

schließlich das in seidenglänzenden Blättchen krystallisierende normale Chlorhydrat vom Schmp. 243°. Das wurde auch durch die Chlorbestimmungen bestätigt, z. B.:

0.2628 g Sbst : 18.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

C₆H₉N₂Cl. Ber. Cl 24.52. Gef. Cl 24.57.

Ob das von Allain le Canu¹⁾ durch Einwirkung von Äthylchlorid auf eine ätherische Phenylhydrazinlösung erhaltene Produkt vom Schmp. 225° wirklich der angegebenen Zusammensetzung (C₆H₅.N₂H₃)₂(HCl) entspricht, konnten wir nicht entscheiden.

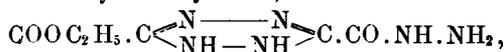
Zum Schluß möchten wir noch darauf hinweisen, daß das Phenylhydrazin nach den Untersuchungen von J. Moitessier²⁾ und Pastureau³⁾ die Fähigkeit hat, mit den verschiedensten anorganischen Salzen Doppelverbindungen zu bilden, in denen 2, 4, 5 oder 6 Mol. Phenylhydrazin mit einem Molekül Salz vereinigt sind. Dasselbe Salz kann sich mit wechselnden Mengen (z. B. 2, 4, 5 Mol.) Phenylhydrazin verbinden.

517. Th. Curtius und Eugen Rimele: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bisdiazoessigester.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Bockmühl über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester⁴⁾ haben wir auch das Verhalten von Bisdiazoessigester gegen Hydrazinhydrat näher studiert. Während der Azomethanring des Diazoessigesters durch Hydrazin in den Azidring übergeführt wird, bleibt der 6-gliedrige Dihydotetrazinring des Bisdiazoessigesters hierbei als solcher erhalten, indem das Hydrazinhydrat nur mit den beiden Carboxäthylgruppen in Reaktion tritt. So entsteht zunächst Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



das bei weiterer Einwirkung von Hydrazinhydrat in Bisdiazoessigsäure-bishydrazid, NH₂.NH.CO.C $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array}$ --- N $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array}$ C.CO.NH.NH₂, übergeht. Bisdiazoessigester zeigt somit gegenüber Hydrazinhydrat ein

¹⁾ Compt. rend. **129**, 105 [1899].

²⁾ Compt. rend. **124**, 1242, 1306, 1529 [1897]: **125**, 714 [1897]: **127**, 722 [1898]: **128**, 1336 [1899].

³⁾ Compt. rend. **127**, 485 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 344 [1908].

ähnliches Verhalten wie Terephthalsäureester, welcher letzterer gleichfalls zunächst ein Esterhydrazid liefert¹⁾. In beiden Fällen befinden sich die Carboxäthylgruppen in 1.4-Stellung zu einander. Diese Stellung ist nach früheren Untersuchungen für die Bildung von aromatischen Esterhydraziden erforderlich. Isophthalsäureester gibt nur das Bishydrazid²⁾, während Phthalsäureester, der die beiden Carboxäthylgruppen in 1.2-Stellung zu einander enthält, das cyclische sekundäre Phthalhydrazid³⁾ und Hemimellithsäureester ein sogenanntes Hydrazidhydrazid⁴⁾ liefert.

Durch salpetrige Säure wird Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid unter gleichzeitiger Oxydation des Dihydotetrazinringes zum Tetrazinring in das prachtvoll violettrote Tetrazindicarbonsäure-äthylester-azid, $\text{COO C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, und Bisdiazoessigsäure-bishydrazid in das noch nicht näher untersuchte Tetrazindicarbonsäure-bisazid, $\text{N}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, übergeführt. Die rote alkoholische Lösung von Tetrazindicarbonsäure-äthylester-azid wird beim Kochen fast völlig entfärbt unter Entwicklung von nahezu 2 Mol. Stickstoff, von denen das eine aus der Azidgruppe stammt, während das andere aus dem Tetrazinring abgespalten wird.

Curtius, Darapsky und Müller haben gefunden, daß Bisdiazoessigsäure beim Umkrystallisieren teilweise in ihr schwer lösliches saures Hydrazinsalz umgewandelt wird⁵⁾. Wir haben nunmehr auch das neutrale Hydrazinsalz dargestellt und eine Reihe weiterer saurer Salze der Bisdiazoessigsäure. Hierbei ergab sich, daß nur die einwertigen Alkalimetalle und die einwertige Diammoniumgruppe zur Bildung saurer Salze befähigt sind.

Experimentelles.

Darstellung von Bisdiazoessigester.

Hantzsch und Silberrad⁶⁾ haben Bisdiazoessigsäure-äthylester nach dem Verfahren von Curtius und Lang⁷⁾ durch Einwirkung von Jodäthyl auf überschüssiges bisdiazoessigsäures Silber in einer

¹⁾ Curtius und Davidis, Journ. für prakt. Chem. [2] **54**, 78 [1896].

²⁾ Ebenda S. 74. ³⁾ Ebenda S. 72.

⁴⁾ Alois Schmitz, Über das Hydrazid der Trimesinsäure und der Hemimellithsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg, Druck von J. Hörning, 1902.

⁵⁾ Diese Berichte **40**, 1191 [1907].

⁶⁾ Diese Berichte **33**, 72 [1900].

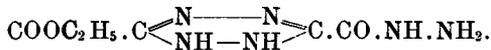
⁷⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 540 [1888].

Ausbeute bis zu 25 % erhalten. Durch Esterifizierung der freien Säure mit Diazoäthan konnten wir Bisdiazoessigsäureäthylester leicht mit vorzüglicher Ausbeute gewinnen.

Eine ätherische Lösung von Diazoäthan¹⁾ wird unter Eiskühlung und Umschütteln so lange mit fein pulverisierter Bisdiazoessigsäure versetzt, als noch Stickstoffentwicklung eintritt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird die ungelöst gebliebene, überschüssige Säure abfiltriert; beim Verdunsten des Filtrats bleibt Bisdiazoessigester in schönen, gelbroten Krystallen zurück neben Spuren einer öligen Substanz. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther zeigte der Ester den scharfen Schmp. 113°.

Ebenso glatt verläuft auch die Bildung von Bisdiazoessigsäuremethylester aus Bisdiazoessigsäure und Diazomethan.

Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



Eine Lösung von 5 g Bisdiazoessigsäure-äthylester in ca. 280 ccm absolutem Alkohol wird mit 2.2 g Hydrazinhydrat 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Gemisch trübt sich alsbald unter Abscheidung eines feinen Niederschlags, der sich beim Schütteln zu hellgelben Flocken zusammenballt. Die Substanz wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4.65 g (berechnet 4.7 g). Das Rohprodukt ist direkt analysenrein.

0.1817 g Sbst.: 0.2254 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 0.1240 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 38.4 ccm N (23°, 750 mm). — 0.1091 g Sbst.: 38.2 ccm N (22°, 756 mm).

C₆H₁₀O₃N₆. Ber. C 33.64, H 4.67, N 39.25.
Gef. » 33.83, 33.89, » 4.86, 4.93, » 39.52, 39.26.

Die zuletzt aufgeführte Stickstoffbestimmung wurde mit einem aus heißem Wasser umkrystallisierten Präparate vorgenommen.

Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid ist in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton unlöslich, sehr schwer löslich in heißem Wasser (ca. 1 : 400). Aus der neutral reagierenden wäßrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten hellgelbe, zarte Nadelchen ab, die bei 228—231° unter starkem Aufblähen schmelzen. Außer von Wasser wird die Substanz auch von Mineralsäuren und Eisessig, sowie von Alkalien aufgenommen.

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 31, 2643 [1898].

Bisdiazoessigsäure-methylester-hydrazid,



Wird wie obiges Äthylesterhydrazid durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bisdiazoessigsäure-methylester in alkoholischer Lösung in der Kälte gewonnen. Schmp. 211°.

0.1210 g Stbst.: 43.7 ccm N (15°, 762 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_6$. Ber. N 42.0. Gef. N 42.2.

Benzal-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,

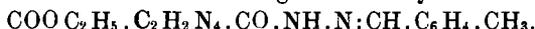


Entsteht leicht beim Schütteln der salzsauren Lösung des Esterhydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd. Gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver, das sich bei 233—234° zersetzt. Unlöslich in Wasser, äußerst schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

0.1492 g Stbst.: 0.2822 g CO_2 , 0.0652 g H_2O . — 0.1327 g Stbst.: 32.4 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1518 g Stbst.: 35.1 ccm N (10°, 768 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_6$. Ber. C 51.65, H 4.63, N 27.81.

Gef. » 51.55, » 4.88, » 28.12, 27.85.

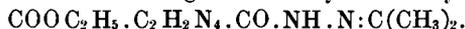
p-Methylbenzal-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,

Wird wie die vorige Verbindung durch Schütteln von *p*-Toluyaldehyd mit einer Lösung des Esterhydrazids in stark verdünnter Salzsäure gewonnen. Die Substanz schmilzt bei 237° unter vorherigem Sintern und ist in Alkohol noch schwerer löslich wie das obige Benzalprodukt.

0.1182 g Stbst.: 27.3 ccm N (16°, 762 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_6$. Ber. N 26.58. Gef. N 26.87.

Aceton-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



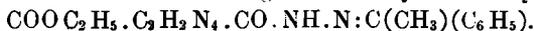
Das Esterhydrazid wird mit Aceton unter Zusatz der eben zur Lösung erforderlichen Menge Wasser kurze Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum scheiden sich feine, hellgelbe Nadeln ab vom Schmp. 115°. Löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, schwerer in Äther.

0.1294 g Stbst.: 0.2030 g CO_2 , 0.0656 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_6$. Ber. C 42.52, H 5.51.

Gef. » 42.79, » 5.67.

Acetophenon-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



Entsteht bei $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen des Esterhydrazids mit der 6—8-fachen Menge Acetophenon. Das dunkelrote Reaktionsgemisch erstarrt beim

Abkühlen zu einer gelbroten, krystallinischen Masse. Letztere wird in warmem Alkohol gelöst; beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich hellgelbe, glänzende Nadelchen ab, die bei 182—185° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung wieder in die Komponenten gespalten.

0.1538 g Sbst.: 35.8 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{14}H_{16}O_3N_6$. Ber. N 26.58. Gef. N 26.50.

Acetyl-Bisdiazoessigsäure-äthylester-hydrazid,



Das Esterhydrazid wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erwärmt und die erhaltene gelbe Flüssigkeit im Vakuum eingedunstet. Hierbei hinterbleibt ein gelbes Pulver, das durch Waschen mit Äther von anhaftendem Essigsäureanhydrid befreit wird. Schmp. 166°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1449 g Sbst.: 41.6 ccm N (14°, 746 mm).

$C_8H_{12}O_4N_6$. Ber. N 32.81. Gef. N 32.98

Chlorhydrat des Bisdiazoessigsäure-äthylester- hydrazids,



5 g fein gepulvertes Esterhydrazid werden mit einer Mischung von 40 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.10) und 180 ccm Wasser bis zur Lösung erwärmt, von Spuren ungelöster Substanz abfiltriert und aus dem Filtrat durch allmählichen Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure unter Kühlung das Chlorhydrat gefällt. Die so erhaltenen feinen Nadeln werden nach 1-stündigem Stehen abgesaugt und im Vakuum über Kali getrocknet. Ausbeute 4.5 g.

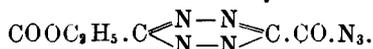
0.1024 g Sbst.: 30 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.1047 g AgCl (nach Carius).

$C_6H_{11}O_3N_6Cl$. Ber. N 33.54, Cl 14.16.

Gef. » 33.36, » 14.19.

Das Salz krystallisiert ähnlich dem freien Esterhydrazid in feinen goldgelben Nadeln, die bei 212° schmelzen und mit Wasser schon in der Kälte teilweise dissoziieren. Beim Kochen mit Wasser wird das Salz völlig in Salzsäure und das ursprüngliche Esterhydrazid wieder gespalten, welches letzteres beim Abkühlen der wäßrigen Lösung in goldgelben Schuppen vom Schmp. 230° sich abscheidet.

Tetraazindicarbonsäure-äthylester-azid,



1.25 g des obigen Chlorhydrats werden mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure zu einem dünnen Brei angerieben, das Gemisch in einem Scheidetrichter unter Zusatz von etwas Eis mit 20 ccm Chloroform versetzt und allmählich eine konzentrierte Lösung

von 0.96 g Natriumnitrit (2 Mol.) hinzugefügt. Das so entstehende Azid löst sich beim Umschütteln in dem Chloroform mit tief roter Farbe auf. Die Chloroformlösung wird einige Male mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum scheiden sich prachtvoll violettrot gefärbte Blättchen aus, die beim Erhitzen verpuffen. Ausbeute 0.35 g.

0.0593 g Sbst.: 22.1 ccm N (16°, 766 mm). — 0.0620 g Sbst.: 23.0 ccm N (12°, 766 mm).

$C_6H_5O_3N_7$. Ber. N 43.94. Gef. N 43.59, 44.18.

Die Substanz ist spielend löslich in Aceton, leicht in Chloroform, schwerer dagegen in Äther mit tief roter Farbe. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht unter Gasentwicklung eine gelbe Flüssigkeit, die reichliche Mengen Stickstoffwasserstoffsäure enthält. Alkohol und Anilin wirken schon in der Kälte auf das Azid unter Stickstoffentwicklung ein.

Zersetzung von Tetrazindicarbonsäure-äthylester-azid mit Alkohol.

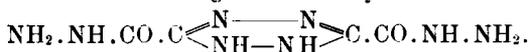
Das Esterazid wurde mit absolutem Alkohol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung am Rückflußkühler gekocht.

0.206 g Sbst.: 38 ccm N (17°, 758 mm).

Austritt von $2N_2$. Ber. N 25.11. Gef. N 21.26.

Die so erhaltene, goldgelbe, alkoholische Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum ein in Wasser schwer lösliches Öl von saurer Reaktion. Beim Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure entwickelte sich Kohlensäure, die durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen wurde; die salzsaure Lösung gab beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin, mit Natronlauge Ammoniak und mit Chlorcalcium nach dem Neutralisieren und Wiederansäuern mit Essigsäure einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Calcium.

Bisdiazoessigsäure-bishydrazid.



Eine ganz konzentrierte, warme, alkoholische Lösung von Bisdiazoessigester wird mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat versetzt und die Mischung etwa 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Die abgeschiedenen goldgelben Flitterchen werden abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

Bei weiteren Versuchen wurde der Ester direkt mit überschüssigem Hydrazinhydrat oder wasserfreiem Hydrazin gekocht. Die erhaltenen Produkte schmolzen zwischen 265—275° unter Zersetzung; die Analysen ergaben stets 2—3% Stickstoff zu wenig.

I. Rohprodukt. — 0.1569 g Sbst.: 0.1376 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 71.1 ccm N (21°, 745 mm). — 0.1357 g Sbst.: 63.3 ccm N (14°, 748 mm). — 0.1078 g Sbst.: 49.3 ccm N (11°, 752 mm).

II. Einmal aus Wasser umkrystallisierte Substanz. — 0.0843 g Sbst.: 40.4 ccm N (22°, 754 mm).

III. Zweimal aus Wasser umkrystallisierte Substanz. — 0.0983 g Sbst.: 48.0 ccm N (22°, 756 mm).

C₄H₈O₂N₆. Ber. C 24.00, H 4.00, N 56.00.

Gef. » 23.92, » 5.13, » 53.32. 53.74, 53.68, 53.73, 54.38.

Bisdiazoessigsäure-bishydrazid löst sich in etwa 800 Teilen heißen Wassers, also ungefähr doppelt so schwer als das Esterhydrazid.

Bisbenzal-Bisdiazoessigsäure-bishydrazid,

C₆H₅.CH:N.NH.CO.C₂H₂N₄.CO.NH.N:CH.C₆H₅.

Diese Verbindung wurde durch Schütteln der verdünnten salzsauren Lösung des obigen Bishydrazids mit Benzaldehyd erhalten. Gelbes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver; Schmelzpunkt über 290°.

0.2199 g Sbst.: 0.4624 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 48.2 ccm N (13°, 740 mm).

C₁₈H₁₆O₂N₈. Ber. C 57.45, H 4.26, N 29.78.

Gef. » 57.35, » 4.47, » 29.35.

Bischlorhydrat des Bisdiazoessigsäure-bishydrazids,

HCl, NH₂.NH.CO.C₂H₂N₄.CO.NH.NH₂, HCl.

Wird in gleicher Weise, wie das früher beschriebene salzsaure Salz des Esterhydrazids, durch Fällung der verdünnten salzsauren Lösung von Bisdiazoessigsäure-bishydrazid mit konzentrierter Salzsäure gewonnen.

0.1872 g Sbst.: 65 ccm N (14°, 756 mm). — 0.1741 g Sbst.: 0.1768 g AgCl (nach Carius).

C₄H₁₀O₂N₈Cl₂. Ber. N 41.02, Cl 26.01.

Gef. » 40.34, » 25.11.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit etwas Salzsäure und Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein violetter, feinkrystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Erhitzen äußerst heftig explodiert und jedenfalls das Bisdiazoessigsäure-bisazid darstellt.

Neutrales bisdiazoessigsäures Diammonium,

N₂H₅.COO.C₂H₂N₄.COO.N₂H₅.

Entsteht durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Bisdiazoessigsäure mit überschüssigem Hydrazinhydrat. Das Salz ist in Alkohol und Äther völlig unlöslich und krystallisiert aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in schönen, gelben Nadelchen, die merk-

würdigerweise bei der gleichen Temperatur wie das saure Salz¹⁾, nämlich bei 183—188° schmelzen.

0.1984 g Sbst.: 0.1484 g CO₂, 0.0941 g H₂O. — 0.1464 g Sbst.: 63.3 ccm N (22°, 746 mm). — 0.1565 g Sbst.: 64.8 ccm N (16°, 754 mm).

C₄H₁₂O₄N₈. Ber. C 20.34, H 5.09, N 47.46.

Gef. » 20.40, » 5.30, » 47.82, 47.65.

Beim Kochen des Salzes mit Wasser erfolgt keine Zersetzung, wie die nachstehende Analyse zeigt.

0.1256 g Sbst.: 53 ccm N (19°, 748 mm).

Gef. N 47.49.

Saures bisdiazooessigsäures Ammonium,
COOH.C₂H₂N₄.COO.NH₄.

Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Bisdiazooessigsäure mit Ammoniakgas scheidet sich neutrales bisdiazooessigsäures Ammonium²⁾ in gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln ab, die bei 217° schmelzen.

0.1483 g Sbst.: 53.8 ccm N (20°, 754 mm).

C₄H₁₀O₄N₆. Ber. N 40.77. Gef. N 40.96.

Versetzt man die wäßrige Lösung des neutralen Salzes mit der berechneten Menge Bisdiazooessigsäure in alkoholischer Lösung, so scheidet sich das schwer lösliche saure Salz ab, das aus Wasser in orangefarbenen Nadelchen vom Schmp. 192° krystallisiert.

0.1783 g Sbst.: 57.4 ccm N (19°, 760 mm).

C₄H₇O₄N₅. Ber. N 37.04. Gef. N 36.83.

Saures bisdiazooessigsäures Natrium, COOH.C₂H₂N₄.COONa + H₂O. Wird gleich dem obigen sauren Ammoniumsalz durch Fällung der wäßrigen Lösung des neutralen Natriumsalzes mit der alkoholischen Lösung der freien Säure gewonnen. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser und krystallisiert aus heißem Wasser in schönen, gelben Nadeln.

0.1400 g Sbst.: 33.7 ccm N (23°, 752 mm). — 0.2124 g Sbst.: 50.6 ccm N (22°, 756 mm). — 0.1403 g Sbst.: 32.9 ccm N (19°, 759 mm). — 0.4095 g Sbst.: 0.1356 g Na₂SO₄. — 0.2308 g Sbst.: 0.0769 g Na₂SO₄. — 0.3850 g Sbst.: 0.1274 g Na₂SO₄.

C₄H₃O₄N₄Na + H₂O. Ber. N 26.41,

Na 10.85.

Gef. » 26.70, 26.71, 26.79, » 10.74, 10.81, 10.73.

Saures bisdiazooessigsäures Kalium, COOH.C₂H₂N₄.COOK. Ist in Wasser schwerer löslich als das saure Natriumsalz und wird wie dieses dargestellt. Das Salz ist krystallwasserfrei.

0.1295 g Sbst.: 30.5 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2581 g Sbst.: 0.1059 g K₂SO₄. — 0.2410 g Sbst.: 0.1005 g K₂SO₄.

C₄H₃O₄N₄K. Ber. N 26.66, K 18.57,

Gef. » 26.94, » 18.43, 18.73.

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 1191 [1907].

²⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 538 [1888].

Bisdiazoessigsäures Barium, $\text{COO Ba} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4 \cdot \text{COO Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich auf Zusatz einer wäßrigen Chlorbariumlösung zu einer alkoholischen Lösung von Bisdiazoessigsäure ab als gelber, feinpulvriger Niederschlag. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser unlöslich. Auch bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Bisdiazoessigsäure erhält man immer das neutrale und nicht das saure Salz.

0.1691 g Sbst.: 25.0 ccm N (22°, 756 mm). — 0.3576 g Sbst.: 0.2420 g BaSO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 16.31, Ba 40.02.

Gef. » 16.58, » 39.83.

Ebenso wenig gelang es, ein saures Silbersalz zu gewinnen. Das durch Fällung äquimolekularer Mengen Bisdiazoessigsäure und Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Lösung bereitete Salz gab zwar bei der Analyse Zahlen, die annähernd der Zusammensetzung eines sauren Silbersalzes entsprachen; die Entstehung geringer Mengen Bisdiazoessigeste durch Umsetzung dieses Salzes mit Jodmethyl weist indessen darauf hin, daß das erhaltene Produkt ein Gemenge von neutralem Salz und freier Säure darstellte. Beim Erhitzen lieferte das Silbersalz rotviolette Dämpfe, aus denen sich beim Abkühlen 1.2.4.5-Tetrazin¹⁾ abschied in feinen, roten Nadeln vom Schmp. 99°.

518. Ernst Müller: Über Pseudodiazoessigsäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Die nachstehende Arbeit schließt sich an an die früheren gemeinschaftlichen Untersuchungen mit Curtius und Darapsky über die Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigeste.

In ihrer ersten Abhandlung »Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid« haben Curtius, Darapsky und Müller bereits darauf hingewiesen, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigeste neben Bisdiazoessigsäure und Hydrotetrazindicarbonsäure (der jetzigen *N*-Amidotriazoldicarbonsäure) sehr wahrscheinlich auch die zum Pseudodiazoacetamid gehörige Säure, die Pseudodiazoessigsäure, entsteht²⁾. Sie hatten nämlich gefunden, daß rohe Bisdiazoessigsäure beim Umkrystallisieren aus Wasser lebhaft Gas entwickelt, während die reine Säure beim Erwärmen damit nur geringe Zersetzung erleidet, und ferner, daß die sauren Mutterlaugen bei der Abscheidung der Bisdiazoessigsäure aus dem rohen Kaliumsalz durch Schwefelsäure

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 84 [1907].

²⁾ Diese Berichte **39**, 3424 [1906].