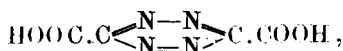


## 5. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller: Über das 1.2.4.5-Tetrazin.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

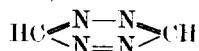
(Eingeg. am 13. Dezember 1906; mitget. in d. Sitzung v. Hrn. F. Ullmann.)

Wir haben kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt, daß sowohl Pseudodiazooacetamid, wie Bisdiazooacetamid bezw. Bisdiazooessigsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure in 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid bezw. 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure,



übergehen, eine Säure, welche Curtius<sup>2)</sup>, wie Hantzsch und Lehmann<sup>3)</sup> früher als Bisazoxyessigsäure beschrieben hatten.

Wir haben nun auch nachgewiesen, daß das sogenannte Bisazoxy-methan von Hantzsch und Lehmann<sup>4)</sup>, welches aus obiger Säure durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure sich bildet, dementsprechend<sup>5)</sup> das sauerstofffreie 1.2.4.5-Tetrazin,



ist, die Stammsubstanz aller bimolekularen hexacyclischen Umwandlungsprodukte des Diazooessigesters.

### Darstellung des 1.2.4.5-Tetrazins.

5 g vollkommen trockene reine Tetrazydicarbonensäure werden mit 20 g Seesand fein verrieben und in Portionen von je 2.5 g in trockene Reagensgläser verteilt. Die Mischung in jedem Reagensglas wird noch ca. 1 cm hoch mit reinem Seesand überschichtet. Die Gläser werden mit einem Wattebausch verschlossen, zur Kühlung in der oberen Hälfte mit nassem Filtrierpapier unwickelt und im Ölbad erwärmt. Gegen 160° entsteht über der Sandschicht ein purpurfarbener Dampf, der sich an den gekühlten Teilen der Reagensröhren zu zarten roten Kristallen verdichtet. Die Wandungen der Gläser beschlagen sich dabei, entgegen den früheren Angaben<sup>6)</sup> nicht mit Wasser. Nach dem Erkalten wird die Substanz mittelst einer Federfahne aus den Reagensgläsern vorsichtig entfernt und in ein gutschließendes Gefäß gebracht. Erhalten ca. 0.35 g. Das so gewonnene rohe Tetra-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3417 [1906].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 557 [1888].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 3672 [1900]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **33**, 3676 [1900].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **39**, 3418 [1906].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **33**, 3677 [1900].

zin wird sofort mit 2 g fein gepulvertem Baryumoxyd vermischt, in ein Reagensglas gebracht und im Ölbad auf 100° erwärmt. Die Tétrazindämpfe kondensieren sich nun am oberen, mit feuchtem Filtrierpapier gekühlten Ende des Rohres zu dunkelroten, langen, blitzenden Prismen, welche so fest senkrecht zur Längsrichtung an der Wandung aufsitzen, daß sie nur noch mit dem Spatel abgehoben werden können. Erhalten 0.4 g aus 0.8 g Rohprodukt.

0.0912 g Sbst.: 0.0983 g CO<sub>2</sub>, 0.0221 g H<sub>2</sub>O. — 0.0832 g Sbst.: 49.0 ccm N (18°, 762.5 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 29.26, H 2.44, N 68.30.

Gef. » 29.39, » 2.71, » 68.26.

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung ermittelt und entsprechend der Formel C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub> gefunden.

0.1806 g Sbst. in 20.12 g Benzol: Depression 0.579° (aus 3 Versuchen).

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. Mol.-Gew. 82. Gef. Mol.-Gew. 79.

Tétrazin bildet 1½ bis 2 cm lange, glänzende, purpurrote Säulen, welche bei 99° scharf schmelzen<sup>1)</sup>. Tétrazin ist im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen, wie auch zu erwarten war, in reinem Zustand vollkommen haltbar. Seine Dämpfe geben ein ausgezeichnetes Absorptionsspektrum: Neben vielen feinen Linien treten 5 Bänder in gleichen Abständen von einander besonders deutlich auf und zwar 1 Band im Gelbgrün, 2 Bänder im Grün, 1 Band von Grün nach Blau und 1 Band im Violett. Tétrazin ist in kaltem Wasser, Alkohol, ebenso in allen indifferenten Mitteln mit herrlich roter Farbe löslich. Die Lösungen können längere Zeit gekocht werden, ohne daß Veränderung eintritt. Ein Teil der Substanz verflüchtigt sich dabei mit den Dämpfen des Lösungsmittels. Lackmus wird von Tétrazin nicht charakteristisch verändert. Die Lösungen zeigen bei genügender Verdünnung ein ähnliches Absorptionsspektrum wie der Dampf: Ganz konzentrierte Lösungen lassen nur rotes Licht durch, bei geringerer Konzentration wird der violette Teil des Spektrums sichtbar, Grün wird noch vollkommen absorbiert; erst bei großer Verdünnung erscheint der grüne Teil des Spektrums, unterbrochen von den schwarzen Bändern in regelmäßigen Abständen.

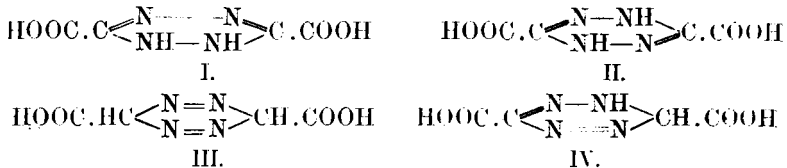
Tétrazin löst sich in kalter konzentrierter Salzsäure zunächst mit tieferer Farbe. Nach einiger Zeit beginnt Stickstoffentwicklung und langsame Entfärbung. In der verdünnten Lösung läßt sich Hydrazinsalz nachweisen. Mit ganz konzentrierter Schwefelsäure verpufft die Verbindung.

<sup>1)</sup> Für die als Bisazoxymethan beschriebene Substanz geben Hantzsch und Lehmann den Schmp. 75° an (diese Berichte **33**, 3678 [1900]).

Fügt man zu einer wässrigen oder essigsäuren Lösung von Tetrazin Silbernitrat, so scheidet sich nach wenigen Sekunden ein dunkler Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln besteht, welche das Licht mit dunkelgrüner Farbe durchfallen lassen. Ob hier ein Silbersalz oder ein Additionsprodukt von Silbernitrat an Tetrazin vorliegt, wurde noch nicht festgestellt. Nach früheren Angaben<sup>1)</sup> wird Silbernitrat von sog. Bisazoxymethan nach kurzer Zeit reduziert. Aus Tetrazindicarbonsäure entsteht durch Reduktion, wie schon Hantzsch und Lehmann<sup>2)</sup> für die Bisazoxyessigsäure fanden, Bisdiazooessigsäure, welche letztere bekanntlich sich leicht wieder zu Tetrazindicarbonsäure oxydieren läßt.

Leitet man in eine Lösung von 1.2.4.5-Tetrazin in Wasser oder Benzol unter Kühlung Schwefelwasserstoff, so wird die tiefrote Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel nach kurzer Zeit entfärbt. Auf Zusatz von Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure oder von Quecksilberoxyd zu der völlig entfärbten Lösung wird die ursprüngliche Rotfärbung sofort wieder hergestellt. Die Reduktion des Tetrazins selbst verläuft also ebenfalls so, daß sich ein Dihydroderivat bildet, das leicht wieder zum Tetrazin oxydiert werden kann. Nach Hantzsch und Lehmann<sup>3)</sup> entsteht aus Bisazoxymethan das sogenannte Bisdiazomethan vom Schmp. 148°. Das von uns gewonnene Reduktionsprodukt haben wir zwar noch nicht als solches isoliert, dasselbe ist indessen weder Bisdiazomethan, Schmp. 148°, noch das sogenannte Dihydotetrazin, Schmp. 78° (Amidotriazol), da diese beiden Körper in wäßriger Lösung mit salpetriger Säure oder Quecksilberoxyd, wovon wir uns nochmals überzeugt haben, keine Rotfärbung geben. Die bei der Reduktion des Tetrazins entstehende und wieder zu Tetrazin oxydierbare Substanz stellt vielmehr sehr wahrscheinlich dasjenige bisher noch nicht erhaltene Bisdiazomethan dar, dessen Dicarbonsäure die bekannte Bisdiazooessigsäure ist.

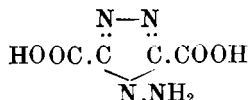
Die 1.2.4.5-Tetrazindicarbonsäure, wie das 1.2.4.5-Tetrazin selbst gehen also aus zwei völlig von einander verschiedenen Dihydotetrazindicarbonsäuren, der Pseudo- und der Bisdiazooessigsäure, hervor. Von am Kohlenstoff carboxylierten Dihydotetrazindicarbonsäuren sind aber vier strukturisomere theoretisch möglich:



<sup>1)</sup> Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **33**, 3678 [1900].

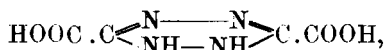
<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 3674 [1900]. <sup>3)</sup> Ebenda, S. 3679.

Mit diesen vier möglichen Dihydotetrazindicarbonsäuren ist noch die 1-*N*-Amidotriazoldicarbonsäure



strukturisomer, als welche Bülow<sup>1)</sup> die von Hantzsch<sup>2)</sup> und Silberrad<sup>3)</sup> beschriebene *N*-1.4-Dihydotetrazindicarbonsäure (Formel II) auffaßt<sup>4)</sup>. Eine solche Amidotriazoldicarbonsäure kann aber für die Bildung der Tetrazindicarbonsäure nicht in Betracht kommen.

Unter den obigen vier isomeren Dihydotetrazindicarbonsäuren haben wir seither in unseren Mitteilungen<sup>5)</sup>, in denen wir die Konstitution der Pseudo- und Bisdiazooessigsäure aufzuklären versuchten, eine Dihydrodicarbonsäure (Formel IV), in welcher die beiden Wasserstoffatome am Stickstoff und Kohlenstoff benachbart sind, noch nicht berücksichtigt. Welche Konstitution unter diesen vier möglichen der Pseudodiazooessigsäure bezw. Bisdiazooessigsäure tatsächlich zukommt, können wir auch heute noch nicht mit voller Sicherheit feststellen. Zieht man nur die leichte Oxydierbarkeit der beiden Säuren zur Tetrazindicarbonsäure in Betracht, so liegt es nahe, denselben die Konstitutionsformeln I oder IV zuzuteilen, in denen die beiden Wasserstoffatome im Ringe neben einander stehen. Von diesem Gesichtspunkte aus und unter Berücksichtigung der früher beschriebenen Hydrolysen der Bis- und Pseudodiazooessigsäure könnte dann für die erstere nur die Formel I



für die letztere nur die Formel IV



in Betracht kommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2618 [1906].      <sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 75 [1900].

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **81**, 605 [1902].

<sup>4)</sup> In der neuesten Abhandlung von Carl Bülow: »Zur Kenntnis des sogenannten Dihydotetrazins« in Heft No. 16 [1906] dieser Berichte S. 4106 findet sich in bezug auf die Dicarbonsäure im wesentlichen nur das, was wir selbst schon in unserem Nachtrag zu unseren Untersuchungen über das Pseudodiazooacetamid in Heft No. 14 [1906] S. 3776 dargelegt haben. Jeder interessierte Leser kann sich hiervon leicht überzeugen, ebenso aber auch davon, daß der Ton, in welchem Hr. Bülow in dieser Abhandlung zu kritisieren beliebt, zu einer nochmaligen sachlichen Auseinandersetzung nicht einladet.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **39**, 3410, 3776 [1906].

Wir behalten uns vor, auf Grund im Gange befindlicher experimenteller Untersuchungen demnächst diese Konstitutionsfragen klarzustellen.

**6. D. Holde und F. Schwarz: Entgegnung auf die Mitteilung von R. Cohn: Über die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums<sup>1)</sup>.**

[Aus dem Kgl. Materialprüfungsamt].

(Eingegangen am 15. Dezember 1906).

Im Beginne der obengenannten Mitteilung sagt R. Cohn, daß ihm Veranlassung zu seinen Versuchen über die »Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums« an anderer Stelle veröffentlichte Untersuchungen über die Verseifbarkeit von Bienenwachs gegeben haben.

Nach diesen Versuchen (etwa 200), die er mit Bienenwachs und dessen Mischungen mit Paraffin ausgeführt hat, sollte die bisherige 1-stündige Kochdauer, welche man für die Bestimmung der Verseifungskonstanten von Wachs beim Kochen von Wachs mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -Lauge benutzt hat, für vollständige Verseifung einzelner Wachse bedeutend zu kurz sein und um 8—16 Einheiten zu niedrige Verseifungszahlen liefern<sup>2)</sup>.

F. Schwarz<sup>3)</sup> wies auf Veranlassung von D. Holde die Unrichtigkeit dieser Versuche nach und machte gleichzeitig beiläufig darauf aufmerksam, daß man vor dem Zurücktitrieren der überschüssigen alkoholischen Lauge in der verseiften Wachsmischung mit wäßriger  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zur Vermeidung von hydrolytischen Zersetzungen der Wachsseifen entsprechend der alten v. Hübl'schen Vorschrift starken Alkohol zufügen müsse. Die Notwendigkeit dieser von v. Hübl, auch vor bereits 10 Jahren von Henriques befürworteten Maßnahme ergibt sich aus bekannten Tatsachen von selbst.

R. Cohn gab nun zwar zunächst zu<sup>4)</sup>, daß er bei der Kontrolle seiner Versuche nur noch bis zu 2.7 (gegen frühere 8—16) Einheiten Unterschiede in der Verseifungszahl von Wachs- und Paraffinmischungen bei 1- und mehrstündigem Kochen von Wachs und Lauge erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3781 [1905].

<sup>2)</sup> Vortrag, gehalten auf der 9. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker 1904.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für öffentl. Chem. **11**, 1 [1905].

<sup>4)</sup> ebenda, **11**, 58 [1905].