, Benzidin, o-Tolidin und o-Dianisidin.

Der Enolester vereinigt sich mit den genannten Aminen zu wohlcharakterisirten Salzen, welche beim Schmelzen zerfallen, indem die betreffende Base regenerirt, das Enol aber in Ketoester umgewandelt wird. In kaltem Alkohol sind diese Salze schwer löslich, beim Kochen aber gehen sie allmählich in Lösung, indem dieselbe Zerlegung partiell stattfindet. Es bildet sich in siedender alkoholischer Lösung ein Gleichgewichtszustand heraus, in welchem sich das Enolsalz der Base neben Ketoester und freier Base vorfindet. Das Verhalten ist also ganz analog wie bei dem Phenylxytriazolcarbonsäureester. Nur in einem Punkte ist ein wesentlicher Unterschied zu constatiren.

Mit Tolidin erhielt man bei der phenylsubstituirtten Verbindung zwei Isomere, da nicht nur der Enolester, sondern seltsamer Weise auch der Ketoester sich mit dieser Base verbindet; dagegen vermag in der Toly- (und auch in der p-Bromphenyl)-Reihe die Ketoform keine Verbindung mit Tolidin¹⁴⁾ einzugehen.

Zur Darstellung der Salze wurde eine frisch bereitete Lösung des Enolesters in kaltem Alkohol mit der äquivalenten

¹⁴⁾ Ebenso wenig auch mit Anilin, Benzidin u. s. w.

Menge der Base zusammengebracht. Anilin und Phenylhydrazin verbinden sich mit einem Molgew. Enolester, die Basen der Diphenylreihe mit zwei Mol. desselben. Die Salze fallen sofort krystallinisch aus, werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Anilinsalz. Weisse, glänzende, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 102° . Mässig löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Benzol, leichter in Chloroform.

0,1243 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 19° und 731 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{20}O_3N_4$	
N	16,50	16,77

Phenylhydrazinsalz. Fällt zuerst gelatinös aus, wird bei längerem Stehen und Reiben mit dem Glasstabe feinkrystallinisch. Schmelzp. $124,5^{\circ}$. In Alkohol etwas löslich, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt, doch verschwindet die Färbung rasch wieder, weil das Eisenchlorid zur Oxydation des Phenylhydrazinsalzes aufgebraucht wird.

0,1075 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 18° und 732 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{21}O_3N_5$	
N	19,75	19,49

Benzidinsalz. Feines, weisses Pulver, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform. Schmelzp. 129° .

0,1281 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 17° und 737 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{36}H_{35}O_6N_8$	
N	16,55	16,54

o-Tolidinsalz. Kleine, mikroskopische Krystalle vom Schmelzp. $119,5^{\circ}$. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

0,1435 g gaben 20,1 ccm Stickgas bei 16° und 739 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{28}H_{42}O_6N_8$	
N	15,89	15,91

o-Dianisidinsalz. Graues Pulver, das unter dem Mikroskope aus spiessartigen Kryställchen zusammengesetzt erscheint.

Etwas löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, löslich in Chloroform. Schmelzp. 112°.

0,1362 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 17° und 739 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}O_3N_3$	
N	15,21	15,11

Methylierung des Enolesters.

1-p-Tolyl-5-methoxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester,

Das getrocknete Silbersalz des Enols wird in Aether suspendirt und mit einem kleinen Ueberschusse von Jodmethyl einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Kleine, weisse, würfelförmige Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp. 68—69°.

0,1064 g gaben 0,2320 CO_2 und 0,0571 H_2O .

0,1127 g „ 17,0 ccm Stickgas bei 24° und 737 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}O_3N_3$	
C	59,72	59,47
H	5,79	6,00
N	16,13	16,49

Benzoylirung des Enolesters.

1-p-Tolyl-5-benzoyloxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester,

Die Benzoylverbindung wird durch Kochen des Silbersalzes mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in absolut ätherischer Lösung dargestellt. Sie scheint dimorph zu sein, denn man

erhielt zuerst beim Verdunsten des Aethers schöne durchsichtige, hexagonale Krystalle. Als man diese nochmals in Aether löste, erschienen beim Einengen nun kleinere, filzig verwachsene Krystallnadeln. Beide Krystallarten lassen sich beliebig in einander verwandeln; löst man sie in Benzol und versetzt mit Lignoïn, so erscheint beim Impfen mit den compacten Krystallen wieder dieselbe Krystallart, impft man dagegen mit den Nadeln, so erhält man beim Krystallisiren ausschliesslich nadelförmige Krystalle. Der Schmelzpunkt beider Krystallformen liegt bei 117° bis 120°.

Das Benzoylirungsproduct ist in Aether und Benzol leicht löslich. Beim Verreiben wird es stark elektrisch. Uebergiesst man es mit alkoholischem Kali, so zersetzt es sich momentan unter Abscheidung des Enolkaliumsalzes und unter Bildung von Benzoësäureester.

0,1158 g gaben 0,2770 CO₂ und 0,0483 H₂O.

0,1086 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 24° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₉ H ₁₇ O ₄ N ₃	
C	64,90	65,24
H	4,88	4,67
N	11,99	12,23

Verseifung des p-Tolyltriazoloncarbonsäureesters.

1-p-Tolyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäure,

5 g Ketoester wurden unter 20 ccm Wasser geschmolzen und 2,5 g festes Natriumhydroxyd (drei Mol.) zugesetzt, worauf noch etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt wurde. Es trat zuerst klare Lösung ein, bald aber schied sich das Dinatriumsalz der Enolsäure als weisses Krystallpulver ab. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Zur Darstellung der Säure giebt man nun reichlich Wasser zu

und versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss. Die Enolsäure fällt zunächst gelatinös aus und wird erst durch längeres Reiben und Einimpfen einiger Krystalle, welche man sich vorher durch einen Reagensglasversuch herstellt, krystallinisch. Es ist nöthig, während dieser Operation mit Eis sorgfältig zu kühlen, weil sich bei höherer Temperatur rasch Kohlensäureentwicklung bemerkbar macht. Man saugt ab, wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction und trocknet auf Thontellern. Die Enolsäure bildet ein weisses, feinkrystallinisches Pulver, welches sich beim Trocknen an der Luft schwach röthlich färbt. Sie ist in Wasser etwas löslich, sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt und giebt auf Zusatz von Wasser keine Trübung (Unterschied von der Ketosäure). Die Verbindung ist sehr zersetzlich, beim Stehen unter Wasser spaltet sie Kohlensäure ab, beim Liegen an der Luft lagert sie sich allmählich in Ketosäure um. Sie schmilzt bei 86—88° unter heftiger Gasentwicklung.

Die lufttrockne Säure enthält ein Mol. Krystallwasser, das im Exsiccator über Schwefelsäure langsam abgegeben wird, doch ist keine scharfe Gewichtsconstanz zu erreichen, da zugleich langsam Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung eintritt.

0,2009 g verloren im Exsiccator nach mehrtägigem Liegen 0,0157 g.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	7,60	7,86

Zur Verbrennung wurde die lufttrockne Säure verwandt.

0,1423 g gaben 0,2628 CO₂ und 0,0610 H₂O.

0,1347 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 20° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₉ O ₃ N ₃ + H ₂ O	
C	50,59	50,37
H	4,67	4,80
N	17,76	17,79

Die Enolsäure lässt sich in verdünnt alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein als Indicator scharf zweibasisch titriren.

0,1320 g, lufttrocken, verbrauchten 10,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH statt 11,0 ccm.

Das *Dinatriumsalz* ist leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Natronlauge; es wurde aus der bei der Verseifung des Tolyltriazoloncarbonsäureesters erhaltenen Krystallmasse in nahezu reinem Zustande gewonnen durch Abpressen und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser. Es wurde bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknet und ist dann frei von Krystallwasser. Das so erhaltene Salz reagirte noch schwach alkalisch, offenbar herrührend von Spuren anhaftenden Alkalis, da wegen der Wasserlöslichkeit nicht genügend sorgfältig ausgewaschen werden konnte.

0,1619 g gaben 0,0859 Na_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}_2$	
Na	17,51	17,20

1-p-Tolyl-5-triazolon-4-carbonsäure,

Löst man die Enolsäure in organischen Solventien, so lagert sie sich allmählich in die Ketosäure um, ein Vorgang, der leicht mit Hilfe der Eisenchloridreaction verfolgt werden kann. Zur Darstellung der Ketosäure ist es nicht nöthig, die Enolsäure zu isoliren; man verfährt am besten so, dass man den Ketoester, wie oben angegeben, mit Natronlauge verseift, das Dinatriumsalz durch Wasserzusatz in Lösung bringt, durch reichlichen Zusatz von Salzsäure die Enolsäure in Freiheit setzt und sofort mit Aether ausschüttelt. Nimmt man zu wenig Salzsäure, so bleibt zuweilen das in Wasser schwer lösliche saure Natriumsalz der Enolsäure ungelöst zurück und muss durch weitere Zugabe von Säure zerlegt werden.

Die ätherische Lösung lässt man dann bei Zimmertemperatur verdunsten, wobei die Ketosäure — frei von Enol — in

schön ausgebildeten harten, rhombischen Krystallen hinterbleibt. Man wäscht sie mit kaltem Alkohol und trocknet im Exsiccator.

Die Tolyltriazoloncarbonsäure bildet hellgelbe Krystalle, die von etwa 120° ab unter Gasentwicklung zusammensintern und dann bei 175 — 180° schmelzen. Beim Erhitzen bildet sich intensiver Geruch nach Isonitril. Sie ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich als die Enolsäure. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser die Säure wieder ab und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol tritt unter Gasentwicklung lebhaftere Zersetzung ein.

Die Ketosäure ist eine einbasische Säure, beim Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge auf dem Wasserbade lagert sie sich in die zweibasische Enolsäure um.

0,1113 g verbrauchten 5,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH. Berechnet 5,1 ccm.

0,1089 g wurden in 9,9 ccm = zwei Mol. $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge gelöst, dann ein Ueberschuss von 3,8 ccm derselben Kalilauge zugegeben und vor Kohlensäurezutritt geschützt einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Ueberschuss mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zurücktitirt. Verbrauch 4,0 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl statt 3,8 ccm.

0,1338 g gaben 0,2689 CO_2 und 0,0515 H_2O .

0,1110 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 18° und 733 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$	
C	54,75	54,81
H	4,14	4,30
N	19,21	19,30

Spaltung der Enolsäure durch siedendes Wasser.

1-p-Tolyl-5-oxy-1,2,3-triazol,

4 g Enolsäure wurden mit etwa 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Schon bei 80° begann die Gasentwicklung und

war zum grössten Theile beendigt, als die Flüssigkeit zum Sieden kam. Es trat keine Lösung ein, sondern die Enolsäure verwandelte sich in eine schaumige Masse, welche auf der Flüssigkeit schwamm. Man filtrirte noch heiss und trocknete das mit Wasser ausgewaschene Oxytriazol auf dem Thonteller. Die Mutterlauge schied beim Erkalten noch eine sehr kleine Menge derselben Substanz ab. Es wurden 2,0 g rohes Tolyloxytriazol erhalten. Berechnet 3,0 g.

Aus dem Filtrat krystallisirte nach dem Eindampfen 0,5 g Glycolsäure-p-toluid aus, das sein Entstehen einer vorherigen partiellen Ketisirung der Enolsäure verdankt.

Zur Reinigung wurde das Tolyloxytriazol aus möglichst wenig Alkohol unter Vermeidung zu langen Erhitzens umkrystallisirt. Man erhielt es in weissen Krystallen, welche unter dem Mikroskope tafelförmig erschienen. Die Substanz erleidet bei 137° unter Gelbfärbung eine lebhaftere Zersetzung. Sie löst sich etwas in Wasser, die wässrige Lösung reagirt kräftig sauer, die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

0,1298 g gaben 0,2934 CO₂ und 0,0620 H₂O.

0,1290 g „ 27,2 ccm Stickgas bei 18° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₅ ON ₃	
C	61,64	61,65
H	5,18	5,34
N	24,04	23,83

Spaltung der Ketosäure durch siedendes Wasser.

Glycolsäure-p-toluid,

2 g Ketosäure wurden fein gepulvert mit etwa 150 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Die bei etwa 90° beginnende Gasentwicklung ist rasch beendet und zugleich die Substanz fast völlig in Lösung gegangen. Dabei macht sich schwacher Isocyanidgeruch bemerkbar. Man filtrirt heiss und engt die Flüssigkeit etwas ein. Beim Erkalten schieden sich schöne nadel-

förmige Krystalle des Toluids ab, die zur Reinigung nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute betrug 1,2 g, während theoretisch 1,5 g erfordert werden. Schmelzp. 143°. Denselben Schmelzpunkt fanden Bischoff und Walden für ein aus Glycolsäure und p-Toluidin hergestelltes Präparat¹⁵⁾.

0,1181 g gaben 0,2841 CO₂ und 0,0714 H₂O.

0,1348 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 19° und 727 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₁ O ₂ N	
C	65,41	65,61
H	6,71	6,77
N	8,50	8,81

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Glycol-säuretoluid in Glycolsäure und p-Toluidin zerlegt.

II. Abschnitt.

Condensation von p-Bromdiazobenzolimid mit Malon-säureester.

1-p-Bromphenyl-5-triazoloncarbonsäureäthylester,

p-Bromdiazobenzolimid, das aus p-Bromphenylhydrazin und salpetriger Säure hergestellt wurde, wird mit Malonsäureester in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat condensirt und das Natriumsalz des Enolesters in der beim Tolyltriazoloncarbonsäureester angegebenen Weise auf Ketoester verarbeitet. Man krystallisirt aus siedendem Alkohol um und erhält schön ausgebildete, gelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 138,5°. Der Ketoester ist schwer löslich in kaltem Alkohol (ein Theil in 270 Theilen absolutem Alkohol von 17°), leicht in heissem Alkohol (circa 1 : 10), reichlich löslich in

¹⁵⁾ Diese Annalen **279**, 63.

Aether und Benzol, noch leichter in Chloroform, unlöslich in Wasser und in kaltem Alkali. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

- I. 0,1865 g gaben 0,2875 CO₂ und 0,0562 H₂O.
 II. 0,1624 g „ 0,2515 CO₂ „ 0,0488 H₂O.
 0,1192 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 22° und 736 mm Druck.
 0,1248 g „ 0,0762 AgBr.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₃ N ₃ Br	Gefunden	
		I.	II.
C	42,28	42,04	42,23
H	3,23	3,37	3,36
N	13,49	13,68	—
Br	25,61	25,98	—

1-p-Bromphenyl-5-oxy-1,2,3-triazolcarbonsäureäthylester,

Man bereitet aus reinem Ketoester durch Eintragen in Natriumäthylatlösung das Natriumsalz des Enolesters, löst dies in viel Wasser und fällt bei 0° mit verdünnter Salzsäure.

Der Enolester ist ein weisses, krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in Wasser (ein Mol. in 350 Liter Wasser von 40°), leichter löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform.

Die Lösungen werden von Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

Auch von concentrirter Salzsäure wird er gelöst, Wasserzusatz lässt ihn unverändert wieder ausfallen. Reiner Enolester ist momentan und völlig klar löslich in kalter verdünnter Natronlauge und Sodalösung, doch lagert er sich auch in festem Zustande allmählich in den Ketoester um und zwar rascher als die analoge Phenyl- und Tolyilverbindung, und verliert dadurch die Alkalilöslichkeit. Ein frisch hergestelltes, auf Thonteller von anhaftender Feuchtigkeit möglichst befreites Präparat wurde im dunkeln Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Nach drei Stunden wurde die erste Titration ausgeführt:

0,2235 g verbrauchten 35,75 ccm $\frac{1}{50}$ n-Natriumthiosulfat, berechnet 35,8 ccm.

Nach 24 Stunden verbrauchten 0,2165 g 33,7 ccm. Berechnet 34,7 ccm.

Das Präparat enthielt also 2,9 pC. Ketoester. Es war in dem Kaliumjodid-Kaliumjodatgemisch nicht mehr völlig klar löslich.

Nach einer Woche verbrauchten 0,2615 g 38,1 ccm statt 41,9 ccm, enthielten also schon 9,1 pC. Ketoester¹⁰⁾.

Nach acht Wochen verbrauchten 0,3259 g 31,4 ccm statt 52,2 ccm und enthielten demnach 39,9 pC. Ketoester.

Diese relativ grosse Ketisirungsgeschwindigkeit, welche durch Temperaturerhöhung noch gesteigert wird, verhindert auch die Schmelzpunktsbestimmung. Bei langsamem Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen schmilzt das Enol wie der Ketoester bei $138,5^{\circ}$; taucht man ihn bei 136° in das Schwefelsäurebad, so bemerkt man ein plötzliches Zusammensinken, doch dürfte der eigentliche Schmelzpunkt wohl noch etwas niedriger liegen.

Der an der Luft getrocknete Enolester ist wasserfrei.

I. 0,1036 g gaben 0,1628 CO_2 und 0,0326 H_2O .

II. 0,1123 g „ 0,1744 CO_2 „ 0,0352 H_2O .

0,1220 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 21° und 730 mm Druck.

0,1605 g „ 0,0962 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$	Gefunden	
		I.	II.
C	42,28	42,86	42,35
H	3,23	3,52	3,51
N	13,49	13,69	—
Br	25,61	25,51	—

Salze des Enolesters.

Natriumsalz, aus dem Enol oder Ketoester in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhalten, ein weisses, feines Krystallmehl, in Wasser schwerer löslich als das Natriumsalz

¹⁰⁾ Nach eigenen Versuchen. Die Bemerkung des Herrn Stahl (siehe dessen Dissertation Seite 17), dass nach fünf Tagen sowohl beim Toly- wie beim Bromphenyloxytriazolcarbonsäureester die Ketisirung schon fast vollständig sei, kann ich nicht bestätigen. Vermuthlich hat Herr Stahl die Präparate in einem Exsiccator liegen lassen, der nicht ganz frei war von Dämpfen organischer Lösungsmittel.

des Phenyl- und Tolyesters. Die wässrige Lösung reagiert neutral, und giebt mit Eisenchlorid braunrothe Fällung.

0,2250 g gaben 0,0467 Na_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{BrNa}$	
Na	6,90	6,73

Silbersalz. Weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das am Lichte leicht grau wird.

0,2184 g gaben 0,0968 AgBr .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{BrAg}$	
Ag	25,75	25,46

Ammoniumsalz. Darstellung aus dem Enol- oder Ketoester wie bei dem Tolyderivat. Krystallinisches Pulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. Es sintert bei 180° und schmilzt bei 182 — 183° unter Gasentwicklung.

0,1331 g gaben 0,1970 CO_2 und 0,0498 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}$	
C	40,10	40,36
H	3,98	4,19

Anilinsalz. Weisse, weiche Krystallnadeln, nicht unlöslich in Alkohol; Schmelzp. 114 — 115° .

0,1367 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 20° und 731 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}$	
N	13,86	13,87

Phenylhydrazinsalz. Gelblichweisses Krystallmehl vom Schmelzp. 125° .

0,1273 g gaben 19,2 ccm Stickgas bei 15° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_5\text{Br}$	
N	16,70	16,98

Benzidinsalz. Weisses, nicht deutlich krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

0,1504 g gaben 0,2803 CO_2 und 0,0566 H_2O .

0,1462 g „ 18,2 ccm Stickgas bei 16° und 731 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{34}H_{32}O_6N_8Br_2$	
C	50,48	50,83
H	3,99	4,26
N	13,89	13,99

o-Tolidinsalz. Hübsch ausgebildete weisse Krystallnadeln. Schmelzpunkt unscharf zwischen 110° und 118° .

o-Dianisidinsalz. Kleine Kryställchen, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Schmelztp. $88-89^{\circ}$.

Der Ketoester vermag sich mit keiner der genannten Basen zu verbinden.

Methylierung und Benzoylierung des Enolesters.

1-p-Bromphenyl-5-methoxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester,

Das Silbersalz wird mit Jodmethyl in ätherischer Lösung behandelt. Schön weisse Krystalle, welche aus Aether umkrySTALLISIRT wurden. Schmelztp. 93° .

0,1208 g gaben 0,1961 CO_2 und 0,0423 H_2O .

0,1274 g „ 15 ccm Stickgas bei 23° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{12}O_3N_3Br$	
C	44,14	44,27
H	3,71	3,92
N	12,92	13,18

1-p-Bromphenyl-5-benzoyloxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäure-äthylester,

Aus dem Silbersalz und Benzoylchlorid. Weisse, sich filzig anfühlende Krystallnadeln, welche beim Reiben stark

elektrisch werden. Schmelzp. 137° . Alkoholisches Kali bewirkt in der Kälte sofort Spaltung.

0,1372 g gaben 0,2606 CO_2 und 0,0434 H_2O .

0,1210 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 15° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$	
C	51,90	51,80
H	3,39	3,54
N	10,12	10,42

Verseifung des p-Bromphenyltriazoloncarbonsäureesters.

1-p-Bromphenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäure.

Der Ketoester wird mit überschüssiger Natronlauge längere Zeit gekocht, man verdünnt hierauf stark mit Wasser und fällt die Enolsäure bei 0° mit Salzsäure aus. Sie bildet ein weisses, feinkrystallinisches Pulver, das in Alkohol sehr leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid dunkelrothe Färbung und mit Wasser keine Fällung. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 96° und 100° , dabei tritt lebhaft Gasentwicklung ein. Die Enolsäure enthält zwei Mol. Krystallwasser, die im Exsiccator abgegeben werden.

0,3345 g verloren 0,0365 g.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11,25	10,92

I. 0,1387 g lufttrockne Säure gaben 0,1722 CO_2 und 0,0429 H_2O .

II. 0,1410 g gaben 0,1751 CO_2 und 0,0416 H_2O .

0,1376 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 19° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_3\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$	I.	II.
C	33,73	33,85	33,87
H	3,15	3,46	3,30
N	13,16	13,24	—

Die Enolsäure lässt sich mit Phenolphthalein als Indicator zweibasisch titrieren.

0,1386 g verbrauchten 8,4 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH statt 8,6 ccm.

1-*p*-Bromphenyl-5-triazolon-4-carbonsäure,

Die Ketisirung der Enolsäure tritt unter denselben Bedingungen ein wie bei den analogen Verbindungen. Zur Darstellung der Ketosäure äthert man die bei der Verseifung des Esters erhaltene in Salzsäure suspendirte Enolsäure aus und lässt die ätherische Lösung bei Zimmertemperatur verdunsten. Alsdann wäscht man mit Alkohol, trocknet über Aetzkali im Exsiccator, um anhaftende Salzsäure zu entfernen und krystallisiert um, indem man in kaltem Alkohol löst und vorsichtig Wasser zugiebt.

Die Ketosäure besteht aus gelblichweissen Krystallnadelchen, welche ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, von 130° an unter Gasentwicklung zusammensintern. Das Zersetzungsproduct schmilzt dann bei 207—208°. Sie ist gut löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Ueberschüssige Natronlauge wandelt die einbasische Ketosäure in die zweibasische Enolsäure um.

0,1336 g gaben 0,1852 CO₂ und 0,0294 H₂O.

0,1214 g „ 17,1 ccm Stickgas bei 22° und 727 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₆ O ₃ N ₃ Br	
C	38,01	37,81
H	2,13	2,46
N	14,85	15,29

0,1607 g verbrauchten zur Neutralisation (Indicator Phenolphthaleïn) 5,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH. Berechnet 5,7 ccm.

0,0996 g wurden in 7,0 ccm (= zwei Mol.) $\frac{1}{10}$ n-KOH gelöst, ein Ueberschuss von 3 ccm zugegeben, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach dem Erkalten mit $\frac{1}{10}$ n-HCl zurücktitrirt. Verbrauch 3,0 ccm, wie berechnet.

*Spaltung der Enolsäure durch siedendes Wasser.**1-p-Bromphenyl-5-oxy-1,2,3-triazol,*

Beim Erwärmen mit Wasser spaltet die Enolsäure noch unterhalb der Siedetemperatur lebhaft Kohlensäure ab. Man filtrirt das sich ausscheidende Oxytriazol und krystallisirt es aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt 2 g aus 4,5 g Enolsäure.

Die Verbindung bildet kleine kubische Krystalle, die sich in Alkohol sehr leicht lösen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Schmelzp. 124° unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung.

0,1407 g gaben 0,2065 CO₂ und 0,0332 H₂O.

0,1366 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 19° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₆ ON ₂ Br	
C	39,98	40,03
H	2,52	2,64
N	17,54	17,36

Titration: 0,1080 g verbrauchten 4,1 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH statt 4,4 ccm.

*Spaltung der Ketosäure durch siedendes Wasser.**Glycolsäure-p-bromanilid, CH₂OH.CO.NHC₆H₄Br.*

Die Ketosäure geht beim Kochen mit Wasser unter Gasentwicklung rasch in Lösung. Nach dem Eindampfen krystallisirt beim Erkalten das Anilid in weissen, seideglänzenden Krystallnadeln, die zur Analyse nochmals aus Wasser umkrystallisirt wurden. Schmelzp. 180°. Kochen mit Salzsäure spaltet das Glycolsäure-p-bromanilid in die Componenten.

0,1184 g gaben 0,1822 CO₂ und 0,0373 H₂O.

0,1093 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 21° und 731 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₈ O ₂ NBr	
C	41,72	41,97
H	3,50	3,52
N	6,16	6,24

III. Abschnitt.

Leitfähigkeitsmessung, Umlagerungsgeschwindigkeit,
Gleichgewichtszustand.

A. Messung der Leitfähigkeit der Enolester.

Frisch hergestellter und sorgfältigst gewaschener Enolester wurde mit Leitfähigkeitswasser geschüttelt, in der bei 25° annähernd gesättigten Lösung die Gehaltsbestimmung durch Titration nach der jodometrischen Methode ausgeführt und hierauf die Leitfähigkeitsmessungen wie üblich bei verschiedenen Verdünnungen vorgenommen. Um die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zu kennen, wurden bei dem p-Tolyl-oxytriazolcarbonsäureester Messungen der Leitfähigkeit mit dem Natriumsalz gemacht. Daraus ergab sich für das Enol $\mu_{\infty} = 370$. Für den Phenyl-oxytriazolcarbonsäureester war früher $\mu_{\infty} = 371$ gefunden worden¹⁷⁾. Für den Bromphenyl-oxytriazolcarbonsäureester konnte auf eine besondere Messung verzichtet werden, denn bei einem so grossen Molekül wie es hier vorliegt, hat Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Brom keine in Betracht kommende Aenderung der Wanderungsgeschwindigkeit zur Folge¹⁸⁾. Es wurde für den Bromphenyl-oxytriazolcarbonsäureester $\mu_{\infty} = 371$ gesetzt.

Wie bei dem Phenyl-oxytriazolcarbonsäureester zeigen auch bei den zwei neuen Derivaten die Dissociationsconstanten die Tendenz, mit der Verdünnung abzunehmen, eine Folge der starken Acidität der Enole. Werden hierdurch auch die absoluten Werthe dieser Zahlen mit einer Unsicherheit behaftet, so lässt sich doch die Scala der Stärke der drei Säuren mit vollkommener Sicherheit feststellen. Zum Vergleich sind die bei dem Phenyl-oxytriazolcarbonsäureester erhaltenen Messungsergebnisse nochmals angeschrieben.

¹⁷⁾ Diese Annalen **335**, 57.

¹⁸⁾ Vergl. Ostwald, Allgemeine Chem. II. 1. 680.

I. *p*-Tolyloxytriazolcarbonsäureester.

Natriumsalz. Temperatur 25°.

$$\mu_{\infty} = 74,2.$$

V	μ
16	57,4
32	61,5
64	64,4
128	66,4
256	67,9
512	70,1
1024	71,7

Daraus berechnet sich für den freien Enolester $\mu_{\infty} = 370$.

Enolester. Temperatur 25°.

V	μ	α	100 K
173,5	265,7	0,718	1,05
347	301,5	0,815	1,03
694	326	0,881	0,94
			Mittel 1,0

II. *p*-Bromphenyloxytriazolcarbonsäureester.

Temperatur 25°.

$$\mu_{\infty} = 371.$$

V	μ	α	100 K
420,3	335	0,903	2,00
840,6	351,7	0,948	2,06
1681,2	359,9	0,970	1,90
			Mittel 2,0

III. Phenyloxytriazolcarbonsäureester.

Temperatur 25°.

$$\mu_{\infty} = 371.$$

V	μ	α	100 K
148,4	280,3	0,756	1,58
296,8	312,2	0,842	1,51
593,6	334,4	0,901	1,39
			Mittel 1,5

B. Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Ketisirung des Toly- und Bromphenyloxytriazolcarbonsäureesters in verschiedenen Lösungsmitteln (Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, Wasser) wurde genau in derselben Weise gemessen, wie dies in der ersten Abhandlung beschrieben worden ist. Die Titration geschah wieder durch Eingiessen der betreffenden Lösung in Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung und Bestimmung des in Freiheit gesetzten Jods mit Natriumthiosulfat. Die Thiosulfatlösung war $\frac{1}{50}$ normal.

Während die Constanten der Isomerisationsgeschwindigkeit in den organischen Lösungsmitteln unter sich eine befriedigende Uebereinstimmung zeigen, haben sich bei den Messungen in wässriger Lösung die in der früheren Arbeit geschilderten Schwierigkeiten stärker geltend gemacht. Zur Ausführung der Messungen wurden wie in jenem Falle durch Schütteln von Enol-ester mit Wasser von 50° annähernd gesättigte Lösungen hergestellt, diese filtrirt; hierauf wurde fein gepulverter Ketoester zugegeben, um zu verhindern, dass der aus dem Enol durch Umlagerung sich bildende, in Wasser schwer lösliche Ketoester eine übersättigte Lösung bildet, und dann in bestimmten Zwischenräumen Proben zur Titration entnommen. Die bei der Umlagerung des Tolyloxytriazolcarbonsäureesters erhaltenen Constanten zeigen denselben Gang, wie bei den Versuchen I und II, Seite 48 der ersten Abhandlung. Die Zahlen stimmen im Anfange der Versuchsreihe genügend überein, schnellen dann plötzlich in die Höhe, um nach einiger Zeit wieder abzunehmen. Diese Störung des Reactionsverlaufes weist darauf hin, dass die Absicht, eine Uebersättigung des Ketoesters in der wässrigen Lösung zu vermeiden, nicht genügend gelungen ist. Immerhin wird man keinen wesentlichen Fehler begehen, wenn man in diesem Falle die Anfangsgeschwindigkeit zur Berechnung der Constante benutzt ¹⁹⁾.

¹⁹⁾ Vergl. die angeführten Messungen der ersten Abhandlung.

Die Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit des Bromphenyloxytriazolcarbonsäureesters in wässriger Lösung gab eine Reihe von Constanten, welche ohne einen bestimmten „Gang“ aufzuweisen, sich um einen Mittelwerth in ungeordneter Weise gruppieren, allerdings von demselben im Einzelnen recht erheblich differiren. Diese mittlere Constante wird also nur als Annäherungswerth gelten können.

Umlagerung in Methylalkohol bei 25°.

Tolylenolester.

Bei Herstellung der Lösung $V = 10$.

Zur Titration wurden je 10 ccm Lösung verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	43,9	—
55	34,2	0,00197
145	22,9	0,00195
205	18,05	0,00185
265	13,04	0,00194
355	9,0	0,00193
		Mittel 0,00193

$$k = 0,00444.$$

Bromphenylenolester.

Bei Herstellung der Lösung $V = 10$.

Zur Titration wurden je 20 ccm Lösung verwendet.

t	Titer	0,4343 k
0	42,1	—
5	38,0	0,0089
10	33,7	0,0096
15	29,5	0,0103
25	23,85	0,0098
35	18,75	0,0100
45	14,90	0,0100
65	9,5	0,0099
95	5,25	0,0095
		Mittel 0,0098

$$k = 0,0226.$$

*Umlagerung in Aethylalkohol bei 0°.**Tolylenolester.*

V = 10. Zur Titration je 10 ccm.

t	Titer	0,4343 k
0	37,2	
235	35,9	0,000066
435	34,8	0,000066
1335	29,5	0,000076
1900	26,25	0,000079
2780	22,30	0,000079
4220	17,56	0,000077

Mittel 0,000074

k = 0,00017.

Bromphenylenolester.

V = 20. Zur Titration je 20 ccm.

t	Titer	0,4343 k
0	41,25	
130	36,25	0,00043
265	31,6	0,00043
345	29,48	0,00042
455	26,39	0,00042
1345	10,65	0,00043
1720	7,64	0,00043
2790	2,15	0,00046

Mittel 0,00043

k = 0,00099.

Umlagerung in Aethylalkohol bei 25°.

Tolylenolester.

V = 10. Zur Titration je 10 ccm.

t	Titer	0,4343 k
0	48,0	
10	43,68	0,00409
20	39,83	0,00405
50	29,8	0,00414
90	20,98	0,00400
140	12,93	0,00406
210	6,68	0,00407
270	3,52	0,00420
330	1,9	0,00424
Mittel 0,00410		

k = 0,00944.

Bromphenylenolester.

V = 50. Zur Titration je 50 ccm.

t	Titer	0,4343 k
0	31,7	
15	15,7	0,0203
20	12,6	0,0200
25	10,1	0,0199
30	8,4	0,0192
35	6,3	0,0200
40	5,4	0,0192
50	3,3	0,0196
Mittel 0,0199		

k = 0,0458.

*Umlagerung in Aceton bei 25°.**Tolylenolester.*

V = 10. Zur Titration je 10 ccm.

t	Titer	0,4343 k
0	43,4	
10	27,25	0,0202
15	21,50	0,0203
20	17,20	0,0201
25	13,6	0,0202
30	10,5	0,0205
35	7,95	0,0210
45	5,1	0,0207
60	2,6	0,0204
Mittel 0,0204		

k = 0,0470.

Bromphenylenolester.

V = 20. Zur Titration je 20 ccm.

t	Titer	0,4343 k
0	18,1	
7	5,1	0,079
10	2,4	0,087
15	1,0	0,084
20	0,4	0,082
Mittel 0,083		

k = 0,19.

*Umlagerung in Wasser bei 50°.**Tolylenelester.*

V bei der ersten Titration = 144.

V „ „ vierten Titration = 160. Mittel 152. Zur Titration je 100 ccm.

t	Titer	0,4343 k
0	34,6	
25	33,8	0,000406
60	32,75	0,000398
120	31,22	0,000388
240	18,7	0,001113
300	16,95	0,001033
360	16,5	0,000893
420	15,9	0,000804

Mittel a. d. drei ersten Werthen 0,000397

k = 0,00091 (Annäherungswerth).

Bromphenylenelester.

V bei der ersten Titration = 347.

V „ „ letzten Titration = 649. Mittel 500. Zur Titration je 200 ccm.

t	Titer	0,4343 k
0	28,8	
15	28,03	0,000785
45	26,08	0,000957
100	24,9	0,000631
200	21,25	0,000660
265	18,85	0,000694
320	17,55	0,000672
380	15,40	0,000715

Mittel 0,00073

k = 0,0017 (Annäherungswerth).

C. Bestimmung des Gleichgewichtszustandes.

9,89 g p-Tolyltriazolencarbonsäureester ($\frac{1}{25}$ Mol.) wurden mit 200 ccm Methylalkohol, eine gleiche Menge Substanz mit

200 ccm Aethylalkohol fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht, eine Zeit, welche sicher hinreichend ist, um den Gleichgewichtszustand herzustellen²⁰⁾).

Man kühlte hierauf rasch ab und versetzte die Lösung mit Kaliumjodid und Kaliumjodat im Ueberschuss. Nach zehn Minuten Stehen wurde das in Freiheit gesetzte Jod mit $\frac{1}{50}$ n-Natriumthiosulfat titirt.

Die methylalkoholische Lösung verbraucht 16,1 ccm Thiosulfatlösung, enthielt also 0,81 pC. Enol. Das Verhältniss von Enol zu Ketoester ist rund 1:120.

Die äthylalkoholische Lösung erfordert 8,5 ccm, enthält also 0,43 pC. Enol. Verhältniss von Enol zu Keto wie 1:230.

12,49 g p-Bromphenyltriazoloncarbonsäureester ($\frac{1}{25}$ Mol.) wurden einerseits mit 200 ccm Methylalkohol, andererseits mit 200 ccm Aethylalkohol fünf Stunden gekocht.

Die methylalkoholische Lösung verbraucht 3,9 ccm $\frac{1}{50}$ n-Thiosulfat, enthält also 0,18 pC. Enol. Verhältniss von Enol zu Keto wie 1:555.

Auch die äthylalkoholische Lösung setzt eine Spur Jod in Freiheit, doch zu wenig, um durch Titration bestimmt werden zu können.

²⁰⁾ Vergl. diese Annalen **335**, 38.