

als es auf Zusatz von Sublimatlösung feine weisse Kryställchen (ca. 2.5 g) abscheidet, die man absaugt und dann mit etwa 5 ccm einer concentrirten Natriumsulfidlösung destillirt: sind etwa 1.5 ccm Destillat übergegangen, so fügt man zu letzterem unter Kühlung festes Kali, worauf sich ein Oel an die Oberfläche hebt, welches beim Einstellen des Gefässes in Eiswasser zu einer faserigen, niedrig schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Alle diese Eigenschaften stimmen auf das Pyrimidin. Da aber die Menge zur Bestimmung des Siedepunktes nicht ausreichte, so wurden die Krystalle mit trockenem Aether ausgeschüttelt, letzterem sodann durch Wasser entzogen und aus der wässrigen Lösung die Base als Pikrat gefällt; letzteres zeigte den richtigen Schmp. (156°). Aus der Menge des erhaltenen Quecksilberchloridpyrimidins (2.5 g), das die Formel $C_4H_4N_2 \cdot HgCl_2$ besitzt¹⁾, berechnet sich die Ausbeute an Pyrimidin auf etwa 25 pCt. der Theorie.

Hr. Dr. A. Katzenellenbogen hat mich bei dieser Untersuchung mit grossem Geschick unterstützt.

616. A. Hantzsch und Martin Lehmann:

Ueber Bisazoxyessigsäure, Bisazoxymethan und Hydraziessigsäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Unter den Umwandlungsproducten der Curtius'schen sogen. Triazoessigsäure, d. i. der von Hantzsch und Silberrad²⁾ als Bisdiazooessigsäure erkannten Verbindung $COOH \cdot CH < \begin{smallmatrix} N:N \\ N:N \end{smallmatrix} > CH \cdot COOH$ fällt die bereits von Curtius³⁾ als Triazoxyessigsäure kurz beschriebene Säure von der empirischen Formel $C_2H_2N_2O_3$ durch ihre intensiv rothe Farbe auf. Diese Säure musste damals natürlich als Abkömmling der sogen. Triazoessigsäure die Formel $C_6H_6N_6O_9$ erhalten. Im Anschluss an die oben citirte Arbeit, in der die Polymerisationsproducte aus Diazooessigester als dimolekular erkannt wurden, ist auch diese rothe Säure von Neuem im hiesigen Laboratorium untersucht worden, und zwar zuerst durch Hrn. Dr. Fritz Mayer. Nachdem derselbe an der Fortführung seiner orientirenden Versuche durch zwingende Gründe verhindert war, haben wir die Arbeit fortgesetzt und mit folgendem Resultat abgeschlossen:

Die rothe Säure, die am besten aus reiner Bisdiazooessigsäure durch Behandlung mit Stickstoffdioxid entsteht, ist nicht trimolekular, sondern gleich der Bisdiazooessigsäure bimolekular. Sie besitzt die Molekularformel $C_4H_4N_4O_6$ und entsteht aus Bisdiazooessigsäure ein-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1537.

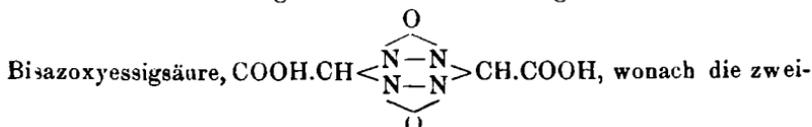
²⁾ Diese Berichte 33, 58.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 38, 557.

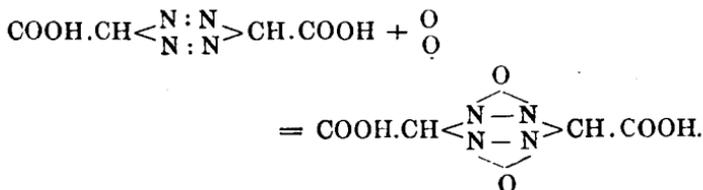
fach durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff nach der Gleichung:



Diese Oxydation der Bisdiazoessigsäure, $(\text{COOH}.\text{CHN}_2)_2$, ist keine Hydroxylierung, die neue Säure ist also keine Alkoholsäure von der Formel $[\text{COOH}.\text{C}(\text{OH})\text{N}_2]_2$, da sie sehr leicht, d. h. schon durch Schwefelwasserstoff wieder zu der ursprünglichen Bisdiazoessigsäure reducirt wird. Die zwei Sauerstoff-Atome werden vielmehr von den Stickstoff-Atomen fixirt, gemäss der empirischen Formel $(\text{COOH}.\text{CN}_2\text{O})_2$. Dadurch gelangt man mit Rücksicht auf die von Hantzsch und Silberrad ermittelte Structurformel der Bisdiazoessigsäure zu der Auffassung der rothen Säure als

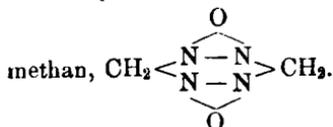


mal vorhandene Azogruppe der Bisdiazoessigsäure durch N_2O_4 in die Azoxygruppe verwandelt wird.



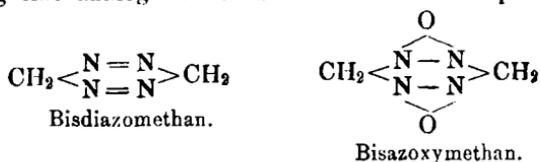
Bisazoxyessigsäure ist eine zweibasische Säure, deren Salze ebenfalls roth gefärbt sind, mit Ausnahme eines grünen Silbersalzes. Die neutralen Alkalisalze sind in wässriger Lösung unbegrenzt haltbar, die sauren Salze zersetzen sich dagegen ebenso wie die wässrige Lösung der freien Säure ungemein schnell in die später zu beschreibende Hydraziessigsäure.

Bei gelindem Erhitzen der Dicarbonsäure entsteht, freilich nur in minimaler Menge, unter Abspaltung von Kohlendioxyd das durch die Purpurfarbe seines Dampfes höchst charakteristische Bisazoxy-



Dieser einfachste Repräsentant einer neuen Körperklasse, für den das der obigen Formel entsprechende Molekulargewicht bestimmt werden konnte, ist dem Bisdiazometban (Bisazometban) in seinen Eigenschaften im Allgemeinen ähnlich, namentlich durch seine Löslichkeit in Wasser, neutrale Reaction und Indifferenz gegen Säuren und Basen. Dagegen ist er schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst flüchtig und sehr wenig beständig. Durch Schwefelwasser-

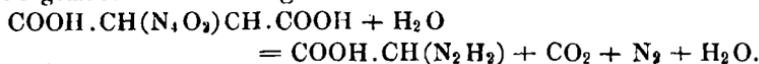
stoff wird Bisazoxymethan in Bisdiazomethan übergeführt, woraus sich unzweideutig eine analoge Constitution der beiden Körper ergibt:



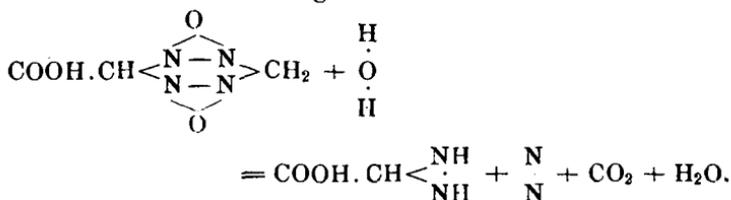
Diese Reduction entspricht der Ueberführung der Bisazoxyessigsäure in Bis(di)azoessigsäure; allein während sich umgekehrt Letztere auch zu Ersterer oxydiren lässt, kann man Bisdiazomethan z. B. durch N_2O_4 nicht zu Bisazoxymethan oxydiren; es wird hierbei zerstört.

Einer ganz anderen Reihe gehört die von Dr. Mayer bereits beobachtete weisse Säure an, die durch Zersetzung der Bisazoxyessigsäure mittels Wasser entsteht. Dieselbe ist die bisher unbekannte

einfachste Hydrazifettsäure, also Hydraziessigsäure $\text{COOH} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$, deren Existenzfähigkeit Curtius¹⁾ glaubte bezweifeln zu sollen. Die Bildung von Hydraziessigsäure aus Bisazoxyessigsäure durch Wasser erfolgt unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff gemäss der Gleichung



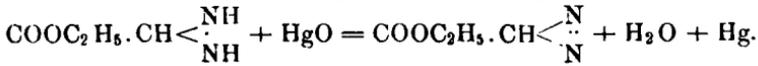
Der Vorgang dürfte etwa so zu erklären sein, dass ähnlich dem Uebergang von Glyoxyssäure in Oxalsäure und Glykolsäure, das Molekül der Bisazoxyessigsäure durch Einwirkung von Wasser zur einen Hälfte intramolekular oxydirt und zerstört, zur anderen Hälfte reducirt wird, und so Hydraziessigsäure als Bruchstück liefert. Noch anschaulicher wird der Vorgang durch die Annahme, dass die Dicarbonsäure zuerst in Kohlensäure und die Monosäure, Letztere sodann im Sinne nachstehender Gleichung zerfällt:



Die Hydraziessigsäure entsteht übrigens auch, wie nachträglich gefunden wurde, durch Reduction sowohl von Bisazoxyessigsäure als auch von Bisdiazooessigsäure in neutraler oder alkalischer Lösung durch Natriumamalgam, ist jedoch hier durch ein Silbersalz abzuscheiden und daher weniger bequem rein zu erhalten, als nach obigem Verfahren.

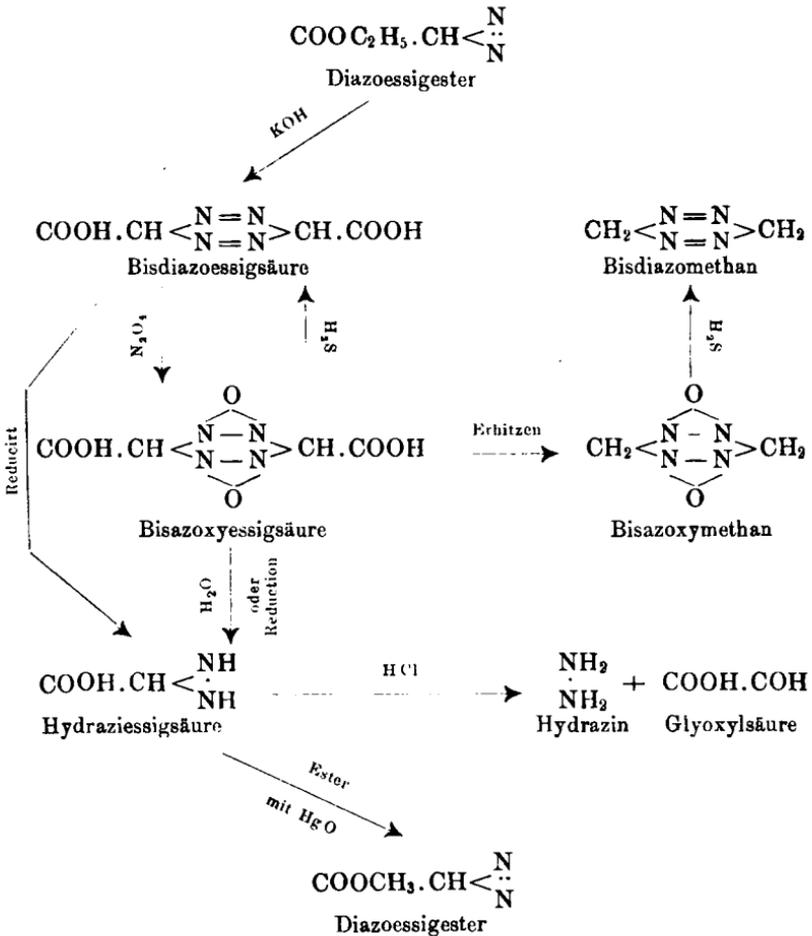
¹⁾ Diese Berichte 27, 777.

Hydraziessigsäure ist eine starke Säure, deren Salze jedoch keine besonders bemerkenswerthen Eigenschaften zeigen; dagegen sind ihre Ester durch Leichtlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet und gestattet deshalb, das Molekulargewicht kryoskopisch entsprechend der Formel $C_2H_4N_2O_2$ zu ermitteln. Hervorzuheben ist, dass die Ester durch Einwirkung von Quecksilberoxyd glatt zu Diazoessigester oxydirt werden:



Mit Wasser, leichter mit verdünnten Säuren, spaltet sich Hydraziessigsäure in Hydrazin und primär wohl in Glyoxylsäure. Doch wurden stets erhebliche, obgleich wechselnde Mengen von Oxalsäure gefunden, sodass die Glyoxylsäure grösstentheils in Oxalsäure und Glykolsäure gespalten worden sein muss.

In nachstehender Tabelle sind die Umwandlungsproducte der Bisazoxyessigsäure übersichtlich zusammengestellt.



In den obigen Formeln für Bisazoxyessigsäure und Bisazoxy-methan, ja auch für die Bisdiazoessigsäure ist die Structur der Ringe C_2N_4 und $C_2N_4O_2$ übrigens nicht definitiv bestimmt; es ist im Gegentheil zu erwägen, ob wegen der Leichtigkeit, mit der aus Diazoessig-ester, $COOC_2H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, die dimolekulare Säure entsteht, und mit der sich letztere z. B. bei der Reduction und Zersetzung durch Wasser wieder in die monomolekulare Hydraziessigsäure spaltet, nicht vielmehr die beiden ursprünglichen Diazostickstoffatome, $\cdot C \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, wenigstens durch eine Bindung mit einander in Beziehung bleiben, sodass auch folgende Structurformeln für die Bisdiazo-Verbindungen in Betracht kommen.

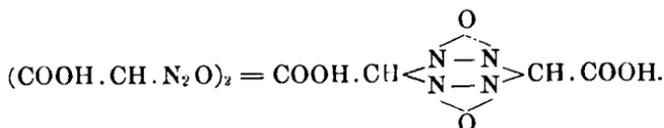


Freilich würde dies dazu führen, auch die Structurformel der Bisazoxyessigsäure entsprechend umzuformen und das ergibt, wie nicht weiter ausgeführt werden soll, neue Schwierigkeiten, sodass die obigen Formeln als die bequemsten beibehalten werden sollen.

Auch sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Nomenclatur dieser Verbindungen an einer Inconsequenz leidet. Denn das Polymere der Diazoessigsäure, $(COOH \cdot CHN_2)_2$ ist als Bis-Diazoessigsäure, dagegen das Oxydationsproduct der letzteren als Bis-azoxyessigsäure bezeichnet worden, während danach doch die ursprüngliche Bisdiazoessigsäure Bis-azoessigsäure zu nennen wäre. Da aber auch diese Bezeichnung aus hier nicht näher zu entwickelnden Gründen weder ganz correct noch zweckmässig ist, möchten wir die einmal vorgeschlagene und eingeführte Nomenclatur vorläufig nicht abändern.

Experimenteller Theil.

Bisazoxyessigsäure,



Bei seinen ersten Versuchen zur Darstellung der Säure wurde von Dr. Mayer nach dem von Curtius¹⁾ angedeuteten Verfahren gearbeitet, nach welchem Salpetrigsäuredämpfe über wasserhaltige Bisdiazoessigsäure, bezw. in eine Lösung ihres Natriumsalzes geleitet werden.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 38, 557.

Ausbeute und Reinheit der Substanz liessen jedoch, wie verschiedene Analysen lehrten, hierbei erheblich zu wünschen übrig. Ebenso ungünstige Resultate erhält man, wenn Bisdiazooessigsäure mit flüssigem Stickstoffperoxyd unter Kühlung bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe verrieben wird. Analysenreine Säure entsteht dagegen nach unseren Versuchen in fast quantitativer Ausbeute nach folgender Vorschrift aus ganz reiner, nach dem von Hantzsch und Silberrad angegebenen Verfahren¹⁾ hergestellter Bisdiazooessigsäure.

20 g trockner, fein verriebener Bisdiazooessigsäure werden in einem Becherglase unter beständigem Rühren bei Eiskühlung einem constanten Strome von getrocknetem, gasförmigem Stickstoffdioxyd (aus Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 und arseniger Säure) so lange ausgesetzt, bis sich eine Probe des sofort purpurroth werdenden Präparates in wenig kaltem Wasser mit carminrother Farbe langsam, aber völlig klar löst. Diese Lösung muss bei gelungener Operation nach einiger Zeit farblos werden und darf alsdann eine Reaction auf Oxalsäure nicht geben. Die Einwirkung von gasförmigem Stickstoffdioxyd geht augenblicklich, aber im Gegensatz zu dem leicht zu energisch wirkenden flüssigen Stickstoffperoxyd, nur unter mässiger Erwärmung vor sich und ergiebt bei guter Kühlung fast quantitativ sofort ein reines Präparat. Wir erhielten aus 20 g Bisdiazooessigsäure die gleiche Menge Bisazoxyessigsäure. Die so gewonnene Säure wird auf einer Thonplatte zwei Tage zur Entfernung anhaftender Stickoxydverbindungen über Natronkalk im Vacuum getrocknet. Sie stellt ein purpurrothes, dem Quecksilberjodid gleichendes, feinkrystallinisches Pulver dar und ist längere Zeit ohne nachweisbare Zersetzung haltbar. Erst allmählich tritt ein schwacher Geruch nach Cyan auf. Bei 148° (Curtius giebt 140° an) zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, unter Entwicklung eines purpurrothen Dampfes, der sich zu strahligen Kry stallen von Bisazoxymethan (siehe später) verdichtet.

$C_4H_4N_4O_6$. Ber. C 23.52, H 1.96, N 27.45.

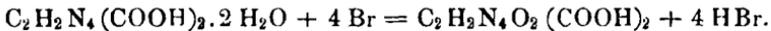
Gef. » 23.49, 23.50, » 2.01, 1.97, » 27.51, 27.49.

Bisazoxyessigsäure ist fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, doch ertheilt sie denselben schwache Rosafärbung; etwas löslicher ist sie in Alkohol und Wasser, deren carminrothe Lösungen stark sauer reagiren, sich jedoch rasch, namentlich bei gelindem Erwärmen, unter Gasentwicklung zersetzen. Mit 1 Mol.-Gew. Natron giebt sie eine nur kurze Zeit haltbare, ebenfalls rothe Lösung, in der sich, ähnlich wie in der rein wässrigen Lösung, unter Entfärben in wenigen Tagen die später zu beschreibende Hydraziessigsäure bildet. Unbegrenzt haltbar scheidet dagegen eine Lösung mit 2 Mol.-Gew. Natron zu sein, denn es lässt sich aus derselben noch nach halb-

¹⁾ Diese Berichte 33, 77.

jährigem Stehen das neutrale rothe Natriumsalz durch Eindunsten erhalten. Ueberschüssiges Alkali zersetzt die feste Säure fast augenblicklich, wobei die Lösung eine schwarzbraune Färbung annimmt, während neutrale Lösungen dadurch kaum verändert werden.

Bei unseren Versuchen bemerkten wir ferner, dass wasserhaltige Bisdiazoessigsäure auch durch andere Oxydationsmittel als Stickstoffperoxyd in Bisdiazoxyessigsäure übergeht. Lässt man z. B. fein pulverisirtes Bisdiazoessigsäure-Dihydrat¹⁾ im Exsiccator neben einem Schälchen mit Brom stehen oder leitet man über Bisdiazoessigsäure einen Strom von getrocknetem Chlorgas, so entsteht unter Bildung von Halogenwasserstoff augenblicklich Bisazoxyessigsäure.



Obleich die Gewinnung von Bisazoxyessigsäure auf Grund dieser Reactionen sehr einfach erscheint, empfiehlt es sich doch, nach der eingangs gegebenen Vorschrift zu arbeiten, da sich das Reactionproduct leichter von Stickoxyddämpfen befreien lässt als von den Halogenwasserstoff-Säuren. Sodann rathen wir auch, nicht grössere Mengen als 15–20 g Bisdiazoessigsäure auf einmal zu verarbeiten, will man nicht Gefahr laufen, ein ungleichmässiges, mit unveränderter Bisdiazoessigsäure verunreinigtes Präparat zu erhalten.

Auf eine directe Molekulargewichtsbestimmung der freien Säure musste bei ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser und Alkohol und ihrer Unlöslichkeit in anderen Lösungsmitteln verzichtet werden, auch gelang es nicht, einen hierzu geeigneten, reinen Ester derselben darzustellen. Dass sie aber bimolekular ist, geht daraus hervor, dass das durch Abspaltung von Kohlensäure entstehende Bisazoxymethan nachweislich bimolekular ist, sowie daraus, dass die Säure durch Reduction mit Schwefelwasserstoff wieder quantitativ in Bisdiazoessigsäure übergeht.

Bisdiazoessigsäure aus Bisazoxyessigsäure.

Bisazoxyessigsäure wird in wenig Eiswasser durch Anreiben möglichst fein vertheilt und unter guter Kühlung Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Die Reduction geht zusehends unter Abscheidung von Schwefel vor sich. Die ausgeschiedene, in dem Eiswasser fast unlösliche Bisdiazoessigsäure lässt sich leicht abfiltriren und wird von dem anhaftenden Schwefel durch Extrahiren mit absolutem Alkohol befreit, der diesen frisch gefällten, fein vertheilten Schwefel sehr leicht löst. Das Product giebt nach dem Trocknen auf der Thonplatte alle für die Bisdiazoessigsäure charakteristischen Reactionen und zeigt den der wasserhaltigen Säure eigenen Schmp. 152°.

Bisazoxyessigsäures Natrium, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2 \cdot (\text{COONa})_2$, ist von Dr. Mayer aus bisdiazoessigsäurem Natrium durch Behandeln

¹⁾ Diese Berichte 33, 77.

mit Stickstoffperoxyddämpfen erhalten und durch zwei Stickstoffbestimmungen als rein erwiesen worden.

$C_4H_2N_4O_6Na_2$. Ber. N 22.58. Gef. (Dr. Mayer) N 22.38, 22.58.

Wir haben das Salz in der Weise dargestellt, dass wir die berechnete Menge wässriger Natronlauge zu der mit Eiswasser aufgeschwemmten Säure zutropfen liessen und die entstandene neutrale Lösung im Vacuum eindunsteten. Dieses neutrale Salz krystallisirt in Form flacher, etwas hygroskopischer, rother Blättchen.

Ein saures Alkali-Salz haben wir in fester Form nicht isolirt. In wässriger Lösung ist es sehr unbeständig, denn, wie schon bemerkt, zersetzt sich eine rothe Lösung von 1 Mol.-Gew. Säure mit 1 Mol.-Gew. Natron schon nach einigen Tagen in der Kälte unter Entfärbung und enthält dann Hydraziessigsäure.

Bisazoxyessigsäures Baryum, $C_2H_2N_4O_2(COO)_2Ba$. Versetzt man eine mit Natronlauge neutralisirte Lösung von Bisazoxyessigsäure tropfenweise mit Chlorbaryum, so fällt ein fein krystallinischer, schwerer, orangegebor Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Salzsäure wieder löst. Wir haben das Salz nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt.

$C_4H_2N_4O_6Ba$. Ber. Ba 40.41. Gef. Ba 40.37.

Bisazoxyessigsäures Silber, $C_2H_2N_4O_2(COOAg)_2$. Auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat zu einer Lösung von neutralem bisazoxyessigsäurem Natrium entsteht, wie schon Dr. F. Mayer beobachtete, zunächst eine violetterohe, voluminöse Fällung, die sich nach einigen Augenblicken in einen dichten, dunkelgrünen, gegen Tageslicht unempfindlichen Niederschlag verwandelt. Eine Isolirung der primären, rothvioletteren Fällung war nicht möglich, da sich dieser Niederschlag jedesmal schon während des Filtrirens in das dunkelgrüne Salz umsetzte. Dasselbe ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei.

$C_4H_2N_4O_6Ag_2$. Ber. Ag 51.67. Gef. Ag 51.61, 51.64.

Bisazoxyessigsäures Silber explodirt beim Erhitzen im Schmelzröhrchen etwa bei 210° äusserst heftig; es ist löslich in Ammoniak und wird von Salpetersäure unter Ausscheidung der rothen Säure zersetzt. Betupft man dagegen das ganz trockne Salz mit wenig rauchender Salpetersäure, so färbt es sich tief violett und behält diese Färbung auch bei gelindem Erwärmen. Eine ganz ähnliche Reaction wird von Hantzsch und Silberrad in ihrer bereits citirten Arbeit¹⁾ als charakteristisch für Bisdiazoessigsäure angeführt: Das ursprünglich hellgelbe, bisdiazoessigsäure Silber färbt sich mit concentrirter Salpetersäure erst violett und giebt dann eine rothe Lösung. In Uebereinstimmung mit Silberrad erklären wir diese Farbenreaction dadurch,

¹⁾ Diese Berichte 33, 73.

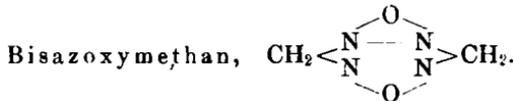
dass das bisdiazooessigsäure Silber durch die concentrirte Salpetersäure zu bisazoxyessigsäurem Salz oxydirt wird und sich als solches gegen Salpetersäure nunmehr wie unser grünes Silbersalz aus der rothen Säure verhält.

An dieser Stelle wollen wir noch bemerken, dass wir auch durch Doppelzersetzung ein dem Baryumsalz ähnelndes Calciumsalz unserer Säure, sowie die allerdings wenig beständigen Blei- und Quecksilber-Salze erhalten, jedoch nicht rein dargestellt haben. Aus allen diesen Salzen lässt sich auf vorsichtigen Zusatz von Säuren die Bisazoxyessigsäure wieder ausscheiden.

Löst man die rothe Säure in etwas mehr als der berechneten Menge Ammoniak, so hinterbleibt nach dem Eindunsten der dunkelrothen Lösung im Vacuum das rothe Ammoniumsalz der Säure. Verdampft man die Lösung dagegen auf dem Wasserbade, so entfärbt sie sich sehr bald unter lebhafter Gasentwicklung, und der Rückstand enthält Hydraziessigsäure.

Methyl- und Aethyl-Ester der Bisazoxyessigsäure

entstehen, wie bereits erwähnt, aus dem Silbersalz durch anhaltendes Erwärmen mit Jodmethyl, bezw. Jodäthyl als rothe, zähe Oele. Da dieselben nicht krystallinisch erhalten werden konnten, vielmehr eine barzige Consistenz zeigten und deshalb nicht genügend rein zu erhalten waren, haben wir von einer näheren Untersuchung abgesehen und nur constatirt, dass sie sich durch vorsichtigen Zusatz von Alkali wieder zu den Salzen der ursprünglichen Säure verseifen lassen.



Wie schon Curtius mitgetheilt, jedoch nicht weiter verfolgt hat, wird die rothe, von uns als Bisazoxyessigsäure erkannte Verbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure tiefgreifend zersetzt, wobei sich ein purpurrother, stechend riechender Dampf entwickelt, der sich beim Abkühlen zu rothen Krystallen verdichtet, während ein schwach gelblicher, in Wasser leicht löslicher, sauer reagirender Rückstand hinterbleibt. Wir haben trotz der äusserst geringen Ausbeute eine genügende Menge dieses merkwürdigen rothen Sublimats dargestellt, um die Constitution desselben und seine Eigenschaften ermitteln zu können. Eine nur einigermaassen ergiebige Darstellungsmethode zu finden, war uns, trotz vieler Abänderungsversuche nicht möglich; wir sind vielmehr zu dem nachfolgenden, einfachen Verfahren zurückgekehrt.

Reine Bisazoxyessigsäure wird mit der dreifachen Menge von ausgeglühtem Seesand verrieben und in Portionen von $1\frac{1}{2}$ –2 g in sorgfältig getrockneten, etwa 15–20 cm langen Reagirgläsern, die nacheinander in ein Sandbad gesteckt werden, allmählich erwärmt, bis die rothen Dämpfe aufzutreten beginnen; alsdann wird die Mündung der Gläser sofort mit einem Wattebausch verschlossen. Ohne weitere Wärmezufuhr geht die Reaction schnell durch die ganze Masse vor sich; finden sich in der Beschickung noch rothe Partikelchen unzersetzter Substanz, so ist von Neuem gelinde zu erwärmen. Während sich die Wände der Reagirgläser unten mit Wasserdampf beschlagen, verdichtet sich der rothe Dampf im oberen Theil derselben zu zarten, nadelförmigen Krystallen, die sich durch vorsichtiges Erhitzen von einer Stelle zur anderen sublimiren lassen. Nach dem Erkalten wird die sehr geringe Substanzmenge aus den Reagensgläsern möglichst schnell mit Hülfe einer geschorenen Federfahne gesammelt, auf einer Thonplatte sehr rasch abgepresst und sofort in das tarirte, mit Glasstöpsel verschliessbare Wägegläschen gebracht. Eine zu starke Erwärmung ist, ebenso wie die Verwendung grösserer Portionen von Bisazoxyessigsäure, beim Sublimationsversuche zu vermeiden, da sich sonst die Ausbeute an Sublimat noch mehr verringert. Diese ist schon bei allen Vorsichtsmaassregeln äusserst schlecht. Wir erhielten aus 5 g Bisazoxyessigsäure selten mehr als 0.06–0.08 Bisazoxymethan, also 1–2 pCt. der theoretischen Ausbeute. Indessen ist dieser kostbare Körper wenigstens sofort rein, denn die Analyse des nach obiger Vorschrift dargestellten Präparats stimmte ganz gut auf die Zahlen der Formel $C_2H_4N_4O_2$.

$C_2H_4N_4O_2$. Ber. C 20.69, H 3.45, N 48.27.

Gef. » 20.15, » 3.60, » 48.76, 48.45.

Bei der Verbrennung wurde wegen der ungemeynen Leichtflüchtigkeit des Körpers ein sehr langes Verbrennungsrohr verwendet und mit Rücksicht auf den hohen Stickstoffgehalt zwei lange Kupferspiralen vorgelegt. Die Substanz wurde dazu in einem kleinen Röhrchen abgewogen, über das sich kapselartig ein etwas weiteres überschieben liess.

Das Molekulargewicht haben wir kryoskopisch in Benzollösung bestimmt und entsprechend der Formel $C_2H_4N_4O_2$ gefunden. Der Körper ist also sicher dimolekular und hiernach ist auch die ursprüngliche rothe Säure mit Sicherheit dimolekular.

0.0896 g Sbst. in 14.964 g Benzol: Depression 0.27°. — 0.0954 g Sbst. in 14.964 g Benzol: Depression 0.29°.

$C_2H_4N_4O_2$. Ber. Mol.-Gew. 116. Gef. Mol.-Gew. 108, 107.

Die etwas zu niederen Werthe können zum Theil durch die Flüchtigkeit des Bisazoxymethans bedingt worden sein.

Bisazoxymethan bildet bis 1 cm lange, meist kurze, zarte, bisweilen verzweigte, purpurrothe Nadeln und zeigt bei raschem Erhitzen im Capillarrohr den scharfen Schmp. 75°, verwandelt sich aber schon zwischen 30—40° in einen schweren, schön carminrothen Dampf, der sich an den kalten Stellen des Reagirglases sofort wieder verdichtet. Seine Flüchtigkeit ist so gross, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur zusehends im Exsiccator verschwindet. Mit Wasser bildet es leicht eine ziegelrothe Lösung von neutraler Reaction. Noch leichter wird es von den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin etc. und zwar mit tieferer Farbe aufgenommen, sodass es durch Letztere aus einer wässrigen Lösung grösstentheils ausgeschüttelt werden kann, jedoch lässt es sich wegen seiner Flüchtigkeit nicht durch Verdunsten der genannten Lösungsmittel wiedergewinnen. Weder mit Säuren noch mit Basen bildet es Salze; Silbernitrat und Quecksilberchlorid werden schon in der Kälte nach kurzer Zeit reducirt. Es ist auch an sich sehr zersetzlich. Die vollständig trocknen Krystalle werden nämlich trotz Aufbewahrens über Natronkalk im gutgekühlten Exsiccator bald feucht, nehmen eine braunrothe Farbe an und zerfliessen nach einigen Tagen zu einer sauer reagirenden Masse, in der noch vereinzelt Krystalle von unzersetztem Bisazoxymethan eingebettet sind.

Die Bildung des Bisazoxymethans aus seiner Dicarbonsäure gemäss der Gleichung



verläuft, wie schon bemerkt, nur minimal in diesem Sinne; im Gegentheil überwiegen, entsprechend der sehr schlechten Ausbeute, weiter gehende Zersetzungen. Erhitzt man nämlich nur so lange, als rothe Dämpfe entweichen, so hinterbleibt ein gelblicher, in Wasser leicht löslicher, sauer reagirender Rückstand. Derselbe entwickelt aber bei stärkerem Erhitzen weisse Dämpfe, die sich zu einem krystallinischen Sublimat verdichten, das zu Folge des Schmelzpunktes von 148° und seiner Reactionen als Bisdiazomethan (C-Dihydrotetrazin)

$\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{N}:\text{N} \\ \text{N}:\text{N} \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$ erkannt wurde. Dieser gelbliche Rückstand besteht also offenbar aus stark verunreinigtem Bisdiazomethan, denn er ist in Wasser leicht löslich und erzeugt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid Niederschläge wie Bisdiazomethan.

Unsere Versuche, die sehr geringe Ausbeute an Bisazoxymethan durch veränderte Versuchsbedingungen zu verbessern, waren erfolglos. Das Silbersalz der Bisazoxyessigsäure verpufft auch bei vorsichtigstem Erhitzen, ohne merkliche Mengen von Bisazoxymethan zu erzeugen. Als wir die Säure mit Benzol, in dem sie selbst unlöslich, das Bisazoxymethan jedoch leicht löslich ist, einschlossen, und im Paraffinbad langsam erhitzen, trat zwar zwischen 70 und 80° bereits eine

lebhaft Gasentwicklung, trotzdem aber kein Bisazoxymethan auf. Das Benzol blieb völlig farblos, dagegen sinterte die Substanz allmählich mehr und mehr zusammen und wurde schliesslich teigig und graugelb. Die entwickelten Gasblasen erwiesen sich als ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff. Das Benzol verdunstete ohne Rückstand zu hinterlassen, dagegen enthielt die gelbliche, feste Masse wesentliche Mengen unreiner Hydraziessigsäure.

Bisdiazomethan aus Bisazoxymethan entsteht am leichtesten durch Reduction mit Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



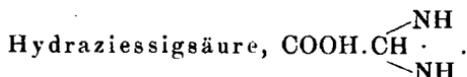
Leitet man in eine wässrige oder alkoholische Lösung von Bisazoxymethan im Kältegemisch Schwefelwasserstoff ein, so entfärbt sie sich in kurzer Zeit unter Schwefelabscheidung. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch Filtriren von dem abgeschiedenen Schwefel befreit und das Filtrat im Vacuum zur Trockne eingeeengt. Es hinterbleiben glänzende, gut ausgebildete, farblose Krystalle vom Schmp. 148°, die unzerstört in langen farblosen Nadeln sublimiren und die für Bisdiazomethan charakteristischen Doppelsalze geben; danach ist also das C-Dihydrotetrazin, $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{N}:\text{N} \\ \text{N}:\text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}_2$, und nicht das isomere N-Dihydrotetrazin, $\text{CH}\langle\begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{N} \\ \text{N} - \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}$, entstanden.

Ein Versuch, umgekehrt das Bisdiazomethan durch Stickstoffdioxid zu Bisazoxymethan zu oxydiren, gelang nicht. Das Bisdiazomethan verwandelt sich hierbei, ebenso wie es für das isomere Dihydrotetrazin bereits bekannt ist, in Triazol¹⁾. Auch gelang es

¹⁾ Diese Berichte 33, 85, Anmerkung von A. Hantzsch: Bei dieser Gelegenheit möchte ich ein Versehen berichtigen, auf das mich Hr. Pinner freundlichst aufmerksam gemacht hat. An der citirten Stelle ist von Silberrad und Hantzsch die Oxydation des einfachsten Hydrotetrazins durch salpetrige Säure zu Triazol beschrieben; es war mir hierbei entgangen und ist deshalb leider nicht citirt worden, dass schon Pinner diese Reaction bei complicirteren Hydrotetrazinen mehrfach beobachtet hat, z. B. Ann. d. Chem. 297, 237, sodass ich hiermit gern Pinner als Entdecker dieser Reaction ausdrücklich anerkenne.

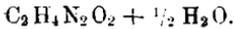
Ferner steht in unserer Vorschrift zur Darstellung der Hydrotetrazindicarbonsäure (diese Berichte 33, 77) auf der obersten Zeile, dass die Masse »in eine Lösung von 57 Theilen Wasser eingetragen wird«. In diesem unverständlichen Satz ist beim Druck das Wesentlichste ausgelassen worden; der Passus sollte lauten: »in eine Lösung von 57 Theilen Aetzkali in 13 Theilen Wasser eingetragen wird«, was für die Darstellung der Säure natürlich von Wichtigkeit ist.

nicht, an ein anderes Bisdiazomethan-Derivat, die Tris-Bisdiazomethan-Tetracarbonsäure, Sauerstoff anzulagern, um durch Erhitzen des erwarteten Oxydationsproductes Bisazoxymethan zu erhalten.



Bereits oben haben wir erwähnt, dass eine wässrige Lösung von reiner Bisazoxyessigsäure, desgl. eine solche mit 1 Mol.-Gew. Natron schon in der Kälte, schneller bei langsamem Erwärmen unter Abspaltung von Kohlensäure und Stickstoff farblos wird. Aus warmen, concentrirten Lösungen, die etwa 5—8 pCt. Bisazoxyessigsäure enthalten, scheidet sich alsdann beim Abkühlen ein weisser, sauer reagirender, krystallinischer Körper ab, der schon von Dr. Mayer beobachtet, jedoch nicht rein dargestellt wurde. Wir haben denselben als die bisher in fester Form noch nicht bekannte Hydraziessigsäure erkannt. Allerdings ist die Reindarstellung dieser Säure nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln möglich, denn sobald man die wässrige Lösung von Bisazoxyessigsäure über 40° hinaus erwärmt, tritt, zumal bei Verwendung unreinen Ausgangsmaterials, eine nicht unbedeutende, stets schwankende Menge von Oxalsäure auf, die sich nur schwer und unter grossen Verlusten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser entfernen lässt. Da Dr. Mayer die Bisazoxyessigsäure durch Uebergiessen mit heissem Wasser zersetzte, ist es nach dem vorher Gesagten nicht auffallend, dass er ein von Oxalsäure begleitetes Product erhielt.

Reine, von Oxalsäure von vornherein freie Hydraziessigsäure erhält man folgendermaassen: 5 g reine Bisazoxyessigsäure werden in einem Kölbchen mit 100 g Wasser aufgeschlemmt und bei 25—30° so lange digerirt, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Die Reaction geht unter reichlicher Gasentwicklung vor sich. Während sich die rothe Säure allmählich vollständig löst, scheiden sich manchmal bereits in der noch warmen Flüssigkeit weisse Flocken von Hydraziessigsäure ab. Nach erfolgter Entfärbung wird stark gekühlt, die reichlich auskrystallisirte Säure abfiltrirt, mit Eiswasser zwei bis drei Mal nachgewaschen und auf einer Thonplatte im Vacuum getrocknet. Ist die Reaction glatt verlaufen und die Temperatur nicht über 30° gestiegen, so darf in der Mutterlauge Oxalsäure nicht nachweisbar sein. Das Filtrat enthält noch etwas Hydraziessigsäure und kann zur Darstellung von Salzen benutzt werden. Wir erhielten auf diese Weise aus 5 g Bisazoxyessigsäure 1.8—2.0 g reine, trockne Hydraziessigsäure. Die Analysen der exsiccatorrocknen Substanz stimmen sehr genau auf die ein halbes Molekül Wasser enthaltende Säure.



Ber. C 24.74,

H 5.15,

N 28.86.

Gef. » 24.80, 24.63, 24.70, » 4.98, 5.15, 5.10, » 28.83, 28.78, 28.89.

Dass die Bildung von Hydraziessigsäure aus Bisazoxyessigsäure nach der Gleichung:



vor sich geht, haben wir durch Messung des bei der Zersetzung frei werdenden Stickstoffs bestätigt.

Berechnet 1 Molekül N_2 aus $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$:

N 13.7,

Gefunden:

N 13.15, 13.30.

Die Kohlensäure wurde nur qualitativ durch Einleiten der entweichenden Gase in Barytwasser nachgewiesen. Eine exacte quantitative Bestimmung der flüchtigen Zersetzungsproducte ist insofern mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, als in Folge der niederen Temperatur, bei der die Reaction allein glatt und im Sinne obiger Gleichung verläuft, Stickstoff sowohl, wie Kohlensäure nicht immer vollständig in die zur Messung bezw. Wägung dienenden Apparate getrieben werden können.

Dass unter den obigen Bedingungen aus Bisazoxyessigsäure quantitativ Hydraziessigsäure gebildet wird, lässt sich aber auch dadurch nachweisen, dass die Titration des oxalsäurefreien Zersetzungsproductes einer bekannten Menge Bisazoxyessigsäure mit Natronlauge genau die nach obiger Gleichung berechnete Säuremenge ergab.

Hydraziessigsäure stellt ein weisses, sich zu Flocken zusammenballendes Krystallmehl dar, das aus winzigen Nadelchen besteht und sich bei raschem Erhitzen bei etwa 190° unter Entwicklung ammoniakalisch riechender Gase zersetzt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie wenig oder garnicht löslich. Nur in siedendem Wasser löst sie sich zu ungefähr 2 pCt., jedoch nicht ohne eine geringe Zersetzung, lässt sich aber daraus gut umkrystallisiren. Sie reagirt sehr stark sauer und erwies sich durch einen approximativen Leitfähigkeitsversuch als stark dissociirt.

Gefunden bei 25° und v 32 μ 73.0.

Hydraziessigsäure dürfte also etwa so stark sein wie Monochloroessigsäure (bei v 32: μ 72.4).

Dementsprechend lässt sie sich auch mittels Kali- oder Natronlauge mit Phenolphthaleïn scharf titriren. In neutraler und auch in alkalischer Lösung ist sie recht beständig und kann daraus durch vorsichtiges Ansäuern wieder abgeschieden werden. Durch Eindampfen der neutralen Lösungen hinterbleiben die neutral reagirenden Kalium-, Natrium- und Ammonium-Salze, die wir jedoch nicht näher untersuchten. Mit Chlorcalcium giebt Hydraziessigsäure ein weisses, voluminös ausfallendes, in Ammoniak und Chlorammonium, sowie in

Essigsäure und Mineralsäuren leicht lösliches Calciumsalz. Daher wird auch eine stark ammoniakalische oder viel Chlorammonium enthaltende Lösung der Säure durch Chlorcalcium überhaupt nicht gefällt. Aehnlich verhält sie sich auch gegen Chlorbaryum. Bleiacetat fällt ein schweres, weisses Bleisalz, Quecksilberoxydulnitrat ein weisses Quecksilbersalz. Goldchlorid, Platinchlorid, ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling's Reagens werden in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen reducirt.

Zu Folge des verschiedenen Verhaltens der Calciumsalze von Oxalsäure und Hydraziessigsäure gegen Chlorammonium und Essigsäure kann in einer Lösung, die neben Hydraziessigsäure als Verunreinigung Oxalsäure enthält, die Letztere unschwer folgendermaassen nachgewiesen werden.

Einige Tropfen der fraglichen Lösung werden mit soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit schwach darnach riecht. Auf Zusatz von wenig Chlorcalcium entsteht in derselben eine weisse Fällung. Verschwindet diese, sobald man etwas Chlorammoniumlösung zugiebt, so ist Oxalsäure nicht vorhanden; bleibt ein Theil des Niederschlags ungelöst, so säuert man mit Essigsäure an. Wird alsdann die Lösung vollständig klar, so ist nur Hydraziessigsäure vorhanden, dagegen zeigt eine oft nur schwache Trübung die Gegenwart von Oxalsäure an.

Hydraziessigsäures Silber, $\begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{N} > \text{CH} \cdot \text{COO Ag} \\ | \\ \text{NH} \end{matrix}$. Dieses bisher einzig bekannte Derivat der Säure ist, nach dem von Curtius¹⁾ angegebenen Verfahren bereitet, sehr lichtempfindlich. Wir haben aus unserer reinen Hydraziessigsäure ein rein weisses, sehr indifferentes Silbersalz gewonnen und vermuthen, dass das von jenem Autor beobachtete Salz wahrscheinlich in Folge einer Verunreinigung so sehr lichtempfindlich war, zumal wir ebenfalls aus etwas unreineren Proben der Säure lichtempfindliche Silbersalze erhielten.

Reines, hydraziessigsäures Silber kann man, ohne die etwas kostbare Säure trocken isoliren zu müssen, auch folgendermaassen erhalten.

Man zersetzt eine bekannte Menge reiner Bisazoxyessigsäure mit genügend viel Wasser bei 25°. Hat man sich nach erfolgter Entfärbung von der Abwesenheit von Oxalsäure, wie oben angegeben, überzeugt, so giebt man soviel Natronlauge oder Ammoniak hinzu, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt und versetzt mit der berechneten Menge Silbernitrat. Es fällt sofort ein schwerer, weisser Niederschlag aus, der sich gut abfiltriren, auswaschen und im Vacuum trocknen lässt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 777.

$C_3H_3N_2O_2Ag$. Ber. Ag 55.38, C 12.3, H 1.5.

Gef. » 55.52, 54.97, » 11.94, » 1.3.

Hydraziessigsäures Silber ist leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Beim Erhitzen versprüht das Salz plötzlich ohne Geräusch, worauf bei der Analyse besondere Rücksicht zu nehmen ist. Mit Hilfe des reinen Silbersalzes erhielten wir den

Hydraziessigsäure-Methylester, $COOCH_3 \cdot CH \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}$.

Das trockne Salz wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in Benzollösung auf dem Wasserbade erwärmt; wir verwendeten eine Benzollösung statt einer ätherischen mit Rücksicht auf die ungünstigen Resultate, die wir bei der Esterificirung der Bisazoxyessigsäure mit einer ätherischen Jodmethyllösung erhielten. Die Reaction tritt erst nach einiger Zeit ein und ist nach etwa 2 Stunden beendet. Nach dem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit bleibt der Ester bisweilen, namentlich, wenn er nicht ganz rein ist, einige Zeit ölig. Erstarrt, bildet er kleine, weisse Krystallnadeln, die am besten aus Benzol umkrystallisirt werden und dann den Schmp. 102^o zeigen.

$C_3H_6N_2O_2$. Ber. N 27.64. Gef. N 27.71.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzollösung erwies unzweideutig die einfache Formel, die damit natürlich auch für die Hydraziessigsäure nachgewiesen ist.

0.0984 g Ester in 12.324 g Benzol: Depression 0.41^o. — 0.1260 g Ester in 12.324 g Benzol: Depression 0.53^o.

$C_3H_6N_2O_2$. Ber. Mol.-Gew. 102. Gef. Mol.-Gew. 95.4, 94.5.

Hydraziessigsäure - Methylester ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, sowie merkwürdiger Weise auch in Wasser. Eine solche Lösung reagirt nach kurzer Zeit, in Folge eingetretener Verseifung, schwach sauer. Wird er mit der berechneten Menge Natronlauge eingedampft, so hinterbleibt hydraziessigsäures Natrium. Schüttelt man eine wässrige Lösung des Esters mit frischgefälltem Quecksilberoxyd, so tritt die von Curtius¹⁾ für Hydrazipropionsäure bereits angegebene Reaction ein: Der Hydraziessigsäureester wird unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zu Diazoessigeste oxydirt. Wir erhielten also auf diese Weise unser Ausgangsmaterial zurück, das wir durch sein Verhalten gegen Jodlösung als Diazoessigeste kennzeichnen konnten.

Die Spaltung der Säure, die ausser Hydrazin primär Glyoxylsäure liefern sollte, erfolgte langsam schon beim Kochen der wässrigen Lösung; sehr rasch und schon in der Kälte durch verdünnte Säuren, in denen sich die Hydraziessigsäure sehr viel leichter als in Wasser löst. So ergab eine salzsaure Lösung beim Eindunsten Krystalle von Hydrazin-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem., 44, 554.

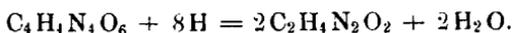
chlorhydrat. Die zu erwartende Glyoxylsäure haben wir dagegen nicht nachweisen können, sondern statt derselben wechselnde Mengen von Oxalsäure gefunden, die offenbar durch secundäre Spaltung der Glyoxylsäure durch die Salzsäure in Oxalsäure und Glykolsäure entstanden ist. Die gefundene Menge Oxalsäure betrug einmal 32.5 pCt. und ein zweites Mal 41.3 pCt. der theoretischen Menge Glyoxylsäure.

Durch dieses Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren unterscheidet sich die Hydraziessigsäure hauptsächlich von der durch W. Traube¹⁾ entdeckten, um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrazinoessigsäure, $\text{H}_2\text{N.NH.CH}_2\text{.COOH}$, die mit Säuren gut krystallisierende Salze bildet. Auch liefert Letztere mit Salicylaldehyd (nicht mit Benzaldehyd, wie sonst allgemein nach Traube die Hydrazinosäuren) ein directes Condensationsproduct, wogegen Hydraziessigsäure in wässriger Lösung mit aromatischen Aldehyden nicht reagirt. In salzsaurer Lösung entsteht mit Benzaldehyd Benzalazin, also ein Condensationsproduct des freien Hydrazins.

Analog der glatten Bildung der Hydrazipropionsäure aus Hydrazinhydrat und Brenztraubensäure nach Curtius²⁾ versuchten wir eine Synthese der Hydraziessigsäure aus Hydrazin und Glyoxylsäure, erhielten aber immer nur das Hydrazinsalz dieser Säure und nicht ein Condensationsproduct derselben.

Die Zersetzung der Bisazoxyessigsäure durch Wasser unter Bildung von Hydraziessigsäure ist mit einem Verlust von 50 pCt., die als Stickstoff und Kohlensäure entweichen, verbunden.

Die Reduction der Bisazoxyessigsäure mit Natriumamalgam ergiebt dagegen quantitativ Hydraziessigsäure nach der Gleichung:



Lässt man nämlich auf die rothe, neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung von Bisazoxyessigsäure einprocentiges Natriumamalgam in der Kälte einwirken, so wird sie nach einiger Zeit farblos. Die Flüssigkeit enthält zu Folge einer negativen Benzalazinprobe kein freies Hydrazin, und giebt mit Silbernitrat, nach dem Neutralisiren mit verdünnter Salpetersäure, das weisse, gegen Licht fast unempfindliche Silbersalz der Hydraziessigsäure, ebenso auch die übrigen für diese Säure charakteristischen Reactionen. Aehnlich erfolgt auch die Reduction von Bisdiazoessigsäure in neutraler Lösung mittels Natriumamalgam. Dieselbe beansprucht allerdings etwas mehr Zeit, giebt sich aber auch durch das Farbloswerden der Flüssigkeit als beendet zu erkennen und vollzieht sich nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 29, 2729.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem., 44, 554.

Auch in diesem Falle ist in dem neutralisirten Filtrat Hydrazin nicht nachweisbar, die Bisdiazoessigsäure wird durch Natriumamalgam glatt zu Hydraziessigsäure reducirt, wie aus dem weissen Silbersalz und den übrigen charakteristischen Reactionen dieser Säure hervorgeht.

Im Gegensatz zu diesen völlig glatt verlaufenden Reductionen der beiden Säuren in alkalischer Lösung, ist uns eine solche mittels Essigsäure und Zinkstaub nicht gelungen, denn die in Eisessig so gut wie unlöslichen Säuren wurden innerhalb 24 Stunden fast gar nicht angegriffen.

617. A. Hantzsch: Zur Formel des Cotarnins.

(Eingegangen am 22. December.)

Kürzlich hat Hr. Decker¹⁾ meinen Versuchen über das Cotarnin²⁾, namentlich über seine abnormen Leitfähigkeits-Erscheinungen, eine nach seiner Meinung neue und bessere Deutung durch die Annahme geben wollen, dass das freie Cotarnin, gemäss der von ihm wahrscheinlich gemachten Formel, als ringförmig geschlossenes Carbinol in wässriger Lösung zum quaternären Ammoniumhydroxyd ionisirt werde. Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass ich die Anwesenheit dieser letzteren Base in der wässrigen Lösung bereits angenommen und mich dementsprechend auf S. 3130 (was Hrn. Decker entgangen sein dürfte) wörtlich so ausgesprochen habe — dass ausser den Ionen der wirklichen Ammoniumbase nicht nur die Roser'sche Aldehydbase, sondern noch eine ringförmig geschlossene Carbinolbase anzunehmen sei, (welch' letztere eben mit dem Decker'schen Cotarnin identisch wäre). Die Bemerkung Decker's, meine Hypothese könne die abnormen Leiterscheinungen und die sehr stark basische Natur des Cotarnins nicht erklären, entbehrt somit der Begründung, da ich umgekehrt diese Erscheinungen genau so wie Decker, aber bereits vor ihm, auf die Existenz der quaternären Base in der wässrigen Lösung zurückgeführt habe.

Bei einem Unterschied zwischen Decker's und meinen Ansichten kann es sich danach nur um folgende Möglichkeiten handeln:

Ob das freie Cotarnin in festem Zustande die ältere Roser'sche Aldehydformel oder die neuere Decker'sche Ringformel besitzt, bezw. ob in der wässrigen Cotarninlösung ausser den Ionen des Cotarniniumhydrats gemäss Decker's Ansicht nur die Carbinolbase existirt, die ich Pseudocotarnin zu nennen vorgeschlagen hatte, oder ob gemäss

¹⁾ Diese Berichte 33, 2273.

²⁾ Diese Berichte 32, 3130.