

**166. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über die Hydrolyse der 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonssäure.**

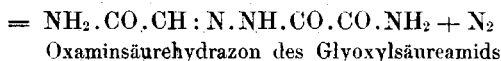
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

In unserer Abhandlung »Untersuchungen über das Pseudo-diazoacetamid«¹⁾ haben wir gezeigt, daß das bei der Oxydation von Pseudo- oder Bisdiazoacetamid entstehende Tetrazin-dicarbonssäureamid beim Erwärmen mit Wasser im Sinne der Gleichung:



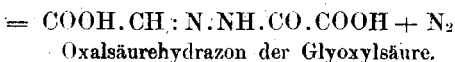
Tetrazindicarbonssäureamid



in Stickstoff und das Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids zerfällt. Wir haben bereits damals die Vermutung ausgesprochen, daß die Hydrolyse der freien Tetrazin-dicarbonssäure in ähnlichem Sinne verlaufen werde²⁾:



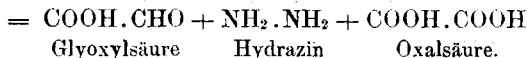
Tetrazindicarbonssäure



In der Tat erhielten wir hierbei Glyoxylsäure, Hydrazin und Oxalsäure, die sekundären Spaltungsprodukte des primär entstandenen Oxalsäurehydrazons der Glyoxylsäure³⁾:



Oxalsäurehydrazon der Glyoxylsäure



Bei der näheren Untersuchung der Hydrolyse der Tetrazin-dicarbonssäure ist es uns nunmehr gelungen, sämtliche hierbei zu erwartenden Zwischenprodukte als solche zu fassen.

Nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann⁴⁾ entsteht beim vorsichtigen Digerieren reiner Bisazoxyessigsäure (Tetrazindicarbonssäure) mit Wasser bei 25—30° in reichlicher Menge eine bei etwa 190° schmelzende Verbindung von stark saurer Reaktion, deren

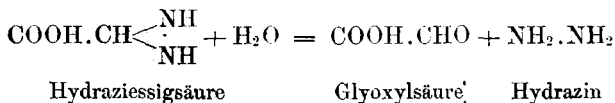
¹⁾ Diese Berichte **39**, 3421 [1906].

²⁾ Ebenda, 3422.

³⁾ Ebenda, 3436.

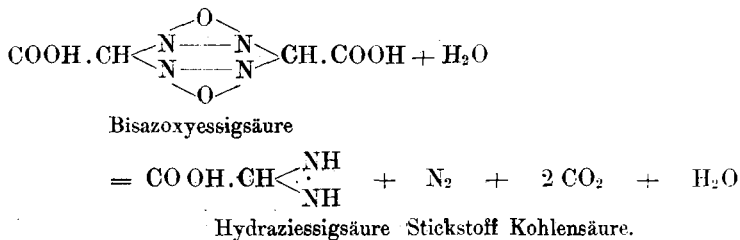
⁴⁾ Diese Berichte **33**, 3680 [1900].

Analysen auf die Formel $C_2H_4O_2N_2 + \frac{1}{2} H_2O$ stimmende Werte ergaben. Dieselbe wurde von ihnen als Hydraziessigsäure mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser aufgefaßt. Denn mit Säuren wurde sofort Hydrazin abgespalten, während die daneben im Sinne der Gleichung:



zu erwartende Glyoxylsäure nicht nachgewiesen werden konnte. Statt dessen erhielten sie reichliche Mengen Oxalsäure, während die bereits früher von Curtius und Jay¹⁾ beschriebenen Salze der Hydraziessigsäure mit Säuren glatt in Hydrazin und Glyoxylsäure zerfallen.

Nach Hantzsch und Lehmann verläuft die Hydrolyse der Bisazoxyessigsäure (Tetrazindicarbonsäure) im Sinne nachstehender Gleichung:



Die erhaltene Menge Stickstoff fanden sie mit dieser Auffassung im Einklang, die entstandene Kohlensäure wurde nur qualitativ nachgewiesen.

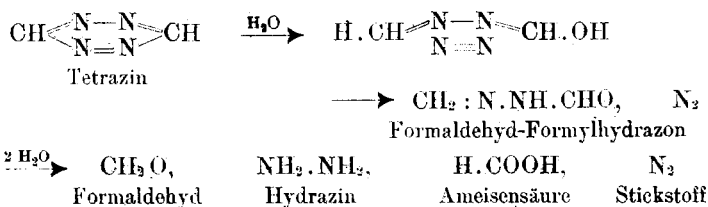
Wir fanden, daß Tetrazindicarbonsäure bei der Zersetzung mit Wasser oder Säuren anstatt der Hälfte annähernd nur $\frac{1}{3}$ des Gesamtstickstoffs verliert; die Menge der daneben entwickelten Kohlensäure war so gering, daß sie nicht von einer Zersetzung im Sinne obiger Gleichung herrühren kann, sondern vielmehr einer Nebenreaktion zugeschrieben werden muß.

Die Hydrolyse der Tetrazin-dicarbonsäure verläuft also weniger glatt als die ihres Amids, das beim Erwärmen mit Wasser quantitativ die erwartete Menge Stickstoff und gar keine Kohlensäure verliert²⁾. Das gleiche gilt, wie wir neuerdings fanden, für die Zer-

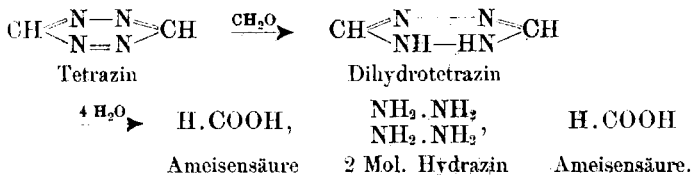
¹⁾ Diese Berichte **27**, 777 [1894].

²⁾ Diese Berichte **39**, 3431 [1906].

setzung der carboxylfreien Verbindung, des Tetrazins selbst. Im Sinne des Schemas:



sollte man hierbei je ein Molekül Formaldehyd, Hydrazin, Ameisensäure und Stickstoff erwarten. Statt dessen erhielten wir bedeutend weniger Stickstoff, mehr Hydrazin und keinen Formaldehyd. Dieser Befund kann so erklärt werden, daß der zunächst entstehende Formaldehyd noch unverändertes Tetrazin zu Dihydrotetrazin reduziert, welches letzteres bei der Hydrolyse keinen Stickstoff, dafür aber zwei Mol. Hydrazin liefert:



Die von uns bei der Hydrolyse des Tetrazins erhaltenen Mengen Stickstoff und Hydrazin stehen in der Tat mit dieser Auffassung im Einklang.

Zu unseren Versuchen verwandten wir ganz reine Tetrazindicarbonsäure. Dieselbe war nach dem unten näher angegebenen Verfahren aus Bisdiazoessigsäure in wäßriger Lösung durch Oxydation mit salpetriger Säure dargestellt. Diese ganz reine Säure gab beim Digerieren mit Wasser bei 25—30° bis zur Entfärbung beim Abkühlen nur einen äußerst geringen Niederschlag von den von Hantzsch und Lehmann angegebenen Eigenschaften. Die Substanz sinterte bei 190° stark zusammen, völlige Zersetzung erfolgte erst bei 243°. In reichlicherer Menge erhielten wir die gleiche Verbindung bei kurzem Aufkochen der Tetrazindicarbonsäure mit Wasser bis zur Entfärbung. Nach Hantzsch und Lehmann¹⁾ entsteht hierbei stets Oxalsäure; wir konnten in der erhaltenen Flüssigkeit niemals Oxalsäure, wohl aber stets Glyoxylsäure nachweisen. Die abweichenden Beobachtungen von Hantzsch und Lehmann dürften wohl darauf zurückzuführen sein, daß dieselben aus Bisdiazoessigsäure durch Überleiten von roten Gasen gewonnene Tetrazindicarbonsäure zu ihren Versuchen ver-

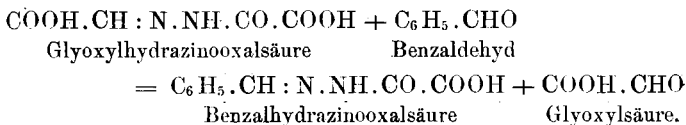
¹⁾ Diese Berichte **33**, 3680 [1900].

wandten. Derartige Präparate halten aber, wie wir fanden, sehr leicht auch nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Kali geringe Mengen Salpetersäure zurück, welche letztere eine sofortige weitere Zersetzung der zunächst entstehenden Spaltungsprodukte der Tetrazindicarbonsäure veranlaßt.

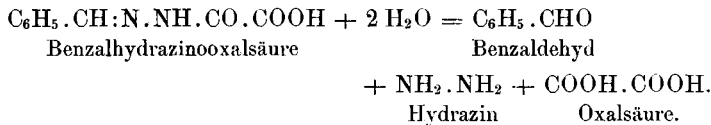
Als wir bei der näheren Untersuchung der »Hydraziessigsäure« von Hantzsch und Lehmann die Menge des mit ganz verdünnten Säuren bereits in der Kälte entstehenden Hydrazins quantitativ bestimmten und das Filtrat vom Benzalazin zur Trockne verdampften, konnten wir darin leicht neben Oxalsäure weitere reichliche Mengen von Hydrazin nachweisen. Die Verbindung enthält darnach Hydrazin in zweierlei Form gebunden und kann schon darum keine Hydraziessigsäure sein. Die äußerst leichte Abspaltbarkeit der Hälfte des Hydrazins brachte uns auf den Gedanken, daß in der fraglichen Substanz ein saures Hydrazinsalz einer zweibasischen Säure vorliege. Die Richtigkeit dieser Vermutung konnten wir dadurch bestätigen, daß wir genau die gleiche Verbindung aus den Filtraten der Hydraziessigsäure auf Zusatz von Hydrazinhydrat erhielten. Die endgültige Aufklärung brachte die eingehende Untersuchung der Hydrolyse dieser sogenannten Hydraziessigsäure; dieselbe ist danach das saure Hydrazinsalz der zweibasischen Glyoxylhydrazinoxalsäure,
 $\text{COOH.CH:N.NH.CO.COOH, N}_2\text{H}_4$.

Was die Bildung von Hydrazin bei der Hydrolyse der Tetrazindicarbonsäure anbelangt, so rührt das Hydrazin jedenfalls nicht von einer Spaltung der primär entstehenden Glyoxylhydrazinoxalsäure her, da in diesem Falle außer Glyoxylsäure Oxalsäure in der Flüssigkeit enthalten sein müßte. Vielleicht geht ein Teil der Tetrazindicarbonsäure hierbei unter Kohlensäureentwicklung (Abspaltung der Carboxyle), die wir ja in der Tat beobachteten, in Tetrazin über, welches letzteres, wie wir fanden, bei der Hydrolyse ohne Bildung von Oxalsäure nebenbei Hydrazin liefert.

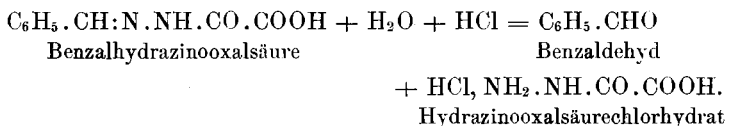
Die freie Glyoxylhydrazinoxalsäure selbst ist in Wasser leicht löslich und in der aus Tetrazindicarbonsäure beim Digerieren mit Wasser entstehenden Lösung in reichlicher Menge enthalten; versetzt man nämlich diese Flüssigkeit mit Benzaldehyd, so scheidet sich nach einiger Zeit die schwer lösliche, einbasische Benzalhydrazinoxalsäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH:N.NH.CO.COOH}$, ab, indem der Benzaldehyd die Glyoxylsäure aus dem Molekül verdrängt im Sinne der Gleichung:



Benzaldehydazinoxalsäure konnten wir quantitativ in Benzaldehyd, Hydrazin und Oxalsäure zerlegen:

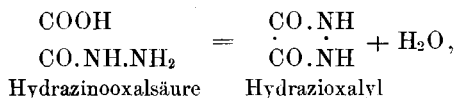


Mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte erhielten wir daraus zunächst neben Benzaldehyd das Chlorhydrat der Hydrazinoxalsäure:



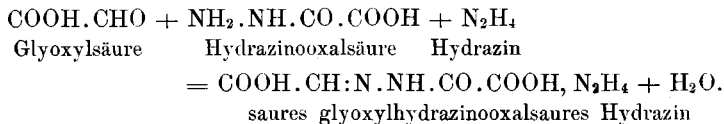
Letzteres verwandelte sich beim Umkrystallisieren aus Wasser unter Verlust von Salzsäure unmittelbar in die seither noch nicht beschriebene Hydrazinoxalsäure, $\text{NH}_2\cdot\text{NH.CO.COOH}$.

Hydrazinoxalsäure ist eine starke, einbasische Säure, die bei 300° noch nicht geschmolzen ist. Vielleicht entsteht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung das bereits von Schöffler und Schwan¹⁾, Curtius²⁾, sowie Bülow und Lobeck³⁾ auf anderem Wege erhaltene Hydrazioxalyl:



dem diese oder die doppelte Molekulargröße zuerteilt werden muß. Mit der näheren Untersuchung der Hydrazinoxalsäure ist zurzeit Hr. stud. Hochschwender im hiesigen Institut beschäftigt.

Es ist uns endlich gelungen die Hydrazinoxalsäure mit Glyoxylsäure und Hydrazin wieder zu demselben, oben erwähnten, schwer löslichen sauren Hydrazinsalz der Glyoxyl-hydrazinoxalsäure zu kondensieren:



Hantzsch und Lehmann⁴⁾ erhielten aus ihrer vermeintlichen Hydrazieessigsäure ein sehr indifferentes, lichtbeständiges, beim Er-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 195 [1895].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 224 [1895].

³⁾ Diese Berichte **40**, 715 [1907]. ⁴⁾ Diese Berichte **33**, 3682 [1900].

hitzen versprühendes Silbersalz. Wir erhielten die gleiche Verbindung, wie Hantzsch und Lehmann angeben, sowohl aus dem sauren Hydrazinsalz der Glyoxylhydrazinooxalsäure, als auch direkt aus Tetrazindicarbonsäure nach dem Zersetzen mit Wasser. Bei der Analyse fanden wir aber bedeutend mehr Silber als Hantzsch und Lehmann und ebenfalls mehr, als sich für neutrales glyoxylhydrazinooxalsaures Silber berechnet. Dementsprechend beobachteten wir, daß die wäßrige Lösung der Säure auch bei vorheriger genauer Neutralisation auf Zusatz von Silbernitrat sofort stark saure Reaktion annimmt; es tritt somit offenbar Silber in die Imidogruppe ein unter Freiwerden von Salpetersäure. Merkwürdigerweise reagierte aber auch das erhaltene Silbersalz noch deutlich sauer.

Wir stellten endlich nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann¹⁾ aus dem Silbersalz der Glyoxylhydrazinooxalsäure mit Jodmethyl den Methylester dar, der bei 117° schmolz. Hantzsch und Lehmann fanden 102°. Die Analyse ergab annähernd auf einen sauren Methylester von der Formel $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOCH}_3$ stimmende Werte. Die Substanz war leicht löslich in Wasser, die wäßrige Lösung reagierte, wie schon Hantzsch und Lehmann angeben und auf eine Verseifung des »Hydraziessigsäuremethylesters« zurückführen, unmittelbar deutlich sauer. Dagegen gelang es uns nicht, wie ja auch zu erwarten war, durch Oxydation mit Quecksilberoxyd²⁾ Diazoessigester zu erhalten.

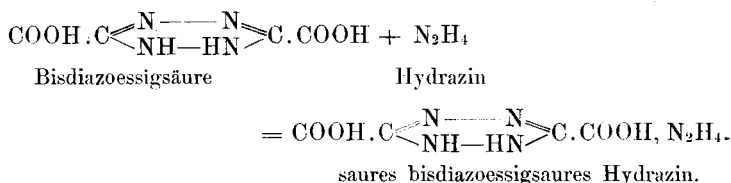
Nach Hantzsch und Lehmann²⁾ entsteht die sogenannte Hydraziessigsäure ferner leicht und quantitativ durch Reduktion von Bisdiazoessigsäure und Tetrazindicarbonsäure mit Natriumamalgam in wäßriger Lösung bei 0°. Nach unseren Beobachtungen wird Bisdiazoessigsäure bei 0° von Natriumamalgam kaum angegriffen, bei gewöhnlicher Temperatur aber wird die Flüssigkeit allmählich entfärbt unter Entwicklung von Ammoniak. Von einem näheren Studium dieser Reaktion haben wir vorläufig abgesehen, da die Entstehung des sauren Hydrazinsalzes der Glyoxylhydrazinooxalsäure hierbei von vornherein ausgeschlossen ist.

Die Bildung schwer löslicher, saurer Diammoniumsalze zweibasischer Säuren haben wir auch bei der Bisdiazoessigsäure beobachtet. Beim Umkrystallisieren von Bisdiazoessigsäure aus Wasser fanden wir nämlich, daß zunächst gelbe, glänzende Blättchen sich abscheiden, welche die bekannte 2 Mol. Wasser enthaltende Modifikation der Bisdiazoessigsäure vom Schmp. 149—155° darstellen. Aus dem Filtrate davon aber erhielten wir bei längerem

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3683 [1900].

²⁾ Diese Berichte **33**, 3683 [1900]. ²⁾ Ebenda S. 3684.

Stehen eine davon verschiedene, erst bei 180° schmelzende Säure in Form feiner, gelber Nadeln. Da beim Umkrystallisieren der Bis-diazoessigsäure stets Kohlensäure entweicht, glaubten wir anfangs, daß die bei 180° schmelzende Substanz die der Bisdiazoessigsäure entsprechende Dihydotetrazinmonocarbonsäure darstelle. Bei der Oxydation mit salpetriger Säure aber entstand an Stelle der erwarteten Tetrazinmonocarbonsäure dieselbe Tetrazindicarbonsäure, wie aus der Bisdiazoessigsäure. Die kalte, alkalische Lösung der neuen Säure gab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Bisdiazoessigsäure zurück und mit Benzaldehyd sofort Benzalazin. Die Analysen führten zu der Formel eines sauren Hydrazinsalzes der Bisdiazoessigsäure. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnten wir leicht dadurch beweisen, daß wir die gleiche Verbindung aus Bisdiazoessigsäure und Hydrazin in wäßriger Lösung erhielten im Sinne der Gleichung:



Bei längerem Kochen von Bisdiazoessigsäure mit Wasser scheidet sich beim Abkühlen gar keine Bisdiazoessigsäure mehr, sondern nur noch deren schwer lösliches, saures Hydrazinsalz ab. Nach wiederholtem Umkrystallisieren fanden wir für dieses einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 188—189°.

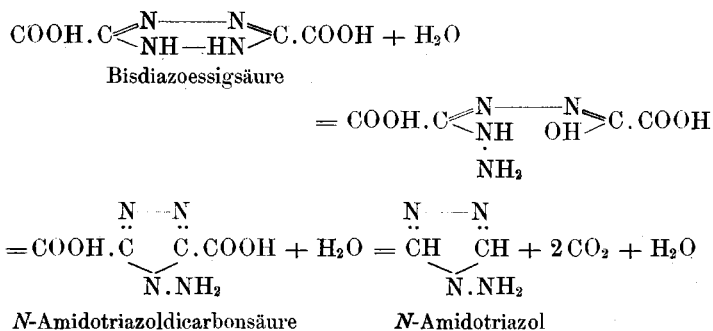
Hantzsch und Silberrad¹⁾ haben bereits aus Bisdiazoessigsäure durch Kochen der wasserhaltigen Säure mit absolutem Alkohol ein in diesem unlösliches Pulver erhalten, das bei 180° schmolz und beim Lösen in Natronlauge und darauffolgendem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder Bisdiazoessigsäure erzeugte. Aus diesem Verhalten und der Analyse schlossen sie, daß die bei 180° schmelzende Substanz die bis dahin unbekannte wasserfreie Bisdiazoessigsäure darstelle. Nach unseren Beobachtungen ist dieselbe identisch mit dem oben beschriebenen sauren Hydrazinsalz der Bisdiazoessigsäure, das einen steten Bestandteil der sogenannten reinen, aus Wasser umkrystallisierten Bisdiazoessigsäure bildet, und bei deren Behandlung mit Alkohol, infolge seiner Unlöslichkeit darin, zurückbleibt.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 74 [1900].

Dagegen erhielten wir leicht wasserfreie Bisdiazooessigsäure durch Digerieren der wasserhaltigen Säure mit absolutem Alkohol, Filtrieren und Eindampfen des Filtrats im Vakuum zur Trockne. Die so erhaltenen gelben Prismen zeigten fast denselben Schmelzpunkt, wie die gewöhnliche wasserhaltige Bisdiazooessigsäure, die Analysen verschiedener Darstellungen stimmten aber scharf auf die seither unbekannte wasserfreie Säure.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Hantzsch und Silberrad¹⁾ fanden auch wir, daß ihre wasserfreie Säure, also das saure Hydrazinsalz der Bisdiazooessigsäure, beim Erhitzen auf 100° unverändert bleibt; dagegen können wir ihre Angaben, daß auch die wasserhaltige Bisdiazooessigsäure bei 100° sich nur äußerst langsam zersetzt²⁾, nicht bestätigen. Schon Curtius und Lang³⁾ hatten gefunden, daß wasserhaltige Bisdiazooessigsäure bei 100° quantitativ in Kohlendioxyd, Wasser und Trimethintriiazimid (*N*-Amidotriazol) zerfällt, eine Beobachtung, die mit der unseren vollkommen übereinstimmt. Die abweichenden Ergebnisse von Hantzsch und Silberrad können wir uns nur so erklären, daß ihre Bisdiazooessigsäure infolge mehrmaligen Umkrystallisierens überwiegend aus dem bei 100° beständigen sauren Hydrazinsalz bestand.

Auch die wasserfreie Bisdiazooessigsäure schmilzt bei kurzem Erhitzen schon unter 100° und geht dabei annähernd quantitativ in *N*-Amidotriazol über. Aus diesem Verhalten der wasserfreien Säure ergibt sich, daß die Bildung von *N*-Amidotriazol aus Bisdiazooessigsäure beim Erhitzen nicht etwa auf eine vorhergehende Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

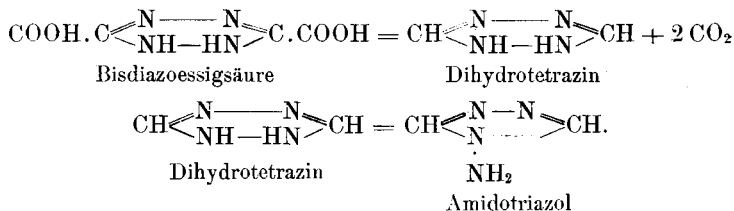


¹⁾ Diese Berichte **33**, 74 [1900].

²⁾ Ebenda.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 550 [1888].

zurückzuführen ist, sondern auf eine Umlagerung des zunächst unter Kohlensäureabspaltung entstehenden Dihydro-tetrazins¹⁾:



Experimentelles.

Darstellung von Tetrazin-dicarbonensäure.

20.8 g rohe Bisdiazoessigsäure werden in 50 ccm Wasser suspendiert und zu dieser Mischung eine Lösung von 27.2 g krystallisiertem Natriumacetat in 100 ccm Wasser hinzugefügt. Beim Schütteln löst sich die Hauptmenge der angewandten Säure auf, gleichzeitig scheidet sich ein Teil derselben als Natriumsalz wieder aus. Man versetzt darauf unter Kühlung mit Eiswasser allmählich mit einer Lösung von 27.6 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser. Die Mischung färbt sich dabei rasch unter Entweichen von Stickoxyd tiefrot. Nach einstündigem Stehen werden noch 20 ccm verdünnte Essigsäure zugegeben und unter öfterem Umschütteln nochmals eine Stunde stehen gelassen. Das entstandene tetrazindicarbonsaure Natrium wird sodann mit 2 L Alkohol ausgefällt, abgesaugt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute ca. 25 g.

Zur Verwandlung in Tetrazindicarbonsäure wird das erhaltene Natriumsalz in 500 ccm kaltem Wasser gelöst und unter guter Eiskühlung mit 60 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1.10) angesäuert. Die hierbei in prachtvollen, tiefroten, glänzenden Blättchen ausfallende Säure wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten wurden 14.8 g Tetrazindicarbonsäure. Zur völligen Befreiung von Wasser ist längeres Trocknen der fein gepulverten Substanz im Vakuum über Schwefelsäure erforderlich²⁾.

¹⁾ Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, diese Berichte **40** [1907].

Anmerkung. Infolge eines Versehens haben wir leider in unserer letzten Abhandlung »Über die sogenannte Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure und das zugehörige Bisdiazomethan«, die bei der Analyse des Dihydrotetrazins vom Schmp. 125—126° erhaltenen Zahlen mitzuteilen vergessen, was wir hiermit nachholen:

0.0572 g Sbst.: 32.6 ccm N (19°, 764 mm).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$. Ber. N 66.67. Gef. N 65.87.

²⁾ Diese Berichte **40**, 836 [1907].

Zersetzung der Tetrazin-dicarbonssäure
durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure.
Bestimmung des gasförmigen Stickstoffs.

Wir bedienen uns dabei des früher¹⁾ von uns beschriebenen Apparates.

0.4989 g Sbst.: 50.5 ccm N (18°, 755 mm) (5 Minuten mit 10 ccm Wasser gekocht). — 0.4939 g Sbst.: 49.5 ccm N (18°, 747 mm) (5 Minuten mit 10 ccm verdünnter H₂SO₄ gekocht).

C₄H₂O₄N₄. Ber. für 1 Mol. N 16.47. Gef. N 11.60, 11.37.

Bestimmung der entwickelten Kohlensäure.

Auch hierbei verfahren wir nach unseren früheren Angaben²⁾.

0.3019 g Sbst.: 0.0980 g BaCO₃.

C₄H₂O₄N₄. Ber. für 1 Atom C 7.23. Gef. C 1.97.

Bei der Hydrolyse der Tetrazindicarbonssäure erhält man somit nur etwa $\frac{2}{3}$ der zu erwartenden Menge Stickstoff; die Menge der hierbei gleichzeitig auftretenden Kohlensäure ist so gering, daß dieselbe nur von einer Nebenreaktion herrühren kann.

Saures Hydrazinsalz der Glyoxyl-hydrazinooxalsäure,
COOH.CH:N.NH.CO.CO OH, N₂H₄.

Wir digerierten zunächst nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann⁴⁾ Tetrazindicarbonssäure bei 25—30° mit Wasser bis zur Entfärbung. Beim Abkühlen entstand nur eine äußerst geringe Menge eines krystallinischen Niederschlags von den angegebenen Eigenschaften.

Bessere Ausbeuten erhielten wir dagegen beim Kochen von Tetrazindicarbonssäure mit Wasser. Nach Hantzsch und Lehmann entstehen dabei stets reichliche Mengen Oxalsäure, während wir in der gekochten Lösung keine Oxalsäure, wohl aber mit Phenylhydrazin, Glyoxylsäure und mit Benzaldehyd Hydrazin nachweisen konnten.

5 g Tetrazindicarbonssäure wurden mit 100 ccm Wasser aufgeköcht. Die Flüssigkeit wurde dabei fast völlig entfärbt. Beim Abkühlen schieden sich feine, zu körnigen Aggregaten vereinigte Nadelchen ab. Ihre Menge betrug 1.8 g. Zur Reinigung der schwach gelb gefärbten Substanz wurde dieselbe in 100 ccm siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle gelöst. Die filtrierte Flüssigkeit lieferte beim Abkühlen 1.2 g feiner weißer Nadelchen, die bei 190° plötzlich stark sinterten und gegen 243° unter völliger Zersetzung schmolzen. Hantzsch und Lehmann geben den Schmp. 190° an. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3427 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 3427 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 3680 [1900].

0.1835 g Sbst.: 0.1686 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 36.0 ccm N (17°, 760 mm). — 0.1403 g Sbst.: 35.2 ccm N (18°, 759 mm).

C₄H₈O₅N₄. Ber. C 25.01, H 4.16, N 29.16.

Gef. » 25.05, » 4.45, » 29.12, 28.94.

(Hantzsch und Lehmann) Gef. C 24.80, 24.63, 24.70, H 4.98, 5.15, 5.10, N 28.83, 28.78, 28.89.

Die gleiche Substanz konnten wir auch auf folgendem Weg durch Digerieren von Tetrazindicarbonsäure mit Wasser bei 25—30° und nachfolgenden Zusatz von Hydrazinhydrat darstellen:

15 g Tetrazindicarbonsäure wurden mit 200 ccm Wasser bei 30° bis zur Entfärbung digeriert und darauf die Flüssigkeit in zwei gleiche Hälften geteilt. Die eine derselben wurde genau mit Hydrazinhydrat neutralisiert; dabei entstand zunächst eine krystallinische Fällung des sauren Hydrazinsalzes, die aber auf Zusatz weiteren Hydrazinhydrats unter Bildung des leicht löslichen neutralen Salzes wieder in Lösung ging. Darauf wurde die andere Hälfte der Flüssigkeit zugegeben und einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Der erhaltene weiße Niederschlag zeigte alle bereits oben für das saure Hydrazinsalz der Glyoxyldiazinooxalsäure angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 5.8 g.

Bestimmung des in dem sauren glyoxyl-hydrazinooxalsäuren Hydrazin als Diammonium enthaltenen Hydrazins.

1.00 g Hydrazinsalz wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure verrieben. Auf Zusatz von 800 ccm kaltem Wasser ging alles in Lösung. Darauf wurde so lange Benzaldehyd unter Schütteln zugegeben, bis kein Benzalazin mehr ausfiel. Letzteres wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Vakuum getrocknet.

C₄H₈O₅N₄. Ber. für 1 Mol. Hydrazin 1.08 g Benzalazin.

Gef. 1.04 » »

Das Filtrat vom Benzalazin gab mit Chlorcalcium und Natriumacetat keinen Niederschlag von oxalsaurem Calcium. Nach dem Eindampfen zur Trockne aber auf dem Wasserbad ließen sich in dem Rückstand leicht einerseits Oxalsäure und andererseits weitere reichliche Mengen Hydrazin nachweisen — Spaltung der Glyoxyldiazinooxalsäure in Glyoxylsäure, Hydrazin und Oxalsäure. Freilich gelang es uns nicht, aus dem Rückstand die erwartete Glyoxylsäure zu isolieren, da dieselbe beim Eindampfen mit der Salzsäure zerstört worden war. Dagegen konnten wir leicht bei gelindem Erwärmen einer verdünnten schwefelsauren Lösung des sauren glyoxyldiazinooxalsäuren Hydrazins mit salzsaurem Phenylhydrazin das charakteristische Phenylhydrazon der Glyoxylsäure vom Schmp. 143—144° erhalten.

Benzal-hydrazinooxalsäure, C₆H₅.CH:N.NH.CO.CO OH.

10 g Tetrazindicarbonsäure wurden mit 200 ccm Wasser bei 30° zersetzt und darauf mit 10 g Benzaldehyd geschüttelt. Neben wenig

Benzalazin entstand hierbei ein aus weißen Nadelchen bestehender Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, zunächst mit Wasser und darauf zur Entfernung des Benzalazins mit Äther ausgewaschen. Die so erhaltenen 5.1 g wurden aus wenig kochendem Wasser umkrystallisiert; beim Erkalten schieden sich 3.8 g reine Benzaldehydazinoxalsäure ab in Form schöner, langer, weißer Nadeln vom Schmp. 179—180°. Die Verbindung reagiert deutlich sauer. Die Analyse der vakuumtrocknen Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1570 g Sbst.: 0.3241 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1413 g Sbst.: 17.1 ccm N (16°, 764 mm). — 0.1675 g Sbst.: 21.8 ccm N (18°, 741 mm).

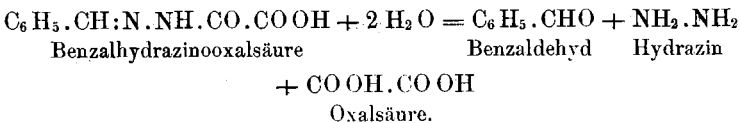
C₉H₈O₃N₂. Ber. C 56.25, H 4.16, N 14.56.

Gef. » 56.30, » 4.43, » 14.19. 14.65.

Als wir, um die Abscheidung der Benzaldehydazinoxalsäure zu beschleunigen, zu der Mischung der zersetzten Lösung der Tetrazindicarbonsäure mit Benzaldehyd einige Tropfen Ammoniak zufügten, erhielten wir sofort einen schön weißen, krystallinischen Niederschlag von saurer Reaktion, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erst bei 189—190° schmolz. Bei der Analyse fanden wir statt 14.56% 15.96% Stickstoff. Beim Übergießen mit Natronlauge entwickelte sich bereits in der Kälte Ammoniak. Die so gewonnene Benzaldehydazinoxalsäure war also offenbar durch ihr Ammoniumsalz verunreinigt.

Hydrolyse der Benzaldehydazinoxalsäure.

0.643 g Benzaldehydazinoxalsäure wurden mit 10 ccm verdünnter Salzsäure übergossen und durch die Mischung Wasserdampf durchgeleitet. Der übergehende Benzaldehyd wurde direkt in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen. Die salzsaure Lösung wurde sodann unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad völlig zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und das darin enthaltene Hydrazin mit Benzaldehyd als Benzalazin bestimmt. Das Filtrat vom Benzalazin wurde zur Entfernung von überschüssigem Benzaldehyd und Benzoesäure auf etwa 80 ccm eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und nach dem Wiederansäuern mit Essigsäure die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt und als CaO zur Wägung gebracht.



Ber. für 1 Mol. Benzaldehyd, entspr. $\frac{1}{2}$ Mol. Benzalazin	0.348 g
Gef. in dem Destillat	0.300 »
Ber. für 1 Mol. Hydrazin, entspr. 1 Mol. Benzalazin	0.696 »
Gef. in dem Rückstand	0.631 »
Ber. für 1 Mol. Oxalsäure, entspr. 1 Mol. CaO	0.187 »
Gef. in dem Rückstand	0.181 »

Hydrazinooxalsäure-chlorhydrat, HCl, NH₂.NH.CO.CO₂H.

7.8 g Benzaldehyd wurden in einer Platinschale mit ca. 30 ccm konzentrierter Salzsäure verrieben und darauf 6-mal mit Benzol zur Entfernung des abgespaltenen Benzaldehyds ausgeschüttelt. Die Mischung wurde sodann im Vakuum über Kali zur Trockne eingedunstet und der weiße, krystallinische Rückstand analysiert.

0.2283 g Sbst.: 0.2136 g AgCl. — 0.2682 g Sbst.: 0.2438 g AgCl.

C₂H₅O₃N₂Cl. Ber. Cl 25.26. Gef. Cl 23.13, 23.53.

Der gefundene Mindergehalt an Salzsäure beruht darauf, daß solche im Vakuum bereits fortgeht. Hydrazinooxalsäurechlorhydrat beginnt bei 121° zu sintern und schmilzt bei 128—129° unter Zersetzung. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Benzaldehyd, so scheidet sich nach einigem Stehen die oben beschriebene Benzaldehydhydrazinooxalsäure vom Schmp. 179—180° aus. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0.1084 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 760 mm).

C₉H₈O₃N₂. Ber. N 14.56. Gef. N 13.90.

Hydrazinooxalsäure, NH₂.NH.CO.CO₂H.

4.5 g Hydrazinooxalsäurechlorhydrat wurden in 70 ccm siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag ab; derselbe war frei von Salzsäure und beim Erhitzen auf 300° noch nicht geschmolzen. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in Form farbloser, spießiger, zu Büscheln vereinigter Krystalle gewonnen, die lebhaft polarisieren und parallel zur Längsrichtung auslöschen.

0.1440 g Sbst.: 0.1205 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1321 g Sbst.: 30.6 ccm N (17°, 750 mm).

C₂H₄O₃N₂. Ber. C 23.07, H 3.84, N 26.92.

Gef. » 22.81, » 4.03, » 26.52.

Hydrazinooxalsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser leichter löslich. Von den übrigen Medien, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig wird sie so gut wie garnicht aufgenommen. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Mit Fehlingscher Lösung färbt sie sich schön smaragdgrün, mit Barytwasser fällt sofort das

schwer lösliche Baryumsalz als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Die Lösung der Säure im Natriumacetat gibt mit Quecksilberchlorid eine weiße, mit Kupfervitriol eine blaue Fällung. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Hydrazinooxalsäure rasch in Hydrazin und Oxalsäure gespalten. Die salzsaure Lösung gab einerseits mit Benzaldehyd Benzalazin Schmp. 93°, andererseits nach dem Übersättigen mit Ammoniak und Wiederansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorcalcium das charakteristische Calciumoxalat.

Hydrazinooxalsaures Silber.

0.5 g Hydrazinooxalsäure wurden mit Ammoniak fast neutralisiert, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit 5 ccm *n*-Silbernitrat versetzt. Der entstehende weiße, lichtbeständige Niederschlag ward abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 0.9 g.

0.3063 g Sbst.: 0.1574 g Ag.

$C_2H_3O_3N_2Ag$. Ber. Ag 51.18. Gef. Ag 51.38.

Synthese des sauren glyoxyl-hydrazinooxalsauren Hydrazins aus Hydrazinooxalsäure, Glyoxylsäure und Hydrazin.

Die warme, wäßrige Lösung von Hydrazinooxalsäure wurde mit der berechneten Menge einer 3-prozentigen, wäßrigen Lösung von Glyoxylsäure versetzt und nach dem Erkalten die entsprechende Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Hierbei entstand ein weißer, aus feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen bestehender Niederschlag. Derselbe sintert bei 190° stark zusammen und schmolz gegen 243° unter völliger Zersetzung. Auch die übrigen Eigenschaften waren genau die gleichen, wie wir sie bei dem durch Zersetzung von Tetrazindicarbonsäure mit Wasser erhaltenen sauren glyoxylhydrazinooxalsauren Hydrazin bereits oben beschrieben haben.

0.2126 g Sbst.: 52.5 ccm N (17°, 760 mm).

$C_4H_5O_5N_4$. Ber. N 29.16. Gef. N 28.66.

Glyoxyl-hydrazinooxalsaures Silber.

5.4 g saures glyoxylhydrazinooxalsaures Hydrazin wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit $\frac{1}{10}$ *n*-Natronlauge genau neutralisiert. Hierbei ging das saure Salz völlig in Lösung; zur Neutralisation war genau die berechnete Menge, nämlich 280 ccm, $\frac{1}{10}$ -*n*-Natronlauge erforderlich. Die neutral reagierende Lösung gab auf Zusatz einer konzentrierten Lösung von 9.56 g Silbernitrat einen dicken, weißen, lichtbeständigen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute

8.2 g. Das Filtrat des Silbersalzes zeigte ebenso wie dieses selbst deutlich saure Reaktion. Die Analyse ergab mehr Silber als sich für das neutrale glyoxyldiazinooxalsäure Silber berechnet und als Hantzsch und Lehmann bei ihrem hydraziessigsäuren Silber fanden.

0.3323 g Sbst.: 0.1982 g Ag.

$C_4H_2O_5N_2Ag_2$. Ber. Ag 57.75.

Gef. » 59.64.

(Hantzsch u. Lehmann) » » 55.52, 54.97.

Das gleiche Silbersalz erhielten wir nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann¹⁾ durch Zersetzung reiner Tetrazindicarbonsäure mit Wasser, darauf folgendes Neutralisieren der Flüssigkeit und Fällen mit Silbernitrat. Wie wir fanden, entsteht dasselbe Salz auch ohne vorheriges Neutralisieren der sauren Lösung.

0.3268 g Sbst.: 0.1916 g Ag.

$C_4H_2O_5N_2Ag_2$. Ber. Ag 57.75. Gef. Ag 58.63.

Aus dem glyoxyldiazinooxalsäuren Silber bereiteten wir mit Jodmethyl in Benzollösung, wie Hantzsch und Lehmann²⁾ angeben, den Methylester. Das mit Alkohol gewaschene, schön weiße, kristallinische Rohprodukt schmolz bei 117°; Hantzsch und Lehmann fanden 102°. Der Ester war in Wasser leicht löslich, die wäßrige Lösung reagierte sofort deutlich sauer. Die Analyse ergab Werte, die annähernd auf einen sauren Methylester von der Formel $COOH.CH:N.NH.CO.COOCH_3$ stimmten.

0.1001 g Sbst.: 13.4 ccm N (11°, 740 mm).

$C_5H_6O_5N_2$. Ber. N 16.09. Gef. N 15.54.

(Hantzsch und Lehmann) » » 27.71.

Beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Esters mit Quecksilberoxyd gelang es uns nicht, entgegen den Angaben von Hantzsch und Lehmann, Diazoessigeste zu erhalten; eine Reduktion von Quecksilberoxyd trat dabei überhaupt nicht ein.

Hydrolyse des Tetrazins.

0.1120 g Tetrazin wurden in dem früher³⁾ von uns beschriebenen Apparat mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Hierbei wurden erhalten 16.0 ccm N (17°, 759 mm).

$C_2H_2N_4$. Ber. für 1 Mol. N 34.15. Gef. N 16.44.

Aus der stechend riechenden, schwefelsäuren Lösung schied sich beim Erkalten Hydrazinsulfat ab. Geruch nach Formaldehyd war nicht wahrzunehmen, beim Abdestillieren der schwefelsäuren Lösung

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3682 [1900].

²⁾ Ebenda S. 3683.

³⁾ Diese Berichte **39**, 3427 [1906].

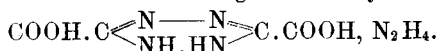
entstand ein deutlich sauer reagierendes Destillat, das aber ammoniakalische Silberlösung nur ganz schwach reduzierte.

Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Wasser bis zur Lösung des abgeschiedenen Hydrazinsulfats verdünnt und gab beim Schütteln mit Benzaldehyd 0.3930 g Benzalazin.

$C_2H_2N_4$. Ber. für 1 Mol. Hydrazin 0.2861 g Benzalazin.
Gef. 0.3930 » »

Die Hydrolyse des Tetrazins verläuft also derart, daß, auf 1 Mol. Tetrazin berechnet, an Stelle von 2 Atomen nur 1 Atom Stickstoff austritt und dafür an Stelle von 1 Mol. Hydrazin $1\frac{1}{2}$ Mol. gebildet werden (vergl. Theoretischer Teil). Diese Versuche werden wir wiederholen.

Saures bisdiazooessigsäures Hydrazin,



Beim Umkrystallisieren von 30 g roher Bisdiazooessigsäure aus heißem Wasser beobachteten wir nach Abscheidung der großblättrigen Bisdiazooessigsäure das Auftreten feiner, gelber Nadeln, die erst bei $175-180^\circ$ schmolzen. Ihre Menge betrug 2 g. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhielten wir haarfeine, gelbe Nadeln, welche zu garbenförmigen Büscheln vereinigt waren und bei 185° unter Zersetzung schmolzen.

0.1215 g Sbst.: 43.4 ccm N (18° , 760 mm).

$C_4H_8O_4N_6$. Ber. N 41.17. Gef. N 41.26.

Durch Lösen der Substanz in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit viel verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung wurde Bisdiazooessigsäure vom Schmp. $149-154^\circ$ zurückgewonnen.

Kocht man Bisdiazooessigsäure länger mit Wasser, so fällt beim Abkühlen gar keine Bisdiazooessigsäure, sondern nur noch obiges saures Hydrazinsalz vom Schmp. 185° aus.

10 g rohe Bisdiazooessigsäure wurden $1\frac{1}{2}$ Minuten mit 300 ccm Wasser gekocht, filtriert und das Filtrat rasch abgekühlt. Das erhaltene saure bisdiazooessigsäure Hydrazin wurde abgesaugt; zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol, der nur Spuren beigemengter Bisdiazooessigsäure aufnahm, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten 1.8 g.

0.1100 g Sbst.: 38.6 ccm N (19° , 771 mm).

$C_4H_8O_4N_6$. Ber. N 41.17. Gef. N 40.94.

Das gelbe saure Hydrazinsalz der Bisdiazooessigsäure entsteht ferner leicht aus Bisdiazooessigsäure mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat.

2 g reine Bisdiazooessigsäure wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst; die Hälfte der Lösung wurde mit Hydrazinhydrat genau neutralisiert und

dann die andere Hälfte hinzugefügt. Hierbei schieden sich feine, gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln ab (1.4 g), die alle Eigenschaften der oben beschriebenen Substanz besaßen. Der Schmelzpunkt lag etwas höher, bei 188—189°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden wir aber auch bei obigem Salz nach öfterem Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Die Analyse der vakuumtrocknen Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1421 g Sbst.: 0.1239 g CO₂, 0.0545 g H₂O.

C₄H₈O₄N₆. Ber. C 23.53, H 3.92.

Gef. » 23.78, » 4.29.

Tetrazin-dicarbon säure aus saurem bisdiazooessigsäurem Hydrazin.

Beim Überleiten von gasförmiger, salpetriger Säure über saures bisdiazooessigsäures Hydrazin unter Kühlung mit Eis färbte sich die Substanz unter Bildung weißer Nebel (salpetrigsaures Hydrazin?) rasch tief rot. Die so erhaltene Tetrazindicarbon säure wurde zur Analyse im Vakuum über Kali getrocknet.

0.1096 g Sbst.: 31.2 ccm N (18°, 770 mm).

C₄H₂O₄N₄. Ber. N 32.94. Gef. N 33.32.

Auch nach dem oben angegebenen Verfahren zur Darstellung von Tetrazindicarbon säure aus Bisdiazooessigsäure erhielten wir aus dem sauren Hydrazinsalz reine Tetrazindicarbon säure.

0.1483 g Sbst.: 42.3 ccm N (19°, 760 mm).

C₄H₂O₄N₄. Ber. N 32.94. Gef. N 32.80.

Wasserfreie Bisdiazooessigsäure,



9 g umkrystallisierte, wasserhaltige Bisdiazooessigsäure wurden in kaltem, absolutem Alkohol gelöst, filtriert und das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Hierbei blieben gelbe, lebhaft polarisierende, säulenförmige Krystalle zurück, die bei der gleichen Temperatur schmolzen, wie die wasserhaltige Säure. Die Analysen von Proben verschiedener Darstellung ergaben aber Werte, die scharf auf die seither unbekannte, wasserfreie Bisdiazooessigsäure stimmten.

I. 0.1466 g Sbst.: 0.1520 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.1854 g Sbst.: 53.0 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1609 g Sbst.: 46.1 ccm N (19°, 754 mm).

II. 0.1540 g Sbst.: 44.4 ccm N (20°, 752 mm).

C₄H₄O₄N₄. Ber. C 27.91, H 2.32, N 32.56.

Gef. » 28.28, » 2.76, » I. 32.80, 32.67; II. 32.63.

Der in Alkohol unlösliche Anteil wurde noch einige Male mit Alkohol ansgekocht und schmolz danach bei 185° unter Zersetzung. Derselbe erwies sich auch nach den übrigen Eigenschaften und der Analyse als identisch mit dem oben beschriebenen sauren Hydrazinsalz der Bisdiazooessigsäure.

0.1343 g Sbst.: 47.3 ccm N (17°, 764 mm).

$C_4H_8O_4N_6$. Ber. N 41.17. Gef. N 41.09.

Verhalten der wasserhaltigen und wasserfreien Bisdiazooessigsäure und des sauren bisdiazooessigsäuren Hydrazins beim Erhitzen.

Erhitzt man wasserhaltige, umkrystallisierte Bisdiazooessigsäure längere Zeit auf 100°, so schmilzt dieselbe. Dabei tritt in geringem Maße Geruch nach Ammoniak und Hydrazin auf. Setzt man das Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz fort, so entspricht der Gewichtsverlust annähernd dem Verlust von 2 Mol. Wasser und 2 Mol. Kohlensäure. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu fast reinem *N*-Amido-triazol vom Schmp. 81°.

1.9174 g Substanz verloren bei 12-stündigem Erhitzen auf 100° 1.1250 g ($CO_2 + H_2O$) und hinterließen 0.7924 g *N*-Amidotriazol (ber. 0.7743 g).

Da die angewandte Bisdiazooessigsäure etwas von ihrem sauren Hydrazinsalz enthielt, welches letzteres, wie unten näher beschrieben, bei 100° beständig ist, wurde scheinbar etwas mehr *N*-Amidotriazol als erwartet, gefunden.

Wasserfreie Bisdiazooessigsäure wird beim Erhitzen auf 100° ebenso, wie die wasserhaltige Säure, nur bedeutend rascher in *N*-Amidotriazol übergeführt.

1.8305 g waren schon nach 1½-stündigem Erhitzen auf 100° geschmolzen; nach weiteren 3 Stunden blieb das Gewicht konstant. Der Gewichtsverlust (CO_2) betrug 0.9405 g; an *N*-Amidotriazol wurden erhalten 0.8900 g (ber. 0.8930 g).

Anders verhält sich das saure Hydrazinsalz der Bisdiazooessigsäure; dasselbe verliert auch bei längerem Erhitzen auf 100°, ohne zu schmelzen, so gut wie nichts an Gewicht.

0.3627 g Substanz verloren bei 24-stündigem Erhitzen auf 100° nur 0.002 g.