

schütteln mit Chloroform in der Wärme isoliren. Die Chloroformlösung ist roth und zeigt grüne Fluorescenz; man filtrirt sie von etwas blaugefärbtem Niederschlag ab, trocknet mit Chlorcalcium und engt ein. Durch Zufügen von Petroläther wird nun zunächst ein wenig Harz ausgefällt, das sich beim Schütteln fest an das Gefäss ansetzt, sodass man klar abgiessen kann. Danach fällt die Hauptmenge (3.5 g) in krystallinischem Zustand aus; sie wird durch Umfällen aus benzolischer Lösung durch Petroläther vollends gereinigt.

Das in blass grünlichgelben Prismen mit bläulichem Schimmer krystallisirende Reductionsproduct stimmt mit den citirten Angaben von L. Gattermann genau überein. Ergänzend sei nur angeführt, dass das Aethylenderivat in Alkohol, Aether und Ligroïn sehr schwer löslich ist, mässig in Aceton, leicht in warmem Chloroform, Benzol und Eisessig.

Bei der Oxydation in sauren Lösungen giebt es, wie Gattermann beobachtet hat, schmutzig violette Färbung. Beim Verdünnen werden die Lösungen trüb gelblich und zeigen schöne blaue Fluorescenz.

601. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
 Nachtrag zu unserer Abhandlung:
 Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

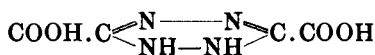
(Eingegangen am 29. October 1906.)

In unserer Abhandlung über das Pseudodiazoacetamid, welche wir bereits am 21. August an die Redaction abgesandt hatten, konnten wir nicht mehr Bezug nehmen auf die im Ferienheft erschienene Mittheilung von Carl Bülow²⁾: »Ueber das 1-*N* Amido-3.4-triazol (*N*-Amido- β , β' -pyrrodiazol), ein Beitrag zur Kenntniss des sogenannten *N*-Dihydotetrazins (Isobisdiazomethans, Trimethintriazimids).« Nachdem Bülow es wahrscheinlich gemacht hat, dass die bis dahin als Dihydotetrazin (Trimethintriazimid) und dessen Derivate angesprochenen Verbindungen als Amidotriazole aufzufassen sind, glauben wir eine weitergehende Betrachtung der Constitution des Bisdiazomethans und Pseudodiazoacetamids, die wir erst in einer späteren Abhandlung im Anschluss an neues experimentelles Material zu geben gedachten, hier schon anstellen zu müssen.

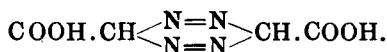
¹⁾ Diese Berichte 39, 3410 [1906]. ²⁾ Ebenda, 2618.

Wir haben in unserer vorhergehenden Abhandlung dem Bisdiazoacetamid die bekannte Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ gelassen und für das Pseudodiazoacetamid auf Grund der gefundenen hydrolytischen Spaltung und seines sonstigen Verhaltens die Constitutionsformel $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} & \text{N} \\ \text{NH} & \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ aufgestellt. Wenn nach Bülow das aus der Bisdiazoessigsäure hervorgehende 1.4-Dihydotetrazin, von der Formel $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N} & \text{NH} \\ \text{NH} & \text{N} \end{smallmatrix} \text{CH}$, wirklich ein *N*-Amidotriazol, $\text{NH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{smallmatrix}$, darstellt, so wäre zur Zeit keinem von den bimolekularen Umwandlungsproducten des Diazoessigesters mehr die Constitution eines Dihydotetrazins im Sinne obiger Formel zuzuertheilen.

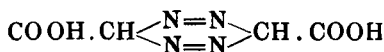
Wir glauben, darauf hinweisen zu müssen, dass eine Reihe von Erscheinungen, welche Pseudodiazoacetamid und Bisdiazoacetamid bzw. Bisdiazoessigsäure zeigen, darauf hindeutet, dass die Constitutionsformeln der beiden Körper besser im entgegengesetzten Sinne gebraucht werden. Darnach wäre Bisdiazoessigsäure



und Pseudodiazoessigsäure, deren Amid bisher allein bekannt ist,



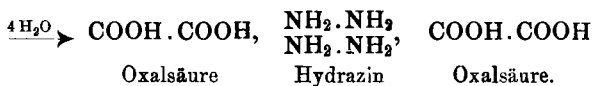
Zunächst ist zu bemerken, dass die bekannte Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure in je zwei Moleküle Hydrazin und Oxalsäure bzw. Ameisensäure und Kohlensäure nach der üblichen Formel streng genommen, wie man sich leicht überzeugen kann, nur möglich ist, wenn zuerst der Bisdiazomethanring in den 1.4-Dihydotetrazinring sich umlagert: Letzterer kann erst bei der Hydrolyse Hydrazin geben.



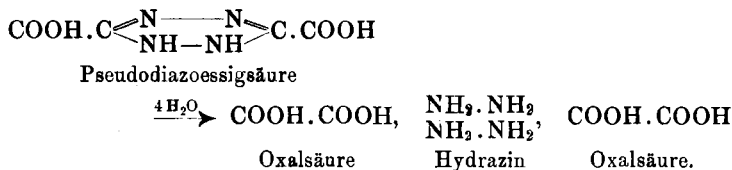
Bisdiazoessigsäure



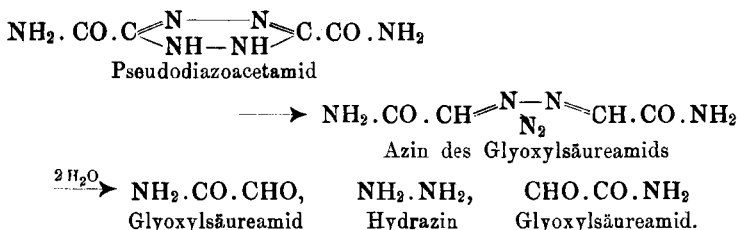
1.4-Dihydotetrazindicarbonsäure



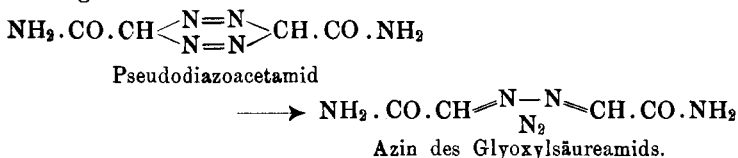
Eine unmittelbare Hydrolyse zu Hydrazin und Oxalsäure würde aber auch der unter der Constitution eines 1.2-Dihydrötetrazins als Pseudodiazoacetamid beschriebene Körper gestatten:



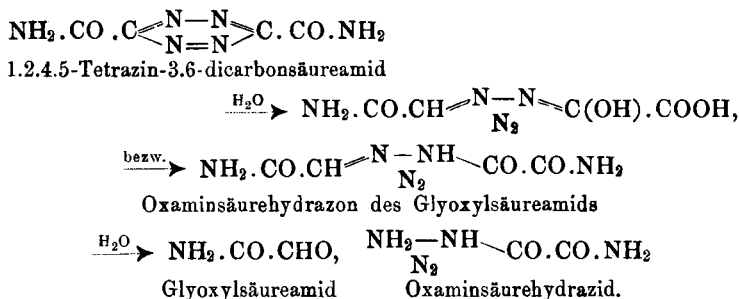
Bei der Hydrolyse des Pseudodiazoacetamids fanden wir aber, dass dasselbe sich schliesslich in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäureamid auflöst:



Dieser Zerfall erklärt sich zweifellos ungezwungener, wenn man dem Pseudodiazoacetamid die übliche Formel eines Bisdiazomethanderivats giebt:



Nach dieser Anschauung wird ausserdem die Analogie noch verstärkt zwischen dieser Reaction und der von uns beschriebenen Hydrolyse des Oxydationsproductes des Pseudo-, wie des Bisdiazacetamids, nämlich des 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäureamids, welches letzterem zweifellos nur die angegebene Constitution zukommen kann:

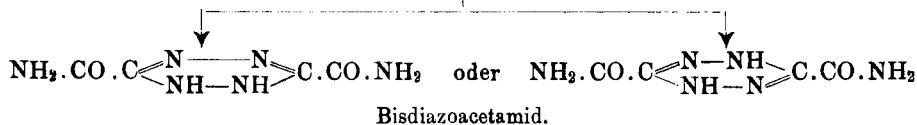
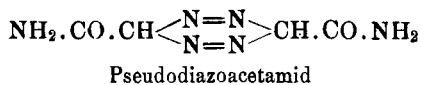


Wie man sieht, tritt in beiden Fällen eine im Molekül bereits vorhandene, echte Azogruppe als Stickstoff aus. Letzteres ist das typische Verhalten des Diazoessigesters, $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, selbst. In

der That wird Pseudodiazoacetamid schon durch Wasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt und verpufft beim Erhitzen für sich bereits bei sehr niedrigen Temperaturen. Bisdiazoessigsäure lässt sich aus kochendem Wasser unverändert umkrystallisiren und geht bei vorsichtigem Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in den bisher als 1.4-Dihydrötetrazin beschriebenen, sehr beständigen Ring über. Lässt man rothe Stickoxydgase auf Pseudodiazoacetamid fließen, so verpufft und verbrennt es, Bisdiazoessigsäure aber wird dadurch nur zur tiefrothen Tetrazindicarbonsäure oxydirt.

Wir haben weiter gefunden, dass Pseudodiazoacetamid durch Einwirkung von Alkali leicht in Bisdiazoacetamid übergeführt werden kann. Wenn nach Hantzsch und Lehmann¹⁾ Diazoessigester, $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, durch Alkalien unter geeigneten Bedingungen

in Isodiazoessigester, $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{HN} \end{matrix} > \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, umgewandelt werden kann, so wäre in der bimolekularen Reihe der Uebergang des Pseudodiazoacetamids in Bisdiazoacetamid, die entsprechende Isoverbindung, dieser Reaction ganz analog:



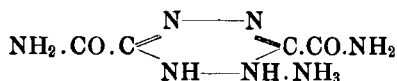
In Uebereinstimmung damit haben Hantzsch und Lehmann²⁾ beobachtet, dass ihr Isodiazoessigester mit Alkalien unter Verseifung und gleichzeitiger Polymerisation Bisdiazoessigsäure, also Dihydrötetrazindicarbonsäure, liefert.

Pseudodiazoacetamid entsteht aus Diazoessigester und Ammoniak bekanntlich in Gestalt eines Ammoniumsalzes, aus dessen wässriger Lösung durch Essigsäure das Pseudodiazoacetamid selbst gefällt wird. Es besitzt also saure Eigenschaften, die nach der ihm gegebenen Constitution durch den Imidwasserstoff einer Hydrazigruppe .NH.NH.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2508 [1901].

²⁾ Ebenda, 2510.

hervorgerufen werden. Dies ist eigentlich wenig selbstverständlich; denn diese Hydrazigruppe befindet sich nicht zwischen Carbonylen. Bisdiazoacetamid dagegen könnte nach der üblichen Formel sehr wohl saure Eigenschaften besitzen, denn seine beiden Methinwasserstoffatome werden durch Carboxyle unmittelbar beeinflusst. Ausserdem reagirt ja das Methinwasserstoffatom des Diazoessigesters in der That einem Metall, wie Quecksilber gegenüber, sauer. Danach würde man dem Pseudodiazoacetamidammonium statt der Formel

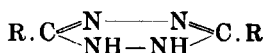


die folgende



zuertheilen müssen.

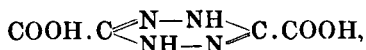
Im Einklang mit dieser Auffassung besitzen die von Pinner dargestellten alkylirten 1.2-Dihydotetrazine von der Formel



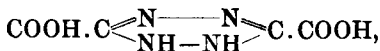
keine sauren, sondern schwach basische Eigenschaften¹⁾.

Man darf ferner wohl annehmen, dass eine Bisdiazoessigsäure von der Constitution eines Hydrazokörpers sich leichter zum Tetrazin oxydirt, als eine eigentliche Bisazomethancarbonsäure. In der That haben wir oft beobachtet, dass die Säure sowohl wie ihre Alkalisalze sich bereits an der Luft oberflächlich tiefroth färben.

Wenn nach der Annahme von Bülow die aus Bisdiazoessigsäure entstehende Säure nicht 1.4-Dihydotetrazindicarbonsäure, sondern Amidotriazoldicarbonsäure ist, so könnte endlich auch die Bisdiazoessigsäure selbst diese 1.4-Dihydotetrazindicarbonsäure,



sein. Die vorübergehende Entstehung dieser Letzteren muss man ja thatsächlich, wie wir oben ausgeführt haben, bei der Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure annehmen, wenn man sich nicht etwa vorstellen will, dass dabei intermediär 1.2-Dihydotetrazindicarbonsäure,



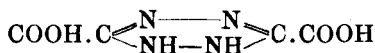
entsteht, welche ja eben so leicht bei der Hydrolyse Oxalsäure und Hydrazin liefern kann.

Es scheint uns noch nicht zweckmässig, definitiv zu entscheiden, ob wir der Pseudodiazoessigsäure oder der Bisdiazoessigsäure die

¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 236 [1897].

Constitution eines Hydrazokörpers zuertheilen wollen. Weitere ausführliche Untersuchungen sind noch erforderlich, um festzustellen, ob ein bimolekulares Derivat des Diazoessigesters von der Constitution einer 1,4-Dihydrotetrazindicarbonsäure überhaupt existirt, vor allen Dingen aber auch, ob die aus der Bisdiazoessigsäure durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure entstehende Substanz, das alte Trimethintriazimid, nicht etwa doch 1,4-Dihydrotetrazin und nicht Amidotriazol ist. Endlich erscheint uns auch nicht unmöglich, dass die schon früher von Curtius und Lang¹⁾, sowie Hantzsch und Silberrad²⁾ aus Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure durch Erhitzen dargestellte, als Bisdiazomethan, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$, angesprochene, farblose Substanz, die nach der Beobachtung von Hantzsch und Lehmann³⁾ auch aus Diazomethan im Sonnenlicht erzeugt wird, das echte 1,4-Dihydrotetrazin, $\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{N}-\text{NH} \\ \text{NH}-\text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH}$, sein könnte.

Schliesslich glauben wir in Bezug auf das von Curtius und Thompson⁴⁾ jüngst als Isodiazoessigsäure-Abkömmling beschriebene Product aus Diazoacetyl-glycinester und Ammoniak auf Grund obiger Betrachtung über die Constitution der Bisdiazoessigsäure Folgendes bemerken zu müssen. Entspricht Bisdiazoessigsäure wirklich der Formel einer 1,2- oder 1,4-N-Dihydrotetrazindicarbonsäure — nur diese beiden Körper gestatten ja, wie wir gesehen haben, unmittelbar den bekannten Zerfall in Hydrazin und Oxalsäure —, so stellt Isodiazoessigsäure, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{HN} \end{array} \left\langle \text{C} \cdot \text{COOH} \right\rangle$, die monomolekulare Form der Bisdiazoessigsäure,



dar.

Von ersterer musste man daher erwarten, dass sie bei der Hydrolyse ebenfalls Hydrazin und Oxalsäure liefern würde.

Hantzsch und Lehmann⁵⁾ haben in der That festgestellt, dass der von ihnen entdeckte Isodiazoessigsäureester, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{HN} \end{array} \left\langle \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \right\rangle$,

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 534 [1888].

2) Diese Berichte 33, 79 [1900]. 3) Diese Berichte 34, 2522 [1901].

4) Diese Berichte 39, 3398 [1906].

5) Diese Berichte 34, 2515 [1901].

mit verdünnten Säuren Hydrazin abspaltet. Das von Curtius und

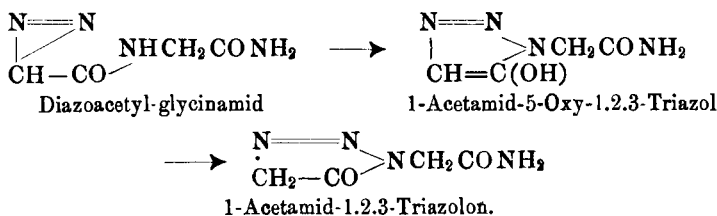
Thompson unter der Formel $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{HN} \end{array} > \text{CCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CONH}_2$ beschriebene

Isodiazaoacetyl-glycinamid giebt dagegen bei der Hydrolyse kein Hydrazin, sondern nur Stickstoff, und zwar zerfällt es dabei glatt in dieselben Componenten — Stickstoff, Glykolsäure, Glykocoll und Ammoniak —, welche auch das physikalisch so gänzlich verschiedene

Diazoacetyl-glycinamid, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \ddot{\text{N}} \end{array} > \text{CHCO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CONH}_2$, bei der Hydrolyse

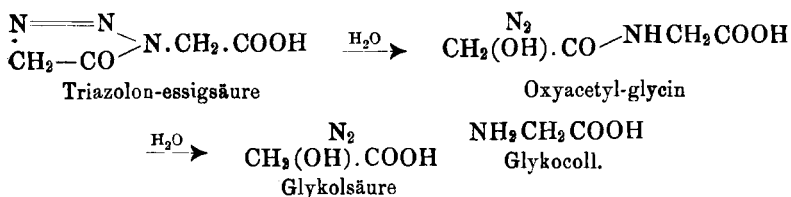
liefert. Curtius und Thompson haben daher auch schon betont, dass der beobachteten Stickstoffentwicklung eine Rückbildung des Diazomethanrings aus dem Isodiazomethanring vorhergehen müsse. Eine derartige Rückbildung erfolgt aber nicht bei der Hydrolyse der als Dihydotetrazindicarbonsäure aufgefassten Bisdiazooessigsäure, denn diese giebt ihren Stickstoff nur als Hydrazin aus.

Wir möchten darum schon hier darauf hinweisen, dass das nach Curtius und Thompson aus Diazoacetyl-glycinester und Ammoniak oder Alkali entstehende Product in seiner Constitution doch nicht einer Isodiazoverbindung zu entsprechen braucht. Denn die beobachtete Hydrolyse dieses Körpers würde sich ebenfalls vollständig erklären, wenn man bei seiner Bildung eine einseitige Ablösung der Diazogruppe und Wiedervereinigung derselben mit dem Stickstoffatom des Glykocollmoleküls¹⁾ zu einem fünfgliedrigen Ringsystem annimmt:



Es entstände danach eine Verbindung, die man als das Amid einer Triazoloneessigsäure bezeichnen müsste. Letztere könnte in der That bei der Hydrolyse in Stickstoff, Glykolsäure und Glykocoll zerfallen:

¹⁾ Auch Hr. Prof. Hantzsch vermuthet, wie er dem Einen von uns (Curtius) mitzuthellen die Güte hatte, dass bei der Bildung dieses Körpers die an den zwei Stickstoffatomen befindliche längere Kette in Mitleidenschaft gezogen sein könnte.



Bei dieser Annahme würde die Azogruppe aus obiger Verbindung in derselben Weise als Stickstoff eliminiert, wie wir dies bei der Hydrolyse des Pseudodiazoacetamids und der Tetrazindicarbonsäure nachgewiesen haben. Eine genauere Untersuchung der merkwürdigen, von Curtius und Thompson¹⁾ aus ihrem Isodiazoacetyl-glycinamid enthaltenen Nitroso- bzw. Isonitroso-Verbindung dürfte endgültigen Aufschluss über die Constitution des Einwirkungsproductes von Alkali auf Diazoacetyl-glycinester geben.

602. José Casares:

Berichtigung zu N. Sahlbom und F. Willy Hinrichsen: Notiz über die Radioaktivität der Aachener Thermalquellen²⁾.

(Eingegangen am 29. October 1906.)

In dieser Arbeit wird in Beziehung auf meine frühere Veröffentlichung über das Vorhandensein von Fluor in Mineralwässern³⁾ Folgendes berichtet: »Danach« (d. h. meiner Arbeit) »sollten die Mengen von Fluor dem Schwefelgehalt der betreffenden Quellen proportional sein.«

Da ich in der betreffenden Arbeit eine solche Behauptung nicht ausgesprochen habe, möchte ich die Autoren auf diesen Umstand aufmerksam machen.

Bei allen schwefelhaltigen Wässern der Pyrenäen-Kette, die ich untersucht habe, fand ich in der That immer Fluor. Andererseits aber wird in meiner Arbeit auch über solche Wässer berichtet, die alkalisch sind und trotzdem Fluor enthalten, z. B. die Verin-Wässer. Ausserdem habe ich mehrere schwefelhaltige spanische Wässer analysirt (Zona-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1388 [1906].

²⁾ Diese Berichte 39, 2609 [1906].

³⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 44, 729 [1905].