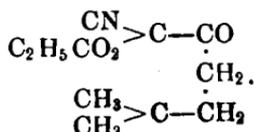


Eine Säure dieser Structur würde optisch-activ sein. Vielleicht ist die  $\gamma$ -Lauronolsäure activ, die Lauronolsäure racemisch. Ich beabsichtige, so bald wie möglich eine Untersuchung dieser vier Säuren zu unternehmen, um, wo möglich, diese Verhältnisse aufzuklären.

Wenn man bei der Synthese des Dimethylcyanocarboxäthylcyclopentanons <sup>1)</sup> das  $\gamma$ -bromisocaprinsaure Methyl statt des  $\gamma$ -bromisocaprinsauren Aethyls benutzt, so wird dieselbe Verbindung gebildet. Diese Verbindung hat daher die Structur



Mit Hilfe dieser Verbindung hoffe ich die Canphersäure selbst zu erhalten.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, U. S. A. Rose Polytechnic Institute,  
27. December 1899.

### 8. A. Hantzsch und O. Silberrad:

#### Ueber die Polymerisationsproducte aus Diazoessigester.

(Eingegangen am 29. December; mitgeteilt in der Sitzung  
von Hrn. W. Marckwald.)

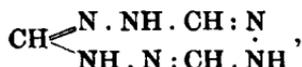
Wenn mit dieser Arbeit ein durch Curtius' grundlegende Untersuchungen erschlossenes Gebiet betreten worden ist, so bedarf dies einiger Begründung.

Unter den Producten, welche aus der sogenannten Triazoessigsäure,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_6(\text{COOH})_3$ , von Curtius erhalten worden sind, erregten die in nicht weniger als drei Isomeren angeführten Verbindungen von der einfachen Verhältnissformel  $\text{CH}_2\text{N}_2$  unser Interesse, welche der Molekularformel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$  entsprechen sollen. Wir wollten ursprünglich die genauere Untersuchung dieser drei Stoffe vornehmen, in der Erwartung, hier vielleicht Stereoisomerie nachzuweisen, und damit zu neuen Gesichtspunkten für die Stereochemie des Stickstoffs zu gelangen.

Die Untersuchung, von deren wesentlichem Inhalte wir Curtius in Kenntniss gesetzt haben, wurde aber sehr bald insofern in andere Bahnen gelenkt, als gefunden wurde, dass die Molekulargrösse,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2289.

wenigstens von zweien dieser Körper, nicht der Formel  $C_3H_6N_6$ , sondern der Formel  $C_2H_4N_4$  entspricht, dass sie also nicht trimolekulare, sondern dimolekulare Condensationsproducte des Diazomethans sind. Der Verdacht, dass die Curtius'sche Formel  $C_3H_6N_6$  nicht richtig sein könnte, wurde zuerst durch Analyse von Salzen erweckt, wonach das eine Isomere, trotzdem es nur eine sehr schwache Base ist, doch nach dieser Auffassung saure Salze von der Zusammensetzung 1 Mol.  $C_3H_6N_6 + 1\frac{1}{2}$  Mol. Säure bilden würde, welche Formel natürlich bei Annahme des kleineren Molekulargewichts  $C_2H_4N_4$  normal (1 Mol. Base und 1 Mol. Säure) werden würde. Diese Vermuthung ist durch die Existenz einer Acetylverbindung  $C_2H_3(COCH_3)N_4$ , vor Allem aber durch exacte Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindung  $(CH_2N_2)_n$  über jeden Zweifel sicher gestellt worden. Das erste Isomere, das sogenannte Trimethin-triazimid, besitzt also keinen Neuring gemäss der Curtius'schen Formel



da sein Molekül nur aus zwei Kohlenstoff- und vier Stickstoff-Atomen besteht. Die zweite Verbindung,  $(CH_2N_2)_n$ , besitzt ebenfalls die Formel  $C_2H_4N_4$ . Die Salze entsprechen der Formel  $C_2H_4N_4 \cdot \text{HX}$ .

Da nun diese Verbindungen aus der Curtius'schen sogenannten Triazoessigsäure,  $C_3H_3N_6(COOH)_3$ , durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstehen, so wurde es höchst wahrscheinlich, dass auch diese Säure nicht trimolekulare, sondern dimolekulare Diazoessigsäure,  $C_2H_2N_4(COOH)_2$ , sei.

Auch dies ist durch Molekulargewichtsbestimmung, zwar nicht an der äusserst schwer löslichen Säure, wohl aber an ihrem Ester mit aller Schärfe, trotz der gegentheiligen Angaben über ihre Molekulargrösse, constatirt worden. Der Ester ist Bisdiazoessigester  $C_2H_2N_4(COOC_2H_5)_2$ , die zugehörige Säure also Bisdiazoessigsäure,  $C_2H_2N_4(COOH)_2$ .

Zu der Annahme, dass dieses primäre Condensationsproduct, das aus Diazoessigester durch Kochen mit Natron entsteht, eine Tricarbonsäure sei, dürften Curtius und Lang auch dadurch verleitet worden sein, dass sie aus ihr durch Erhitzen mit Kali unter gewissen Bedingungen eine »Dicarbonsäure« von der Formel  $C_3H_4N_6(COOH)_2$  erhielten, die sich am einfachsten durch Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd aus der angeblichen Tricarbonsäure,  $C_3H_3N_6(COOH)_3$ , ableiten würde. Allein diese »Dicarbonsäure« besitzt, wie zwar nicht direct durch Molekulargewichtsbestimmungen, wohl aber indirect mit Sicherheit im experimentellen Theil nachgewiesen werden wird, eine viel complicirtere Zusammen-

setzung; sie besitzt die doppelte Molekularformel und ist eine Tetracarbonsäure,  $C_6H_8N_{12}(COOH)_4$ , entsteht also nach der folgenden Gleichung aus dimolekularer Diazoessigsäure,



Bei dieser Reaction wurde auch ein Isomeres der ursprünglichen Bisdiazoessigsäure, ebenfalls vom gleichen Molekulargewicht, entdeckt; Bisdiazoessigsäure wird also durch Kali theils isomerirt, theils im Sinne der obigen Gleichung in die complicirte Tetracarbonsäure verwandelt. Diesen zwei isomeren Säuren,  $C_2H_2N_4(COOH)_2$ , entsprechen vermuthlich die zwei schon von Curtius entdeckten Polymeren des einfachen Diazoacetamids, das sogenannte Triazoacetamid und das Pseudo-Diazoacetamid. Von denselben ist das Erstere so gut wie sicher auch dimolekular, da es aus Bisdiazoessigester durch Ammoniak entsteht, und das Letztere wird wahrscheinlich als das Amid der von uns entdeckten isomeren Säure ebenfalls dimolekular sein. Die genaue, bereits begonnene Untersuchung dieses Amides wird hierüber volle Klarheit bringen.

Sämmtliche untersuchte Condensationsproducte aus Diazoessigester sind also nicht trimolekular, sondern dimolekular. Dieselben existiren ferner in mindestens zwei isomeren Reihen; denn man kennt sicher zwei, isomere, dimolekulare Diazoessigsäuren,  $(CHN_2.COOH)_2$ , ferner höchst wahrscheinlich auch die zwei zugehörigen Amide und zwei dimolekulare Diazomethane,  $(CH_2N_2)_2$ .

#### Constitution der dimolekularen Condensationsproducte aus Diazoessigester.

Den besten Ausgangspunkt für die Constitutionsbestimmung bieten die Polymeren des Diazomethans von der einfachen Formel  $(CH_2N_2)_2$ .

Curtius beschreibt deren drei:

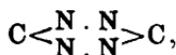
Erstens das sogenannte Trimethintriiazimid vom Schmp.  $78^\circ$ , aus sogenannter Triazoessigsäure entstehend.

Zweitens ein Isomeres vom Schmp.  $145^\circ$ , aus der erwähnten Dicarbonsäure, d. i. der nunmehrigen Tetracarbonsäure,  $C_6H_8N_{12}(COOH)_4$ , entstehend.

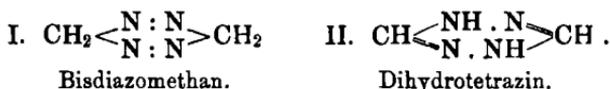
Drittens ein Isomeres, das sich von den beiden ersteren durch ausgesprochene Basicität und Flüchtigkeit mit Wasserdampf auszeichnet, und das unter anderen Bedingungen aus sogenannter Triazoessigsäure, bezw. deren Ester entsteht. Dieses letztere haben wir vorläufig nicht untersucht.

Die beiden erstgenannten Isomeren sind, wie schon Curtius fand, einander physikalisch und chemisch darin ähnlich, dass sie Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat bilden.

Da beide, obgleich indirect, als dimolekulare Diazomethane entstehen, so ist wegen dieser Bildungsweise und wegen ihrer Aehnlichkeit die Annahme höchst wahrscheinlich, dass sie beide Derivate ein und desselben aus zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoff-Atomen bestehenden symmetrisch gebauten Ringes,



sind. Die Vertheilung der disponiblen Wasserstoffatome kann danach, wenn man von ganz unwahrscheinlichen Gruppierungen absieht und die Constitution des ursprünglichen Diazomethans,  $CH_2 \begin{array}{c} \diagup N \cdot N \diagdown \\ \diagdown N \cdot N \diagup \end{array}$ , berücksichtigt, auf zwei verschiedene Weisen erfolgen: d. i. im Sinne der zwei folgenden Structurformeln und Bezeichnungen:



Bisdiazomethan.

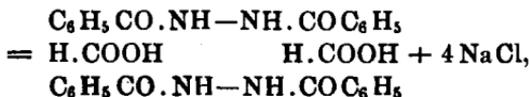
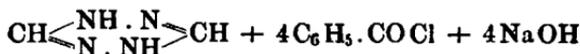
Dihydotetrazin.

Diese beiden Formeln werden durch Spaltungen und auch durch eine synthetische Darstellung der letzteren Verbindung bestätigt. Namentlich beweist das Auftreten von Ameisensäure und das stete Fehlen von Oxalsäure bei der Spaltung, dass die zwei Kohlenstoffatome, gemäss den obigen Formeln, nicht zusammenhängen.

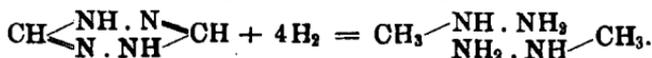
Es lässt sich nun zeigen, dass das sogen. Trimethintriazimid von Curtius, entsprechend der Formel II, Dihydotetrazin und das indifferente Isomere, entsprechend der Formel I, Bisdiazomethan ist. Dihydotetrazin ist eine schwache Base. Sie bildet gut charakterisirte, obgleich sauer reagirende Salze von den Formeln



sowie ein Acetylderivat,  $C_2H_3(COCH_3)N_4$ ; ferner mit salpetriger Säure vorhergehend eine freilich sehr unbeständige Nitroso-Verbindung, woraus die Anwesenheit einer Imidogruppe gemäss der obigen Formel II hervorgeht. Durch Benzoylchlorid wird sie in Ameisensäure und symmetrisches Dibenzoylhydrazin,  $C_6H_5CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO C_6H_5$ , gespalten:

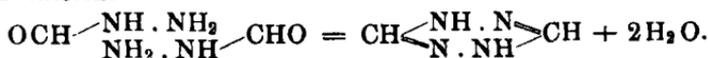


und durch Zink und Essigsäure zu Methylhydrazin reducirt:



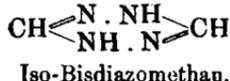
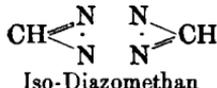
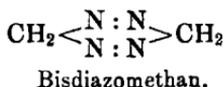
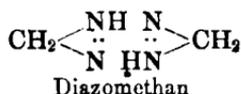
Noch bemerkenswerther und beweiskräftiger ist, dass diese bisher nur aus Bisdiazoessigsäure erhältliche Substanz synthetisch einfach

und ziemlich glatt durch Condensation von zwei Molekülen Formylhydrazin entsteht:

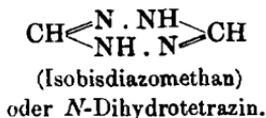
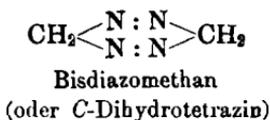


Nach Vollendung dieser Arbeit haben Ruhemann und Stapelton in einer Arbeit über Tetrazolin<sup>1)</sup> dieselbe Synthese des Dihydro-tetrazins, sowie einige Salze desselben, nämlich das Chlorhydrat, Pikrat, sowie die Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2\text{PtCl}_4$  beschrieben. Wir fügen deshalb hinzu, dass wir das Hydrotetrazin schon Anfangs Mai vorigen Jahres, also unabhängig von Ruhemann, gewonnen und mit der Verbindung aus Diazoessigester identificirt haben. Dass mit dieser Formel auch die Bildung eines Triazols,  $\text{NH} \begin{array}{l} \text{N} = \text{CH} \\ \text{CH} : \text{N} \end{array}$ , aus Hydrotetrazin durch Stickstofftrioxyd übereinstimmt, sei hier nur angedeutet.

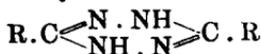
Was die Nomenclatur der beiden isomeren Verbindungen anbelangt, so könnte man die eine Bisdiazomethan und die andere Iso-Bisdiazomethan nennen, denn die erstere kann als das dimolekulare, echte Diazomethan aufgefasst werden, die letztere als das dimolekulare, allerdings unbekannte Iso-Diazomethan:



Da jedoch Derivate von letzterem Typus bereits bekannt sind und passend als Derivate des Hydrotetrazins (oder Tetrazolins) bezeichnet werden, so wären die beiden Isomeren auch als symmetrisches *N*-Dihydrotetrazin und *C*-Dihydrotetrazin zu unterscheiden. Doch werden wir für letzteres die bisherige Bezeichnung Bisdiazomethan (bezw. für die zugehörige Säure den Namen Bisdiazoessigsäure), schon mit Rücksicht auf die Beziehung dieser Körper zum Diazoessigester, vorziehen. Hiermit ist also:

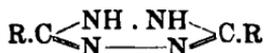


Das symmetrische Hydrotetrazin ist die Muttersubstanz einer Körpergruppe, deren Dialkylderivate von Pinner und seinen Schülern erhalten worden sind. Wenn jedoch diese Verbindungen von der Formel



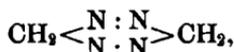
<sup>1)</sup> Trans. Chem. Soc. 1899, 1131.

Iso-Hydrotetrazine und umgekehrt ihre unbeständigen Isomeren von der Formel



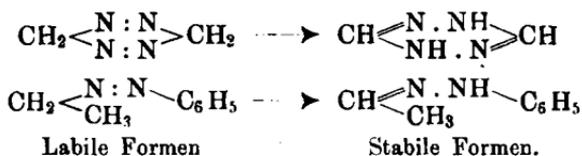
echte Hydrotetrazine genannt worden sind, so dürften diese Bezeichnungen wohl zweckmässiger durch die charakteristischeren Namen der benachbarten und der symmetrischen *N*-Dihydrotetrazine zu ersetzen sein.

Das Bisdiazomethan (*C*-Hydrotetrazin),



unterscheidet sich vom *N*-Hydrotetrazin durch seine Indifferenz: es reagiert nicht mit Benzoylchlorid und salpetriger Säure; es zeigt also die Reactionslosigkeit des monomolekularen echten Diazomethans, mit dem es auch die Anwesenheit der Methylengruppe und die Abwesenheit der Imidgruppe theilt.

Ferner ist das Bisdiazomethan das labile Isomere, das Hydrotetrazin das stabile Isomere. Denn Ersteres wird durch Säuren langsam in Letzteres übergeführt; eine Umwandlung, die wegen der Tendenz, ein Wasserstoffatom der Methylengruppe in dem Complex  $.CH_2.N:N.$  an ein Stickstoffatom der benachbarten Azogruppe hinüberzuschieben, also den Complex  $.CH:N.NH.$  zu bilden, der von Emil Fischer <sup>1)</sup> entdeckten Umlagerung des Aethanazobenzols in Aethylidenphenylhydrazin (Aldehydphenylhydrazon) analog ist:



Ferner bildet sich aus den beiden isomeren Dicarbonsäuren ein und dasselbe Hydrotetrazin, es wird also hierbei in einem Falle das labile Isomere (wohl durch Einwirkung der ursprünglichen Säure selbst) in das stabile umgewandelt.

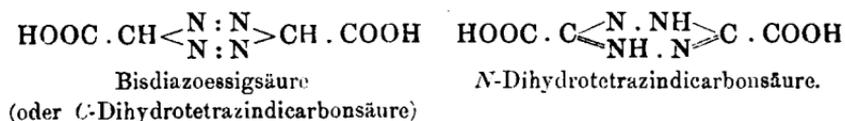
Wie man hieraus sieht, liegen die Stabilitäts- und Isomerieverhältnisse bei den dimolekularen Verbindungen  $(CH_2N_2)_2$  ganz anders, als bei den monomolekularen Körpern  $CH_2N_2$ . Bei letzteren ist die entsprechende Isomerie: echtes Diazomethan,  $CH_2 \left\langle \begin{array}{c} N \\ N \end{array} \right\rangle$ , und Iso-

Diazomethan,  $CH \left\langle \begin{array}{c} NH \\ N \end{array} \right\rangle$ , nicht nur nicht bekannt, sondern die einzig bekannte, also allein stabile Form, das echte Diazomethan ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 795.

spricht gerade dem Typus, der dimolekular und labil ist, sodass sich die Stabilitätsverhältnisse gerade umgekehrt haben.

Die Constitution der beiden isomeren Säuren  $C_2H_2N_4(COOH)_2$  wird danach höchst wahrscheinlich dieselbe sein, wie die der zwei Verbindungen  $C_2H_2N_4$ , d. i. sie sind deren Dicarbonsäuren:



Für andere Erklärungen, wie z. B. für die Annahme einer Cis- und Trans-Isomerie der Carboxylgruppen in Bezug auf den Ring des Bisdiazomethans liegt gar keine Veranlassung vor. Allerdings giebt keine der beiden Säuren direct Bisdiazomethan. Sie erzeugen vielmehr beide (bei verschiedener Behandlung) sehr glatt Hydrotetrazin. Bedenkt man jedoch, dass das Bisdiazomethan das labile Isomere darstellt und durch Säure in Hydrotetrazin übergeht, so kann die Bildung des Hydrotetrazins aus Bisdiazomethandicarbonsäure sehr wohl dadurch erklärt werden, dass bei der Temperatur bezw. unter den Bedingungen, bei welchen die Dicarbonsäure Kohlendioxyd verliert, sich Bisdiazomethan spontan zu Hydrotetrazin isomerisirt.

Die ursprüngliche, aus Diazoessigester durch Kochen mit Natron erhaltene, von Curtius als »Triazoessigsäure« angesehene Säure enthält bereits nach Curtius und Lang<sup>1)</sup> höchst wahrscheinlich die Gruppe  $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot$  und nicht die Gruppe  $\cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot$ . Sie ist in der That Bisdiazomethandicarbonsäure oder Bisdiazoessigsäure, und die secundär aus ihr hervorgehende neue Säure also Hydrotetrazindicarbonsäure und zwar aus folgenden Gründen:

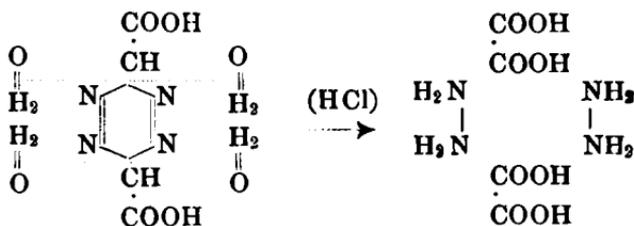
Die primäre Säure — Bisdiazoessigsäure — wird schon deshalb, weil sie das primäre, directe Condensationsproduct des Diazoessigesters ist, diesem letzteren constitutiv näher stehen, also wahrscheinlich dieselbe Gruppe  $\text{HOOC} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{N} : \\ \text{N} : \end{array}$  besitzen. Diese Säure spaltet sich ferner, wie schon Curtius und Jay<sup>2)</sup> entdeckten, durch verdünnte Säuren in Hydrazin und Oxalsäure. Die primäre Säure ist ferner wie das Bisdiazomethan das labile Isomere, denn sie geht durch Aetzkali partiell in die neue Säure über.

Dieses neue Isomere wird also die N-Dihydrotetrazindicarbonsäure sein. Diese Letztere spaltet sich dementsprechend auch durch Erwärmen mit Salzsäure in Kohlendioxyd und Hydrotetrazin, während die obige Säure, wie oben erwähnt wurde, unter denselben Be-

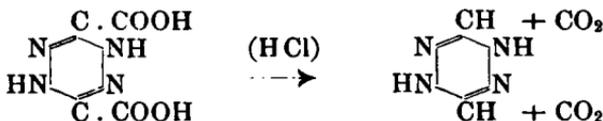
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 532.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 33.

dingungen in Oxalsäure und Hydrazin zerfällt, wie durch folgende Gleichungen dargestellt wird:



Bisdiazoessigsäure.



Hydrotetrazindicarbonsäure.

Ebenso wie Hydrotetrazin beständiger ist, als Bisdiazomethan, so ist auch Hydrotetrazindicarbonsäure an sich viel beständiger, als Bisdiazoessigsäure; sie spaltet nicht direct Kohlendioxyd ab, sondern schmilzt erst bei 287° unter vollständiger Zersetzung.

Eigenthümlich ist, dass die ursprüngliche, aus Diazoessigester als Hydrat,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4(\text{COOH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , erhaltene Bisdiazoessigsäure sich nicht durch Erhitzen, wie schon Curtius fand, ohne gleichzeitige Zersetzung entwässern lässt, sondern nur, allerdings auch unter partiellem Uebergang in Hydrotetrazin, durch Kochen mit absolutem Alkohol; ferner ist bemerkenswerth, dass die wasserfreie Säure auch nicht direct wieder Wasser aufnimmt, sondern erst in ihre Salze verwandelt werden muss, aus denen sie dann als Hydrat wieder gefällt wird. Ob dieses Wasser in besonderer Weise chemisch gebunden ist, bleibe dahingestellt.

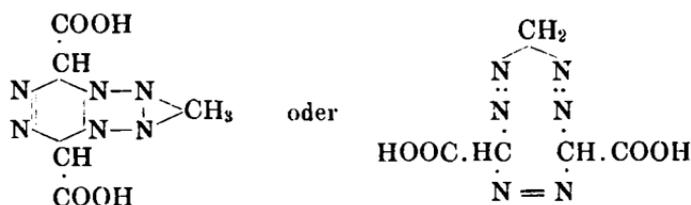
Dass die Curtius'sche sogenannte Dicarbonsäure von der empirischen Formel  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4$ , die aus Bisdiazoessigsäure durch Kochen mit Kali neben Hydrotetrazindicarbonsäure entsteht, das doppelte Molekulargewicht und die Constitution einer Tetracarbonsäure,



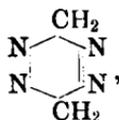
besitzt, lässt sich allerdings wegen ihrer fast völligen Unlöslichkeit in den anwendbaren Lösungsmitteln nicht direct bestimmen. Auch würde sich das Molekulargewicht indirect, d. i. durch kryoskopische Untersuchung ihrer Salzlösungen nicht exact ergeben, da, wie sich leicht berechnen lässt, die Differenz in der Erniedrigung des Erstarrungspunktes zwischen einer Lösung des Salzes  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_6(\text{COOK})_2$  und einer solchen

des Salzes  $C_6H_8N_{12}(COOK)_4$ , so klein ist, dass sie in die Fehlergrenzen der Methode fallen würde. Auch versagte der Versuch, einen zur Molekulargewichtsbestimmung wohl besser geeigneten Ester darzustellen. Das Molekulargewicht und die Constitution der Säure ergibt sich jedoch sicher aus Folgendem:

Die Säure ist erstens ein Bisdiazomethanderivat, da sie die einzige Carbonsäure ist, die beim Erhitzen quantitativ in Bisdiazomethan übergeht. Dieser letztere Umstand entscheidet auch zugleich zweitens gegen die einfachste obige Molekularformel  $C_3H_4N_6(COOH)_2$ . Dieselbe könnte man nur folgendermaassen zu einem Derivate eines Neunringes auflösen:



Allein da nach keiner derselben eine Bildung von Bisdiazomethan,

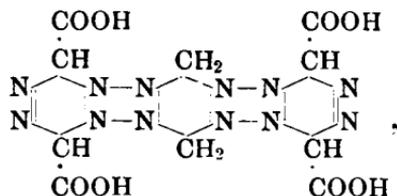


zu erwarten ist, muss die Säure, um als Bisdiazomethanderivat zu erscheinen, auch einfach aus Bisdiazooessigsäure gebildet werden und als ein Condensationsproduct von 2 Mol. Bisdiazooessigsäure mit 1 Mol. Bisdiazomethan formulirt werden.

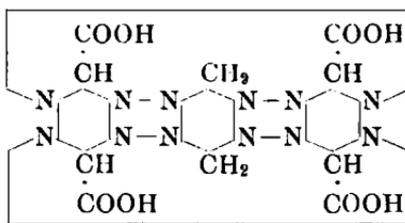


Hieraus ergibt sich die folgende Structurformel einer

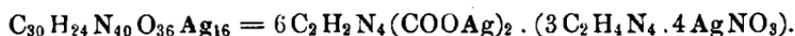
Tris-Bisdiazomethan-Tetracarbonsäure,



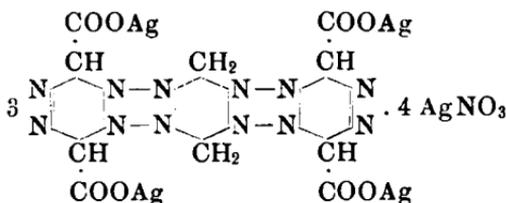
die aber vielleicht durch Verbindung der beiden äusseren Ringe eine noch symmetrischere, räumliche Gestalt erhalten könnte, die sich in der Ebene nur annähernd folgendermaassen darstellen lässt:



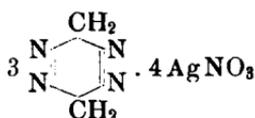
Mit dieser complicirten Formel stimmt auch die Zusammensetzung eines complicirten Silbersalzes von der Formel  $C_{15}H_{12}N_{20}O_{18}Ag_3$  sehr gut überein. Wird diese Formel verdoppelt, so lässt sie sich folgendermassen zerlegen:



Der in Klammer gesetzte Theil ist alsdann identisch mit der Silbernitratverbindung des Bisdiazomethans, die ebenfalls die eigenthümliche Zusammensetzung  $3 C_2H_4N_4 \cdot 4 AgNO_3$  besitzt. Diese Verwandtschaft kann noch klarer durch folgende Constitutionsformeln dargestellt werden:



Tris-Bisdiazomethan-Tetracarbonsaures Silber — Silbernitrat.



Bisdiazomethan — Silbernitrat.

Die Thatsache, dass nur diese polymerisirte Bisdiazomethancarbonsäure wirklich Bisdiazomethan, die einfache Bisdiazomethandicarbonsäure aber Hydrotetrazin liefert, lässt sich etwa so erklären:

Die polymere Säure wird primär trimolekulares Bisdiazomethan,  $(C_2H_4N_4)_3$ , liefern. Dieses kann sich nicht direct in Hydrotetrazin umwandeln, da es keine (oder nicht genügend viele) Doppelverbindungen besitzt, durch deren Verschiebung auch die Hälfte der Wasserstoffatome vom Kohlenstoff zum Stickstoff verschoben werden könnte; es wird also nur in Bisdiazomethan zerfallen. Die monomolekulare, einfache Bisdiazomethandicarbonsäure sollte primär monomolekulares

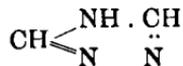
Bisdiazomethan liefern; allein, da sich Letzteres, wie gefunden wurde, unter verschiedenen Umständen als labile Form leicht zu dem stabilen Isomeren, dem Hydrotetrazin, umwandelt, so kann man begreifen, dass auch hier, bei der hohen Temperatur oder auch vielleicht unter dem Einflusse noch unzersetzter Säure, statt Bisdiazomethan thatsächlich Hydrotetrazin entsteht.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Hydrotetrazins bei der Oxydation. Hierbei entsteht, jedoch nur durch salpetrige Säure, unter vorübergehender Bildung eines Nitrosoderivates, eine saure Verbindung von der Formel  $C_2H_4N_4O_3$ , die wir lange Zeit für eine einheitliche, zweibasische, den Tetrazinring noch enthaltende »Tetrazinsäure« ansahen. In dieser Meinung wurden wir durch den Nachweis der Existenz von recht beständigen Salzen von der Formel  $C_2H_2MeN_4O_3$  bestärkt. Dennoch erwies sich diese Substanz zu unserer Ueberraschung schliesslich als salpetersaures Triazol,  $C_2H_3N_3, HNO_3$ , und zwar als dasselbe Triazol, das auch aus Formylsemicarbazid entsteht. Die angeblichen tetrazinsäuren Salze erwiesen sich dementsprechend als eigenthümliche, sehr feste Doppelverbindungen bezw. Doppelsalze, so z. B. das Natriumsalz,  $C_2H_3NaN_4O_3$ , als Triazol-Natriumderivat,  $C_2H_3N_3NaNO_3$ , u. s. w. Aehnlich sind zahlreiche andere, namentlich Kupfer-, Quecksilber und Silber-Verbindungen aufzufassen.

Somit bedeutet die Oxydation des Hydrotetrazins zu 1.2.4-Triazol die Verwandlung eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes in einen fünfgliedrigen unter Ablösung eines Stickstoffatoms:



Das so erhaltene Triazol sollte nach dieser Bildungsgleichung die obige Formel besitzen. Da es nun aber andererseits identisch ist mit dem aus Formyl-Thiosemicarbazid nach Freund und Meineke<sup>1)</sup> entstehenden Triazol, dem, gemäss dieser Bildung die folgende Formel



beigelegt wird, so repräsentiren diese beiden, durch Verschiebung von Doppelbindungen und Wasserstoffatomen verschiedenen Formeln ein und dieselbe Substanz und deuten an, dass in der Triazolreihe vielleicht dieselbe Tautomerie besteht, wie dies in der Pyrazolreihe nach Knorr's Untersuchungen der Fall ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2485.



## Experimenteller Theil.

## Darstellung von salzsaurem Aminoessigester.

Durch die grossen Quantitäten von Ausgangsmaterial, die wir zur Durchführung der Untersuchung bedurften, wurden wir zu einigen Verbesserungen der Darstellungsmethode geführt, die wir kurz anführen wollen.

Das zu dieser Arbeit benöthigte Glykocollester - Chlorhydrat wurde am besten auf folgende Weise dargestellt: Zehn Kilo Monochloressigsäure wurden in 5 L Wasser aufgelöst und rasch, unter fortwährendem Schütteln, in einhundertundzwanzig Liter 24-procentiges Ammoniak, vom spec. Gewicht 0.913 bei 15°, einlaufen gelassen. Diese Lösung wird nach vierundzwanzigstündigem Stehen bei etwa 15° rasch über einem grossen Brenner verdampft, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Hierauf werden zwanzig Liter concentrirte Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 hinzugefügt und eingedampft, bis die Masse anfängt, gelblich zu werden. Während des Kühlens granulirt man dieselbe durch fortgesetztes Umrühren. Die auf diese Weise gewonnenen, kleinen, weissen Körnchen werden — was die wesentlichste Verbesserung bedeutet — zwölf Stunden lang, wie in Nachstehendem beschrieben ist, getrocknet, hierauf pulverisirt und weitere sechs Stunden auf derselben Temperatur gehalten. Bei dieser Operation ist jedoch Folgendes zu beachten. Erstens muss das Pulverisiren heiss vorgenommen werden, da die Substanz beim Abkühlen so erhärtet, dass in Folge dessen das Pulverisiren grösserer Mengen fast unmöglich wird. Zweitens ist das Trocknen am besten in einem doppelwandigen, kupfernen Thermostaten vorzunehmen, dessen Zwischenraum mit einer bei 115° siedenden Chlorcalcium-Lösung auszufüllen ist. Trocknet man grössere Mengen in einem gewöhnlichen Luftbade, so werden durch den Temperaturunterschied in den verschiedenen Regionen desselben beträchtliche Verluste, entweder durch unvollkommenes Trocknen, oder durch theilweise Zersetzung des Glykocollsalzes hervorgerufen. Die so pulverisirte Mischung von Glykocoll-Chlorhydrat und Chlorammonium wird sodann in einen Kolben, der gleichzeitig auf dem Wasserbade zu erhitzen ist, mit vierzig Liter absolutem Alkohol durch einen starken Strom trocknen Salzsäuregases esterificirt. In einigen Stunden ist die Esterification vollendet. Die kochende alkoholische Lösung wird schnell von dem grösstentheils zurückbleibenden Salniak abfiltrirt und abgekühlt, worauf sie das Glykocollesterchlorhydrat als Krystallmasse absetzt. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wird das von der Mutterlauge befreite krystallinische Product abgesaugt, bis es nicht mehr unter 100° schmilzt.

Nach Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol hat es sofort einen Schmp. von 144° und ist deshalb rein.

Zur Darstellung von Diazoessigester kann das Salz jedoch in rohem Zustand verwendet werden. Das abgesaugte Product braucht alsdann nur achtundvierzig Stunden lang bei 100° im Thermostaten erwärmt zu werden, um anhaftende Salzsäure zu entfernen. Zehn Kilo Chloressigsäure ergeben: Elf Kilo reinen Glykocoll esterchlorhydrat, was einer Ausbeute von 70 pCt. entspricht. Durch Gefrierenlassen der Mutterlauge erhöht sich die Ausbeute noch um 5 pCt. Folgende Tabelle ergibt die Resultate von etwa fünfzig Versuchen, welche zu der obigen, besten Darstellungsmethode geführt haben. Bei allen folgenden Versuchen liess man die Mischung von Chlor-essigsäure und Ammoniak vierundzwanzig Stunden lang stehen, was sich als völlig genügend erwies.

Procentische Ausbeute an Glykocoll esterchlorhydrat.

Stärke des Ammoniaks  pCt.	Liter Ammoniak auf 1 Kilo CH <sub>3</sub> Cl.CO <sub>2</sub> H	ge- trocknet bei 100°		ge- trocknet bei 105°		ge- trocknet bei 110°		ge- trocknet bei 115°		ge- trocknet bei 120°	
		12	18	12	18	12	18	12	18	12	18
		Stdn.	Stdn.								
36	4	—	—	—	—	58	60	60	61	—	—
36	8	—	—	58	60	65	66	67	68	—	—
36	16	—	—	58	60	66	68	68	70	—	—
24	6	35	45	53	56	60	61	62	63	62	—
24	12	40	50	60	65	66	68	68	70	68	65
24	24	40	50	60	65	67	69	69	71	69	65
12	12	—	—	—	—	40	41	—	—	—	—
12	24	—	—	—	—	45	46	—	—	—	—
12	48	—	—	—	—	50	51	—	—	—	—

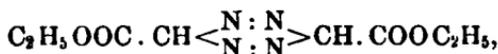
Zur Darstellung von Diazoessigester haben wir nichts hinzuzufügen, wohl aber Einiges zur Darstellung von Bisdiazoessigsäure (sogen. Triazoessigsäure) aus Diazoessigester. Das aus je 100 g Diazoessigester und Natron nach der Vorschrift von Curtius und Lang<sup>1)</sup> erhaltene, unreine, natronhaltige Salz der Bisdiazoessigsäure wird erst mit Alkohol gewaschen, dann abgesaugt, hierauf mit Wasser zu einem Brei angerührt, wieder abgesaugt und so lange in gleicher Weise behandelt, bis es völlig frei von Carbonat ist. Wahrscheinlich werden mit dem Carbonat noch andere, schädliche Verunreinigungen entfernt, da das Salz ohne diese Reinigung bei Behandlung mit Schwefelsäure viel Hydrazin abspaltet.

Das so gereinigte Product wird nochmals mit Wasser zu einer Paste verarbeitet, auf 0° abgekühlt und langsam mit 800 ccm eiskalter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.12 versetzt, ungefähr sechs Stunden lang stehen gelassen, dann abgesaugt und auf einem Thonteller ge-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 532.

trocknet. Der Beschreibung der Eigenschaften haben wir nichts Weiteres hinzuzufügen.

Der Nachweis, dass diese sogen. Triazoessigsäure nicht trimolekulare, sondern dimolekulare Diazoessigsäure ist, konnte wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht direct, sondern nur mit Hilfe ihres Esters geliefert werden. Bisdiazoessigester,



bisher sogen. Triazoessigester, ist von Curtius und Lang<sup>1)</sup> aus trockenem Silbersalz und Aethyljodid, jedoch nur in sehr geringer Menge erhalten worden. Wendet man hingegen frisch gefälltes, nicht getrocknetes, sondern nur gut mit Alkohol, Aether und schliesslich mit Benzol ausgewaschenes Silbersalz an, so erhöht sich die Ausbeute an völlig reinem Ester auf 25 pCt.

Man fügt 90 pCt. der berechneten Menge Aethyljodid (Ueberschuss ist nach Curtius zu vermeiden) in etwa 10-procentiger Benzollösung hinzu, wobei sich die Masse bis zum Sieden erhitzt. Hierauf wird zur Vollendung der Reaction noch etwa eine halbe Stunde gekocht und sodann der Ester nach der citirten Vorschrift isolirt und gereinigt.

Die rubinrothen, monosymmetrischen Prismen schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether nicht bei 110°, sondern erst bei 113.5°. Mit diesem Ester wurden die entscheidenden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, und zwar mit Rücksicht auf die angeblich trimolekulare Natur des Esters auf verschiedene Weise. Der Ester erwies sich mit völliger Sicherheit als dimolekular.

#### A. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung.

1. 0.1004 g Ester in 12.82 g Benzol. Depression 0.17°.
2. 0.1006 g Ester in 14.50 g Benzol. Depression 0.157°.
3. 0.1031 g Ester in 12.37 g Benzol. Depression 0.179°.

#### B. Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol-Lösung.

4. 0.1866 g Ester in 7.98 g Alkohol. Erhöhung 0.12°.

Berechnet für		Gefunden			
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_6(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	I.	II.	III.	IV.
342	228	226	229	228	224

Wie schon Curtius und Lang fanden, spaltet sich der Ester durch verdünnte Säure glatt in Hydrazin und Monoäthyloxalat bezw. Oxalsäure.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 540.

Bisdiazoessigsäures Silber zeigt in Berührung mit concentrirter Salpetersäure eine Reihe so charakteristischer Farbenreactionen, dass sie sich zur Identificirung selbst unreiner Bisdiazoessigsäure verwenden lassen: Wird das hellgelbe, pulverige Salz mit concentrirter Salpetersäure übergossen, so wird es da, wo es mit der Säure direct in Verbindung kommt, tief purpurroth, da, wo es nur von Dämpfen getroffen wird, dunkelblau. Durch Ueberschuss der Salpetersäure wird die Farbe hellroth und hierauf durch Auswaschen mit Wasser dunkelgrün. Dieser pulverige Rückstand ist noch silberhaltig, explodirt beim Erhitzen sehr heftig und löst sich in heisser, concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd, worauf sich beim Erkalten farblose, silberfreie Krystalle abscheiden, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Dieser von Curtius als »Triazoessigsäure« charakterisirten Substanz haben wir einige Angaben über ihre Hydrate und das Verhalten beim Erhitzen hinzuzufügen. Die Formel der aus ihren Salzen unter guter Kühlung ausfallenden hydratischen Säure,  $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 3H_2O$ , ist natürlich nunmehr umzuwandeln in die Formel  $C_2H_2N_4(COOH)_2 + 2H_2O$ . Es wird aber auch noch ein wasserärmeres Hydrat,  $C_3H_3N_6(COOH)_3 + 2H_2O$ , beschrieben, welches beim langsamen Erkalten einer nicht vorher gekühlten, wässrigen Lösung auskrystallisirt; dieses letztere entspricht höchst wahrscheinlich der Formel  $C_2H_2N_4(COOH)_2 + H_2O$ .

Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht sehr constant, wie durch folgende Analysen gezeigt wird.

Berechnet für	Curtius u. Lang		Silberrad gefällt	
	I.	II.	I. bei 60°	II. bei 20°
$C_2H_2N_4(COOH)_2 + H_2O$				
C 25.26	25.25	24.95	25.00	24.38
H 3.13	4.39	5.00	3.55	4.00
N 29.47	28.43	28.00	29.16	28.11

Jedoch sind die nicht scharf stimmenden Analysen so gut wie sicher auf eine geringe Verunreinigung mit dem wasserreicheren Hydrat zurückzuführen, das namentlich bei niederer Temperatur zu entstehen scheint. Dafür spricht auch, dass das Präparat I, dessen Analyse genügend scharf auf die des Monohydrats stimmt, bei höherer Temperatur erhalten war, als das Präparat II.

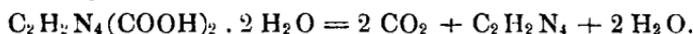
Wasserfreie Bisdiazoessigsäure lässt sich nicht durch Erhitzen des Hydrats erhalten, weil Letzteres gleichzeitig mit dem Wasser auch Kohlendioxyd verliert und auch etwas Tetrazin bildet. Jedoch konnten wir ebensowenig die Angaben von Curtius bestätigen, dass die wasserhaltige Säure schon unter 100° glatt in Kohlendioxyd und Hydrotetrazin (Trimethintriazinid) zerfallen soll, denn die Säure zer-

setzt sich bei 100° nur äusserst langsam, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Wasserhaltige Bisdiazoessigsäure beim Erhitzen auf 100°.

Zeit in Stunden . . . . .	10	20	30	40	60	80	100
Schmelzpunkt . . . . .	155	155	154	154	153	152	150
Gesamtverlust in pCt. . . . .	4.7	6.4	8.0	9.5	12.3	15.2	17.9
Verlust jede 10 Stdn. in pCt.	4.7	1.7	1.6	1.6	1.4	1.4	1.4

Wie man sieht, nimmt die hydratische Säure nur sehr langsam, aber ganz continuirlich an Gewicht ab; noch langsamer und wohl nur in Folge des Auftretens sehr geringer Mengen verschiedener Zersetzungsproducte sinkt der Schmelzpunkt. Insbesondere ist der Zeitpunkt, bei dem das Hydrat 1 Mol. Wasser = 9.47 pCt. oder auch 2 Mol. Wasser = 17.31 pCt. verloren haben würde, garnicht zu fixiren. Die Säure anhydrisirt sich also nicht vorher, sondern zerfällt unter diesen Bedingungen nur äussert langsam, aber vollständig im Sinne der Gleichung



Die bis dahin unbekannte, wasserfreie Bisdiazoessigsäure bildet sich aber, wie bei den Versuchen zur Darstellung des Hydrotetrazins gefunden wurde, als Nebenproduct des Letzteren durch Kochen der wasserhaltigen Säure mit absolutem Alkohol, bis die anfangs lebhaft entwickelte Kohlendioxyd-Entwicklung aufhört. Hierbei geht das unter Abspaltung von Kohlendioxyd gebildete Hydrotetrazin in Lösung, während ein kleinerer Theil der Säure wasserfrei als unlösliches Pulver zurückbleibt. Man filtrirt ab und wäscht diesen Rückstand erst mit kaltem Wasser und kaltem Alkohol, dann mit kochendem Alkohol und absolutem Aether. Auf diese Weise erhält man die wasserfreie Säure als blassgelbes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure stimmte scharf auf die Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH})_2$ .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH})_2$ . Ber. C 27.91, H 2.32, N 32.56.  
Gef. » 27.70, » 2.60, » 32.45.

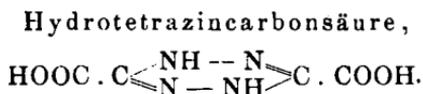
Wasserfreie Bisdiazoessigsäure schmilzt bei 180° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Erzeugung von Hydrotetrazin, also 25° höher, als die wasserhaltige Säure, und löst sich in Natronlauge zu bisdiazoessigsäurem Natrium auf, welches mit verdünnter Schwefelsäure wieder die wasserhaltige Säure erzeugt.

Aus folgender Tabelle ergibt sich das Verhalten der

Wasserfreien Bisdiazoessigsäure beim Erhitzen auf 100°.

Zeit in Stunden . . . . .	0	10	20	40	60	80	100
Schmelzpunkt . . . . .	180	181	181	179	177	175	172
Gesamtverlust in pCt. . . . .		3.3	6.3	9.8	13.1	15.8	18.6
Verlust jede 10 Stdn. in pCt.		3.3	3.0	1.75	1.65	1.35	1.4

Die wasserfreie Säure verhält sich also fast genau so, wie die wasserhaltige; sie zersetzt sich nur äusserst langsam und zwar, wie auch aus der geringen Veränderlichkeit des Schmelzpunktes hervorgeht, ohne in Wasser und ein Anhydrid zu zerfallen.

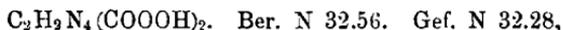


Dieses bisher noch unbekannte Isomere der Bisdiazoessigsäure entsteht als Nebenproduct bei der Behandlung von Bisdiazoessigsäure mit Kali, oder auch direct von Diazoessigester, unter besonderen Umständen, wobei als Hauptproduct die nachher zu behandelnde Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure gebildet wird.

Wir verweisen deshalb betreffs der Darstellung und Isolirung der Hydrotetrazindicarbonsäure auf die unten folgende, ausführliche Beschreibung der Methode zur Trennung beider Säuren; man erhält sie aus ihrem sogleich zu beschreibenden, schön krystallisirenden Kaliumsalze durch vorsichtiges Sättigen der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 287° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Eisessig, sowie in anderen Lösungsmitteln noch schwerer löslich sind.

Die beim Schmelzen der Säure entstehenden Zersetzungsproducte bestehen aus braunen Schmierem. Ob dieselben Hydrotetrazin enthalten, soll noch nachgewiesen werden. Glatt bildet sich aus ihr Hydrotetrazin durch Kochen mit Salzsäure, wie unten beschrieben werden wird.

Da die Säure nur sehr schwer völlig frei von anorganischen Salzen zu erhalten ist und nur in sehr kleinen Mengen auftrat begnügten wir uns mit einer Stickstoffbestimmung:



und bestimmten die Formel exacter durch Analyse der folgenden Salze:

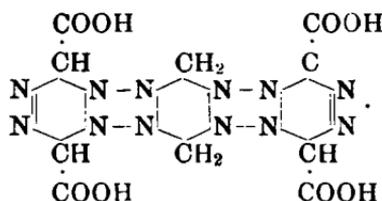
Hydrotetrazindicarbonsaures Kalium,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOK})_2$ , wird als Nebenproduct bei der Darstellung von Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure erhalten und nach dem unten bei dieser Säure beschriebenen Verfahren isolirt. Es krystallisirt aus verdünnter, wässriger Lösung in kurzen, dicken, farblosen, würfelförmlichen, stumpfen Prismen, aus concentrirter Lösung in kurzen, farblosen Nadeln.



Hydrotetrazindicarbonsaures Silber,  $C_2H_2N_4(COOAg)_2$ , wird als weisser, gelatineartiger Niederschlag erhalten, wenn man eine neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat versetzt. In feuchtem Zustand färbt es sich leicht etwas grau. Die eigenthümlichen Farbenreactionen des isomeren bisdiazomethandicarbonsauren Silbers mit concentrirter Salpetersäure zeigt es nicht; es löst sich in derselben einfach auf. Auch in Ammoniak ist es leicht, nicht aber in Eisessig löslich. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab:

$C_2H_2N_4(COOAg)_2$ .  
 Ber. C 12.43, H 0.52, N 14.51, Ag 55.96.  
 Gef. » 12.34, 12.36, » 0.55, 0.54, » 14.37, 14.41, » 55.60, 55.43.

Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure,



Nach Curtius und Lang entsteht das Kaliumsalz der »Dicarbonensäure  $[C_3H_4N_6(COOH)_2]$ « durch Erhitzen von »triazooessigsäurem Kali« mit 50 proc. Kalilauge, bis zur erfolgten Lösung und wird durch Zusatz von Alkohol zuerst als halb feste Masse gefällt. Wurde dieselbe mit Alkohol ausgewaschen und in Wasserlösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so ergab sich eine Säure vom Schmp.  $170^{\circ}$  und der Formel  $C_3H_4N_6(COOH)_2$ .

Nach unserer Beobachtung wurde bei Wiederholung dieser Versuche selbst durch andauerndes Erhitzen des bisdiazooessigsäuren Kaliums mit Kalilauge keine einheitliche Verbindung erzeugt. Erstens blieb stets eine kleine Quantität eines fast farblosen Körpers — hydrotetrazindicarbonsaures Kalium — zurück, der sich bei noch so langer Einwirkung des Kaliums nicht mehr veränderte, und zweitens erwiesen sich die Salzfüllungen durch Alkohol als ein Gemisch zweier Salze, nämlich des Salzes der hier behandelten Tetracarbonsäure und der oben schon beschriebenen Hydrotetrazindicarbonsäure. Bei Wiederholung dieser Experimente erwies sich die Isolirung des bisdiazooessigsäuren Kaliums als unnöthig. Man kann die betreffenden Salze einfacher und bequemer direct aus Diazoessigester nach folgender Vorschrift erhalten und trennen:

100 Theile Diazoessigester werden zu einer Lösung von 160 Theilen Aetzkali in 120 Theilen Wasser, wie bei der Darstellung von bisdiazooessigsäurem Kalium, hinzugefügt. Die erhaltene breiige Masse

wird sodann in eine Lösung von 57 Theilen Wasser eingetragen, das Ganze gut geschüttelt und auf dem Wasserbade im offenen Kolben so lange erhitzt, bis der grösste Theil des durch Verseifung des Diazoessigesters gebildeten Alkohols vertrieben und schliesslich fast alles Salz zu einer dicken Flüssigkeit gelöst ist; hierauf wird wiederholt mit Alkohol gewaschen, bis das Volum der schweren, öligen Lauge, welche ausgefällt wird, verhältnissmässig gering ist. Hierzu bedurfte das Product aus 100 g Diazoessigester ungefähr fünf Liter Alkohol.

Dieser öligen Fällung, in welcher krystallinische Massen suspendirt sind, wird erst ein Viertel ihres Volums Alkohol und dann gerade so viel Wasser unter Schütteln hinzugefügt, dass die beiden Flüssigkeiten sich mischen, worauf beim Stehen in der Kälte das Salz der Hydrotetrazindicarbonsäure zusammen mit etwas unverändertem bisdiazoessigsäurem Kalium fast vollständig umkrystallisirt. Man filtrirt, wäscht mit etwas kaltem Wasser aus und krystallisirt aus heissem Wasser um, wobei zunächst das hydrotetrazindicarbonsäure Kalium, zugleich mit etwas bisdiazoessigsäurem Salz, ausgeschieden wird. Die stets geringe Menge des letzteren Salzes lässt sich zwar durch sehr anhaltendes Erhitzen der ursprünglichen alkalischen Lösung auch noch umlagern, doch wird hierdurch die Ausbeute an den anderen Kaliumsalzen sehr herabgedrückt. Man reinigt das hydrotetrazindicarbonsäure Kalium durch nochmaliges Umkrystallisiren und erhält daraus die bereits oben beschriebene Säure.

Die Mutterlauge enthält das Kaliumsalz der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure; es wird durch einen Ueberschuss von Alkohol zuerst ölig gefällt und am besten sogleich in die Säure verwandelt, indem man es in wässriger Lösung bei 0° vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure — unter Vermeidung eines Ueberschusses der Letzteren — versetzt. Man erhält so die Säure als dicken, weissen Niederschlag, der nach dem Auswaschen aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird, wobei allerdings eine partielle Zersetzung nicht zu vermeiden ist. Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure bildet lange, farblose, haarartige Nadeln, welche bei 183° unter Bildung von Bisdiazomethan schmelzen. Sie scheint hartnäckig Spuren anorganischer Stoffe zurückzuhalten, wovon sie nur durch wiederholtes Umkrystallisiren befreit werden kann. Von zwei Proben wurde die erste zwei Mal, die zweite vier Mal umkrystallisirt und dann mit folgendem Resultat analysirt:

$C_6H_8N_{12}(COOH)_4$ . Ber.	C 28.03,	H 2.80,	N 39.25.
Gef. (Silberrad)	» 27.66, 27.98,	» 3.20,	» 39.00, 39.40.
» (Curtius u. Lang)	» 26.74,	» 3.96,	» 40.53.

Zu Folge unserer beiden Analysen haben wir die Säure in reinem Zustande erhalten. Das Präparat von Curtius und Lang dürfte wohl

noch etwas Hydrotetrazindicarbonsäure enthalten haben und schmolz auch schon bei  $170^{\circ}$ , also  $13^{\circ}$  tiefer als die reine Säure.

Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether kaum, in heissem Wasser und Eisessig schwer löslich; von verdünnter Säure wird sie etwas leichter, als von reinem Wasser, von Alkalien sehr leicht aufgenommen.

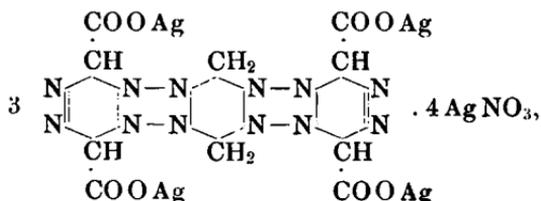
#### Silbersalz.

Die gereinigte Säure wird in einem geringen Ueberschuss von Aetznatron aufgelöst und verdünnte Salpetersäure so lange vorsichtig hinzugefügt, bis sich eben ein bleibender Niederschlag der Säure zeigt. Aus der filtrirten Lösung wird durch einen Ueberschuss von Silbernitrat ein rein weisses, gegen Licht unempfindliches Pulver ausgefällt, das in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich ist.

Zu Folge der Analyse enthält es beträchtlich mehr Silber, als für das normale Salz,  $C_6H_8N_{12}(COOAg)_4$ , erforderlich ist. Dass es kein basisches Salz sein kann, geht aus seiner Darstellungsmethode hervor, welche eher ein saures Salz hervorrufen würde. Die Analyse entspricht der Formel  $C_{15}H_{12}N_{20}O_{18}Ag_6$

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_{20}O_{18}Ag_6$	Gefunden		Berechnet für $C_6H_8N_{12}(COOAg)_4$
	I.	II.	
Ag 53.20	53.54	53.20	50.47
C 11.08	12.00	11.38	14.02
H 0.74	1.00	0.92	0.93
N 17.24	17.00	17.12	19.63.

Diese Formel ist, wie im allgemeinen Theil ausgeführt, zu verdoppeln, und entspricht alsdann einem Doppelsalz von 6 Mol. bisdiazomethandicarbonsaurem Silber mit 3 Mol. Bisdiazomethan und 4 Mol. Silbernitrat:  $6C_2H_2N_4(COOAg)_2 \cdot 3C_2H_4N_4 \cdot 4AgNO_3$ , dessen Zusammensetzung sich etwa folgendermaassen mit Hilfe der obigen Formel der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure darstellen lässt:



wobei daran erinnert werde, dass das Bisdiazomethan, welches in obiger Formel die beiden Moleküle der Dicarbonsäure verbindet, selbst eine ganz analoge Silbernitratdoppelverbindung,  $3(C_2H_4N_4) + 4AgNO_3$ , erzeugt.

Dass dieses Silbersalz thatsächlich Silbernitrat enthält, lässt sich dadurch nachweisen, dass es mit Schwefelsäure und Ferrosulfat die bekannte Salpetersäure-Reaction giebt.

Polymerer Bisdiazoessigester (?),  $\left\{ \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \right\}_x$  (?).

Wenn man obiges Silbersalz mit Aethyljodid unter den verschiedensten Bedingungen behandelt, so wird stets neben grossen Mengen zäher, nicht zu reinigender Massen eine sehr geringe Menge (0.01 g aus 5 g Säure) eines farblosen, krystallinischen Pulvers erhalten, welches unlöslich in Aether und Wasser, aber löslich in Alkohol ist und auf diese Weise von den öligen Hauptproducten der Reaction getrennt werden kann. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden Blättchen, die bei 232° schmelzen und eine neutrale Reaction besitzen. In der noch zur Verfügung stehenden, weniger als ein Centigramm betragenden Menge ergab sich annähernd ein mit der Formel eines (polymeren) Diazoessigesters übereinstimmender Stickstoffgehalt.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ . Ber. N 24.56. Gef. N 23.76.

Sowohl der hohe Schmelzpunkt der Substanz, als auch ihre Unlöslichkeit in Aether weist darauf hin, dass sie ein Polymeres obiger Formel ist, dessen Molekulargewicht noch nicht bestimmt werden konnte.

Bisdiazomethan oder C-Dihydotetrazin,  $\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{N} : \text{N} \\ \text{N} : \text{N} \end{matrix} \text{CH}_2$ .

Dieser von Curtius und Lang durch Erhitzen ihrer »Dicarbonsäure,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_6(\text{COOH})_2$ , d. i. der nunmehrigen Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure gewonnenen Substanz<sup>1)</sup> wurde, wohl wegen ihrer Analogie mit dem sogenannten Trimethintriazimid, ebenfalls die Molekularformel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$  ertheilt.

Auch wir bestätigen, dass Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure beim Schmelzen, und zwar völlig glatt und quantitativ, Kohlendioxyd verliert und die obige Curtius'sche Substanz, das nunmehrige Bisdiazomethan, ergibt.

Das Rohproduct wird in absolutem Alkohol aufgelöst und ein gleiches Volum absoluten Aethers hinzugefügt, wodurch zuerst die Unreinigkeiten ausgefällt werden, beim Verdunsten des Filtrats aber fast reines Bisdiazomethan in Form einer glänzenden Krystallmasse hinterbleibt, welche bei 146° schmilzt, jedoch durch wiederholtes Umkrystallisiren auf den Schmp. 149° gebracht wurde. (Curtius und Lang geben 145° als Schmp. an.) Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt das Bisdiazomethan in langen, verzweigten, farblosen Nadeln, welche sogar erst bei 154° schmelzen und vollkommen neutral sind.

Da die übrigen wesentlichen Eigenschaften bereits von Curtius und Lang angegeben sind, beschränkten wir uns auf den Nachweis, dass auch diese Verbindung gleich den meisten übrigen Polymerisationsproducten nicht trimolekular, sondern dimolekular ist. Das

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 534.

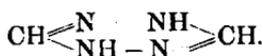
Molekulargewicht wurde kryoskopisch mit folgendem Resultat, entsprechend der Formel  $C_2H_4N_4$ , gefunden.

- I. 0.1175 g Subst. in 12.0 g Wasser; Erniedrigung:  $0.22^{\circ}$ .  
 II. 0.1565 g Subst. in 16.16 g Eisessig; Erniedrigung:  $0.44^{\circ}$ .

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_3H_6N_6$	$C_2H_4N_4$	I.	II.
Molekulargewicht:	126	84	82.4	85.1.

Bisdiazomethan ist gegenüber Stickoxyden, sowie Säurechloriden, wenigstens in der Kälte, indifferent. Durch alkoholische Salzsäure isomerirt es sich, wie sogleich beschrieben werden wird, zu Dihydrötetrazin.

Symmetrisches *N*-Dihydrötetrazin,  
 (Iso-Bisdiazomethan)



Diese Verbindung ist, wie erwähnt, das sogenannte Trimethintriimid von Curtius und Lang und stellt das stabile Isomere  $C_2H_4N_4$  dar. Dementsprechend wird es aus verschiedenen, schon beschriebenen Polymerisationsproducten des Diazoessigesters als Endproduct erhalten.

1. Hydrötetrazin aus Bisdiazomethan.

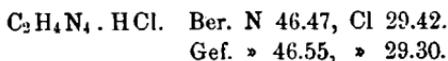
Wenn man Bisdiazomethan in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen stehen lässt, so isomerirt es sich unter Bildung von Tetrazin-Chlorhydrat. Das Reactionsproduct wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und durch Umkrystallisation gereinigt.

Es schmilzt alsdann bei  $150-151^{\circ}$  und erwies sich dadurch, sowie durch Analyse als das später genauer zu charakterisirende Hydrötetrazin-Chlorhydrat.



2. Hydrötetrazin aus Hydrötetrazindicarbonsäure.

Es bildet sich sehr glatt durch Kochen dieser Säure mit verdünnter Salzsäure. Man erhitzt bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung, dampft zur Trockne und krystallisirt aus Alkohol um. Es resultirte wieder das bei  $151^{\circ}$  schmelzende Hydrötetrazin-Chlorhydrat.



3. Hydrötetrazin aus Bisdiazomethandicarbonsäure.

Nach Curtius und Lang sollte diese Verbindung durch etwa sechszigstündiges Erhitzen von Bisdiazoessigsäure (sogen. Triazoessig-

säure) auf 100° entstehen<sup>1)</sup>. Allein die sorgfältig gereinigte Bisdiazoessigsäure blieb zufolge oft wiederholter Versuche selbst nach mehrhundertstündigem Erhitzen auf 100° im Wesentlichen unverändert. Der geringe Grad der Zersetzung zeigt sich in der oben bei der Bisdiazoessigsäure gegebenen Tabelle.

Dagegen konnten wir die Angabe von Curtius und Lang, dass die Verbindung — sogenanntes Trimethintriiazimid — leicht durch Erhitzen der Bisdiazoessigsäure an ihren Schmelzpunkt entsteht, bestätigen.

Die beste Darstellung von Hydrotetrazin aus Bisdiazoessigsäure ist jedoch folgende:

Eine Mischung von einem Theil vollständig trockner, roher Bisdiazoessigsäure wird in einem Kolben mit ungefähr fünfundzwanzig Theilen vollkommen absolutem Alkohol übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaction tritt unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure ein, die unter Zurücklassung einer gelben, unlöslichen Substanz — der oben beschriebenen wasserfreien Bisdiazoessigsäure — nachlässt.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus dem Filtrat bleibt das Hydrotetrazin zuerst als ein Syrup zurück, welcher rasch zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroin oder Alkohol und Aether wird es in Form sehr zerfliesslicher, stark lichtbrechender, prismatischer Nadeln erhalten.

Der Zusatz einer kleinen Menge von Zimmtsäureäthylester scheint die Reaction erheblich zu beschleunigen. Ferner verringert der Zimmtsäureäthylester die Menge des gleichzeitig — durch Spuren von Wasser stets — entstehenden ameisensauren Hydrazins (siehe unten) und verhindert die Bildung eines eigenthümlichen harzigen Körpers, welcher bei Wiederauflösung des Rohproductes in absolutem Alkohol zurückbleibt. Der hierbei nicht veränderte Zimmtsäureäthylester wird leicht entfernt, wenn man den Rückstand, welcher bei der Alkoholdestillation zurückgeblieben ist, mit Aether und Wasser schüttelt und die Verbindung durch Verdampfen des Wassers isolirt. Auch die bei dieser Reaction als Nebenproduct gebildete wasserfreie Bisdiazoessigsäure kann noch zur Darstellung von Hydrotetrazin verwandt werden, denn sie zersetzt sich beim Schmelzpunkt (180°) glatt und quantitativ in Kohlensäure und Hydrotetrazin.

Nach dieser Darstellungsmethode kann man aus 100 g Glykocoll-esterchlorhydrat 6—7.5 g Hydrotetrazin erhalten, d. i. 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute. Alsdann muss jedoch der angewandte Alkohol wirklich absolut und die Säure ebenfalls ganz trocken sein, da sonst beträchtliche Mengen ameisensaures Hydrazin erzeugt

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 548.

werden, deren Vorhandensein nicht nur die Ausbeute schädigt, sondern auch die Krystallisation des Hydrotetrazins verzögert.

Das Molekulargewicht konnte wegen der ausserordentlichen Hygroskopicität der Base auf gewöhnliche Weise nicht bestimmt werden, zumal es sich um die Entscheidung zwischen den Formeln



handelte.

Durch diese Eigenschaft erklärt es sich vielleicht auch, dass Curtius und Lang bei der Molekulargewichtsbestimmung eine unrichtige Zahl fanden, die sie zur trimolekularen Formel führte. Wir stellten uns eine wässrige Hydrotetrazinlösung von bekanntem Gehalt dadurch her, dass wir eine gewogene Menge ihres unten zu beschreibenden, leicht rein zu erhaltenden Chlorhydrates zu einer Suspension einer bekannten Gewichtsmenge frisch gefällten Silberoxyds in einer bekannten Menge Wasser hinzufügten, und alsdann den Erstarrungspunkt der Lösung, ohne Rücksicht auf die suspendirten Silberverbindungen, bestimmten.

1. Gewicht des Wassers . . . . .	19.00
Gewicht des angewandten Chlorhydrats . . . . .	0.095
Entsprechendes Gewicht der freien Base . . . . .	0.0665
Erniedrigung des Erstarrungspunktes . . . . .	0.079 <sup>0</sup>
Molekulargewicht . . . . .	82
2. Gewicht des Wassers . . . . .	19.00
Gewicht des angewandten Chlorhydrats . . . . .	0.324
Entsprechendes Gewicht der Base . . . . .	0.226
Erniedrigung des Erstarrungspunktes . . . . .	0.225 <sup>0</sup>
Molekulargewicht . . . . .	86

	Berechnet für $C_3H_6N_6$	Berechnet für $C_2H_4N_4$	Gefunden	
			1.	2.
Mol.-Gewicht	126	86	82	86

Hydrotetrazin wird durch anhaltendes Kochen mit Säuren, war schliesslich in Blausäure und Ammoniak, wie Curtius und Lang fanden, gespalten; es bildet aber, trotz seiner schwach sauren Reaction, leicht Salze mit starken Säuren, obgleich die genannten Autoren nur Doppelverbindungen mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid erwähnen. Von diesen Salzen sind die folgenden besonders charakteristisch.

Hydrotetrazin-Chlorhydrat,  $C_2H_4N_4 \cdot HCl$ ,

wird am besten dargestellt, wenn man Hydrotetrazin in absolutem Alkohol auflöst, mit einem Ueberschuss alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das auf diese Weise gewonnene Salz bildet farblose, naphtalin-ähnliche, glänzende Blättchen oder dünne, flache, hexagonale Prismen, welche sich bisweilen zu höchst sonderbaren Mustern zusammenfügen.

Es ist kaum hygroskopisch, aber sehr leicht löslich in Wasser, mässig in absolutem Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $151^{\circ}$ . Da es durch Schwefelsäure sofort Salzsäuregas entwickelt und mit Silbernitrat sofort Chlor-silber erzeugt, ist es ein echtes Chlorhydrat.

$C_2H_4N_4 \cdot HCl$ . Ber. C 19.93, H 4.15, N 46.51, Cl 29.42.

Gef. » 20.01, 19.78, » 4.25, 4.27, » 46.51, 46.49, » 29.23, 29.31.

Hydrotetrazin-Chlorhydrat ist von Pellizzari flüchtig beschrieben worden<sup>1)</sup>, die freie Base hat er jedoch nicht isolirt.

Mit Platinchlorid bildet sich aus dem Chlorhydrat ein schwer lösliches, kanariengelbes, krystallinisches Pulver, das jedoch kein Chloroplatinat ist, sondern, wie schon Ruhemann fand, ein Hydrotetrazin-Platinchlorid von der Formel,  $(C_2H_4N_4)_2PtCl_4$ .

$(C_2H_4N_4)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 38.53, N 22.20.

Gef. » 38.40, 38.55, » 22.51, 22.31.

Dieselbe Verbindung scheidet sich aus, wenn man die freie Base mit Platinchlorid in Berührung bringt.

Hydrotetrazin-Hydrobromid,  $C_2H_4N_4 \cdot HBr$ .

Man fügt concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss zu einer alkoholischen Lösung der Base, verdampft auf dem Wasserbade bis zum Syrup und verrührt dann mit absolutem Alkohol. Nach einigen Secunden krystallisirt das Hydrobromid in farblosen, glänzenden Blättchen, seltener in langen farblosen Nadeln. Es ist in Wasser sehr, in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei  $136^{\circ}$  unter geringer Zersetzung.

$C_2H_4N_4 \cdot HBr$ . Ber. N 33.94, Br 48.48.

Gef. » 33.99, 33.98, » 48.20, 48.26.

Hydrotetrazin-Hydrojodid,  $C_2H_4N_4 \cdot HI$ ,

wird in ähnlicher Weise wie das bromwasserstoffsäure Salz in langen, glänzenden Nadeln erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von anhaftendem Jod befreit; es schmilzt bei  $134-135^{\circ}$  unter Entwicklung von Jod und Bildung von Jodammonium, zersetzt sich aber in demselben Sinne langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur.

$C_2H_4N_4 \cdot HI$ . Ber. N 26.41, J 59.90.

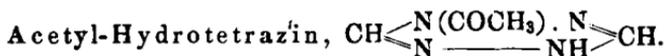
Gef. » 26.66, 26.63, » 59.42, 59.38.

Hydrotetrazin-Oxalat,  $C_2H_4N_4 \cdot H_2C_2O_4$ ,

schlägt sich in Form winziger Kügelchen, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen, beim Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Oxalsäure nieder. Das Salz ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und schmilzt unter Entwicklung von Kohlensäure bei  $164^{\circ}$ .

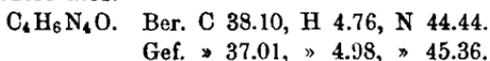
$C_2H_4N_4 \cdot C_2H_2O_4$ . Ber. N 32.18. Gef. N 32.30, 32.25.

<sup>1)</sup> Atti Reg. Ac. Linc. [v] 1899, 8, 827.



Ein Theil Hydrotetrazin wird mit etwa 20 Theilen Acetylchlorid bis zur völligen Auflösung gekocht, was ungefähr drei Stunden erfordert; der Ueberschuss des Acetylchlorids wird abdestillirt, der Rückstand in Alkohol aufgelöst und mit Aether ausgefällt.

Das auf diese Weise gewonnene, ölige Product wurde im Vacuum-exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; die Analyse des restirenden, dicken, fast farblosen Syrups stimmte mit der Formel des Monoacetylderivates.

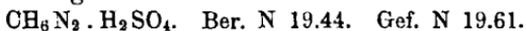


Die völlig reine Substanz scheint jedoch zu krystallisiren; wenigstens zeigten sich nach wochenlangem Stehen des Syrups im Exsiccator, feine, haarförmige Nadelchen, die sich jedoch nicht genügend von der Mutterlauge trennen liessen, da sie nur in geringer Menge vorhanden waren.

Das Acetylderivat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether, Ligroin und Chloroform. Als Derivat des Hydrotetrazins charakterisirt es sich auch dadurch, dass es sich wie jenes durch Stickstofftrioxyd zu Triazol-Nitrat oxydiren lässt.

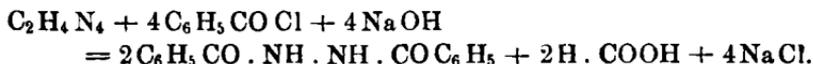
Die Reduction des Hydrotetrazins durch Zinn und Salzsäure führt nur zu Ammoniumsalzen. Wird jedoch Zinkstaub und Essigsäure verwendet, so ergiebt sich eine kleine Quantität Methylhydrazin nach folgender Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 + 4\text{H}_2 = 2\text{CH}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$ .

Ein Theil Hydrotetrazin wurde in einer Mischung von zwei Theilen Eisessig und vier Theilen Wasser aufgelöst, allmählich drei Theile Zinkstaub hinzugefügt, filtrirt und zum Syrup verdampft, dann mit Natron übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat wurde am Kühler gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, und mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zum Syrup eingedampft, aus dem durch Alkohol Methylhydrazinsulfat vom Schmp.  $139^\circ$  gefällt wurde.



Natriumamalgam wirkt selbst beim Kochen in alkoholischer Lösung nicht auf Hydrotetrazin ein.

Ueberführung von Hydrotetrazin in *sym.* Dibenzoylhydrazin,



Eine Mischung von einem Theil Hydrotetrazin und sieben Theilen Benzoylchlorid wurde mit einer Lösung von zwölf Theilen Aetznatron in zwanzig Theilen Wasser sechs Stunden lang geschüttelt. Die hierdurch abgeschiedene Masse wurde durch weiteres Hinzufügen einer

Lösung von zwei Theilen Aetznatron in vier Theilen Wasser und etwa zweistündiges Schütteln von der Hauptmenge der Benzoësäure befreit, filtrirt und dann erst mit warmem Wasser, sodann noch mit Aether gewaschen. Das zurückbleibende Dibenzoylhydrazin wurde aus verdünntem Alkohol oder kochendem Toluol umkrystallisirt.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ . Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.  
Gef. » 69.88, 69.94, » 5.14, 5.08, » 11.73, 11.70.

Als Dibenzoylhydrazin wurde es erkannt durch seine Spaltung in Hydrazin und Benzoësäure beim Kochen mit Natronlauge.

Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, seidenartigen Nadeln und schmilzt bei  $238^{\circ}$ . Curtius<sup>1)</sup> giebt den Schmelzpunkt zu  $233^{\circ}$ , Borrisow<sup>2)</sup> zu  $237^{\circ}$  an. Entsprechend der oben angeführten Gleichung lässt sich Ameisensäure in dem wässrigen, alkalischen Filtrat vom Dibenzoylhydrazin nachweisen.

#### Synthese des Dihydrotetrazins aus Formylhydrazin.

Diese Synthese der bisher nur aus Diazoessigester gewonnenen Substanz verläuft gemäss der Gleichung:

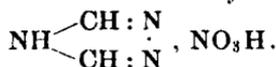


wenn man reines krystallisirtes Formylhydrazin sehr langsam auf  $150^{\circ}$  in einem Oelbad erhitzt, bis es keine Feuchtigkeit mehr abgiebt, und dann die Temperatur allmählich auf  $200^{\circ}$  erhöht. Die so gewonnene Rohbase wird in ihr Chlorhydrat verwandelt, Letzteres in wässriger Lösung mit Silberoxyd entchlort, abfiltrirt und auf dem Wasserbade verdampft, worauf die fast reine Base beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Bisweilen muss sie noch durch Fällung ihrer alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt werden.

Die Verbindung wurde mit Hydrotetrazin identificirt durch ihren Schmp.  $80^{\circ}$  und die Analyse ihres Chlorhydrats vom Schmp.  $151^{\circ}$ .

$C_2H_4N_4 \cdot \text{HCl}$ . Ber. C 19.93, H 4.15, N 46.50, Cl 29.42.  
Gef. » 20.00, » 4.20, » 46.48, » 29.38.

#### 1.2.4-Triazolnitrat aus Hydrotetrazin,



Fast alle Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, Chromsäure und Salpetersäure, lassen das Dihydrotetrazin unverändert oder zerstören es vollständig. Nur Sticktrioxyd verwandelt es ziemlich glatt unter folgenden Bedingungen in Triazolnitrat: Eine Lösung von einem Theil Hydrotetrazin (das nicht gereinigt zu sein braucht) in zwanzig Theilen Wasser wird gekühlt, bis etwa ein Viertel der Lösung erstarrt ist, und hierauf unter Eiskühlung Stickstofftrioxyd eingeleitet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 306. <sup>2)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 19, 505.

Eine hierbei zuerst entstehende, vergängliche, gelbe Farbe ist möglicherweise der Bildung eines unbeständigen Dinitroso-Hydrotetrazins,  $C_2H_2(NO)_2N_4$ , zuzuschreiben. Man lässt nun die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis diese Färbung fast ganz verschwunden ist, verdampft dann auf dem Wasserbade und krystallisirt den Rückstand aus der geringstmöglichen Menge heissen absoluten Alkohols um. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle behalten, wenn aus rohem Hydrotetrazin entstanden, eine gelbliche Farbe hartnäckig bei, während aus reinem Hydrotetrazin sofort rein weisses Triazolnitrat auskrystallisirt. Die auf dem Wasserbade vom Alkohol befreite Mutterlauge ergibt durch folgende Behandlung nochmals Triazolnitrat. Man löst sie in etwa 20 Theilen Wasser und sättigt sie unter den oben beschriebenen Bedingungen vollständig mit Sticktrioxyd, verdampft nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade zur Trockne und erhält durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wieder reines Triazolnitrat vom Schmp.  $138^\circ$  in Büscheln kleiner tetraëderähnlicher Zwillingkrystalle oder in kurzen Nadeln. Die Ausbeute besteht 90—94 pCt. der Theorie.



Ber. C 18.18,

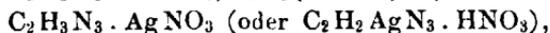
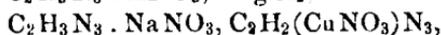
H 3.03,

N 42.42.

Gef. » 18.36, 18.32, 18.24, » 3.24, 3.22, 3.21, » 42.19, 42.31, 42.22.

Triazolnitrat sublimirt bei sorgfältigem Erhitzen fast unzersetzt; bei  $200^\circ$  entwickelt sich etwas Stickstoff und Kohlensäure; bei höherer Temperatur zersetzt es sich ohne Verkohlung unter Zischen und Entwicklung von Stickoxyden. Beim Erhitzen in einem Röhrchen tritt auch etwas Cyan auf, das beim stärkeren Erhitzen mit der bekannten hellrothen Flamme verbrennt. Triazolnitrat ist sehr leicht in Wasser mit stark saurer Reaction löslich, mässig in heissem, weniger in kaltem Alkohol, kaum in absolutem Aether, Chloroform und Essigester; es wird auch von concentrirter Schwefelsäure farblos gelöst.

Triazolnitrat bildet sehr beständige Doppelsalze, bezw. Doppelverbindungen, z. B.



sodass wir das Triazolnitrat lange Zeit für eine neue Säure und diese Doppelsalze für deren Salze hielten, zumal das Triazolnitrat durch Natron bezw. Natriumäthylat auch nicht in das freie Triazol, sondern in das in Alkohol lösliche Triazolnatriumnitrat verwandelt wird. Der Verdacht, dass hier doch ein Nitrat vorliegen könnte, wurde zuerst dadurch rege, dass der Körper selbst wie auch seine Doppelsalze sämtliche Reactionen der Salpetersäure, namentlich auch die mit

Brucin, geben. Diese Vermuthung wurde dadurch zur Gewissheit, dass das auf andere Weise synthetisch erzeugte Triazol (siehe unten) mit Salpetersäure eingedampft, dasselbe Product ergab.

#### Doppelverbindungen des Triazolnitrats.

Triazolnitrat verbindet sich ähnlich dem Hydrotetrazin leicht mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid zu gut definirten Doppelverbindungen.

Triazolnitrat-Silbernitrat,  $3\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3, 4\text{AgNO}_3$ , fällt als schwerer weisser Niederschlag in Form mikroskopischer Nadeln beim Vermischen der Lösung beider Componenten aus. Die Verbindung ist in Wasser schwer löslich, leicht dagegen in Salpetersäure oder Ammoniak, weniger leicht in Essigsäure. Gegen kochendes Wasser und gegen Licht ist sie unempfindlich.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_{21}\text{Ag}_4$ . Ber. Ag 40.15. Gef. Ag 40.20.

Triazolnitrat-Quecksilberchlorid,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3, 2\text{HgCl}_2$ , wird auf dieselbe Weise wie die Silbernitratverbindung erhalten; sie kann aus etwa  $60^\circ$  warmem Wasser in Form grosser, glänzender, durchsichtiger, octaëderähnlicher Krystalle erhalten werden, welche in Salzsäure leicht löslich sind.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ . Ber. N 8.30, Hg 59.38.  
Gef. » 8.64, » 59.10.

#### Triazol-Natriumnitrat, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3, \text{NaNO}_3$ ,

wird am besten erhalten, wenn man eine berechnete Menge Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung des Nitrats hinzufügt und die völlig klar bleibende Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft. Man erhält so kurze, farblose Nadeln, die in absolutem Alkohol sehr leicht löslich sind und nach eingetretener Gewichtskonstanz über Schwefelsäure folgende Analyse ergaben:

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{Na}$ . Ber. Na 14.93. Gef. Na 15.00 15.01.

Triazol-Silbernitrat,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3, \text{AgNO}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2\text{AgN}_3, \text{HNO}_3$ , wird als weisses, schweres, krystallinisches Pulver durch Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhalten und verhält sich im Uebrigen wie das oben beschriebene Triazolnitrat-Silbernitrat.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{Ag}$ . Ber. Ag 45.19. Gef. Ag 45.28, 45.26.

#### Triazol-Kupferniträt, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CuNO}_3)\text{N}_3$ ,

wird als türkisblauer Niederschlag aus einer Lösung des Triazolnatriumnitrats mit Kupferniträt gefällt.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{Cu}$ . Ber. Cu 30.44. Gef. 30.82.

Wie oben bemerkt, kann das freie Triazol nicht aus seinem Nitrat durch Alkali in Freiheit gesetzt werden, da es hierbei in die Doppelverbindung mit Natriumnitrat übergeht. Es wird am besten durch Zersetzung des Hydrochlorids mit Silberoxyd erhalten.

Triazol-Chlorhydrat,  $C_2H_3N_3 \cdot HCl$ ,

wird aus dem Nitrat durch mehrstündiges Erhitzen mit etwa der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure auf  $150^\circ$  erhalten, wobei freilich nebenbei noch Chlor, Nitrosylchlorid, Salmiak und andere Producte entstehen. Man dampft zur Trockne und krystallisirt aus siedendem absolutem Alkohol um. Das bis jetzt noch unbekannte Salz ergab bei der Analyse:

$C_2H_3N_3 \cdot HCl$ . Ber. C 22.75, H 3.79, N 39.81, Cl 33.65.  
Gef. » 22.84, » 3.92, » 39.61, 39.70, » 33.54.

Am besten erhält man es aber aus dem Nitrat, wenn man die Salpetersäure durch Reduction zerstört.

2 g Triazolnitrat werden in 250 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und dieser kalten Lösung ein Ueberschuss von 6-proc. Natriumamalgam hinzugefügt. Die Mischung wird nach 12-stündigem Stehen so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Das gelöste Natriumäthylat wird durch alkoholische Salzsäure als Kochsalz niedergeschlagen, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und dann im Vacuum zur Krystallisation gebracht. Das auf diese Weise erhaltene Triazol-Chlorhydrat krystallisirt in glitzernden, farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmp.  $168-169^\circ$ , ist viel leichter löslich in Wasser und absolutem Alkohol als das Nitrat und kann ohne Veränderung oder Verlust an Salzsäure umkrystallisirt werden, ist aber etwas hygroskopisch. Von den übrigen Lösungsmitteln wird es nicht aufgenommen.

$C_2H_3N_3 \cdot HCl$ . Ber. C 22.75, H 3.79, N 39.81, Cl 33.65,  
Gef. » 22.97, 22.92, » 4.06, 3.92, » 39.76, 39.74, » 33.42, 33.51.



Eine ziemlich concentrirte Lösung des Chlorhydrats wird mit einem Ueberschuss feuchten Silberoxyds bis zum fast völligen Verschwinden der Salzsäure-Reaction behandelt. Man verdampft alsdann das Filtrat im Vacuum und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Chloroform um, wobei bisweilen eine Spur unveränderten Chlorhydrats zurückbleibt.

Die auf diese Weise erhaltene Base krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, welche manchmal viereckige, briefcouvertähnliche Zwillingsbildungen zeigen. Sie schmilzt unzersetzt bei  $120^\circ$  und reagirt in völlig reinem Zustande neutral. Eine etwa vorhandene, schwach saure Reaction ist auf beigemengte Spuren ihres Chlorhydrats zurückzuführen, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform entfernt wird.

$C_2H_3N_3$ . Ber. C 34.78, H 4.35, N 60.87.  
Gef. » 34.53, 34.66, » 4.55, 4.51, » 60.40, 60.89.

Triazolkupfer,  $(C_2H_2N_3)_2Cu$ .

Die Identität dieser Verbindung mit 1.2.4-Triazol wurde noch durch die Darstellung ihrer Kupferverbindung bestätigt, die nach der Vorschrift von Pellizzari in Form eines blauen Niederschlags erhalten wurde.

$Cu(C_2H_2N_3)_2$ . Ber. C 24.05, H 2.05, N 42.08, Cu 31.87.

Gef. » 24.00, » 2.22, » 42.16, » 31.54, 31.66.

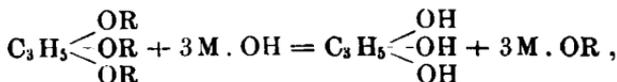
Endlich wurde noch das 1.2.4-Triazol nach der Methode von Freund und Meineke<sup>1)</sup> aus Formylsemicarbazid, bezw. Mercapto-triazol dargestellt und in jeder Weise mit unserem Product identificirt, trotzdem für dieses die Structurformel (1), für jenes die Structurformel (2) aus der Synthese abzuleiten wäre.



## 9. J. Lewkowitsch: Zur Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 8. Januar.)

Die Verseifung der Triglyceride ist bis vor Kurzem durch die folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt worden:



in welcher M ein einwerthiges Metallatom oder Wasserstoff bedeuten soll.

Diese Gleichung stellt jedoch nur den Endzustand dar und giebt keinen Aufschluss darüber, wie der Verseifungsprocess verläuft, dass heisst, sie beantwortet nicht die Frage, ob das Triglycerid gradauf in drei Moleküle Fettsäure und ein Molekül Glycerin gespalten wird, oder ob der chemische Umsatz stufenweise erfolgt, sodass zuerst Diglycerid, dann Monoglycerid gebildet wird, welches schliesslich in Fettsäure und Glycerin zerfällt.

Geitel<sup>2)</sup> hat nun jüngst auf Grund von physikalisch-chemischen Versuchen nachgewiesen, dass der Verseifungsprocess bimolekular verläuft und dass demnach ein Glycerid unter dem Einflusse verseifender Agentien zunächst in Diglycerid, dann in Monoglycerid u. s. w. gespalten wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2485.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1997 [55] 429.