

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

343. Band.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität  
Würzburg.

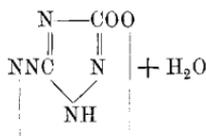
Ueber Derivate des Triazols;

von *W. Manchot* und *R. Noll*.

(Eingelaufen am 28. September 1905.)

Die von *J. Thiele* und *W. Manchot*<sup>1)</sup> beschriebene *Diazotriazolcarbonsäure* hat sich als ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial für das Studium der Triazolverbindungen erwiesen. Von ihr ausgehend, haben wir die folgende Untersuchung ausgeführt.

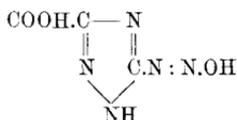
Was zunächst die *Constitution der Diazotriazolcarbonsäure*,  $C_3H_3N_5O_3$ , selbst betrifft, so ist sie seiner Zeit als inneres Anhydrid



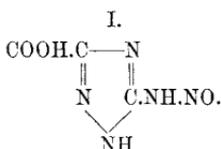
aufgefasst worden. Diese Formulierung lässt sich nicht mehr aufrecht erhalten, denn wir haben jetzt gefunden, dass auch der *Ester* der Amidotriazolcarbonsäure eine analoge feste Diazoverbindung liefert, bei welcher von einer solchen Anhydrid-

<sup>1)</sup> Diese Annalen **303**, 33.

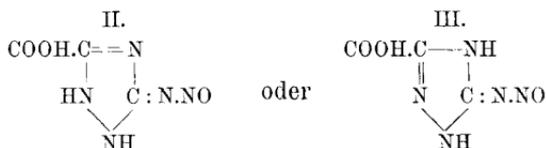
bildung offenbar nicht mehr die Rede sein kann. Diese beiden Diazoverbindungen enthalten also zweifellos das intacte Carboxyl bzw. Carboxäthyl und sind demnach entweder als Diazohydrate



oder entsprechend den von Hantzsch<sup>2)</sup> für die Diazothiazole discutirten Formeln als Nitrosoverbindungen zu bezeichnen.



Diese Nitrosoformel lässt sich auch in der Gestalt



schreiben.

Die Körper würden dann Derivate eines partiell hydrirten Ringes, nach II zudem Hydrazoverbindungen sein, womit der ausgeprägt aromatische Charakter und die grosse Beständigkeit des Triazolkerns schwer in Einklang zu bringen ist. Der Formel I ist somit der Vorzug zu geben.

Für die Nitrosoformel überhaupt spricht ferner ein von uns beobachtetes eigenthümliches Verhalten dieser Diazoverbindungen. *Jodwasserstoff* wirkt nämlich auf sie schon in der Kälte so ein, dass eine grosse Menge *Jod frei wird*, während zugleich der Diazostickstoff *quantitativ* entweicht. Dabei entsteht neben Triazol hauptsächlich *Jodtriazol*. (Näheres im experimentellen Theile.)

Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Diazoverbindung entsteht glatt *Bromtriazol*, welches dem früher beschriebenen *Chlortriazol* analog ist.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1710.

In diesen Halogentriazolen ist das Halogen ganz ausserordentlich fest gebunden, selbst bei dem Jodid konnte durch andauerndes Kochen mit Natronlauge kein Halogen abgespalten werden und die Fittig'sche Reaction versagte. Dagegen wird durch nascenten Wasserstoff (Natriumamalgam) das Halogen aus Brom- und Jodtriazol leicht herausgenommen, während Chlortriazol unter den gleichen Bedingungen nicht reagirt<sup>3)</sup>.

Hinsichtlich der Festigkeit, mit welcher die Halogenatome an den Kern gebunden sind, übertrifft der Triazolkern also noch den Benzolring und dementsprechend stellt er dem Eintritte von Substituenten auch einen weit grösseren Widerstand entgegen. Die directe *Bromirung* gelang bei den Halogentriazolen und dem Hydroxytriazol nicht, während doch Phenol, wie bekannt, schon in verdünnter wässriger Lösung drei At. Brom aufnimmt.

Dagegen liess sich die *Nitrirung* beim Hydroxytriazol ausführen und ergab ein Nitrohydroxytriazol. Bei dem Triazol selbst gelang sie *nicht* und ebensowenig bei den Halogentriazolen. Salpetersäure ist jedoch auf Brom- und Jodtriazol gleichwohl nicht wirkungslos, denn es wird hierbei das Halogen durch Wasserstoff ersetzt. Trägt man Brom- oder Jodtriazol in rauchende Salpetersäure ein, so sieht man sofort freies Halogen auftreten und man erhält Triazol in Form von Triazolnitrat.

Eine Deutung dieser eigenthümlichen Reaction ist schwer zu geben.

Am einfachsten denkt man sie sich so, dass der Austausch des schweren Jod- bzw. Bromatoms gegen das leichte Wasserstoffatom aus analogen Ursachen eintritt, wie die Abspaltung des Carboxyls, welche namentlich in sauren Lösungen leicht erfolgt.

<sup>3)</sup> Zur Charakterisirung des Chlortriazols genügt diese Feststellung, da ja Triazol schon bekannt ist. A. Cleve hat mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur eine Anzahl alkylierter Phenylchlortriazole in die entsprechenden Triazole übergeführt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2433).

Nimmt man die ausserordentliche Zersetzlichkeit der Diazoverbindungen hinzu, welche bei Amido- und Amidomethyltriazol schon in der Kälte den Austausch der Diazogruppe gegen Chlor eintreten lässt, so ergibt sich als thatsächlich, dass bei den *Triazolen eine ausgeprägte Tendenz besteht, an Kohlenstoff gebundene grössere Gruppen oder Atome abzustossen, wenn Gelegenheit gegeben ist, dieselben durch kleinere Gruppen oder Atome zu ersetzen.*

Diese Tendenz zur Abstossung von Atomen oder Gruppen macht sich aber offenbar erst von einer gewissen Grösse des betr. Atoms an bemerkbar, denn während Jodtriazol sein Jod glatt gegen Wasserstoff austauscht, reagirt Chlortriazol unter den gleichen Bedingungen nicht. Demnach ist der mit Kohlenstoff verbundene Substituent andererseits auch gegen Angriffe bis zu einem gewissen Grade geschützt, entsprechend der Charakterisirung Kekulé's<sup>4)</sup>: „Man möchte sagen, dass in solchen Fällen das Halogen sich an einer für den einwirkenden Stoff unzugänglichen Stelle, gewissermassen im Innern der Substanz, befindet.“

Es liegt nahe, die Ursache für diese eigenthümlichen Erscheinungen in der räumlichen Anordnung der Atome zu suchen, d. h. in ähnlichen Wirkungen, wie sie in den Studien Victor Meyer's über Esterificirungserscheinungen und denjenigen Kehrman's über die Oximirung substituirtter Chinone angenommen werden. Die Gruppierung



d. h. die Lagerung des Kohlenstoffatoms zwischen zwei Stickstoffatomen innerhalb des Ringes, ist offenbar eine besondere, und man kann die Vermuthung wagen, dass die Stickstoffatome durch ihre Raumerfüllung sowohl die abstossende Wirkung auf *grössere* Substituenten, wie den Schutz von Substituenten gegen äussere Angriffe bewirken. Dieser Schutz wird je nach der

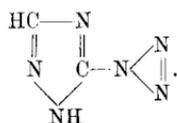
<sup>4)</sup> Lehrbuch der organ. Chemie 1851, Seite 173.

Grösse des betr. Atoms verschieden stark sein. Daher werden Wasserstoff und Chlor sehr vollständig, Brom und Chlor nur dann geschützt, wenn das Atom, mit dem sie zu reagiren hätten, selbst sehr gross ist. Dadurch würde die Schwierigkeit, das Jodatom gegen andere Substituenten als Wasserstoff, z. B. mittelst der Fittig'schen Synthese, auszutauschen, verständlich werden.

Die relative Beständigkeit der Diazocarbonsäure und ihres Esters beruht vielleicht hauptsächlich darauf, dass beide in Folge ihrer Schwerlöslichkeit sich alsbald dem Angriff anderer Agentien entziehen, wie denn beide, sobald man sie in Säuren auflöst, ebenfalls sehr unbeständig werden. Ferner kann hier der Einfluss der Stickstoffatome auf das Kohlenstoffatom, welches die abstossende Wirkung auf den Diazocomplex ausübt, einigermaßen compensirt sein dadurch, dass auch das andere Kohlenstoffatom mit einer grösseren Gruppe verknüpft ist.

Die Reaction der Diazotriazolcarbonsäure mit Wasser und *verdünnter Schwefelsäure* führt über die Hydroxytriazolcarbonsäure zu dem oben erwähnten Hydroxytriazol, welches Phenoleigenschaften besitzt, ebenso wie das aus ihm erhaltliche Nitro- und Amidoderivat. Letzteres, das Amidohydroxytriazol und die zugehörige Carbonsäure zeigen wieder eine grössere Beständigkeit als die entsprechende Benzolverbindung, z. B. in alkalischer Lösung gegenüber dem Sauerstoff. Offenbar wird bei den Triazolderivaten der aromatische Kern viel schwerer in Mitleidenchaft gezogen als bei den Benzolderivaten.

Durch *Reduction der Diazotriazolcarbonsäure* erhielten wir unter Abspaltung des Carboxyls Triazyldiazin. Letzteres liefert mit salpetriger Säure *Triazyldiazimid*,



Das Diazin wurde ferner durch Condensationsproducte mit Aldehyden und Ketonen charakterisirt.

Diese Triazyldiazone absorbiren in alkalischer Lösung den Sauerstoff der Luft unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

Das ausserordentlich glatte Reagiren der *Hydrazotriazole* in analogem Sinne ist an anderer Stelle bereits beschrieben worden<sup>5)</sup>.

## Experimenteller Theil.

### *Darstellung von Diazotriazolcarbonsäure.*

Zur Darstellung von Diazotriazolcarbonsäure kann man direct das Natriumsalz der Amidotriazolcarbonsäure<sup>6)</sup> benutzen, wie es aus dem Oxalylamidoguanidin durch Abdampfen mit Soda gewonnen wird.

Oxalylamidoguanidin wird aus dem Bicarbonat des Amidoguanidins hergestellt, lässt sich aber auch aus dem Nitrat bereiten. Wir fanden es jedoch vortheilhafter, stets vom Bicarbonat auszugehen, auch dann, wenn Amidoguanidinnitrat zur Verfügung steht, da die aus dem Nitrat dargestellte Oxalylverbindung auch nach häufigem Auswaschen mit kaltem Wasser noch Spuren von Salpetersäure enthält und die Ausbeute wenig befriedigend ist. Wir haben deshalb unser Amidoguanidinnitrat<sup>7)</sup> zunächst in das Bicarbonat übergeführt.

Zu diesem Zwecke wurden ungefähr gleiche Moleküle Amidoguanidinnitrat (68 g) und Natriumbicarbonat (48 g) in kalt gesättigter Lösung zusammengebracht. Das Amidoguanidinbicarbonat schied sich schon nach kurzer Zeit als krystallinisches Pulver ab. Nach ein bis zwei Tagen wurde es abgesaugt und auf Thon getrocknet. Das Product war frei von Salpetersäure. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 98 pC. der Theorie.

Zur Darstellung des Oxalylamidoguanidins wurden 136 g Bicarbonat in die concentrirte wässrige Lösung von 126 g Oxal-

<sup>5)</sup> Vergl. Manchot, diese Annalen **314**, 193.

<sup>6)</sup> Thiele und Manchot, a. a. O.

<sup>7)</sup> Für die freundliche Ueberlassung einer grösseren Menge Amidoguanidinnitrat bin ich der „Badischen Anilin- und Sodafabrik“ zu grossem Danke verpflichtet. M.

säure eingetragen und das Reaktionsgemisch wiederholt auf dem Wasserbade abgedampft. Das Ende der Reaction ist daran zu erkennen, dass eine Probe der Lösung beim Eintragen in concentrirte Sodalösung nur schwach violette Färbung zeigt und dass beim Erwärmen nur Spuren von Ammoniak entwickelt werden. Die Ausbeute betrug 98 pC. der Theorie.

Um sodann zu der Amidotriazolcarbonsäure zu gelangen wurden 146 g Oxalylamidoguanidin mit einer Lösung von 53 g Soda zusammengebracht und wiederholt abgedampft. Die Ausbeute betrug 98 pC. der Theorie.

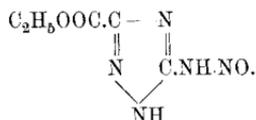
Zur *Darstellung* von *Diazotriazolcarbonsäure* löst man nach der früheren Vorschrift die Amidosäure zusammen mit zwei Mol. Aetzkali und der erforderlichen Menge Natriumnitrit in Wasser auf und trägt diese Lösung in Salzsäure ein. Wir fanden nun, dass diese Operation leicht misslingt, wenn das Eintragen in die Säure zu langsam ausgeführt wird. Es entstehen dann hauptsächlich andere Producte, welche Diazoamido- und Azoverbindungen zu sein scheinen. Demgegenüber gab uns die folgende Vorschrift sehr befriedigende Resultate:

12 g amidotriazolcarbonsaures Natrium wurden unter Erwärmen in 245 ccm verdünnter Salzsäure (45 ccm concentrirte Salzsäure und 200 ccm Wasser) gelöst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in einer Kältemischung und durch Einwerfen von Eisstückchen auf  $-3$  bis  $-4^{\circ}$  abgekühlt und dann unter Umrühren mit einer wässrigen Lösung von 12 g Natriumnitrit allmählich versetzt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über  $0^{\circ}$  stieg. Nach kurzem Stehen wurde abgesaugt und mit Eiswasser nachgewaschen. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 90 pC. der Theorie.

In trockenem Zustande zersetzt sich die Säure bei geringer Reibung leicht. Reibt man sie zwischen zwei Thontellerstückchen, so zersetzt sie sich mit ziemlich heftigem Knall. Es ist daher nicht rathsam sie auf Thon zu trocknen. In einem Falle zersetzte sich die ganze Masse etwa 12 g beim Entfernen vom Thonteller mit sonst gefahrloser Verpuffung unter Feuerer-

scheinung und Bildung eines dicken Rauches und einer braunen, flockigen Masse. Sie hat sich als sonst durchaus ungefährlich erwiesen, so dass man auch ein Mehrfaches der oben angegebenen Menge unbedenklich in einer Portion darstellen und trocken aufheben kann.

*Diazotriazolcarbonsäureäthylester,*



1,5 g Amidotriazolcarbonsäureäthylester wurden in 2 g concentrirter Salzsäure unter Zusatz von wenig Wasser gelöst und die Lösung in einer Kältemischung mit 0,7 g festen Natriumnitrits versetzt. Für einen Augenblick erfolgte klare Lösung, dann erstarrte beim Umrühren die ganze Masse unter schwacher Gasentwicklung zu einem dicken Brei. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Eiswasser wurde das Product vorsichtig auf Thon getrocknet. Die Ausbeute betrug 80 pC. der Theorie.

Die Zusammensetzung wurde durch Messung des Diazostickstoffs ermittelt, der beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird.

I. 0,1604 g gaben 21,5 ccm Stickgas bei 17° und 753 mm Druck  
II. 0,1664 g „ 22,5 ccm Stickgas „ 19° „ 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_5\text{N}_5\text{O}_3\text{H}_7$	I.	II.
N	15,13	15,41	15,38

Der Diazoester ist etwas explosiver als die Säure. Bei langsamem Erhitzen auf dem Platinbleche zersetzt er sich mit ziemlichem Knall, während bei schnellem Erhitzen nur Verpuffung eintritt. Bei geringer Reibung oder heftigem Schlag explodirt er ebenfalls. Bei der Diazosäure ist letzteres nur schwer zu erreichen.

Der Diazoester ist demnach zwar etwas unbeständiger als die freie Säure, im übrigen ist er der letzteren aber völlig

analog. Dies zeigen die folgenden Reactionen. Mit schwach alkalischer  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure (R-Salz) giebt der Diazoester Rothfärbung, kuppelt also. Aus wässriger Jodkaliumlösung macht er eine geringe Menge Jod frei; beim Ansäuern wird die Jodabscheidung sehr beträchtlich (vergl. Jodtriazol).

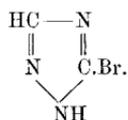
Wenn, wie Thiele und Manchot früher annahmen, die Diazotriazolcarbonsäure ein inneres Anhydrid wäre, dürfte der Amidoester offenbar diese, nur in der Zusammensetzung um  $C_2H_5$  differirende, sonst aber völlig analoge Diazoverbindung *nicht* geben.

*Einwirkung von Salzsäure.*

*Chlortriazol.* Der von Thiele und Manchot gegebenen Beschreibung sei noch hinzugefügt, dass Chlor auch durch nascenten Wasserstoff (Natriumamalgam, Zink und Schwefelsäure) selbst in der Wärme nicht abgespalten wird. Ebenso tritt beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure keine Chlorabspaltung ein (vergl. unten).

*Einwirkung von Bromwasserstoffsäure.*

*Bromtriazol,*



6 g Diazotriazolcarbonsäure wurden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit 20 cem rauchender Bromwasserstoffsäure übergossen. Schon in der Kälte trat heftige Stickstoffentwicklung ein. Hierbei erwärmte sich das Gemenge. Nach beendigter Gasentwicklung wurde mit Wasser verdünnt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten wurde die Masse fest. Die zuerst schwach gelblich gefärbten Krystalle wurden nach dem Trocknen auf Thon rein weiss. Eine manchmal auftretende schwache Gelbfärbung derselben, die hartnäckig anhängt, lässt sich zweckmässig durch Umkrystallisiren aus starker Bromwasserstoffsäure entfernen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Wasser war das Bromtriazol rein. Die Ausbeute beträgt 70—75 pC. der Theorie. Es krystallisirt in gut ausgebildeten Säulen. Bei 186° erweicht es und schmilzt bei 188—189° zu einer klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit, die beim Erkalten glasig erstarrt.

- I. 0,1690 g gaben 0,215 AgBr.  
 II. 0,1444 g „ 36,3 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.  
 III. 0,1740 g „ 44,1 ccm Stickgas „ 21° „ 750 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Br	Gefunden		
		I.	II.	III.
Br	54,05	54,13	—	—
N	28,37	—	28,65	28,32

Bromtriazol ist in Wasser leicht löslich. In Benzol und Aether ist es etwas, in Chloroform und Essigäther so gut wie gar nicht löslich. Es hat saure Reaction und röthet Lackmus. Bei längerem Kochen am Rückflusskühler mit 20 procentiger Natronlauge wird Brom nicht abgespalten. Das Brom ist also fest gebunden, doch wird es durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam, Zink und Salzsäure) leicht ersetzt. Dabei entsteht Triazol. Bromtriazol giebt mit Silbernitrat ein weisses Silbersalz, das in erwärmter verdünnter Salpetersäure leicht löslich ist, beim Erkalten wieder auskrystallisirt und von Ammoniak schon in der Kälte gelöst wird. Mit Kupferacetat giebt es einen hellblauen Niederschlag. Mit Pikrinsäure giebt es keine Fällung. Beim Uebergiessen von Bromtriazol mit rauchender Salpetersäure wird Brom in Freiheit gesetzt. (Siehe unten.)

#### *Einwirkung von Jodwasserstoff.*

Das Verhalten der Diazotriazolcarbonsäure gegen Jodkalium ist sehr merkwürdig. Fügt man zu der in Wasser suspendirten Diazoverbindung wässrige Jodkaliumlösung, so wird unter schwacher Gasentwicklung Jod in Freiheit gesetzt. Diese Jodabscheidung wird beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure sehr vermehrt, gleichzeitig tritt stürmische Gasentwicklung ein. Zur

Aufklärung der eigenartigen Reaction wurden die folgenden Versuche angestellt.

Zunächst untersuchten wir ob die Jodabscheidung durch ein Nitrit verursacht würde. Jedoch musste einerseits beigemischtes Natriumnitrit durch das häufige Auswaschen mit kaltem Wasser, welches zur Reinigung der Diazoverbindung zur Anwendung kam, entfernt worden sein; andererseits trat die Jodabscheidung auch dann ein, wenn in den Waschwassern salpetrige Säure nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Nun war noch an die Möglichkeit zu denken, dass ein organisches Nitrit vorläge. Dem widersprechen aber sowohl die Analyse, als auch die folgenden Beobachtungen: Beim Uebergiessen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure werden keine braunen Dämpfe entwickelt; auch durch Ferrosulfat kann Stickoxyd nicht nachgewiesen werden.

Die *quantitative Bestimmung des Jods* wurde mit möglichst reiner Diazotriazolcarbonsäure ausgeführt. Die Substanz wurde in wenig Wasser suspendirt, mit überschüssiger angesäuertes Jodkaliumlösung versetzt und das Jod mit Natriumthiosulfat titirt.

Die Jodabscheidung scheint nicht momentan zu erfolgen, da stets ein Nachdunkeln der zugesetzten Stärke beobachtet wurde.

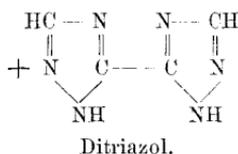
Die nachfolgenden Resultate zeigen grosse Schwankungen.

Factor der Thiosulfatlösung für Nr. 1—5: 1 ccm = 0,0120 g Jod; für die übrigen Bestimmungen 0,01194 J.

Nr.	Substanz	Thiosulfat	Gefundenes Jod	
			in Grammen	für ein Mol. (157) Diazosäure
1	0,1436	8,1	0,0972	106,1
2	0,1480	11,4	0,1368	145,0
3	0,1886	19,2	0,2302	191,5
4	0,3002	24,7	0,2964	154,9
5	0,1380	12,3	0,1476	167,0
6	0,1884	12,4	0,1480	123,3

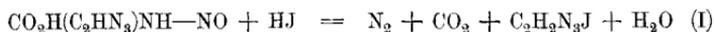
Nr.	Substanz	Thiosulfat	Gefundenes Jod	
			in Grammen	für ein Mol. (157) Diazosäure
7	0,1598	10,55	0,1259	123,6
8	0,1658	12,05	0,1438	136,1
9	0,1386	11,1	0,1325	150,0
10	0,1496	14,9	0,1779	186,7
11	0,1404	14,2	0,1695	189,5
12	0,1580	15,5	0,1850	183,7
13	0,1790	16,1	0,1912	167,7

Bei den Bestimmungen 1, 2, 6—9 wird durch ein Mol. Diazotriazolcarbonsäure *ungefähr ein* At. Jod in Freiheit gesetzt. Dieser Reaction würde die folgende Gleichung entsprechen:



*Ditriazol*, welches Rinmann<sup>8)</sup> auf anderem Wege bereits dargestellt hat, wurde jedoch *nie* unter den Reaktionsproducten gefunden, sondern diese bestanden in der Hauptmenge aus *Jodtriazol*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{J}$ , neben *Triazol*,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ .

Bei normalem Verlaufe der Reaction I



würde die Bildung von Jodtriazol aber kein Jod in Freiheit setzen. Wohl aber wird Jod beim Entstehen von Triazol auftreten müssen

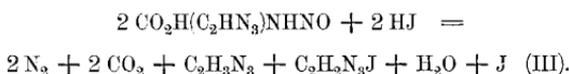


Die durch Titration ermittelte Jodmenge beträgt nun hauptsächlich oft gegen ein At., geht aber oft erheblich darüber hinaus. Wenn die Reactionen I und II neben einander her-

<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1194.

laufen, müsste dem zu Folge statt Jodtriazol Triazol als Hauptproduct der gesammten Umsetzung auftreten, während das Gegentheil thatsächlich beobachtet wurde. Da das Herausarbeiten des Triazols jedoch umständlich und schwierig ist, liess sich über seine Menge schwer ein Urtheil gewinnen.

Endlich ist noch eine dritte Reaction gleichzeitig möglich, nach der Triazol und Jodtriazol zugleich entstehen, während ein At. Jod auftritt,



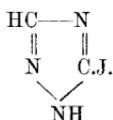
Wahrscheinlich spielen sich demnach die skizzirten Vorgänge nebeneinander mit verschiedener Geschwindigkeit ab unter Vorwiegen der zu Jodtriazol führenden Reactionen.

Weiter untersuchten wir, ob bei der Reaction Verbindungen entstehen, welche noch Stickstoff ausserhalb des Triazolringes enthalten. Die nachfolgenden Bestimmungen ergeben jedoch, dass der Diazostickstoff *quantitativ* schon in der Kälte abgeschieden wird. Es gelang dementsprechend nie, Amidotriazol unter den Reactionsproducten nachzuweisen.

Die *Bestimmung des Diazostickstoffes* wurde so ausgeführt, dass man aus einem Kolben, in welchem sich angesäuerte Jodkaliumlösung und Diazosäure gleichzeitig, aber getrennt von einander, befanden, die Luft durch  $\text{CO}_2$  verdrängte, dann mittelst einer geeigneten Vorrichtung die Reaction beginnen liess, den entwickelten Stickstoff durch  $\text{CO}_2$  austrieb und über Kalilauge mass. Man liess die Zersetzung bei Zimmertemperatur vor sich gehen. Nach einstündiger Einwirkung wurde kein Stickstoff mehr abgeschieden. Hierauf erwärmte man, aber eine Vermehrung des Stickstoffvolumens trat nicht ein.

- I. 0,1436 g gaben 22,2 ccm Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 758 mm Druck.  
 II. 0,1480 g „ 23 ccm Stickgas bei  $20^{\circ}$  und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_3\text{O}_3$	I.	II.
N	17,83	17,97	17,68

*Jodtriazol,*

10 g Diazotriazolcarbonsäure wurden in Wasser suspendirt und mit überschüssiger salzsaurer Jodkaliumlösung versetzt. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde das abgechiedene Jod durch Wasserdampf abgetrieben. Die zurückbleibende hellgelbe Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mehrfach mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Jodtriazol wurde aus Wasser und schliesslich aus Essigäther umkrystallisirt. Es ist rein weiss und krystallisirt in kleinen, oft warzenförmig vereinigten Nadeln. Es schmilzt bei 208° unter Jodabscheidung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

I. 0,1920 g gaben 0,2309 AgJ.

II. 0,1420 g „ 27,6 ccm Stickgas bei 22,5° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{J}$	I.	II.
J	65,12	65,00	—
N	21,54	—	21,84

Jodtriazol ist leicht in Alkohol und Wasser, schwerer in Brombenzol, Xylol, Essigäther und Petroleum löslich und fast unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Es reagirt sauer und röthet Lackmus.

Nach mehrstündigem Kochen mit 20 procentiger Natronlauge am Rückflusskühler giebt es beim Ansäuern mit Salpetersäure und Versetzen mit Silbernitrat kein Jodsilber. Das Jod ist also sehr fest gebunden, doch wird es durch nascirenden Wasserstoff leicht ersetzt. (Siehe unten.)

Mit Silbernitrat giebt Jodtriazol eine weisses Silbersalz, welches von verdünnter Salpetersäure in der Wärme gelöst wird und beim Erkalten wieder ausfällt. Es wird auch von Ammoniak gelöst. Mit Kupferacetat giebt es einen hellblauen

Niederschlag. Mit Pikrinsäure giebt es keine Fällung. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte klar gelöst und erst beim stärkeren Erwärmen tritt Zersetzung unter Jodabscheidung ein. Beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure wird schon in der Kälte Jod abgespalten. (Siehe unten.)

Um die bei der Bildung des Jodtriazols entstehenden *Nebenproducte* aufzufinden, wurden folgende Versuche angestellt.

10 g Diazotriazolcarbonsäure wurden in Wasser suspendirt und mit 16 g Jodkalium in stark salzsaurer Lösung allmählich versetzt. Das frei werdende Jod wurde durch Ausschütteln mit Benzol gelöst und dieses, nachdem es durch Schütteln mit Quecksilber von Jod befreit war, stets wieder zu diesem Zwecke verwandt. Es konnte jedoch nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Benzols und nach dem Verdunsten des Restes ein bemerkenswerther Rückstand nicht gewonnen werden. Die mit Benzol ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde dann so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis mittelst alkalischer  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure (R-Salz) Diazosäure nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Darauf wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und ungefähr die Hälfte abdestillirt. Das Destillat bestand lediglich aus Wasser, da selbst Silbernitrat keine Trübung hervorrief. Deshalb ist Chlortriazol, das ja mit den Dämpfen der Lösungsmittel äusserst leicht flüchtig ist, als Nebenproduct ausgeschlossen. Die Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der hierbei verbleibende Rückstand enthielt nur noch anorganische Substanzen. Die alkoholische Lösung wurde verdunstet und aus dem Rückstande die Hauptmenge des gebildeten Jodtriazols durch fractionirte Krystallisation aus wässriger Lösung abgeschieden. Die Mutterlauge wurde mit essigsaurem Kupfer gefällt. Das entstandene blaugrüne bis hellblaue Kupfersalz wurde dann in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Es blieb ein weisser bis gelblichweisser Rückstand,

der bei 120° erweichte und bei 149—154° geschmolzen war. Da das Erweichen der Substanz bei 120° sehr deutlich hervortrat, lag die Vermuthung nahe, dass Triazol vorliege und der höhere Schmelzpunkt durch beigemengtes Jodtriazol verursacht sei. Bei dem Versuche, etwaiges Triazol mittelst Benzol zu extrahiren, erhielt man aber nur ein unreines Product; deshalb benutzten wir zur Isolirung des Triazols schliesslich seine Eigenschaft, schon bei 120° zu sublimiren. Die Sublimation wurde bei 120° in einem Becherglase ausgeführt. Das aufgelegte Uhrglas bedeckte sich alsbald mit den charakteristischen Nadeln des Triazols. Diese erwiesen sich durch den Schmelzpunkt 120°, der auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol sich nicht mehr änderte, als reines Triazol.

Ausserdem waren noch amorphe Körper vorhanden, welche nicht mehr untersucht wurden.

*Triazol aus Jodtriazol.* 2 g Jodtriazol wurden in Wasser gelöst, mit 30 g dreiprocentigem Natriumamalgam versetzt und bis zur Auflösung sich selbst überlassen. Eine während der Reaction herausgenommene Probe gab beim Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit Natriumnitrit freies Jod. Nachdem alles Amalgam zersetzt war, wurde mit Essigsäure angesäuert und bis zur Trockenheit eingedampft. Der Rückstand wurde mit Benzol ausgezogen und das erhaltene Triazol nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Weisse, filzartige Masse, die aus langen, feinen Nadeln bestand, bei 120° schmolz und dann bei dieser Temperatur in feinen Nadeln sublimirte. Behandelt man Jodtriazol mit Zink und Salzsäure, so tritt die gleiche Reaction ein.

Der Ersatz von Jod durch Wasserstoff erfolgt glatt, dem Ersatz durch andere Substituenten setzte das Jodtriazol jedoch hartnäckigen Widerstand entgegen. Als Jodtriazol in Essigesterlösung mit Natrium mehrere Stunden gekocht wurde, konnte keine Spur von Jodnatrium nachgewiesen werden. Auch bei Versuchen mit höher siedenden Lösungsmitteln, wie Xylol und Petroleum (150°), trat keine Reaction ein. In letzterem Falle wurde zwar eine geringe Jodabscheidung beobachtet, allein diese

war offenbar nur eine Wirkung der Hitze, denn sie trat auch ohne Gegenwart von Natrium ein. Ebenso wenig konnte Jodtriazol mit Brombenzol in Reaction gebracht werden. Schliesslich waren auch Versuche, Chlor an Jodtriazol anzulagern, um zu einem dem Phenyljodidchlorid entsprechenden Körper zu gelangen, ohne Erfolg.

*Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure.*

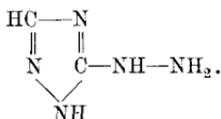
*Oxytriazolcarbonsäure.*

Diese Reaction ist bereits früher<sup>9)</sup> beschrieben worden.

Erwärmt man die Diazoverbindung mit *Eisessig*, so erhält man eine orangerothe Abscheidung, welche aus sehr kleinen kugeligen Krystallaggregaten besteht (Mikroskop). Diese Substanz ist wasserfreie Oxytriazolcarbonsäure. Ueberlässt man sie, mit Wasser übergossen, sich selbst, so wandelt sie sich allmählich in die charakteristischen Krystalle der wasserhaltigen Oxytriazolcarbonsäure um, was man unter dem Mikroskop leicht verfolgen kann. Stickstoffbestimmung und Schmelzpunkt bestätigten die Identität. Die Färbung rührt von einem in geringer Quantität beigemengten Nebenproducte her.

Auch bei der Zersetzung der Diazosäure mit rauchender *Flusssäure* entsteht die wasserfreie Oxyssäure.

*Triazyldiazin,*



Wir versuchten das Hydrazin zunächst in Form seiner Benzalverbindung zu isoliren, weil ein solches Verfahren in anderen Fällen, z. B. beim Tetrazyldiazin, sich als vortheilhaft bewährt hat.

Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 30 g Zinnchlorür in 20 g concentrirter Salzsäure und ein wenig Wasser

<sup>9)</sup> Manchot, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2444.

auf etwa  $-3^{\circ}$  abgekühlt. In diese Lösung wurden portionsweise unter häufigem Umrühren 11 g Diazotriazolcarbonsäure eingetragen. Die festen Substanztheilchen werden hierbei jedesmal in sehr auffallender Weise schön rosa gefärbt und beim Umrühren theilte sich die Färbung der ganzen Flüssigkeit mit, um dann allmählich zu verschwinden. Nach beendigter Reaction wurde auf ein Liter verdünnt und mit einer Lösung von 27 g Soda versetzt. Der Zinnniederschlag wurde abfiltrirt und das dann noch vorhandene Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die zinnfreie Flüssigkeit wurde bis auf ungefähr 150 ccm eingeeengt, mit Essigsäure versetzt und mit der berechneten Menge Benzaldehyd (6,5 g) geschüttelt. Es schied sich Benzaltriazylhydrazon als voluminöse Masse ab.

Die Ausbeute liess jedoch zu wünschen übrig. Weit vortheilhafter ist es, direct auf die Isolirung von Triazyldiazin zu arbeiten.

5 g Diazotriazolcarbonsäure wurden wie oben in einer Kältemischung reducirt. Dann wurde die Flüssigkeit auf  $1\frac{1}{2}$  bis zwei Liter verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und die zinnfreie Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ein sehr kleines Volumen eingeeengt. Auf Zusatz von absolutem Alkohol schied sich salzsaures Triazyldiazin in derben, krystallisirten Massen ab. Die Ausbeute betrug 65—70 pC. der Theorie.

Das so gewonnene Diazin wurde in folgender Weise gereinigt. Die Substanz wurde in kalter verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Das salzsaure Triazyldiazin fiel dann auf Zusatz von absolutem Alkohol aus. Es ist rein weiss und krystallisirt in kleinen, spitzen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei  $224^{\circ}$  (Zersetzung).

- I. 0,1540 g gaben 0,0992  $\text{CO}_2$  und 0,0670  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0,1142 g „ 50,8 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 758 mm Druck.
- III. 0,1804 g „ 0,1904 AgCl.

	Berechnet für C <sub>2</sub> N <sub>5</sub> H <sub>6</sub> Cl	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	17,71	17,56	—	—
H	4,42	4,82	—	—
N	51,66	—	51,24	—
Cl	26,20	—	—	26,11

Das salzsaure Triazolhydrazin reagirt stark sauer. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reducirt. Mit Kupferacetat giebt es eine hellblaue Fällung, die bald schwarz wird. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes vorsichtig mit Eisenchlorid, so tritt unter Gasentwicklung eine violette Färbung auf, die nach einiger Zeit wieder verschwindet.

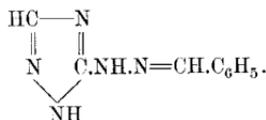
In Wasser und verdünnter Salzsäure ist das Salz äusserst leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch absoluten Alkohol gefällt, in dem es nahezu unlöslich ist. Ebenso ist es schwer löslich in verdünntem Alkohol, Essigäther, Benzol und Chloroform.

*Pikrinsaures Triazolhydrazin.* 1 g salzsaures Triazolhydrazin wurde in wenig Wasser gelöst und mit Pikrinsäurelösung im Ueberschuss versetzt. Nach kurzer Zeit fiel ein hellgelber, in glänzenden Nadeln krystallisirender Körper aus, der aus wenig Wasser umkrystallisirt, bei 165<sup>0</sup> schmilzt.

0,1500 g gaben 44,8 ccm Stickgas bei 20<sup>0</sup> und 760 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>8</sub> N <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Gefunden
N	34,14	34,17

*Benzaltriaazolhydrazon,*



Vortheilhafter als die oben beschriebene Darstellung von Benzaltriaazolhydrazon ist es auch hier, wenn man vom fertigen Hydrazin ausgeht.

Salzsaures Triazolhydrazin wurde in wenig Wasser gelöst und mit etwas Eisessig und einigen Cubikcentimetern Alkohol

versetzt. Dann wurde der grösste Theil der berechneten Menge Benzaldehyd hinzugefügt und so lange geschüttelt, bis der Aldehyd gelöst war. Die klare Lösung wurde mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und wiederum geschüttelt. Aus der noch sauren Lösung fiel sofort ein voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Thon getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge wurden durch successive Zugabe von Natronlauge und Benzaldehyd (doch hielt man die Lösung stets schwach sauer) noch weitere Mengen des Körpers gewonnen. Wiederholt aus stark verdünntem Alkohol (1 : 10) umkrystallisirt, bildet das Benzaltriazylhydrazon kleine, spitze Nadeln und schmilzt bei 225,5--226°.

I. 0,1106 g gaben 35 ccm Stickgas bei 12° und 754 mm Druck.

II. 0,0996 g „ 31,6 ccm Stickgas bei 12° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9N_5$	Gefunden	
		I.	II.
N	37,43	37,28	37,37

Benzaltriazylhydrazon zeigt neutrale Reaction. Es ist in Alkohol leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser, in dem es nahezu unlöslich ist, gefällt. In Chloroform ist es leicht löslich, schwerer in Benzol und Aether. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es Benzaldehyd ab. Beim Schütteln mit Baryhydrat lässt sich, wie häufig bei Hydrazonkörpern, die Bildung von Wasserstoffsperoxyd nachweisen. (Ausgeführt mittelst der Chromsäure-Aetherreaction.)

#### *Salicyltriazylhydrazon.*

Mit Salicylaldehyd reagirt Triazylhydrazin ebenfalls sehr leicht. Das Condensationsproduct ist namentlich in Lösungen sehr zersetzlich und konnte daher durch Umkrystallisiren nicht genügend gereinigt werden. Der Stickstoffgehalt wurde stets zu niedrig gefunden. Das analysirte Product schmolz bei 259°; die Zersetzung beginnt bei 257°. In Wasser ist es leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Alkohol gefällt.



vorsichtig mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt. Beim Umrühren fiel das Triazolazimid gemengt mit einem ziemlich explosiven bräunlich gefärbten Nebenproducte aus. Es wurde aus Benzol umkrystallisirt und schmolz bei 121—122°.

0,1032 g gaben 71,2 cem Stickgas bei 23° und 746 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2N_6H_2$	
N	76,36	73,90

Triazolazimid ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Chloroform und Benzol. Mit Pikrinsäure giebt es keine Fällung. Mit Silbernitrat giebt es ein weisses Silbersalz, das sich beim Erwärmen explosionsartig zersetzt. Beim Erwärmen schmilzt das Triazolazimid zunächst und verpufft dann unter Flammerscheinung.

Das bei der Darstellung auftretende Nebenproduct wurde nur in Spuren gewonnen. Es zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech mit heftigem Knall.

#### *Bromirungsversuche.*

*Halogentriazole.* Alle drei Halogentriazole reagierten weder in Lösung noch in fester Form mit Brom. Das Gemenge von Jodtriazol und Brom wurde zwar beim Erwärmen flüssig und schied beim Erkalten einen rothgefärbten Körper ab, beim Umkrystallisiren erhielt man aber nur unverändertes Jodtriazol zurück. Bromwasserstoff wurde in keinem Falle beobachtet.

*Oxytriazol* entfärbte Brom in wässriger Lösung auch nach längerem Stehen nicht. Ebensowenig konnte beim Erwärmen bis zum Sieden Entfärbung oder Bromwasserstoff beobachtet werden. Mit Lösungen in Benzol und Chloroform konnte man ebenfalls keine Reaction erzielen, endlich auch nicht beim directen Zusammenbringen mit Brom.

Ohne behaupten zu wollen, dass die Bromirung überhaupt nicht gelingt, haben wir somit festgestellt, dass die Substitutionsproducte des Triazols der Bromirung weit schwerer zugänglich sind als die des Benzols.

## Nitrirungsversuche.

1 g *Triazol* wurde mit rauchender Salpetersäure übergossen und die Lösung einige Zeit erwärmt, dann wurde mit Wasser verdünnt und eingedampft. Der Rückstand bestand aus reinem Triazolnitrat vom Schmelzp.  $138^{\circ}$ , welches Hantzsch und Silberrad<sup>10)</sup> bereits beschrieben haben.

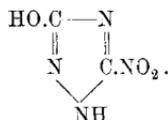
1 g *Chlortriazol* wurde mit rauchender Salpetersäure gelinde erwärmt. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und eingedampft. Der Rückstand enthielt in der Hauptmenge Chlortriazol und ganz geringe Spuren eines Nebenproductes, die nicht näher charakterisirt werden konnten. Eine Entwicklung von Chlor wurde nicht beobachtet.

2 g *Bromtriazol* wurden mit rauchender Salpetersäure übergossen. Hierbei erwärmte sich das Gemenge und Brom wurde in grosser Menge entwickelt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und eingedampft. Das Product war nicht halogenfrei und schmolz bei  $145^{\circ}$ . Es wurde daher nochmals, wie oben beschrieben, behandelt. Die Substanz enthielt auch jetzt noch Brom, bestand aber in der Hauptmenge aus *Triazolnitrat* und schmolz bei  $139-140^{\circ}$ . Von der Entstehung eines Nitrokörpers wurde nichts bemerkt.

2 g *Jodtriazol* wurden mit rauchender Salpetersäure übergossen. Das Gemenge erwärmte sich und Jod wurde in fester Form abgeschieden. Nachdem alles wieder gelöst war, wurde mit Wasser verdünnt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt, um die entstandene Jodsäure zu reduciren. Die filtrirte Lösung wurde verdampft und der Rückstand nochmals in derselben Weise mit Salpetersäure und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das jetzt erhaltene Product war halogenfrei und schmolz bei  $138^{\circ}$ . Ein Theil dieses Productes wurde mit Natriumamalgam behandelt, dann wurde mit Essigsäure angesäuert, eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Nach dem Ver-

<sup>10)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 86.

dunsten der Lösung hinterblieb *Triazol*. Schmelzpt.  $120^{\circ}$ . Das durch Salpetersäure direct erhaltene Product war also *Triazolnitrat*.

*Oxynitrotriazol,*

2 g Oxytriazol, die nach den Angaben von Manchot<sup>11)</sup> gewonnen waren, wurden mit rauchender Salpetersäure übergossen. Nach einiger Zeit erwärmte sich das Gemenge, bis alles Oxytriazol gelöst war. Beim Umschwenken schied sich ein weisser Körper ab und nach kurzer Zeit wurde das Ganze fest oder dickflüssig. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abgesaugt und auf Thon getrocknet. Die Mutterlauge wurde noch weiter verdünnt und dann zur Trockenheit verdampft. Das Oxynitrotriazol wurde aus Essigäther umkrystallisirt. Bei langsamem Erhitzen färbt es sich bei etwa  $230^{\circ}$  schwach gelb, wird bei  $250$ — $254^{\circ}$  braungelb und ist bei  $320^{\circ}$  noch nicht geschmolzen. Bei schnellem Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen bei  $254^{\circ}$ .

I. 0,1142 g gaben 0,0761  $\text{CO}_2$  und 0,022  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1210 g „ 0,0810  $\text{CO}_2$  „ 0,0178  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. 0,1050 g „ 39,6 ccm Stickgas bei  $13^{\circ}$  und 730 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_2\text{O}_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	18,46	18,17	18,25	—
H	1,53	2,14	1,63	—
N	43,07	—	—	42,80

Das Oxynitrotriazol ist in Alkohol, Methylalkohol, Wasser und Essigsäure leicht löslich, schwerer in Aceton und Essigäther und sehr schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Von Alkalien wird es mit rother Farbe gelöst. Mit Silber-

<sup>11)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2445.

nitrat giebt es ein gelbes Silbersalz. Mit Pikrinsäure giebt Oxyntrotriazol keine Fällung.

Zur *Darstellung* von *Oxytriazol* sei noch bemerkt, dass es vortheilhafter ist, die Zersetzung der Diazosäure mit verdünnter Salpetersäure vorzunehmen als mit verdünnter Schwefelsäure; wenn nämlich das vollständige Auswaschen der Schwefelsäure als zu verlustreich unterlassen wird, so tritt dann beim Trocknen auf dem Wasserbade oder beim Schmelzen theilweise Verkohlung ein. Man kann dieselbe Salpetersäure zwei bis drei Mal benutzen.

Dampft man diese salpetersauren Mutterlaugen ein, so erhält man einen Rückstand, welcher mit Alkalien und Silberlösung die Reactionen eines Nitrokörpers giebt. Er schmolz bei 206—208°. Es war nicht ausgeschlossen, dass hier noch ein anderer Nitrokörper vorlag. Wir versuchten deshalb durch Behandeln der Diazosäure mit rauchender Salpetersäure grössere Mengen dieses Productes zu gewinnen. Je 5 g Diazotriazolcarbonsäure wurden mit rauchender Salpetersäure übergossen und bis zur Beendigung der Gasentwicklung sich selbst überlassen. Dann wurde die eine Portion auf dem Wasserbade erwärmt und die andere kurze Zeit zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Verdunsten zur Trockne hatte der Rückstand beider denselben Schmelzpunkt 204°. Das Ganze wurde daher aus Wasser umkrystallisirt und schmolz dann unter schwacher Gasentwicklung bei 208°.

I. 0,1038 g gaben 28,1 ccm Stickgas bei 17° und 747 mm Druck.

II. 0,1130 g „ 30,1 ccm Stickgas „ 15° „ 751 mm Druck.

Nach dem nochmaligen Behandeln mit rauchender Salpetersäure und dem Umkrystallisiren aus Wasser lag der Schmelzpunkt bei 225°. Die Analyse ergab jetzt:

III. 0,1064 g gaben 39 ccm Stickgas bei 18° und 739 mm Druck.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
N	30,86	30,84	41,20

Die Nitrocarbonsäure würde 35,4, Nitrotriazol 49,1, Nitrooxytriazol 43,0, Dinitrotriazol 44,0 pC. Stickgas enthalten, die Oxycarbonsäure endlich 28,5 pC.

Es scheint ein Gemenge von Nitrooxytriazol und Oxytriazolcarbonsäure vorzuliegen. Wenngleich somit auch hier die Abspaltung des Carboxyls schon in der Lösung erfolgt, so empfiehlt es sich doch nicht, die beiden Prozesse, Carboxylabspaltung und Nitrirung, mit einander zu verbinden, sondern es ist besser, von fertig vorbereitetem Oxytriazol auszugehen.

*Silbersalz.* 1,3 g Oxynitrotriazol wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 1,7 g Silbernitrat zusammengebracht. Sobald das Silbernitrat zugesetzt wurde, schied sich ein hellgelber, krystallinischer Körper ab, der abgesaugt und auf Thon getrocknet wurde.

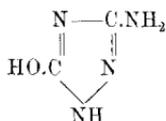
Vor dem Glühen wurde die abgewogene Substanz mehrmals mit Schwefelammonium abgedampft. Trotzdem war eine geringe Verpuffung nicht zu vermeiden.

0,3140 g gaben 0,1426 g Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2N_4HO_3Ag$ .	
Ag	45,56	45,41

Oxynitrotriazolsilber ist lichtbeständig. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt starke Verpuffung ein. Durch Reibung oder Schlag wird es nicht zersetzt. Beim Uebergiessen mit Alkalien färbt es sich roth. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es unter Gasentwicklung gelöst.

*Amidooxytriazol,*



2,6 g Oxynitrotriazol wurden mit 6 g Zinn und 120 ccm concentrirter Salzsäure zusammengebracht und bis zur Auflösung sich selbst überlassen. Es wurde dann mit Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die zinnfreie Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und dann das salzsaure Amidooxytriazol mit Alkohol ausgefällt. Nach

dem Umkrystallisiren schmolz der Körper bei 196°. Er ist etwas gelblich gefärbt.

Die Ausbeute betrug etwa 67 pC. der Theorie.

I. 0,1004 g gaben 34,9 cem Stickgas bei 7° und 742 mm Druck.

II. 0,2458 g „ 0,2600 AgCl.

	Berechnet für $C_2N_4H_5OCl$	Gefunden	
		I.	II.
N	41,02	41,15	—
Cl	26,00	—	26,16

Das salzsaure Amidooxytriazol ist in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Essigäther, Aceton, Chloroform und Benzol nehmen nur wenig davon auf. Ammoniakalische Silberlösung wird nach kurzer Zeit in der Kälte reducirt. Eine Lösung des Amidooxytriazols in Soda giebt mit dieser Silberlösung versetzt ein rothes Silber-salz, das sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines Silber-spiegels zersetzt. Kaliumpermanganat wird durch salzsaures Amidooxytriazol entfärbt, ebenso Kaliumbichromat und Schwefel-säure. Beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Luft oxydirt es sich verhältnissmässig langsam.

*Pikrat.* 0,5 g salzsaures Amidooxytriazol wurden in wenig Wasser gelöst und mit Pikrinsäurelösung im Ueberschuss ver-setzt. Nach kurzem Stehen fiel ein hellgelber Körper aus, der aus wenig Wasser umkrystallisirt wurde. Das pikrinsaure Amidooxytriazol krystallisirt in oft 1 cm langen, feinen Nadeln und schmilzt bei 204°.

0,1186 g gaben 31,5 cem Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_8N_7H_7O_8$	Gefunden

Das Pikrat ist in Wasser, Alkohol und Essigäther leicht löslich, fast unlöslich in Benzol.