

**201. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Berichtigung zu den Abhandlungen von Carl Bülow: Bei-
träge zur Kenntnis des sogenannten »Dihydrotetrazins«¹⁾ und
der Zersetzungsprodukte der 1,3-Ketocarbonsäureester-
[acylhydrazone]²⁾.**

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Durch unsere in Heft 5 erschienenen Abhandlungen sind die Untersuchungen, welche eine vollständige Aufklärung des von Curtius³⁾ vor geraumer Zeit erschlossenen Gebietes der polymeren Diazo-methanderivate bringen, zu einem vorläufigen Abschlusse gelangt. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Berichtigungen zu den älteren Abhandlungen, welche spätere Forscher vorgenommen hatten, trotz der scheinbar sehr gründlichen Bearbeitung des ganzen Gebietes zahlreiche neue Irrtümer enthielten. Wesentlich fruchtbar, abgesehen von der durch Hantzsch und Silberrad⁴⁾ gebrachten grundlegenden Erkenntnis, daß alle in dies Gebiet gehörigen Verbindungen bimolekular sind, war neben unseren Untersuchungen neuerdings nur der Gedanke von Carl Bülow⁵⁾, daß das sechsgliedrige sogenannte Dihydrotetrazin die *N*-Amidoverbindung des fünfgliedrigen Triazols ist.

Wir sind beim Beginne unserer Untersuchungen diesem Gedanken von Bülow, daß Dihydrotetrazin sowohl als solches, wie als Dicarbonsäure nichts anderes als *N*-Amido-triazol bzw. *N*-Amido-triazoldicarbonsäure sein könne, skeptisch gegenüber getreten, einmal, weil wir fanden, daß Bülows Beweisführung für die Konstitution des *N*-Amidotriazols auf Grund der von ihm entdeckten Kondensationen mit Diacetbernsteinsäureester oder Acetylaceton keineswegs »eindeutig« sei, andererseits aber, weil wir bei unseren Untersuchungen feststellten, daß die Dicarbonsäure des *N*-Amidotriazols als solche überhaupt noch unbekannt war. Erst nachdem wir ein wirkliches Dihydrotetrazin mit seinen charakteristischen Eigenschaften gefunden, und nachdem wir gezeigt hatten, daß aus Diazoessigester *C*-Amido-triazol unzweifelhaft hervorgehen kann, sind auch wir durch diese Ergebnisse unserer exakten Forschungen zu der Überzeugung gekommen, daß das *N*-Amidotriazol nicht mehr als Dihydro-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2618, 4106 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 708 [1907].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 531 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 58 [1900].

⁵⁾ Diese Berichte **39**, 2618 [1906].

tetrazin aufgefaßt werden darf. Wir haben deshalb, sobald Bülow seine Anschauung veröffentlicht hatte, bei der Wiedergabe der Dihydotetrazinverbindungen in unseren Abhandlungen stets hinzugefügt, daß dieselben nach Bülow als *N*-Amidotriazolverbindungen zu betrachten seien.

Trotzdem hat Hr. Bülow uns in einer zweiten Abhandlung¹⁾ den Vorwurf gemacht, daß wir »die Ergebnisse exakter Forschung«, welche die Dihydotetrazinverbindungen als *N*-Amidotriazolderivate längst festgestellt haben, nicht berücksichtigt hätten! Wir haben gelegentlich in einer Anmerkung zu unserer Abhandlung: Über das Tetrazin²⁾, auf die eigentümliche Art hingewiesen, in welcher Hr. Bülow diese uns überhaupt überflüssig erscheinende Kritik ausgeübt hat, und würden nicht noch einmal darauf zurückkommen, wenn er nicht inzwischen wiederum ein altes Arbeitsgebiet von Curtius: Die Kondensationen der Säurehydrazide, »um Lücken auszufüllen«, in Angriff genommen und gleich in der ersten Abhandlung darüber, in der er sein Programm entwickelt, vieles längst bekannte vollständig unberücksichtigt gelassen oder unzulänglich wiedergegeben hätte, während er gleichzeitig in dem aus der früheren Abhandlung uns bekannten Tone auch hier die alten Beobachtungen von Curtius und dessen älteren Mitarbeitern kritisiert.

Wir verstehen diese Art der Kritik um so weniger, als wir uns nicht bewußt sind, Hr. Bülow jemals angegriffen zu haben, ja unsere neuen Arbeiten seine eigenen Beobachtungen nur stützen. Wir geben nunmehr folgende sachliche Berichtigung zu den beiden genannten Abhandlungen.

Am Schlusse³⁾ seiner Abhandlung: Zur Kenntnis des sogenannten Dihydotetrazins. Kondensation von 1-*N*-Amido-3,4-triazol mit Acetylaceton, schreibt Hr. Bülow:

»Die von Curtius, Darapsky und Müller (loc. cit.) auf Seite 3777 unten gegebene Formulierung ist falsch, weil ohne Rücksichtnahme auf die Ergebnisse exakter Forschung der 1-*N*-Amidotriazoldicarbonsäure die alte unrichtige Formulierung als 1,4-Dihydotetrazindicarbonsäure zuerteilt worden ist.«

Darauf ist zunächst folgendes zu erwidern. An der angezogenen Stelle⁴⁾ hatten wir die *N*-Amidotriazoldicarbonsäure keineswegs als Dihydotetrazindicarbonsäure bezeichnet, sondern nur bemerkt, daß die bekannte Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure in Hydrazin und Oxal-

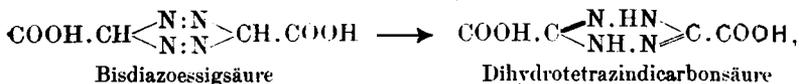
¹⁾ Diese Berichte **39**, 4109 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 87 [1907].

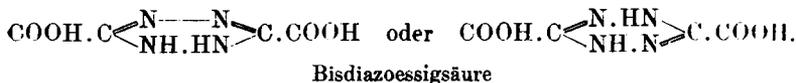
³⁾ Diese Berichte **39**, 4109 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 3777 unten [1906].

säure unter Zugrundelegung der alten Formulierung eine vor-
herige Umlagerung in Dihydotetrazindicarbonsäure erfordert.



während wir andererseits¹⁾ gerade zeigten, daß Bisdiazoessigsäure
selbst entgegen der seitherigen Auffassung entweder als 1.2-
oder 1.4-*N*-Dihydotetrazindicarbonsäure zu betrachten sei:



Der Vorwurf von Bülow beruht also einfach auf einem Mißver-
ständnis der betreffenden Stelle unserer Abhandlung.

Betrachten wir, abgesehen von diesem Mißverständnis, die »exakten
Forschungen«, die nach Bülow für die Auffassung der sogenannten
Dihydotetrazindicarbonsäure als *N*-Amidotriazoldicarbonsäure bewei-
send sind, so ergibt sich folgendes: Hr. Bülow hat selbst keinerlei
Angaben über diese Säure gemacht, Hantzsch und Silberrad²⁾
erhielten durch Zerlegung des neutralen Kaliumsalzes mit verdünnter
Schwefelsäure in geringer Menge eine Verbindung vom Schmp. 287°,
die wir³⁾ neuerdings als das saure Kaliumsalz erkannten. Die soge-
nannte Dihydotetrazindicarbonsäure war also in freiem Zustande
bis dahin überhaupt noch nicht bekannt.

Wenn Hr. Bülow einwendet, daß seine »neuen und eindeutigen
Beweise für die wahre Konstitution des sogenannten Dihydotetrazins«
selbstverständlich auch für die genetisch damit verknüpfte Dihydro-
tetrazindicarbonsäure gelten, so möchten wir folgendes bemerken:

1. Einen eindeutigen Beweis für die Auffassung des
»Dihydotetrazins« als *N*-Amidotriazol hat Bülow selbst bis
jetzt noch nicht erbracht.

Wie Stollé⁴⁾ bereits gezeigt, lassen sich die von Bülow dar-
gestellten Kondensationsprodukte mit Diacetbernsteinsäureester⁵⁾ und
Acetylaceton⁶⁾ auch unter Zugrundelegung der alten Formulierung
erklären. Mehr Gewicht besitzt unseres Erachtens die von Bülow
bei seinem 1.1-*N*, *N*-Triazol-2.5-dimethylpyrrol (aus Dihydotetrazin
und Acetylaceton) beobachtete Laubenheimersche Reaktion,

¹⁾ Ebenda, S. 3777 oben, ferner 3779—3781.

²⁾ Diese Berichte **33**, 75 [1900].

³⁾ Diese Berichte **40**, 834 [1907].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **75**, 94 [1907].

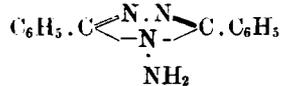
⁵⁾ Diese Berichte **39**, 2618 [1906].

⁶⁾ Diese Berichte **39**, 4106 [1906].

einen einwandfreien Beweis können wir freilich auch hierin nicht erblicken. Es soll damit nicht im geringsten geleugnet werden, daß die Auffassung Bülow's die wahrscheinlichere ist. Schon Pinner¹⁾ hat ja für die entsprechenden »Isodihydrötetrazine« die von Bülow von neuem vorgeschlagene Amidotriazolformel in Erwägung gezogen, z. B.

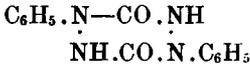


Diphenylisodihydrötetrazin

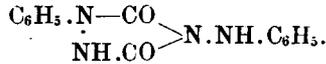


Diphenylamidotriazol

und Stollé ist es neuestens gelungen, von den von ihm entdeckten Dihydräzidchloriden²⁾ ausgehend, die Richtigkeit dieser Formel für die Pinner'schen kohlenstoffdisubstituierten sogenannten Isodihydrötetrazine zu beweisen; Hr. Prof. Stollé wird, wie er uns mitteilt, nach Abschluß weiterer Versuche in Kürze darüber berichten. Busch³⁾ hat ferner in einer interessanten Arbeit schon vor einigen Jahren gezeigt, daß alle Schwierigkeiten in der Formulierung der Urazine verschwinden, wenn man in ihnen keinen sechsgliedrigen Diketohexahydrötetrazinring, sondern einen fünfgliedrigen Urazolring annimmt, z. B.

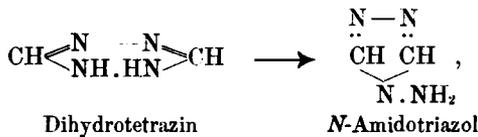


Diphenylurazin



Phenylanilidourazol

Überhaupt führen alle Beobachtungen dahin, daß mit Vorliebe an Stelle von Hydrötetrazinderivaten solche mit einem Fünfring entstehen. Dem entspricht auch der kürzlich von uns beschriebene Übergang des ersten, echten Dihydrötetrazins⁴⁾ in *N*-Amidotriazol⁵⁾ beim Schmelzen:



Dihydrötetrazin

N-Amidotriazol

sowie die bekannte Bildung des gleichen *N*-Amidotriazols beim Erhitzen der Bisdiazoessigsäure⁶⁾.

1) Ann. d. Chem. **297**, 238 [1897].

2) Journ. für prakt. Chem. [2] **73**, 277 [1906].

3) Chem. Zentralblatt **1901**, I, 933.

4) Diese Berichte **40**, 86 [1907].

5) Ebenda, S. 837.

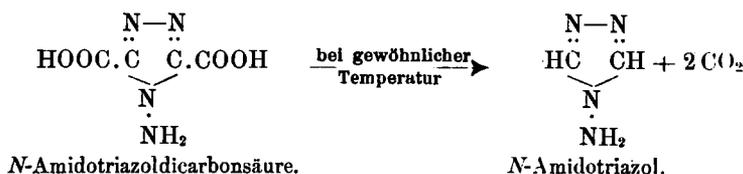
6) Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 549 [1888].

2. Der seither bekannte genetische Zusammenhang des *N*-Amido-triazols mit der sogenannten Dihydotetrazin-dicarbonensäure läßt keinerlei Rückschluß auf die Konstitution der letzteren zu.

Hantzsch und Silberrad¹⁾ erhielten beim Schmelzen ihrer vermeintlichen freien Dihydotetrazindicarbonensäure kein *N*-Amidotriazol, wohl aber dessen Chlorhydrat beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure. In der gleichen Arbeit wird aber, allerdings irrtümlicher Weise²⁾, angegeben, daß *C*-Amidotriazol (Bisdiazomethan) mit alkoholischer Salzsäure in *N*-Amidotriazol übergeht; es war also auch im vorliegenden Fall eine ähnliche Umlagerung nicht von vornherein ausgeschlossen.

Nun haben wir neuerdings gefunden, daß die von uns zuerst erhaltene freie »Dihydotetrazindicarbonensäure« beim Schmelzen glatt in Kohlensäure und *N*-Amidotriazol³⁾ zerfällt. Aber auch dieser Befund ist kein eindeutiger Konstitutionsbeweis, da ja auch die sicher sechsgliedrige Bisdiazoessigsäure bei ihrem Schmelzpunkt, ja schon bei längerem Erhitzen auf 100°⁴⁾, *N*-Amidotriazol liefert.

Wenn wir die sogenannte Dihydotetrazindicarbonensäure gleichwohl in Übereinstimmung mit Hrn. Bülow als *N*-Amidotriazoldicarbonensäure formulieren, so tun wir dies hauptsächlich darum, weil dieselbe nach unsern weiteren Beobachtungen nicht nur beim Schmelzen, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure verliert und in *N*-Amidotriazol übergeht, eine intramolekulare Umlagerung aber unter diesen Umständen wohl ausgeschlossen ist:



Die HHrn. Bülow und Lobeck haben sich veranlaßt gesehen, eine nach ihrer Ansicht in der Abhandlung von G. Schöfer und N. Schwan⁵⁾: »Über einige Hydrazide einbasischer und zweibasischer Säuren der Fettreihe« »vorhandene Lücke auszufüllen«. Die unter Leitung von Curtius ausgeführte Arbeit von Schöfer und Schwan umfaßt 16 Druckseiten, diejenige der HHrn. Bülow und Lo-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 75 [1900]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 821 [1907].

³⁾ Diese Berichte **40**, 1196 [1907].

⁴⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 549 [1888].

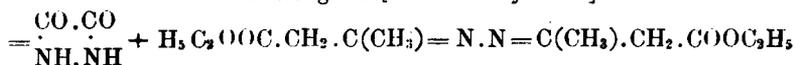
⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 180—196 [1895].

beck¹⁾ 11. Darnach hat es den Anschein, als ob es sich um eine recht beträchtliche Vervollständigung handelte. Die nähere Betrachtung freilich führt zu einem anderen Ergebnisse.

Schöfer und Schwan bemerken ganz nebenbei, daß es ihnen nicht gelungen, durch Kondensation von Malon- und Succinhydrazid mit Acetessigester einheitliche Verbindungen zu gewinnen²⁾. Die HHrn. Bülow und Lobeck haben nunmehr gefunden, daß das in derselben Arbeit von Schöfer und Schwan bereits beschriebene Oxalhydrazid³⁾ sich leicht mit Acetessigester kondensieren läßt. Das so erhaltene Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrizon] zerfiel beim Erhitzen zunächst in sekundäres Oxalsäurehydrazid und das Azin des Acetessigesters; letzteres spaltete unter den Versuchsbedingungen 2 Mol. Alkohol ab und lieferte hierbei ein bereits längere Zeit bekanntes Pyrazolonderivat $C_8H_8O_2N_2$ vom Schmp. 247°. Die Reaktion verläuft also im Sinne der beiden Gleichungen:



Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrizon]



sek. Oxalhydrazid

Azin des Acetessigester



Azin des Acetessigester



Pyrazolonderivat.

Neues enthält diese Beobachtung kaum. Der Reaktionsverlauf stimmt völlig überein mit dem allbekannten Verhalten der primären Säurehydrazide beim Erhitzen.

Man vergleiche das von Curtius bereits in seiner ersten zusammenfassenden Abhandlung: »Hydrazide und Azide organischer Säuren« nur zwei Seiten vor der von Hrn. Bülow kritisierten Behauptung, daß »die Kondensationsprodukte von β -Ketonsäureestern mit primären Säurehydraziden auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat übergeführt werden konnten⁴⁾«, angeführte Beispiel⁵⁾:

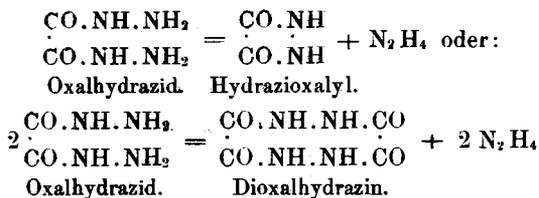
¹⁾ Diese Berichte **40**, 708—719 [1907].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 190, 193 [1895].

³⁾ Ebenda 194.

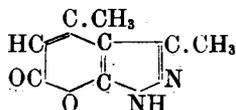
⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 284 [1894].

⁵⁾ Ebenda 282.

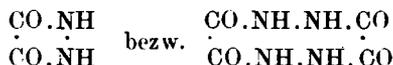


Auch hier entsteht aus dem primären das sekundäre Säurehydrazid, andererseits aber freies Hydrazin, das freilich unter den Versuchsbedingungen größtenteils in Stickstoff und Ammoniak zerfällt, während bei obiger Reaktion das abgespaltene Hydrazin mit dem Acetessigester zu einem Azin bzw. dessen Umwandlungsprodukt (Pyrazolonderivat) zusammentritt.

Hr. Bülow hat es unterlassen, auf diese naheliegende Analogie hinzuweisen. Er hat weiter übersehen, daß das von ihm als Zwischenprodukt angenommene Azin des Acetessigesters und dessen Übergang in den bei 247° schmelzenden Körper durch die Untersuchungen von L. Wolff¹⁾ bereits bekannt ist. Die Arbeit von Stollé, wonach die Verbindung C₈H₈O₂N₂ vom Schmp. 247°, entsprechend der aus Acetessigester und Phenylmethylpyrazolon gewonnenen analogen Substanz, als Lacton²⁾ von der Formel



aufzufassen ist, wird mit keinem Worte zitiert; nur im experimentellen Teil wird bei der Analyse des Körpers auf die unter Leitung von Hrn. Prof. Stollé im hiesigen Institut ausgeführte Inauguraldissertation von Paul Gutmann verwiesen. Noch mehr sind wir erstaunt, daß Hr. Bülow gar nicht bemerkt, daß in derselben Arbeit von Schöfer und Schwan, deren Lücken er doch auszufüllen bestrebt ist, auf die Beschreibung des primären Oxalhydrazids³⁾ unmittelbar auf der folgenden Seite⁴⁾ die des sekundären Oxalhydrazids folgt. Schöfer und Schwan erhielten diese Verbindung



durch Oxydation von primärem Oxalhydrazid mit salpetriger Säure und mit Quecksilberoxyd; ihre näheren Eigenschaften, die von den HHrn. Bülow und Lobeck nochmals⁵⁾ entdeckte Spaltung in Hydrazin und

¹⁾ Diese Berichte 37, 2830 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 38, 3025 [1905].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 194 [1905].

⁴⁾ Ebenda 195.

⁵⁾ Diese Berichte 40, 716 [1907].

Oxalsäure, sowie endlich ihre Bildung aus salzsaurem Oxalhydrazid beim Erhitzen auf 150° sind gleichfalls bereits von Curtius¹⁾ beschrieben worden. Hr. Bülow wird vielleicht einwenden, daß Curtius bei der Analyse des sekundären Oxalhydrazids, ebenso wie bei der Verbrennung des aus Benzhydrazid und Acetessigester erhaltenen, in seiner Konstitution aber nicht erkannten Pyrazolonderivates vom Schmp. 243°²⁾ keine stimmenden Zahlen erhielt; der einfache Grund dafür aber — die auch von den HHrn. Bülow und Lobeck beobachteten Schwierigkeiten bei der Verbrennung — findet sich leider nur im experimentellen Teil ihrer Abhandlung angegeben, dagegen nicht bei der vorhergehenden Kritik der früheren Untersuchungen von Curtius.

Um so ausführlicher verbreitet sich Hr. Bülow über sämtliche, bisjetzt von Curtius und dessen Schülern dargestellten Kondensationsprodukte primärer Säurehydrazide mit Acetessigester³⁾; die wenigen alten, ganz kurzen Angaben über deren Zersetzung werden dabei mit an passender Stelle eingeschalteten Interpunktionen zitiert, z. B.: Benzoylhydrazinacetessigester; wird durch Säuren und Alkalien in Benzhydrazid und Acetessigester(!) gespalten oder Terephtalhydrazinacetessigester, Schmp. 240°, »verwandelt sich durch bloßes Erwärmen mit wenig Wasser in eine gelbe Schmiere«. Die Acetessigesterverbindungen dienten seiner Zeit nur zur Charakterisierung der betreffenden Hydrazide; zu einem näheren Studium ihrer Umwandlungen war um so weniger Anlaß vorhanden, als hierbei kaum etwas neues zu erwarten war, eine Vermutung, die die Arbeit der HHrn. Bülow und Lobeck ja nur bestätigt.

Hr. Bülow will indessen, wie er ja selbst sagt, nur eine »Lücke ausfüllen«⁴⁾; ob er dies gerade in vorteilhafter Weise getan, vermag der Leser nach dem vorhergehenden leicht zu beurteilen. Jedenfalls möchten wir Hrn. Bülow bitten, bei der von ihm bereits in Aussicht genommenen⁵⁾ Ausfüllung weiterer Lücken in den Arbeiten von Curtius letztere vorher mindestens mit größerer Aufmerksamkeit zu lesen als seither, und dabei auch die einschlägigen Untersuchungen anderer Chemiker nicht zu vergessen. Hr. Bülow dürfte dazu um so mehr Veranlassung haben, als er ja gerade vor kurzem uns darum tadeln zu müssen glaubte, daß wir in einer unserer Abhandlungen die Ergebnisse exakter Forschung anderer unberücksichtigt ließen.

1) Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 223—224 [1895].

2) G. Struve, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 310 [1894].

3) Wir könnten die von Hrn. Bülow angeführte Reihe aus Dissertationen noch wesentlich verlängern.

4) Diese Berichte 40, 709 [1907]. 5) Ebenda 708, 711 Anm. 2.