

Das Gesamtergebniss lautet dahin, dass Indigo bei der Siedemethode in allen verwendeten Lösungsmitteln, Chinolin, Anilin, Phenol, *p*-Toluidin, das einfache Molekulargewicht liefert, ebenso bei der Gefriermethode in Anilin und Phenol. Nur gefrierendes *p*-Toluidin hat zu Doppelmolekülen von Indigo geführt. Beim Siedepunkt des *p*-Toluidins sind diese aber bereits wieder in einzelne Moleküle auseinander gefallen.

#### 422. Carl Bülow:

Ueber das 1-*N*-Amido-3.4-triazol (*N*-Amido- $\beta$ , $\beta'$ -pyrrodiazol), ein Beitrag zur Kenntniss des sogenannten *N*-Dihydotetrazins (Isobisdiazomethans, Trimethintriazimid).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. Juli 1906.)

Curtius und Lang<sup>1)</sup> theilen in ihren Untersuchungen »Ueber Triazoverbindungen« mit, dass man unter bestimmten Bedingungen aus »Triazoessigsäure« drei Isomere von der Formel  $C_3H_6N_6$  erhalten kann.

Hantzsch und Silberrad<sup>2)</sup> machten dann bei einer erneuten Bearbeitung dieses Gebietes die überraschende Beobachtung, dass die Molekulargrösse von wenigstens zweien dieser Körper »nicht der Formel  $C_3H_6N_6$ , sondern der Formel  $C_2H_4N_4$  entspricht; jene Verbindungen, das »Trimethintriazimid« und der Körper  $(CN_2H_2)_n$ , sind also nicht, wie die erstgenannten Chemiker berichten, trimolekulare, sondern dimolekulare Condensationsproducte des Diazomethans«.

Weiterhin konnten Hantzsch und Silberrad nachweisen, dass dementsprechend auch die Curtius'sche »Tridiazooessigsäure« nicht tri- sondern di-molekular ist und endlich, dass die aus »Tricarbonsäure« durch Kalilauge entstehende »Dicarbonsäure«, welcher Curtius und Lang die Formel  $C_3H_4N_6(COOH)_2$  zuschreiben, nicht so einfache, sondern viel complicirtere Zusammensetzung hat. Da bei dieser Reaction zudem noch ein Isomeres der ursprünglichen »Bisdiazooessigsäure« von gleichem Molekulargewicht entdeckt wurde, so folgt, dass sie durch Behandlung mit Lauge theils isomerisirt, theils im Sinne der Gleichung:



in eine Tetracarbonäure verwandelt wird.

<sup>1)</sup> Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 58 [1900].

<sup>2)</sup> Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 531—558 [1888].

Diesen zwei isomeren Säuren  $C_2H_2N_4(COOH)_2$  entsprechen vermuthlich die Curtius'schen Amide: das »Triazoacetamid« und das »Pseudodiazoacetamid«.

Somit kennt man zwei isomere dimolekulare Diazoessigsäuren  $(CHN_2.COOH)_2$ , ferner höchst wahrscheinlich auch die zwei zugehörigen Amide und endlich zwei dimolekulare Diazomethane  $(CN_2H_2)_2$ .

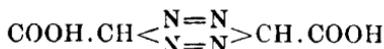
Hantzsch und Silberrad versuchten nun zu beweisen (l. c. S. 60), dass das sogenannte »Trimethintriiazimid von Curtius, entsprechend der Formel  $CH \begin{array}{c} \text{NH} - \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{NH} \end{array} CH$ , Dihydotetrazin und das indifferente Isomere, entsprechend der Formel  $H_2C \begin{array}{c} \text{N} = \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{N} \end{array} CH_2$ , Bisdiazomethan ist«.

Das »Dihydotetrazin« bildet gut charakterisirte, obgleich sauer reagirende Salze von den Formeln  $C_2H_4N_4.HX$  und  $C_2H_4N_4.2HX$ , sowie ein Monoacetylderivat,  $C_2H_3(CO.CH_3)N_4$ . Es wird durch Benzoylchlorid in Ameisensäure und symmetrisches Dibenzoylhydrazin gespalten und durch Zink und Essigsäure zum Methylhydrazin reducirt.

Synthetisch entsteht das Tetrazin auch aus 2 Mol. Formylhydrazin, ausserdem aus dem labilen Bisdiazomethan; denn dieses geht durch Behandlung mit Säuren langsam in das stabilere, erstgenannte Product über.

»Ferner bildet sich aus den beiden isomeren Dicarbonsäuren ein und dasselbe Dihydotetrazin; es wird also in einem Falle das labile in das stabile Isomere umgewandelt«.

Den zwei Säuren schreiben Hantzsch und Silberrad die Constitutionsformeln:



Bisdiazoessigsäure oder C-Dihydotetrazindicarbonsäure

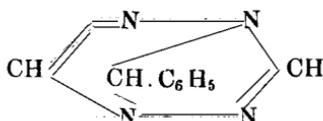


N-Dihydotetrazindicarbonsäure

zu. Die erstgenannte ist identisch mit der »Triazoessigsäure« von Curtius.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf N-Dihydotetrazin entstand »zur Ueberraschung« der Experimentatoren das salpetrigsaure Salz des Triazols,  $NH \begin{array}{c} \text{CH} = \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} = \text{N} \end{array}$ , welches schon von Freund und

Meincke<sup>1)</sup> aus Formylsemicarbazid hergestellt worden war, und endlich gewann Stollé<sup>2)</sup> ein Aldehydazon des *s*-Dihydropyridazins, dem er die Formel:



zuertheilt, während Ruhemann und Merriman<sup>3)</sup> den gleichartigen Condensationsproducten die isomere Formel:



geben.

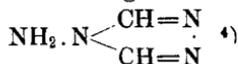
Drei Thatsachen sind es vor allen anderen, die bei kritischer Betrachtung der von den genannten Forschern angenommenen Formel des Dihydropyridazins als »auffallend« bezeichnet werden müssen:

1. Warum liefert »die symmetrisch gebaute« Verbindung kein Diacetyl-, sondern nur ein Monoacetyl-Derivat?

2. Wie kommt es, dass sie nur durch salpetrige Säure glatt in ein 1.3.4-Triazol übergeführt wird? und

3. haben wohl für die meisten Chemiker die aufgestellten Formeln der Aldehydcondensationsproducte etwas stark Befremdendes an sich.

Die gesammten Bildungsweisen, sowie alle bisher bekannt gewordenen Reactionen des sogenannten Dihydropyridazins finden aber ihre einfache und von jedem Zwang völlig freie Erklärung, wenn wir die Verbindung als ein am Stickstoff 1 amidirtes Triazol bezw. Pyrro- $\beta, \beta'$ -diazol von der Zusammensetzung:



ansehen.

<sup>1)</sup> Ruhemann und Merriman, Chem. Centralblatt 1906, I 243, 473. Proc. chem. Soc. 21, 258 und Journ. chem. Soc. 87, 1768.

<sup>2)</sup> Stollé, diese Berichte 39, 827 [1906] und Journ. für prakt. Chem. [2] 68 468 [1903].

<sup>3)</sup> Freund und Meincke, diese Berichte 29, 2485 [1896].

<sup>4)</sup> Diese Formel ist für diphenylsubstituirte Isodihydropyridazine bereits von Pinner (Ann. d. Chem. 297, 338 [1897]) discutirt worden. Ihm fiel »die ausserordentliche Leichtigkeit auf, mit welcher der fünfgliedrige Triazolring sich aus den — sechsgliedrigen, sogenannten — Isodihydropyridazinen bildet«.

Er verwirft sie indessen als unzulänglich, da seiner Meinung nach eine so zusammengesetzte Verbindung sehr stark basische Eigenschaften be-

Es ist klar, dass eine solche Verbindung hydrolytisch spaltbare Salze geben muss; es ist klar, dass sie durch salpetrige Säure unter Abspaltung von Stickoxydul<sup>1)</sup> in 1.3.4-Triazol übergeht, und es ist klar, dass sie als »secundäres Hydrazin« mit Aldehyden Condensationsproducte giebt<sup>1)</sup>, denen die ungezwungene Formel

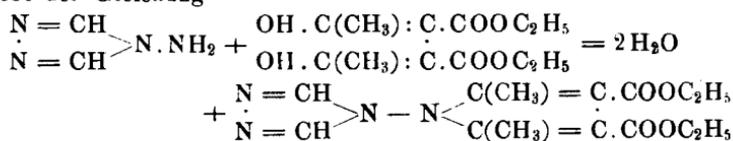


zukommt.

Einen weiteren directen und grundlegenden Beweis dafür, dass das sogenannte Dihydotetrazin in Wahrheit 1-*N*-Amido-3.4-triazol ist, sehe ich in seinem Verhalten gegen Diacetbernsteinsäureester.

Ich habe gezeigt<sup>2)</sup>, dass das in essigsaurer Lösung aus Hydrazin und dem genannten 1.4-Diketon entstehende Condensationsproduct am Stickstoff amidirter 2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester ist, und ich habe mit Sautermeister<sup>3)</sup> bewiesen, dass dieses Präparat sich mit einem zweiten Molekül Diacetbernsteinsäureester zu einem Abkömmling des *N,N*-Bispyrrols verkuppeln lässt. Ich werde überdies demnächst gemeinsam mit Hrn. cand. chem. Kleemann berichten, dass die Amidogruppe des *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureesters nach der obigen Methode leicht durch Wasserstoff ersetzt werden kann, und dass sich das Präparat mit Aldehyden und Ketonen zu Hydrazonen zusammenlegen lässt. Die genannten Reactionen sind also kennzeichnend für die an secundär gebundenem Stickstoff hängende Amidogruppe.

Der entscheidende Versuch, »Dihydotetrazin« nach dem von mir angewandten Verfahren mit Diacetbernsteinsäureester zu condensiren, ergiebt der Gleichung



sitzen müsste, und weil seine sonstigen »Versuche zur endgültigen Entscheidung dieser Frage ohne Ergebniss geblieben sind«.

Stollé kommt in der Arbeit »Ueber die Ueberführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen« (Journ. für prakt. Chem. [2] 73, 294 [1906]) neuerdings auf diese Pinner'sche »Erwägung« zurück. Auch er erkennt in Uebereinstimmung mit Pinner die *N*-Amidotriazolformel nicht an, da sich »gegen diese Auffassung wohl auch die Umsetzung der Dihydrizidchloride mit Hydrazin ins Feld führen« lässt.

<sup>1)</sup> v. Pechmann und Mills, diese Berichte 37, 3838 [1904].

<sup>2)</sup> Bülow, diese Berichte 35, 4312 [1902].

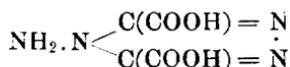
<sup>3)</sup> Bülow und Sautermeister, diese Berichte 37, 2697 [1904].

gemäss den *N,N*-Triazol-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester.

Dieser beigebrachte, neue und eindeutige Beweis, in Ueberein-stimmung mit all den anderen aufgezählten und bekannten Reactionen, dürfte vollauf genügen, um die alte Formel und die alte Bezeichnung:

Dihydrotetrazin  $\epsilon$  zu Fall zu bringen und den Körper von nun an, seiner wahren Constitution entsprechend, als 1-*N*-Amido-3.4-triazol oder *N*-Amido- $\beta$ ,  $\beta'$ -pyrrodiazol zu bezeichnen.

Daraus ergibt sich denn aber auch weiterhin, dass der Hantzsch-schen *N*-Dihydrotetrazin-dicarbon-säure nunmehr die Formel



und der Name 1-*N*-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbon-säure zuzu-ertheilen ist. In Uebereinstimmung mit ihr sind Ester und Amid zu formuliren.

Ich ersuche die HHrn. Fachgenossen, mir die Bearbeitung dieses Gebietes von den neuen Gesichtspunkten aus einige Zeit zu überlassen, da manches unrichtig Aufgefasse zu ändern und zu erweitern sein dürfte.

1.1-*N,N*-Triazol-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester.

2 g *N*-Amido-3.4-triazol wurden mit 6.2 g Diacetbernstein-säureester in 40 ccm Eisessig eine Stunde am Rückflusskühler ge-kocht. Dann fügt man 120 ccm Wasser hinzu und lässt die Reactions-flüssigkeit 24 Stunden in der Kälte stehen. Am nächsten Tage hatten sich lange Nadeln ausgeschieden, die bei 145–147° schmolzen: 2.2 g. Fügt man zur Mutterlauge nochmals 120 ccm Wasser, so erhält man eine zweite Krystallisation: 1.6 g. Man krystallisirt das Gemenge beider aus heissem Wasser um, und gewinnt so den *N,N*-Triazol-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester in derben, 6–7 cm langen Nadeln vom Sdp. 146–147°.

Sie lösen sich ausserdem in den meisten gebräuchlichen organi-schen Solventien, ausgenommen Ligroïn, verhältnissmässig leicht auf.

0.0961 g Sbst.: 0.1927 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O. — 0.1031 g Sbst.: 17 ccm N (21°, 742 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 54.90, H 5.90, N 18.30.

Gef. » 54.74, » 6.11, » 18.31.