

544. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
 Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Die merkwürdigen Ergebnisse, welche Th. Curtius und James Thompson¹⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester und Diazoacetyl-glycyl-glycinester erhalten haben, veranlassen uns, die Einwirkung von Ammoniak auf fette Diazoverbindungen überhaupt einer erneuten gründlichen Bearbeitung zu unterziehen.

Wir haben zunächst das Verhalten von Ammoniak gegen Diazoessigester untersucht. Wie Curtius 1884²⁾ fand, lieferte Diazoessigester durch Stehen mit wässrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur unter normaler Amidbildung Diazoacetamid, $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; in der Wärme dagegen³⁾ entstand das Amid der sogenannten Triazoessigsäure, welch' letztere durch die Untersuchungen von A. Hantzsch und O. Silberrad⁴⁾ als Bisdiazoessigsäure erkannt wurde. Lässt man dagegen, wie Curtius gleichfalls bereits 1885 beobachtete, wässriges Ammoniak bei starker Winterkälte längere Zeit mit Diazoessigester zusammen stehen, so erhält man eine dritte Verbindung, das Ammoniumsalz des sogenannten Pseudodiazoacetamids⁵⁾. Diazoacetamid, Tri-(Bis)diazoacetamid und Pseudodiazoacetamid hatten die gleiche procentische Zusammensetzung.

Diazoacetamid erwies sich durch sein gesamtes chemisches Verhalten — lebhafte Stickstoffentwicklung mit verdünnten Säuren und mit Jodlösung — als Amid der einfachen Diazoessigsäure.

Bisdiazoacetamid musste auf Grund seiner Entstehung aus Bisdiazoessigester mit Ammoniak⁶⁾ als Amid der Bisdiazoessigsäure betrachtet werden.

Das Pseudodiazoacetamid hatte Curtius früher als eine Imidiazoverbindung aufgefasst und ihm die Constitutionsformel $\text{NH} : \text{C} (\text{CO NH}_2) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH} (\text{CO NH}_2) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} (\text{CO NH}_2) : \text{NH}$ ⁷⁾ gegeben. Die

¹⁾ Diese Berichte 39, 1383 [1906]; vergl. ferner die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 17, 953 [1884]; Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 411 [1885].

³⁾ Ebenda, 543.

⁴⁾ Diese Berichte 33, I, 72 [1900].

⁵⁾ Diese Berichte 18, 1287 [1885].

⁶⁾ Th. Curtius und J. Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 543 [1888].

⁷⁾ Curtius, Diazoverbindungen der Fettreihe. Habilitationsschrift München, F. Straub 1886, S. 112.

eigenthümlichen, vorkurzem von Th. Curtius und James Thompson¹⁾ beschriebenen Additionsproducte von Ammoniak an Diazoacetyl glycinester und Diazoacetyl-glycyl-glycinester brachten uns auf die Vermuthung, dass dem Ammoniumsalz des Pseudodiazoacetamids vielleicht eine ähnliche Constitution zukomme. Zu diesem Zweck haben wir zunächst nach einer von Ernst Müller aufgefundenen Methode grössere Mengen Pseudodiazoacetamid auf einem anderen, ergiebigeren Wege dargestellt wie früher, nämlich durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Diazoessigester bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei entsteht überraschender Weise gar kein Diazoacetamid, sondern fast ausschliesslich Pseudodiazoacetamidammonium neben geringen Mengen von Bisdiazoacetamid. Aus dem Ammoniumsalz gewannen wir dann in der früher beschriebenen Weise²⁾ in wässriger Lösung durch Fällung mit Essigsäure das Pseudodiazoacetamid selbst. Pseudodiazoacetamid entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Stickstoff, dessen Menge Curtius bereits gelegentlich seiner ersten Untersuchung³⁾ ermittelt hatte. Neue quantitative Versuche über den Verlauf dieser Zersetzung ergaben, dass hierbei neben Stickstoff auch beträchtliche Mengen Kohlensäure entstehen, eine Erscheinung, welche früher übersehen worden war. Nimmt man dagegen an Stelle von Mineralsäuren reines Wasser, so entsteht unter Entfärbung der zunächst gelben Lösung keine Spur Kohlensäure, sondern ausschliesslich reiner Stickstoff. Leitet man das bei der Zersetzung mit Säure entwickelte Gasgemenge durch Kalilauge, so beträgt die Menge des übrig bleibenden Stickstoffs, wie mehrere Versuche mit Sicherheit ergaben, genau ein Drittel des Gesamtstickstoffs.

Erwärmt man Pseudodiazoacetamid mit Wasser eben bis zur Entfärbung und bis zum Aufhören der Gasentwicklung und kühlt die entstandene Lösung rasch ab, so erhält man, wie Curtius schon früher gefunden hat⁴⁾, einen gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag. Die nähere Untersuchung dieser Substanz führte zu der Formel $C_4H_6O_2N_4$. Die Verbindung enthält somit zwei Stickstoffatome weniger als Pseudodiazoacetamid $C_4H_6O_2N_6$. Schon in der Kälte spaltet dieselbe mit Säuren Hydrazin ab, das quantitativ als Benzalazin bestimmt wurde. Nunmehr ist von dem Gesamtstickstoff des Pseudodiazoacetamids ein Drittel als Stickstoff, ein Drittel als Hydrazin eliminiert. Das Filtrat des Benzalazins gab mit essigsauerm Phenylhydrazin ein schwach gelbes Condensationsproduct, das sich als völlig identisch

¹⁾ Diese Berichte 39, 1383 [1906]; vergl. die vorhergehende Abhandlung.

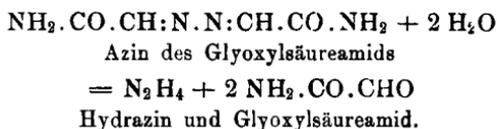
²⁾ Diese Berichte 18, 1288 [1885].

³⁾ Ebenda 1292.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 1289 [1885].

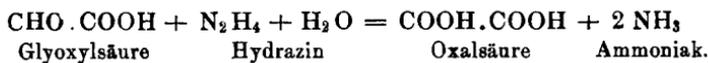
erwies mit dem bereits vor längerer Zeit von Fr. Krückeberg auf ganz anderem Wege¹⁾ gewonnenen Amid der Phenylhydrazonessigsäure oder Phenylhydrazon des Glyoxylsäureamids $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Spaltungsproduct des Pseudodiazoacetamids mit Wasser ist somit das Azin des Glyoxylsäureamids; bei der Hydrolyse entstehen im Sinne der Gleichung:



In Gestalt von 2 Molekülen Glyoxylsäureamid wird also bei der völligen Auflösung des Pseudodiazoacetamids das letzte Drittel des Gesamtstickstoffs erhalten.

Ueberraschender Weise verschwindet bei längerem Kochen des Azins des Glyoxylsäureamids mit verdünnter Salzsäure das zunächst gebildete Hydrazin vollkommen, ohne dass etwa in Folge eines Oxydationsprocesses Stickstoff entwickelt wird. Dagegen entweichen bei dieser Zersetzung reichliche Mengen Kohlensäure und Spuren von Blausäure. Beim Uebersättigen der sauren Lösung mit Alkali entstehen annähernd 4 Moleküle Ammoniak. Die Hälfte des gefundenen Ammoniaks rührt offenbar von einer Verseifung der beiden Säureamidgruppen des Azins her, während die andere Hälfte nur aus dem primär entstandenen einen Molekül Hydrazin durch reductive Spaltung unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome entstanden sein kann. Die alkalisch gemachte Lösung giebt ferner beim Uebersättigen mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorcalcium das charakteristische Calciumoxalat. Diese merkwürdige Reaction ist so zu erklären, dass beim Kochen von Hydrazinsalzen mit Glyoxylsäure bei Gegenwart überschüssiger Säure die Glyoxylsäure das Hydrazin zu Ammoniak reducirt, wobei sie selbst zu Oxalsäure oxydirt wird im Sinne der Gleichung:



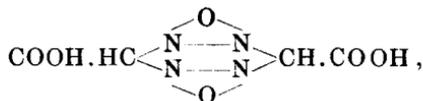
Die Bildung der neben Oxalsäure auftretenden Kohlensäure erklärt sich aus einer weiteren Spaltung der Ersteren in Kohlen- und Ameisen-Säure — ein Zerfall des Oxalsäuremoleküls, der bei der Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure ebenfalls beobachtet wird²⁾.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 334 [1894].

²⁾ Th. Curtius und R. Jay, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 27 [1889].

Wir haben daraufhin die Bedingungen, unter denen Hydrazin als Ammoniak ohne Stickstoffentwicklung verschwinden kann, aufgesucht und feststellen können. In der That gab zunächst ein Gemenge von glyoxylsaurem Baryum und Hydrazinsulfat beim Kochen in schwefelsaurer Lösung ohne Stickstoffentwicklung unter völligem Verschwinden des Hydrazins Ammoniak und Oxalsäure. Wir haben weiter auch das Verhalten des Formaldehyds gegen saure Hydrazinlösung in der Wärme untersucht: In einer Mischung von Formaldehyd und Hydrazinsulfat lässt sich schon nach kurzem Kochen in wässriger Lösung mit Benzaldehyd keine Spur Hydrazin mehr nachweisen; beim Uebersättigen mit Alkali entweicht in Strömen Ammoniak. Die oxydirende Wirkung des Hydrazins auf Glyoxylsäure und Formaldehyd unter Bildung von Oxal- und Kohlen-Säure erinnert an das Verhalten von Phenylhydrazin gegen die höheren Aldehydalkohole (Osazonbildung der Zuckerarten): In der gleichen Weise, wie überschüssiges Phenylhydrazin die der Aldehydgruppe benachbarte secundäre Carbinolgruppe der Zuckerarten zur Ketogruppe oxydirt und dabei selbst durch Reduction in Anilin und Ammoniak zerfällt, vermag Hydrazin in obigem Fall die Aldehydgruppe der Glyoxylsäure in Carboxyl umzuwandeln und so Oxalsäure zu liefern, unter gleichzeitiger Spaltung in 2 Moleküle Ammoniak.

Die Bisdiazoessigsäure und ihre Derivate lassen sich, wie Curtius bereits früher fand ¹⁾, mit concentrirter Salpetersäure zu Verbindungen von carminrother Farbe oxydiren, welche nach den alten Untersuchungen von Curtius und den neueren von Hantzsch und Lehmann ²⁾ als (Tris)Bisazoxyessigsäure,



und deren Abkömmlinge zu betrachten sind.

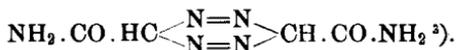
Reines Pseudodiazoacetamid färbt sich, wie wir im Gegensatz zu der alten Beobachtung fanden, beim Betupfen mit concentrirter Salpetersäure nicht. Anders ist es, wenn man die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit Natriumnitrit versetzt und dann mit Essigsäure ansäuert. Hierbei entsteht ein schwer lösliches Oxydationsproduct von prachtvoll blaustichig rother Farbe, ohne dass in das Molekül Nitrosgruppen eintreten, und ohne dass Sauerstoff aufgenommen wird. Die Substanz enthält vielmehr einfach 2 Wasserstoffatome weniger als Pseudodiazoacetamid.

¹⁾ Th. Curtius und J. Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 557 [1888].

²⁾ Diese Berichte 33, 3672 [1900].

Aufschluss über ihre Constitution ergab ihr Verhalten beim Kochen mit Wasser. Hierbei entwickelt sich zunächst nämlich, ganz wie beim Pseudodiazoacetamid, ein Drittel des Gesamtstickstoffs, während aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten ein gelber, mikrokrySTALLINISCHER Körper sich abscheidet. Die empirische Zusammensetzung des Letzteren entspricht einer Addition von einem Molekül Wasser an Stelle des ausgetretenen Stickstoffmoleküls. Auch die Constitution dieses Körpers ergibt sich mit Sicherheit aus seinen Spaltungsproducten bei der Hydrolyse: Die Verseifung liefert zunächst das bereits früher von W. Kerp und K. Unger¹⁾ erhaltene Semioxamazid (Oxaminsäurehydrazid), $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, das leicht in Form seiner charakteristischen Benzalverbindung²⁾ nachgewiesen werden konnte. Andererseits entsteht Glyoxylsäureamid bzw. Glyoxylsäure. Benzal-semioxamazid wurde zur weiteren Identificirung mit Salzsäure in das gleichfalls bereits bekannte Chlorhydrat des Oxaminsäurehydrazids, $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, übergeführt. Die aus dem oxydirten Pseudodiazoacetamid beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung erhaltene Substanz ist somit das Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids von der Formel $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NNH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

Bringt man Pseudodiazoacetamid mit Wasser zusammen und fügt vorsichtig Natronlauge hinzu, so löst es sich zunächst unter Bildung des dem Ammoniumsalz entsprechenden Natriumsalzes unverändert auf. Lässt man aber diese Lösung mit einigen Tropfen überschüssigen Alkalis mehrere Stunden stehen, so scheidet sich ein fein krystallinischer, gelber Niederschlag ab. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Kochen mit verdünntem Ammoniak. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich und färbt sich im Gegensatz zu Pseudodiazoacetamid mit Salpetersäure sofort roth. Ihre Zusammensetzung ist die gleiche wie die des Pseudodiazoacetamids. Beim Erwärmen mit stärkerem Alkali entsteht unter Ammoniakentwicklung reines bisdiazooessigsäures Kalium. Die Verbindung ist nach all' ihren Reactionen identisch mit dem aus Bisdiazooessigester und Ammoniak erhaltenen Bisdiazooacetamid,



O. Silberrad⁴⁾ hat im Anschluss an die schon erwäbnten Untersuchungen mit Hantzsch später selbstständig versucht, die Constitution des Pseudodiazoacetamids aufzuklären. Er acceptirt auf Grund

¹⁾ Diese Berichte 30, 585 [1897].

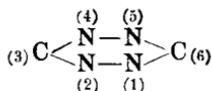
²⁾ Ebenda 589.

³⁾ Th. Curtius und J. Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 38. 543 [1888]

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 81, 598 [1902].

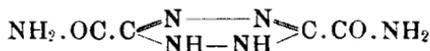
seiner Arbeit die von Curtius früher trimolekular aufgestellte Formel $\text{NH:C}(\text{CONH}_2)\text{:N:N:C}(\text{CONH}_2)\text{:NH}$ im bimolekularen Sinne.

Nach beiden Auffassungen erscheint Pseudodiazooacetamid als eine Imidoazoverbindung. Danach müsste das Pseudodiazooacetamid in seinem Verhalten gegen Wasser dem analog constituirten, von Thiele¹⁾ dargestellten Azodicarbonamidin, $\text{NH:C}(\text{NH}_2)\text{:N:N:C}(\text{NH}_2)\text{:NH}$, entsprechen. Nun liefert aber Azodicarbonamidin beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung der beiden Imidogruppen Azodicarbonamid, $\text{NH}_2\text{:CO:N:N:CO:NH}_2$, und Ammoniak, während Pseudodiazooacetamid hierbei kein Ammoniak, sondern Stickstoff entwickelt. Weiterhin hat bereits Silberrad beobachtet, dass Pseudodiazooacetamid beim Erwärmen mit concentrirten Alkalien allerdings Ammoniak abspaltet, aber dabei eine ringförmig constituirte Verbindung, nämlich bisdiazooessigsäures Alkali, liefert. Dieser Befund, sowie vor allem unsere damit übereinstimmende Beobachtung, wonach Alkali und Pseudodiazooacetamid in der Kälte intermediär durch blosse Umlagerung ohne Abspaltung von Stickstoff oder Ammoniak Bisdiazooacetamid liefern, beweisen, dass das Pseudodiazooacetamid denselben aus zwei Kohlenstoff- und vier Stickstoff-Atomen bestehenden 1.2.4.5-Tetrazinring,



enthält, wie Bisdiazooessigsäure.

Bisdiazooessigsäure ist: $\text{HOOC.HC} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH.COOH}$. Bei der Einwirkung von Kali auf Diazoessigester entsteht neben bisdiazooessigsäurem Kalium nach den Untersuchungen von Hantzsch²⁾ und Silberrad³⁾ auch das Kaliumsalz der isomeren Hydrotetrazindicarbonsäure, $\text{COOH.C} \begin{array}{c} \text{N.NH} \\ \text{NH.N} \end{array} \text{C.COOH}$. Das Amid dieser Säure wurde zuerst von Silberrad²⁾ aus ihrem Ester mit Ammoniak dargestellt und erwies sich als eine äusserst beständige, sehr hoch schmelzende, farblose Verbindung, also total verschieden von dem leicht zersetzlichen, gelben Pseudodiazooacetamid. Für letzteres bleibt somit nur noch die Constitution:



übrig.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 39 [1892].

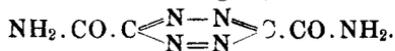
²⁾ Diese Berichte 33, I, 75 [1900]. Vergl. auch Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 553 [1888].

³⁾ Journ. chem. Soc. 81, 605 [1902].

Pseudodiazooacetamid wäre somit rationell als das Amid der 1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonssäure zu bezeichnen. Der in ihm enthaltene Ring, der der Kürze halber den Namen Pseudodiazomethanring behalten soll, unterscheidet sich von den isomeren, sechsgliedrigen Ringen des Bisdiazomethans und des Bisisdiazomethans oder Dihydrotetrazins nur durch die Stellung zweier Wasserstoffatome, wie die Uebersicht auf S. 3416 lehrt. Die bis jetzt noch nicht dargestellten bezw. sicher als solche erkannten Verbindungen sind eingeklammert.

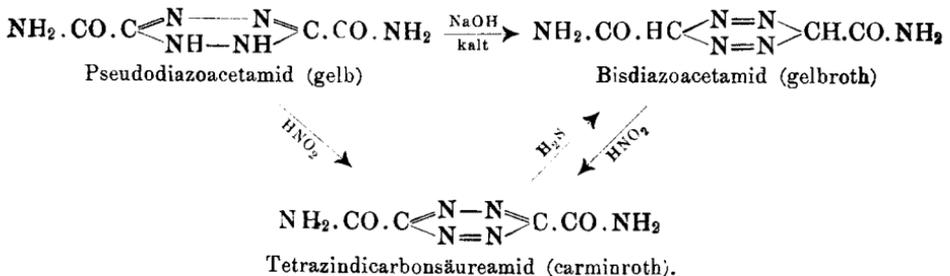
Silberrad¹⁾ will durch Behandeln von Pseudodiazooacetamid mit salpetriger Säure ein rothes Oxydationsproduct erhalten haben, das er als identisch betrachtet mit der von Hantzsch und Lehmann²⁾ näher untersuchten Bisazoxyessigsäure. Die Analysen ergaben ihm aber zu viel Stickstoff, er nahm darum an, dass keine reine Substanz entstanden war. Desgleichen glaubte Silberrad aus Bisdiazooacetamid auf dem gleichen Wege Bisazoxyessigsäure erhalten zu haben, da die so gewonnene Substanz bei der Reduction in Bisdiazooessigsäure zurückverwandelt wurde.

Unser Oxydationsproduct des Pseudodiazooacetamids enthält in dessen auf Grund der Analysen nicht vier, sondern nur zwei Sauerstoffatome und unterscheidet sich von dem Pseudodiazooacetamid nur durch einen Mindergehalt zweier Wasserstoffatome. Es kann somit unmöglich eine Azoxyverbindung sein, sondern entspricht, wie aus der Hydrolyse mit Sicherheit hervorgeht, der Formel



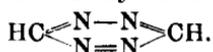
Der gleiche Körper entsteht ferner durch Oxydation von Bisdiazooacetamid. Beide werden durch Schwefelwasserstoff zu Bisdiazooacetamid wieder reducirt und geben beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung die nachstehenden identischen Umwandlungsproducte.

Man kommt somit auf zwei Wegen vom Pseudo- zum Bisdiazooacetamid, nämlich einmal beim Stehen mit verdünnten Alkalien in der Kälte und dann durch Oxydation mit salpetriger Säure und nachfolgende Reduction mit Schwefelwasserstoff, entsprechend nachstehendem Schema:



¹⁾ Journ. chem. Soc. 81, 602 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3672 [1900].

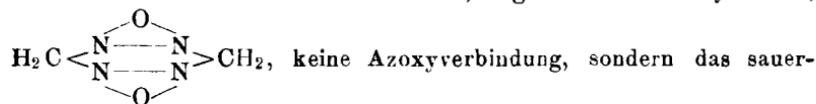
Das carminrothe Oxydationsproduct des Pseudo- bezw. Bisdiazacetamids enthält somit den nicht hydrirten 1.2.4.5-Tetrazinzing:



Die Beobachtung des Entstehens dieses Tetrazindicarbonsäureamids durch Oxydation des Amids der Bisdiazooessigsäure mit salpetriger Säure, sowie seine intensiv rothe Färbung brachten uns auf den Gedanken, ob nicht vielleicht die von Curtius entdeckte und von Hantzsch und Lehmann näher untersuchte, gleichfalls carminrothe Bisazoxyessigsäure, die in ganz gleicher Weise aus Bisdiazooessigsäure mit salpetriger Säure entsteht, ebenfalls keine Azoxyverbindung darstelle, sondern die obigem Amid entsprechende Tetrazindicarbonsäure $\text{COOH} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} - \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} = \text{N} \diagup \end{array} \text{C} \cdot \text{COOH}$ sei.

Zur Gewinnung ganz reiner Bisazoxyessigsäure liessen wir zunächst überschüssiges Natriumnitrit auf eine essigsäure Suspension reiner umkrystallisirter Bisdiazooessigsäure einwirken. Zusatz von Alkohol zu der erhaltenen tiefrothen Mischung lieferte einen zinnberrothen Niederschlag, der sich bei der Analyse als Natriumsalz der entstandenen neuen Säure erwies. Löst man dieses Salz in Wasser, erwärmt gelinde und fällt dann mit Alkohol, so entsteht ein prachtvoller, tief purpurvioletter Niederschlag. Die Analyse dieses Salzes ergab Zahlen, welche scharf auf das neutrale Natriumsalz der Tetrazindicarbonsäure, $\text{NaOOC} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} - \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} = \text{N} \diagup \end{array} \text{C} \cdot \text{COONa}$, stimmten. Dieses Salz wird durch verdünnte Essigsäure, ja sogar beim Kochen mit Eisessig nicht zersetzt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure dagegen wird die freien Säure in feinen, seidenglänzenden, prachtvoll carminroth schimmernden Blättchen abgeschieden wird. Die Analyse stimmte genau auf wasserfreie Tetrazindicarbonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} - \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} = \text{N} \diagup \end{array} \text{C} \cdot \text{COOH}$.

Wir behandelten darauf nach dem Verfahren von Hantzsch und Lehmann ¹⁾ Bisdiazooessigsäure mit rothen Gasen aus Arsenik und Salpetersäure und erhielten genau die gleiche Verbindung: wiederholte Analysen von Producten verschiedener Darstellung schliessen mit Sicherheit die von Curtius früher und von Hantzsch und Lehmann angenommene sauerstoffreiche Formel aus. Höchst wahrscheinlich ist also auch das tiefrothe, sogenannte Bisazoxyethan,

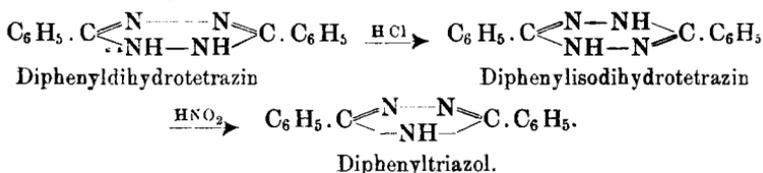


¹⁾ Diese Berichte 33, 3673 [1900].

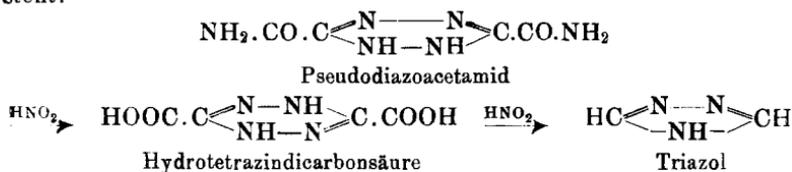
stofffreie 1.2.4.5-Tetrazin, $\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{---} \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \text{=} \text{N} \diagup \end{array} \text{CH}$, die unzersetzt sublimierende Stammsubstanz aller bimolekularen Umwandlungsproducte des Diazoessigesters. Die nähere Untersuchung hierüber ist bereits in Angriff genommen.

Nach den vorstehenden Ausführungen sind alle Glieder der dreifachen, bimolekularen Reihe des Diazo- bzw. Isodiazo-Methans, sowie auch die durch Oxydation daraus hervorgehenden, tief rothen Verbindungen Abkömmlinge dieses Tetrazins und stehen somit in Beziehung zu den zuerst von Pinner¹⁾ aus Imidoäthern und Hydrazin erhaltenen und ausführlich untersuchten Hydrotetrazinen, Isodihydro-tetrazinen und deren Oxydationsproducten, den Tetrazinen. Dieser Zusammenhang zeigt sich namentlich bei dem Uebergang der Hydroin die Isohydro-Tetrazine, sowie besonders deutlich bei der unter Stickstoffentwicklung und Hydrolyse erfolgenden Spaltung der Tetrazine. Pinner bezeichnet den Ring $\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{---} \text{NH} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \text{---} \text{N} \diagup \end{array} \text{CH}$, also das Hantzsch'sche Hydrotetrazin oder Bisisodiazomethan, als Isodihydro-tetrazin und den Ring $\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{---} \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \text{---} \text{NH} \diagup \end{array} \text{CH}$, das noch unbekannte Pseudodiazomethan, als Dihydrotetrazin.

Pinner fand, dass Diphenyldihydrotetrazin beim Kochen mit Säuren in Diphenylisodihydrotetrazin übergeht, und letzteres weiter mit salpetriger Säure in Diphenyltriazolnitrat verwandelt wird, entsprechend dem Schema:



Ebenso entsteht nach Silberrad²⁾ aus Pseudodiazacetamid direct beim Behandeln mit salpetriger Säure Triazolnitrat, wobei intermediär wohl zunächst unter dem Einfluss der Säure aus dem Pseudodiazomethanring der Pinner'sche Isodihydrotetrazinring entsteht:



¹⁾ Diese Befichte 26, II, 2126 [1893]; 27, I, 984, III, 3273 [1894]; 28, I, 465 [1895]. Ann. d. Chem. 297, 221; 298, 1 [1897].

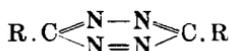
²⁾ Journ. chem. Soc. 81, 602 [1902].

Von der als Zwischenproduct angenommenen Hydrotetrazindicarbonsäure haben bereits Hantzsch und Silberrad¹⁾ gezeigt, dass dieselbe mit salpetriger Säure Triazolnitrat liefert.

Von den Dihydotetrazinen und ihren Oxydationsproducten, den Tetrazinen, schreibt Pinner²⁾: »Die Dihydotetrazine

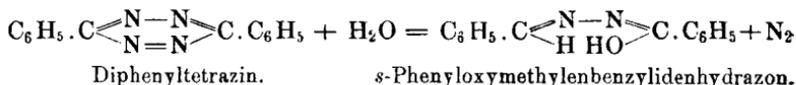


erweisen sich als echte Hydrazoverbindungen. Schon durch den Sauerstoff der Luft, ebenso durch alle Oxydationsmittel verlieren sie leicht 2 H und gehen in ihre Azoderivate, die Tetrazine



über. Sie selber besitzen durchgängig gelbröthliche Färbung, während die Tetrazine sich durch tiefe scharlach- bis blaurothe Färbung auszeichnen.« Dementsprechend lässt sich das gelbe Pseudodiazoacetamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{NH} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, als Hydrazoverbindung leicht mit salpetriger Säure zur früher beschriebenen, blaurothen Azoverbindung $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{N} \text{=} \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{OO} \cdot \text{NH}_2$ oxydiren.

Besonders überraschend zeigt sich die Analogie zwischen dem aus Pseudodiazoacetamid gewonnenen Azokörper einerseits und den von Pinner erhaltenen Tetrazinverbindungen andererseits bei der Hydrolyse. So fand Pinner, dass Diphenyltetrazin beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Stickstoffentwicklung eine bei 206° schmelzende Verbindung liefert, welche er als *s*-Phenyloxymethylenbenzylidenhydrazin anspricht. Pinner formulirt den Vorgang folgendermaassen³⁾:



Die Verbindung wäre danach isomer mit Benzalbenzhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist aber jedenfalls auf Grund aller ihrer Eigenschaften — Schmelzpunkt, Löslichkeit in Alkalien und Unlöslichkeit in Säuren — mit letzterem identisch, eine Vermuthung, welche zuerst von Bamberger⁴⁾ ausgesprochen worden ist.

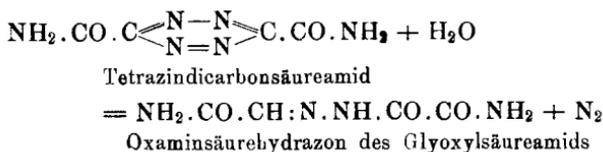
¹⁾ Diese Berichte 33, 85 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 297, 236 [1897].

³⁾ Ann. d. Chem. 297, 265 [1897].

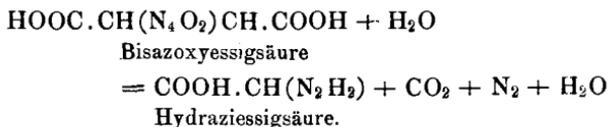
⁴⁾ Diese Berichte 33, 3197, Anm. [1900].

Analog zerfällt unser Tetrazindicarbonsäureamid im Sinne der Gleichung:

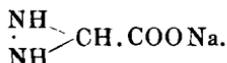


in Stickstoff und das Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids. Also auch hierbei entsteht neben einem Molekül Stickstoff ein echtes Hydrazon.

Die glatte Aufspaltung des Tetrazindicarbonsäureamids in Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids und Stickstoff, sowie die Identität der angeblichen Bisazoxyessigsäure mit Tetrazindicarbonsäure erweckten unseren Zweifel, ob die Hydrolyse der Letzteren nicht in gleichem Sinne verlaufen würde. Nach Hantzsch und Lehmann giebt Bisazoxyessigsäure beim Zersetzen mit Wasser neben einem Molekül Stickstoff Hydraziessigsäure¹⁾, $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CH} \cdot \text{COOH}$, und Kohlensäure im Sinne der Gleichung:



Die so gewonnene Hydraziessigsäure enthält ein halbes Molekül Wasser, entsprechend der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Dieselbe musste mit Säuren glatt in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfallen, analog dem von Jay und Curtius²⁾ aus Diazoessigester durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge erhaltenen Natriumsalz,

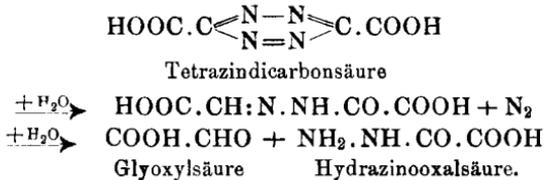
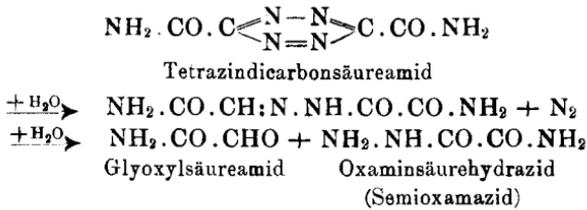


Hantzsch und Lehmann erhielten indessen aus ihrer Säure keine Glyoxylsäure, sondern nur Oxalsäure.

Unsere vorläufige Prüfung ergab, dass die Hydrolyse der sogenannten Bisazoxyessigsäure, der Tetrazindicarbonsäure, in genau gleichem Sinne verläuft, wie der eben beschriebene Zerfall des Tetrazindicarbonsäureamids:

¹⁾ Diese Berichte 33, III, 3680 [1900].

²⁾ Diese Berichte 27, I, 775 [1894].



Eine derartige Hydrazinooxalsäure kann natürlich bei der Spaltung mit Säuren neben Hydrazin nur Oxalsäure liefern. In dem Filtrat der Hydrazinooxalsäure musste sich dagegen Glyoxylsäure nachweisen lassen. In der That ergab sich, dass Tetrazindicarbonsäure beim Digeriren mit Wasser im Sinne obiger Gleichung zerfällt. Der beim Erkalten der Lösung entstehende Niederschlag ist keine Hydrazin-

essigsäure, $\begin{array}{c} \text{HN} \\ \text{HN} \end{array} \text{CH} \cdot \text{COOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, sondern Hydrazinooxalsäure,

$\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$. Das Filtrat von letzterer gab mit salzsaurem Phenylhydrazin bei 40° alsbald das erwartete Glyoxylsäurephenylhydrazon, $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Hydrazinooxalsäure wurde ferner in Form ihrer Benzalverbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ charakterisirt und ergab bei der Spaltung in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Hantzsch und Lehmann¹⁾ neben Hydrazin Oxalsäure.

Ein zum Vergleich nach dem Verfahren von Jay und Curtius aus Diazoessigester dargestelltes Präparat von echtem hydraziessigsaurem Silber spaltete sich mit Säuren glatt in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure, ohne Bildung von Oxalsäure. Dasselbe war ferner entsprechend den früheren Angaben sehr lichtempfindlich, während hydrazinooxalsaures Silber lichtbeständig²⁾ ist.

Dass Hantzsch und Lehmann beim Behandeln ihres vermeintlichen Hydraziessigesters mit Quecksilberoxyd nach dem Verfahren von Curtius und Lang³⁾ Diazoessigester erhielten, dürfte wohl auch auf einem Irrthum beruhen, desgleichen ihre Beobachtung, nach welcher sowohl Bisdiazoessigsäure, als auch die sogenannte Bisazoxyessigsäure

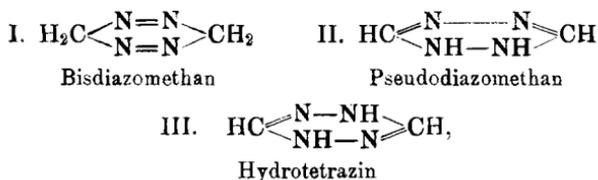
¹⁾ Diese Berichte 33, 3684 [1900].

²⁾ Hantzsch und Lehmann, diese Berichte 33, 3682 [1900].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 559 [1891].

bei der Reduction mit Natriumamalgam quantitativ Hydrazieessigsäure liefern. Eine nähere, bereits in Angriff genommene Untersuchung dürfte auch hierüber Klarheit bringen.

Die Abkömmlinge der drei Reihen isomerer bimolekularer Umwandlungsproducte des Diazoessigesters:



sowie die durch Oxydation der Glieder der Reihe I und II entstehenden, mit einander identischen Verbindungen $\text{R.C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{C.R}$ geben bei der Hydrolyse sämmtlich Hydrazin.

Bisdiazoessigsäure zerfällt bekanntlich in zwei Moleküle Hydrazin und Oxalsäure (bezw. Kohlensäure und Ameisensäure); wahrscheinlich tritt hierbei eine vorherige Umwandlung von Ring I in Ring III ein:



Hantzsch und Silberrad¹⁾ haben in der That beobachtet, dass Bisdiazomethan mit alkoholischer Salzsäure in obigem Sinne in Hydrotetrazin übergeführt werden kann. Letzteres soll indessen nach ihren Angaben selbst bei anhaltendem Kochen mit Säuren kein Hydrazin liefern, sondern in Ammoniak und Blausäure zerfallen. Unsere neuen Versuche ergaben, dass durch Erhitzen von Bisdiazoessigsäure erhaltenes Hydrotetrazin mit concentrirter Salzsäure bei 140° glatt Hydrazinhydrochlorid liefert, eine Beobachtung, welche auch mit den späteren Angaben von Hantzsch und Lehmann²⁾ übereinstimmt.

Ganz anders verläuft die Hydrolyse bei dem der Reihe II angehörigen Pseudodiazoacetamid, sowie bei den mit einander identischen Oxydationsproducten der Reihe I und II, welch' letztere den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Ring $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH}$ enthalten. Beide Körperklassen liefern unter Austritt von zwei Stickstoffatomen nur ein Molekül Hydrazin. In beiden Fällen verschwindet aber, wie früher gezeigt, beim Kochen mit Säuren das zunächst entstehende Hydrazin mehr oder weniger rasch unter Reduction zu Ammoniak und Oxydation der Glyoxylsäure zu Oxalsäure.

¹⁾ Diese Berichte 33, 80 [1900].

²⁾ Diese Berichte 34, 2509 [1901].

Bei der Spaltung der Bisdiazoessigsäure dagegen verschwindet das Hydrazin nicht, da hierbei nach Obigem keine Glyoxylsäure, sondern Oxalsäure (bezw. Kohlensäure und Ameisensäure) entstehen.

Die Farbe der bimolekularen Umwandlungsproducte des Diazoessigesters steht im Zusammenhang mit der Art, Anzahl und Stellung der im Ring enthaltenen Chromophore. Der Ring des Hydrotetrazins liefert farblose Derivate, da er zweimal das schwache Chromophor $-\text{CH}=\text{N}-$, aber getrennt durch je eine Imidogruppe, enthält: $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \text{NH} \text{---} \text{N} \end{array} \text{CH}$. Der Bisdiazomethanring $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH}_2$ enthält zwei stark chromophore Azogruppen $-\text{N}=\text{N}-$; dementsprechend sind seine Abkömmlinge gelb bis orangeroth. Im Pseudodiazoacetamid sind dieselben schwachen Chromophore $-\text{CH}=\text{N}-$ wie im Hydrotetrazinring enthalten; gleichwohl ist die Substanz im Gegensatz zu dem farblosen Hydrotetrazin gelb, entsprechend der unmittelbaren Verknüpfung der chromophoren Gruppen $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{NH} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{CH}$. Die Stammsubstanz der ganzen Gruppe endlich, das tief carminrothe Tetrazin $\text{HC} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{CH}$ und die purpurvioletten Salze seiner Dicarbonsäure enthalten drei Chromophore, nämlich zwei $-\text{CH}=\text{N}-$ und eine Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ direct mit einander vereinigt.

Aus der Reihe des Pseudodiazomethans ist, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, bis jetzt nur ein Derivat, das Pseudodiazoacetamid, das Amid der entsprechenden Dicarbonsäure,

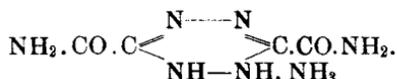


bekannt. Dasselbe entsteht unter geeigneten Bedingungen durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigester. Dass bei der analogen Reaction zwischen Diazoessigester und Alkali neben Bisdiazoessigsäure und Hydrotetrazindicarbonsäure auch die dritte, die zum Pseudodiazoacetamid gehörige Säure entsteht, ist nach folgenden Beobachtungen sehr wahrscheinlich. Für Pseudodiazoacetamid ist besonders charakteristisch das Verschwinden des bei der Hydrolyse primär entstehenden Hydrazins, sowie seine leichte Zersetzlichkeit beim Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff. Beim Umkrystallisiren von roher Bisdiazoessigsäure beobachtet man aber stets eine äusserst lebhaft Gasentwicklung, die, wie wir glauben, von einem Zerfall beigemengter Pseudodiazoessigsäure herrührt, da reine Bisdiazoessigsäure beim Erwärmen mit Wasser völlig beständig ist. Die bei der Darstellung der Bisdiazoessigsäure aus ihrem Kaliumsalz durch Schwefelsäure erhaltene saure Mutterlauge giebt dem entsprechend mit Benzaldehyd in der Kälte reichliche Mengen Benzalazin; nach längerem

Kochen der Lösung dagegen lässt sich mit Benzaldehyd keine Spur Hydrazin mehr nachweisen. Indessen ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, die Pseudodiazoessigsäure in anderer Gestalt als in der ihres Amids zu fassen. Nach den Beobachtungen von Curtius und Thompson¹⁾ dürfte dem von Hantzsch und Lehmann²⁾ erhaltenen, leicht zersetzlichen Isodiazoessigester kaum die angenommene monomolekulare Formel entsprechen. Vielleicht liegt in ihm der Ester der Pseudodiazoessigsäure vor.

Experimentelles.

Pseudodiazoacetamid-ammonium,



20 g reiner, mit Baryt destillirter Diazoessigester werden mit 60 ccm flüssigem Ammoniak in eine Volhard'sche Bombe eingeschmolzen und darauf durch Schütteln des Rohres gut mit einander vermischt. Nach zwölfstündigem Stehen der tiefgelben Flüssigkeit bei Zimmertemperatur beginnt am Boden der Röhre die Ausscheidung rothgelber, glänzender Blättchen von Bisdiazoacetamid. Nach weiteren 24 Stdn. beginnt die Krystallisation des citronengelben Ammoniumsalzes des Pseudodiazoacetamids. Die Abscheidung desselben geht von der Oberfläche der Flüssigkeit aus und erfolgt bei einer Erschütterung der Bombe so rasch, dass ein feiner Goldregen von Krystallen niederfällt. Nach 4-tägigem Stehen ist fast der ganze Bombeninhalt zu einer hellgelben Masse erstarrt. Die Menge der grossen, rothgelben Krystalle von Bisdiazoacetamid nimmt nur wenig zu. Die stark gekühlte Röhre zeigt beim Oeffnen keinen Druck. Die Mutterlauge wird abgegossen, die Krystallmasse auf ein Filter gebracht und zuerst mit Aether, dann mit ca. 30° warmem, absolutem Alkohol gut ausgewaschen. Der Aether bleibt dabei vollständig farblos, es ist also keine Spur unveränderter Diazoessigester mehr vorhanden. Der zum Auswaschen benutzte Alkohol färbt sich schwach gelb und hinterlässt beim Verdunsten nur sehr wenig gelben Rückstand, der gegen 120° schmilzt und wahrscheinlich ein Gemisch von Pseudodiazoacetamidammonium, Schmp. 155°, und Diazoacetamid, Schmp. 112°, ist. Zur Trennung des Pseudodiazoacetamidammoniums von dem beigemengten Bisdiazoacetamid wird das Gemisch im Scheidetrichter mit kaltem, absolutem Alkohol aufgeschlämmt. Die derben Krystalle des Bisdiazoacetamids setzen sich rasch zu Boden und können leicht durch

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 34, 2514 [1901].

Oeffnen des Hahnes entfernt werden. Nach drei- bis vier-maliger Wiederholung dieser Operation ist die Trennung vollkommen, wie man sich leicht mikroskopisch überzeugen kann.

Das in Alkohol suspendirte Pseudodiazoacetamidammonium wird abgesaugt und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 13—14 g, entsprechend 80—85 pCt.

Pseudodiazoacetamidammonium schmilzt bei 154—155°.

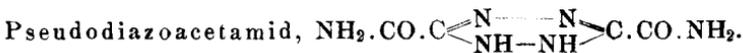
Unter dem Mikroskop ist keine deutliche Krystallform zu erkennen. Die Substanz unterscheidet sich also wesentlich von dem in schönen, rechteckigen Blättchen krystallisirenden Bisdiazoacetamid. Die frühere Angabe¹⁾, wonach Pseudodiazoacetamid, unter dem Mikroskop betrachtet, aus sehr kleinen, quadratischen Blättchen besteht, ist dementsprechend zu corrigiren. Beim Auffliessenlassen der rothen Gase aus Salpetersäure und arseniger Säure verpufft das Salz.

Das Ammoniumsalz enthält übereinstimmend mit Silberrad²⁾ nur 1 Mol. Ammoniak.

0.1008 g Sbst.: 47.0 ccm N (22°, 752 mm) (nach Dumas). — 0.1013 g Sbst.: 46.4 ccm N (21°, 762 mm) (nach Dumas). — 0.1083 g Sbst.: 49.0 ccm N (20°, 761 mm) (nach Dumas).

C₄H₉O₂N₇. Ber. N 52.40. Gef. N 52.25, 52.29, 51.84.

Pseudodiazoacetamidammonium wird im Sonnenlicht farblos, zugleich sublimirt eine weisse, alkalisch reagirende Substanz, die noch nicht näher untersucht wurde. Bei mehrtägigem Erhitzen des Ammoniumsalzes im Benzolbade auf 75° beobachtet man wohl einen Gewichtsverlust, aber keine wesentliche Aenderung der Farbe. 4 g Substanz, im Wasserbade auf 100° erhitzt, verpufften plötzlich unter starker Russbildung.



45 g Pseudodiazoacetamidammonium aus der Bombe, also noch vermisch mit Bisdiazoacetamid, werden mit 500 ccm Wasser von 50° übergossen, kräftig geschüttelt und filtrirt. Der Rückstand wird mit 50 ccm Wasser von 50° fein zerrieben und durch weitere 50 ccm Wasser das Ammoniumsalz gelöst; Bisdiazoacetamid bleibt ungelöst. Letzteres wird abfiltrirt und das Filtrat zu dem einstweilen stark gekühlten ersten Filtrat hinzugefügt. Beim Ansäuern mit Eisessig fällt das Pseudodiazoacetamid als schweres, feurig-gelbes Pulver aus. Nach einstündigem Stehen wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuumexsiccator über Kali getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1289 [1885].

²⁾ Journ. chem. Soc. 81, 601 [1902].

Die Eigenschaften des Pseudodiazoacetamids sind schon früher von Curtius¹⁾ beschrieben worden. Ausbeute 29.6 g.

0.1842 g Sbst.: 0.1929 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.0835 g Sbst.: 36.0 ccm N (21°, 762 mm) (nach Dumas). — 0.1003 g Sbst.: 43.5 ccm N (21°, 755 mm) (nach Dumas). — 0.0998 g Sbst.: 43.4 ccm N (23°, 754 mm) (nach Dumas).

C₄H₆O₂N₆. Ber. C 28.23, H 3.53, N 49.40.

Gef. » 28.56, » 4.05, » 49.22, 49.04, 48.62.

Das auf dem Filter zurückgebliebene Bisdiazoacetamid wurde feinpulverisirt, zur Entfernung beigemengter Spuren von Pseudodiazoacetamidammonium nochmals mit heissem Wasser digerirt, abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und zur Analyse im Vacuum-exsiccator getrocknet.

0.2018 g Sbst.: 0.2091 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 43.6 ccm N (22°, 755 mm) (nach Dumas).

C₄H₆O₂N₆. Ber. C 28.23, H 3.53, N 49.40.

Gef. » 28.26, » 3.76, » 49.65.

Zersetzung von Pseudodiazoacetamid durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren.

Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs.

Für die Stickstoffbestimmung auf nassem Wege wurde nachstehender Apparat angewandt: Ein Rundkölbchen mit flachem Boden von etwa 50 ccm Inhalt war durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen einerseits mit einem Kreussler'schen Kohlensäureapparat, andererseits mit einem Rückflusskühler, der an ein Schiff'sches Azotometer angeschlossen war, verbunden. Die Bestimmung wurde folgendermaassen ausgeführt: Die Substanz wurde in einem kleinen Glaseimerchen abgewogen und mit einer Pincette vorsichtig in das Rundkölbchen gebracht, in welchem sich etwa 10 ccm Säure oder Wasser befanden. Nun wurde letzteres, ohne dass das Eimerchen umfiel, über den Gummistopfen geschoben, und hierauf mit Kohlensäure die Luft aus dem Apparat verdrängt. Dann wurde das Eimerchen durch Schütteln des Rundkölbchens umgeworfen und letzteres erhitzt. Als die Gasentwicklung zu Ende war, wurde wieder Kohlensäure durchgeleitet und sonst wie bei einer gewöhnlichen Dumas'schen Stickstoffbestimmung verfahren.

Zur Bestimmung der Kohlensäure auf nassem Wege wurde anstatt eines Kohlensäurestromes ein kohlenstofffreier Luftstrom und an Stelle des Schiff'schen Azotometers eine Flasche mit Barytwasser verwendet und die Kohlensäure als kohlenstoffsaures Baryum zur Wägung gebracht.

0.1519 g Sbst.: 22.2 ccm N (21.5°, 762 mm) (mit 10 ccm H₂SO₄, spec. Gew. 1.12). — 0.1513 g Sbst.: 22.1 ccm N (21.5°, 762 mm) (mit 10 ccm HCl, spec. Gew. 1.1). — 0.3258 g Sbst.: 47.4 ccm N (21°, 758 mm) (mit 20 ccm H₂SO₄, spec. Gew. 1.12). — 0.5111 g Sbst.: 70.5 ccm N (21°, 762 mm) (mit 30 ccm dest. H₂O).

¹⁾ Diese Berichte 18, 1289 [1885].

$C_4H_6O_2N_6$. Ber. für 1 Mol. N 16.46.

Gef. » 16.64, 16.58, 16.51, 15.75.

Die gelben Lösungen werden vollständig entfärbt, bei längerem Kochen werden dieselben wieder etwas röthlich. Beim Schütteln der gekochten Lösungen mit Benzaldehyd erhält man Benzalazin vom Schmp. 93°.

Bestimmung des als Hydrazin abgespaltenen Stickstoffs.

0.5100 g Pseudodiazoacetamid wurden $\frac{3}{4}$ Stdn. mit verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.12 unter Rückfluss gekocht. In der mit Wasser verdünnten Lösung konnte mit Benzaldehyd keine Spur Hydrazin als Benzalazin nachgewiesen werden.

Controllversuch mit Bisdiazoessigsäure:

0.7271 g reine Bisdiazoessigsäure wurden 6 Stdn. mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.12 gekocht, verdünnt und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Erhalten wurden 1.500 g Benzalazin.

$C_4H_4O_4N_4$. Ber. N_4 26.92. Gef. N_4 27.77.

Also wird aller Stickstoff als Hydrazin abgespalten und das gebildete Hydrazin nicht weiter verändert.

Da beim ersten Versuch das Hydrazin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verschwunden war, wurde Pseudodiazoacetamid bis zur Entfärbung mit Wasser erwärmt, dann Benzaldehyd zugefügt. Nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure begann die Abscheidung von Benzalazin.

0.5111 g Sbst.: 0.5721 g Benzalazin. — 0.5117 g Sbst.: 0.5558 g Benzalazin (es wurde mit ganz verdünnter Schwefelsäure bis eben zur Entfärbung der Flüssigkeit erwärmt).

$C_4H_6O_2N_6$. Ber. N_2 16.46. Gef. N_2 15.06, 14.62.

Bestimmung von Kohlensäure und Oxalsäure.

Beim Kochen von Pseudodiazoacetamid mit reinem Wasser erhält man keine Spur Kohlensäure. In der Lösung kann keine Oxalsäure nachgewiesen werden.

0.3128 g Pseudodiazoacetamid gaben beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 0.3720 g Baryumcarbonat. Die Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Essigsäure wieder angesäuert. Auf Zusatz von Chlorcalcium fiel oxalsaures Calcium aus, das als CaO gewogen wurde. Erhalten 0.1011 g CaO.

$C_4H_6O_2N_6$. Ber. 1 Atom C 7.06, 2 C 14.12.

Gef. als $BaCO_3$ » 7.22, als CaO » 13.85.

Der Gesamtkohlenstoffgehalt des Pseudodiazoacetamids beträgt 28.23 pCt.: erhalten wurden aber in Form von $BaCO_3$ und CaC_2O_4 bezw. CaO zusammen nur 21.07 pCt. Der noch fehlende Rest von 7.16 pCt. muss in Form von Ameisensäure vorhanden sein.

Azin des Glyoxylsäureamids,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

8 g Pseudodiazacetamid werden in 4 Portionen a 2 g mit je 80 ccm Wasser auf ungefähr 60–70° erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Beim Abkühlen fällt das Azin in feinen Nadelchen aus. Nach einstündigem Stehen bei 0° wird abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Hierbei tritt unter Violettfärbung der Lösung geringe Zersetzung ein. Zur Analyse wurde im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 1.2 g. Das Azin des Glyoxylsäureamids ist schwach gelb gefärbt; Schmp. 202°. Die Substanz krystallisirt in mikroskopisch kleinen, lebhaft doppelbrechenden, langgestreckten Prismen mit schräg abgeschnittenen Enden. Die Auslöschungsrichtung bildet mit der Längsrichtung der Krystalle einen Winkel von etwa 3°. Das Azin ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem dagegen leichter löslich. In Alkohol oder Aether ist es unlöslich. Durch Säuren, sogar schon durch Essigsäure, wird es leicht, schon in Kälte, in der Hydrazin und Glyoxylsäureamid gespalten.

0.2011 g Sbst.: 0.2494 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.1941 g Sbst.: 69.45 ccm N (25°, 753 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 33.80, H 4.25, N 39.40.

Gef. » 33.82, » 4.38, » 39.53.

Umwandlung von Pseudodiazacetamid in Bisdiazacetamid.

I. Mit concentrirter Natronlauge in der Wärme.

Beim Eintragen von 1.5 g Pseudodiazacetamid in eine Lösung von 5 g Natronlauge in 2 g Wasser wurde unter Ammoniakentwicklung ein braungelber Brei erhalten, der beim Erwärmen erstarrte. Die Mischung wurde mit Alkohol durchgeschüttelt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Der Rückstand hinterliess beim Behandeln mit heissem Wasser eine gelbe, in Wasser unlösliche Substanz. Diese gab beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak, färbte sich beim Betupfen mit concentrirter Salpetersäure roth, zeigte keinen Schmelzpunkt und erwies sich als völlig identisch mit Bisdiazacetamid.

0.1503 g Sbst.: 66.0 ccm N (22°, 750 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. N 49.40. Gef. N 49.07.

Das so erhaltene Bisdiazacetamid liess sich mit Natronlauge zu bisdiazooessigsäurem Natrium verseifen; die alkalische Lösung schied beim Ansäuern mit Schwefelsäure reine Bisdiazooessigsäure vom Schmp. 150–156° ab.

Das alkalische Filtrat vom erhaltenen Bisdiazacetamid gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure gleichfalls Bisdiazooessigsäure mit ihren bekannten Eigenschaften.

II. Mit verdünnter Natronlauge in der Kälte.

Eine Suspension von 1 g Pseudodiazoacetamid in 120 ccm Wasser wurde tropfenweise mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung versetzt. Nach 15-stündigem Stehen schieden sich die gelben, mikroskopischen, rechteckigen Täfelchen von Bisdiazoacetamid ab.

0.1077 g Sbst.: 47.4 ccm N (22°, 755 mm) (nach Dumas).

$C_4H_6O_2N_6$. Ber. N 49.40. Gef. N 49.52.

III. Mit verdünntem Ammoniak in der Wärme.

Ebenso wie Natronlauge, erzeugte auch wässriges Ammoniak beim Erwärmen aus Pseudodiazoacetamid reines Bisdiazoacetamid.

Spaltung des Azins des Glyoxylsäureamids in Hydrazin und Glyoxylsäureamid.

0.28 g Azin wurden in 10 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst. Eine Probe der Lösung gab mit Benzaldehyd reichliche Mengen von Benzalazin vom Schmp. 93°. Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde hierauf mit 0.7 g salzsaurem Phenylhydrazin und 1 g Natriumacetat versetzt. Nach mehrtägigem Stehen schied sich das Phenylhydrazon in feinen Nadeln ab. Schmp. 179—180°. Größere Mengen des Phenylhydrazons erhält man leicht auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zu der essigsauren Mutterlauge von der Darstellung des Pseudodiazoacetamids. Aus dieser Mischung krystallisierte nach einigen Tagen das Phenylhydrazon in centimetergrossen, gelbbraunen Tafeln aus. Dieselben krystallisieren aus heissem Wasser in doppelbrechenden, feinen, rhombischen Blättchen.

0.1524 g Sbst.: 0.3293 g CO_2 , 0.0738 g H_2O . — 0.1895 g Sbst.: 43.9 ccm N (22°, 755 mm) (nach Dumas).

$C_8H_9ON_3$. Ber. C 58.89, H 5.52, N 25.76.

Gef. » 58.93, » 5.42, » 25.47.

Die erhaltene Substanz zeigte alle Eigenschaften des bereits von Krückeberg¹⁾ auf ganz anderem Weg gewonnenen Phenylhydrazons des Glyoxylsäureamids.

Bei längerem Kochen des Azins mit verdünnter Salzsäure verschwindet das zunächst entstandene Hydrazin in derselben Weise, wie dies früher für die gleiche Behandlung des Pseudodiazoacetamids erwähnt wurde. Dabei werden vier Moleküle Ammoniak erhalten, wie sich aus folgender Bestimmung ergibt:

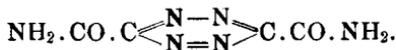
1 g Azin gaben, mit 50 ccm verdünnter Salzsäure $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht, neben Kohlensäure auch Spuren von Blausäure. Aus der salzsauren Lösung

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 334 [1894].

wurde nach dem Uebersättigen mit Natronlauge das entstandene Ammoniak abdestillirt und als Chlorammonium zur Wägung gebracht.

Ber. für 4 Mol. NH_3 1.5 g NH_4Cl . Gef. 1.3 g NH_4Cl .

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid,



I. Aus Pseudodiazoacetamid.

17 g (1 Mol.) Pseudodiazoacetamid werden in 350 ccm Wasser suspendirt und bis zur vollständigen Lösung Ammoniak zugesetzt, hierauf 23 g (4 Mol.) festes Natriumnitrit eingetragen und gut gekühlt. Beim Ansäuern mit Eisessig färbt sich die Flüssigkeit roth, und nach einiger Zeit fällt ein braunrother, schwerer Niederschlag aus. Letzterer wird nach einstündigem Stehen des Gemisches bei 0° abgesaugt und zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 15.2 g.

0.1692 g Sbst.: 0.1765 g CO_2 , 0.0429 g H_2O . — 0.1651 g Sbst.: 0.1712 g CO_2 , 0.0463 g H_2O . — 0.1102 g Sbst.: 48.6 ccm N (21°, 752 mm) (nach Dumas). — 0.1302 g Sbst.: 57.2 ccm (23°, 753 mm) (nach Dumas). — 0.1263 g Sbst.: 55.0 mm N (21°, 752 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 28.57, H 2.38, N 50.00.

Gef. » 28.45, 28.28, » 2.83, 3.13, » 49.64, 49.04, 49.08.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid besitzt eine leuchtend blau-rote Farbe. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; die Analysen mussten daher mit dem Rohproduct ausgeführt werden. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz gegen 210° braun, wird gegen 280° fast schwarz und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren löst sich das Amid unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung auf. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbe Verbindung aus; der entwickelte Stickstoff wurde, wie oben beschrieben, quantitativ bestimmt.

0.3211 g Sbst.: 44.2 ccm N (21°, 748 mm) (10 Min. mit 45 ccm H_2O gekocht). — 0.4902 g Sbst.: 61.5 ccm N (19°, 749 mm) (15 Min. mit 50 ccm H_2O gekocht). — 0.1020 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 754.5 mm) (10 Min. mit 25 ccm H_2O gekocht).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. für 1 Mol. N 16.66, Gef. N 15.42, 14.21, 15.40.

II. Aus Bisdiazoacetamid.

3 g Bisdiazoacetamid wurden fein gepulvert und unter guter Kühlung mit 8 ccm concentrirter Salpetersäure übergossen. Das Amid färbt sich dabei sofort carminroth. Nach halbstündigem Stehen wurde die Mischung mit 50 ccm Wasser versetzt, abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Erhalten 2.7 g.

0.2381 g Sbst.: 0.2470 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1496 g Sbst.: 66.3 ccm N (22°, 755 mm) (nach Dumas).

C₄H₄O₂N₆. Ber. C 28.57, H 2.38, N 50.00.

Gef. » 28.29, » 2.78, » 49.86.

Das so erhaltene Tetrazindicarbonsäureamid gab beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung genau die gleichen Umwandlungsproducte, wie die aus Pseudodiazoacetamid dargestellte Verbindung.

Reduction von Tetrazin-dicarbonsäureamid zu Bisdiazoacetamid.

Tetrazindicarbonsäureamid lässt sich mit Schwefelwasserstoff glatt zu Bisdiazoacetamid reduciren, wie dies Hantzsch und Lehmann¹⁾ bereits bei der entsprechenden freien Säure, der sogenannten Bisazoxyessigsäure, gezeigt haben.

1 g Tetrazindicarbonsäureamid wurde in 100 ccm Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff bis zum Verschwinden der Rothfärbung eingeleitet. Der in Folge seiner feinen Vertheilung schwefelgelbe Niederschlag des entstandenen Bisdiazoacetamids wurde abgesaugt, zur Entfernung beigemengten Schwefels mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet. Seine Menge betrug 0.8 g.

0.1106 g Sbst.: 48.5 ccm N (21°, 748.5 mm).

C₄H₆O₂N₆. Ber. N 49.4. Gef. N 49 15.

Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids, NH₂.CO.CO.NH.N:CH.CO.NH₂.

7 g 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäureamid wurden mit 500 ccm Wasser bis zur völligen Lösung und Entfärbung gekocht. Beim Abkühlen schied sich eine äusserst feinkrystallinische, hellgelbe Substanz aus. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Hellgelbes, feines Pulver, das in allen Lösungsmitteln, selbst in Wasser, fast unlöslich ist. Die Analysen mussten daher mit dem Rohproduct ausgeführt werden.

0.1402 g Sbst.: 0.1530 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1564 g Sbst.: 0.1681 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 0.1588 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 40.2 ccm N (22°, 760 mm) (nach Dumas).

C₄H₆O₃N₄. Ber. C 30.37, H 3.80, N 35.44.

Gef. » 29.76, 29.31, 29.46, » 4.54, 4.50, 4.45, » 35.19.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, färbt sich die Substanz gegen 270° braun, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3674 [1900].

Spaltung des Oxaminsäurehydrazons des Glyoxylsäure-
amids in Oxaminsäurehydrazid (Semioxamazid)¹⁾ und
Glyoxylsäure.

3 g der gelben Verbindung wurden mit 250 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung gekocht und zu der heissen Lösung 2.5 g Benzaldehyd hinzugesetzt. Beim Erkalten schied sich ein weisses Benzalproduct ab, das abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Die im Vacuum getrocknete Verbindung wurde zur Entfernung geringer Mengen Benzalazin mit trockenem Aether ausgeschüttelt, filtrirt und im Vacuum getrocknet. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten eine kleine Menge Benzalazin vom Schmp. 93°. Zur Reinigung wurde das Benzalproduct in 25 ccm Eisessig gelöst und durch Eingiessen in 300 ccm kaltes Wasser wieder ausgefällt. Erhalten 1.2 g.

0.2018 g Sbst.: 0.2091 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1993 g Sbst.: 0.4025 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 28.6 ccm N (23°, 752 mm) (nach Dumas).

C₉H₉O₂N₃. Ber. C 56.54, H 4.72, N 21.99.

Gef. » 56.37, 55.08, » 4.99, 5.01, » 22.19.

Die Benzalverbindung zeigte alle von Kerp und Unger angegebenen Eigenschaften, so namentlich das charakteristische Verhalten beim Erhitzen: Eine Probe der Substanz schmilzt zuerst, unmittelbar darauf verwandelt sich die Schmelze explosionsartig in eine äusserst voluminöse, lockere Masse, die wie Sommerfäden aufsteigt und lange Zeit in der Luft schweben bleibt.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Benzalproduct in das gleichfalls bereits bekannte Chlorhydrat des Oxaminsäurebydrazids auf folgende Weise übergeführt:

Die Substanz wird mit concentrirter Salzsäure gut verrieben und die erhaltene Suspension zur Entfernung des Benzaldehyds einige Male mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Eindunsten der salzsauren Mischung im Vacuum hinterbleibt ein weisser, schön krystallinischer Rückstand. Derselbe war in Wasser spielend löslich und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2166 g Sbst.: 0.2320 g AgCl.

C₂H₆O₂N₃Cl. Ber. Cl 25.45. Gef. Cl 26.48.

Der Mehrgehalt von Chlor erklärt sich durch eine geringe Beimengung von Hydrazinhydrochlorid.

Durch Schütteln der wässrigen Lösung dieses Chlorhydrats mit Benzaldehyd wurde die oben beschriebene Benzalverbindung vom Schmp. 265° wieder zurückerhalten.

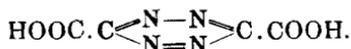
Nachweis der entstandenen Glyoxylsäure.

Eine Probe des Hydrazons ward mit ganz verdünnter Schwefelsäure einige Zeit auf etwa 40° erwärmt, nach einstündigem Stehen wurde vom Un-

¹⁾ W. Kerp und K. Unger, diese Berichte 30, 585 [1897].

gelösten abfiltrirt und das Filtrat mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Beim Erwärmen auf 40° färbt sich die Mischung zunächst gelb. Beim Reiben mit einem Glasstab entstand ein aus feinen Nadelchen bestehender, gelber Niederschlag. Nadeln aus heissem Wasser. Schmp. 142—143°. Eine Vergleichsprobe aus Glyoxylsäure und Phenylhydrazin schmolz ebenda.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäure,



Eine stark gekühlte Suspension von 4 g reiner krystallwasserhaltiger Bisdiazoessigsäure in 40 ccm Wasser wurde zuerst mit 12 ccm Eisessig und darauf tropfenweise mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser versetzt. Die Mischung färbte sich dunkelroth. Auf Zusatz von 150 ccm abs. Alkohol entstand ein zinnberrother Niederschlag, der abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Nach der Analyse war nicht die freie Säure, sondern das Natriumsalz entstanden.

0.1505 g Sbst.: 34 ccm N (21°, 752 mm) (nach Dumas).

C₄O₄N₄Na₂. Ber. N 26.16. Gef. N 25.44.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd ergab nur noch einen Gehalt von 0.63 pCt. Wasserstoff, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dass die Bisdiazoessigsäure 2 Wasserstoffatome bei der Oxydation verloren hat. Bisdiazoessigsäures Natrium enthält 0.96 pCt. Die gefundenen 0.63 pCt. Wasserstoff erklären sich durch den abnorm hohen Feuchtigkeitsgehalt der Luft während der letzten Wochen. Auch andere in dieser Zeit ausgeführte Analysen, sowie eine blinde Verbrennung ergaben ebenfalls regelmässig ca. 1/2 pCt. Wasserstoff bezw. 0.005 g Wasser zu viel.

1.8 g des erhaltenen Natriumsalzes wurden in 20 ccm Wasser gelöst, auf etwa 60° erwärmt und darauf mit viel Alkohol versetzt. Der ausfallende blauviolette Niederschlag wurde zur Entfernung etwa anhaftender anorganischer Salze von neuem der gleichen Operation unterworfen. So wurden 1.4 g eines prachtvoll blauviolett gefärbten, krystallinischen Niederschlags erhalten, der zur Analyse im Vacuum getrocknet war.

0.1900 g Sbst.: 42.7 ccm N (20°, 748.5 mm) (nach Dumas). — 0.2334 g Sbst.: 0.1549 g Na₂SO₄.

C₄O₄N₄Na₂. Ber. N 26.16, Na 21.49.

Gef. » 25.32, » 21.52.

Das Salz ist somit das neutrale Dinatriumsalz der Tetrazindicarbonssäure. Es ist in Wasser mit tiefrother Farbe spielend löslich. Beim Aufkochen dieser Lösung, ja sogar beim Erwärmen des festen Salzes mit Eisessig, tritt keine Veränderung ein.

Eine wässrige Lösung von 1.8 g Natriumsalz in 20 ccm Wasser wurde in einer Kältemischung gut gekühlt und mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Unter geringer Entwicklung von Kohlensäure fielen zarte, carminrothe, seidenglänzende Blättchen der freien Säure aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Eiswasser und dann mit Alkohol gewaschen. Zur Entfernung anhaftender, anorganischer Salze wurde die Substanz mit Eiswasser verrieben und darauf von neuem abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. In Folge der beträchtlichen Löslichkeit der Säure in Wasser und Alkohol wurden nur 0.4 g reine Verbindung erhalten. Die vacuumtrockne Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1108 g Sbst.: 0.1168 g CO₂, 0.0185 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 53.1 ccm N (21°, 748.5 mm) (nach Dumas).

C₄H₂O₄N₄. Ber. C 28.23, H 1.17, N 32.94.

Gef. » 28.75, » 1.86, » 32.60.

1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure

(nach Hantzsch und Lehmann.)

5 g reinste Bisdiazooessigsäure wurden mit gasförmiger, salpetersäurefreier, salpetriger Säure unter starker Eiskühlung solange behandelt, bis sich eine Probe klar in Wasser löste. Zur Entfernung überschüssiger salpetriger Säure wurde das Reactionsproduct zwei Tage lang im Vacuum über Kali stehen gelassen. Ausbeute 4.5 g.

Die Analysen von Proben verschiedener Darstellung gaben übereinstimmende, scharf auf die eben beschriebene, durch Fällung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure bereitete Tetrazindicarbonensäure stimmende Zahlen.

0.2732 g Sbst.: 77.8 ccm N (20°, 750 mm) (nach Dumas). — 0.2159 g Sbst.: 62.7 ccm N (20°, 753 mm) (nach Dumas).

C₄H₂O₄N₄. Ber. N 32.94. Gef. N 32.14, 32.91.

Zur weiteren Identificirung wurde die nach Hantzsch und Lehmann bereitete Säure mit Natriumacetatlösung erwärmt. Die tiefrothe Lösung wurde mit Alkohol versetzt, das abgeschiedene violette Natriumsalz abgesaugt, von neuem in Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt. Das im Vacuum getrocknete Salz erwies sich durch Eigenschaften und Analyse als völlig identisch mit dem oben beschriebenen.

0.1231 g Sbst.: 28.4 ccm N (21°, 752 mm) (nach Dumas).

C₄O₄N₄Na₂. Ber. N 26.16. Gef. N 25.98.

Spaltung der 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäure
(Hydrazino-oxalsäure, $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$).

1.2 g Tetrazindicarbonssäure wurden nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann¹⁾ mit 24 ccm Wasser bei 28–30° bis zur Entfärbung digerirt. Beim starken Abkühlen schied sich ein feinkrystallinischer Niederschlag ab, die sogenannte Hydraziessigsäure. Derselbe wurde abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat wurde zum Nachweis der darin enthaltenen Glyoxylsäure in der früher beschriebenen Weise mit salzsaurem Phenylhydrazin behandelt, dabei entstand ein reichlicher, gelber Niederschlag, der bis auf einen kleinen, bis jetzt noch nicht näher untersuchten Rückstand in kaltem Alkohol löslich war. Beim Verdunsten der gelben alkoholischen Lösung hinterblieb das charakteristische Phenylhydrazon der Glyoxylsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmolzen die feinen Nadeln bei 142–144°.

Da die Menge der erhaltenen Hydrazinooxalsäure zu einer einwandfreien Analyse nicht ausreichte, wurde dieselbe in Form ihrer Benzalverbindung charakterisirt. Zu diesem Zweck wurde die Säure in Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Ammoniak gelöst und mit Benzaldehyd versetzt. Beim Ansäuern mit wenig Tropfen verdünnter Schwefelsäure fiel durch Schütteln sofort ein gelblichweisser Niederschlag der entstandenen Benzalverbindung aus. Derselbe wurde abgesaugt, zuerst mit Wasser und dann zur Entfernung geringer Mengen Benzoësäure und Benzalazin mit Aether ausgewaschen. Beim Kochen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure entstand Benzaldehyd, der mit Hydrazinsulfatlösung als Benzalazin nachgewiesen wurde. In der schwefelsauren Lösung liess sich ferner einerseits mit Benzaldehyd die Anwesenheit von Hydrazin, andererseits mit Chlorcalcium nach dem Uebersättigen mit Ammoniak und nachfolgendem Ansäuern mit Essigsäure Oxalsäure nachweisen.

Die Verschiedenheit der durch Spaltung der Tetrazindicarbonssäure mit Wasser erhaltenen Hydrazinooxalsäure von der wirklichen Hydraziessigsäure wurde endlich durch directen Vergleich bewiesen. Zu diesem Zweck wurde nach Jay und Curtius²⁾ Diazoessigester mit Eisenvitriol und Ammoniak zu hydraziessigsäurem Ammonium reducirt. Das Filtrat vom Eisenniederschlag wurde im Vacuum bei 40–50° eingeeengt und so zugleich das überschüssige Ammoniak entfernt. Aus der neutral reagirenden Lösung des Ammoniumsalzes wurde nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure mit Silbernitrat das früher beschriebene, im Gegensatz zum lichtbeständigen hydrazinooxalsäurem

¹⁾ Diese Berichte 33, 3680 [1900].

²⁾ Diese Berichte 27, 775 [1894].

Silber stark lichtempfindliche Silbersalz der Hydraziessigsäure gefällt. Dasselbe zerfiel beim Schütteln mit Salzsäure glatt in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure, welche Letztere durch das charakteristische Phenylhydrazon vom Schmp. 142—144° nachgewiesen wurde; Oxalsäure war dabei nicht entstanden.

Heidelberg, 20. August 1906.

545. F. Kehrmann und H. Prager:
Oxydation der Diamino-phenole.

(Eingegang. am 1. October 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass sich eine wässrige Salzlösung des gewöhnlichen Diaminophenols, [= OH:NH₂:NH₂ = 1:2:4] auf Zusatz von Eisenchlorid blutroth färbt; jedoch scheint der dabei stattfindende Vorgang noch nicht näher untersucht worden zu sein.

Wegen der Analogie war es wahrscheinlich, dass hier Amino-chinonimid entsteht, nachdem durch die Versuche von Martius und Griess¹⁾, von Graebe und Ludwig²⁾, sowie von Liebermann³⁾ das Oxydationsproduct des 2.4 Diamino-1-naphtols als Amino-naphtochinonimid erkannt war.

Der Eine von uns hatte früher wiederholt vergeblich versucht, das rothe Oxydationsproduct des Diaminophenols zu fassen, bis kürzlich ein erneuter Anlauf zum Ziele führte.

Schüttelt man eine concentrirte, wässrige, mit überschüssigem Eisenchlorid versetzte Lösung des Chlorhydrats längere Zeit mit viel festem, gepulvertem Chlornatrium, so beginnt schliesslich eine Ausscheidung kleiner, dunkelrother Kryställchen. Es gelang jedoch nicht, dieselben vom Kochsalz zu trennen. Auch Versuche, das Nitrat mittels festem Natronsalpeter auszusalzen, führten nicht zum Ziel. Als man aber die rothe Lösung mit Natriumbichromat versetzte, krystallisirte alsbald das Bichromat in fast schwarzen Krystallkörnern, welche sich absaugen und durch Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreien liessen. Noch besser liess sich ein Pikrat darstellen.

Das Studium der Eigenschaften und die Analyse dieser Producte hat gezeigt, dass es sich in der That um Salze des einfachen Amino-chinonimids handelt.

Wir haben daher gemeinsam diese Versuche aufgenommen und auf die homologen Diaminophenole der Benzolreihe ausgedehnt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 134, 377. ²⁾ Ann. d. Chem. 154, 307.

³⁾ Diese Berichte 17, 714 [1884].