

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].

reichliche Mengen Hydrazinsalz enthalten, welches letzteres beim Kochen der Lösung in der für Pseudodiazoacetamid charakteristischen Weise verschwindet¹⁾. — Es ist nunmehr gelungen, Pseudodiazoessigsäure in Form ihrer Salze zu fassen.

Bei mehrstündigem Verrühren von Diazoessigester mit konzentrierter Kalilauge unter guter Kühlung entsteht ein hellgelbes Kaliumsalz, dessen wäßrige Lösung beim Ansäuern mit Schwefelsäure keine Bisdiazoessigsäure abscheidet, sondern damit lebhaft Gasentwicklung zeigt, ähnlich der des monomolekularen, echten diazoessigsäuren Kaliums, aber ohne sich wie diese völlig zu entfärben; die schwefelsaure Lösung enthält reichliche Mengen Hydrazinsulfat. Die nähere Untersuchung ergab, daß in dem so gewonnenen Salz das Trikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure von folgender Formel



vorliegt. Dasselbe entspricht also in seiner Zusammensetzung ganz dem primären Einwirkungsprodukt von flüssigem Ammoniak auf Diazoessigester, dem Pseudodiazoacetamid-ammonium²⁾:



Nach dieser Auffassung besitzt das Wasserstoffatom der Methingruppe der Pseudodiazoessigsäure infolge des doppelten Einflusses der benachbarten Carbonyl- und Azogruppe saure Eigenschaften, während nach der ursprünglichen Annahme von Curtius, Darapsky und Müller³⁾ das Ammonium im Pseudodiazoacetamid-ammonium den Wasserstoff der Imidogruppe ersetzt, die später von ihnen diskutierte Formel eines echten Bisdiazomethanderivats aber dem gleichen Gedanken Rechnung trägt⁴⁾. Daß nicht, wie bei dem 5-gliedrigen Tetrazol, die Imido-, sondern die Methingruppe den Träger der sauren Eigenschaften bildet, wird dadurch wahrscheinlich, daß Bisdiazoessigsäure, die keine Methin-, wohl aber zwei Imidogruppen enthält, auch mit einem großen Überschuß von Alkalien kein Trimetallsalz, sondern nur Dimetallsalze zu liefern vermag.

In gleicher Weise, wie Pseudodiazoacetamid-ammonium mit Essigsäure in das freie Amid übergeht, spaltet auch obiges Trikaliumsalz unter dieser Bedingung das in die Methingruppe eingetretene Metall ab unter Bildung des Dikaliumsalzes der Pseudodiazoessigsäure,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3412 [1906].

²⁾ Curtius, Darapsky und Müller, ebenda 3425.

³⁾ Ebenda. ⁴⁾ Ebenda 3780.

das auf Zusatz von Alkohol zu der essigsäuren Lösung als citronengelber Niederschlag abgeschieden wird:



Durch Einwirkung von Eisessig erhält man endlich aus beiden Salzen das Monokaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure von der Formel:

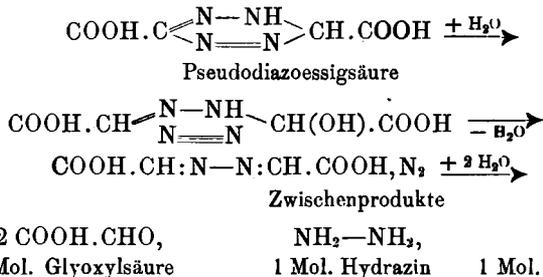


Die außerdem noch mögliche Formel



kommt auf Grund des weiter unten näher beschriebenen interessanten Verhaltens gegen salpetrige Säure nicht in Betracht.

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird pseudodiazoessigsäures Kalium in ganz entsprechender Weise hydrolysiert, wie Pseudodiazoacetamid¹⁾; man erhält hierbei aus einem Molekül Pseudodiazoessigsäure 2 Mol. Glyoxylsäure, 1 Mol. Hydrazin und 1 Mol. Stickstoff im Sinne des Schemas:



Bei längerem Kochen von pseudodiazoessigsäurem Kalium mit Säuren verschwindet das Hydrazin wieder, indem es in Ammoniak übergeht unter gleichzeitiger Oxydation der Glyoxylsäure zu Oxalsäure²⁾.

Die wäßrige Lösung des Dikaliumsalzes der Pseudodiazoessigsäure gibt mit einer Reihe von Metallsalzlösungen schwer lösliche Fällungen von gelber bis brauner Farbe; so erhält man mit Silbernitrat sofort ein schön gelbes Silbersalz, das aber nach der Analyse mehr Silber enthält, als dem normalen Disilbersalz entspricht; auch das gleichfalls schwer lösliche, gelbe Bleisalz ist ähnlich zusammengesetzt. Mit Chlorbarium gibt die Lösung des Kaliumsalzes sofort einen gelben Nieder-

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3411 [1906].

²⁾ Ebenda 3412.

schlag des Bariumsalzes, mit Kupfervitriol eine dunkelbraune Fällung des Kupfersalzes und mit Sublimat nach einigem Stehen ein braungelbes Quecksilbersalz. Beim Sättigen der wäßrigen Lösung des Dikaliumsalzes mit Ammoniakgas unter guter Kühlung scheidet sich ein bräunlich gelber, krystallinischer Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung annähernd der Addition von 1 Mol. Ammoniak entspricht.

Bei dem Versuche zur Darstellung von Pseudodiazooessigester aus pseudodiazooessigsauerm Silber und Jodäthyl wurde ein gelbrotes Öl erhalten und daraus durch Einwirkung von Ammoniak ein braunes Amid. Letzteres war verschieden von dem Pseudodiazooacetamid-ammonium, es dürfte daher bei der Äthylierung auch die Methingruppe in Mitleidenschaft gezogen worden sein.

Die Pseudodiazooessigsäure selbst wurde bis jetzt nur in wäßriger Lösung erhalten durch Zerlegung von pseudodiazooessigsauerm Blei mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte gelbe Lösung reagierte deutlich sauer und gab alle charakteristischen Reaktionen der Pseudo-Reihe: Stickstoffentwicklung beim Erwärmen mit Säuren und Bildung von Glyoxylsäure und Hydrazin; indessen ließ sich schon von vornherein in der kalten Lösung Hydrazin nachweisen, dessen Anwesenheit auf eine teilweise Zersetzung der unbeständigen Pseudodiazooessigsäure durch den angewandten Schwefelwasserstoff schließen läßt.

Während Diazooessigester durch konzentrierte Kalilauge in der Kälte nur langsam zu pseudodiazooessigsauerm Kalium verseift wird, vollzieht sich die gleiche Umwandlung bei Gegenwart von Alkohol mit überraschender Leichtigkeit. Schüttelt man wäßrig-alkoholisches Kali mit Diazooessigester kräftig durch, so erstarrt die Mischung nach wenigen Minuten unter deutlich wahrnehmbarer Erwärmung zu einem gelben Brei von pseudodiazooessigsauerm Kalium.

Besonders bemerkenswert ist, daß auch das monomolekulare diazooessigsäure Kalium bei gelinder Einwirkung von konzentrierten Alkalien gleichfalls in pseudodiazooessigsaueres Kalium übergeht.

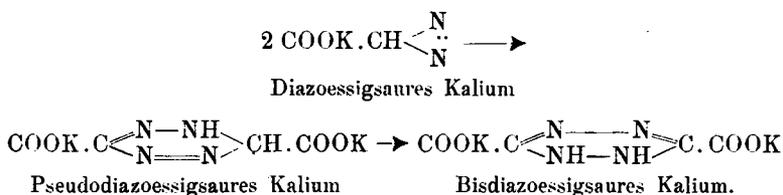
Traube¹⁾ hat durch Verseifen von Diazooessigester mit verdünnter Natronlauge in der Kälte und Eindampfen im Vakuum bei 30–40° reines diazooessigsäures Natrium in fester Form erhalten. Das von mir nach dem gleichen Verfahren dargestellte diazooessigsäure Kalium enthielt stets geringe Mengen von pseudodiazooessigsauerm Salz beigeemengt, obgleich bei der Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Weg annähernd richtige Zahlen gefunden wurden; in der schwefel-

¹⁾ Diese Berichte **29**, 669 [1896].

sauren Lösung des Salzes ließen sich nämlich Spuren von Hydrazin und Glyoxylsäure nachweisen.

Silberrad¹⁾ hat zuerst gefunden, daß Pseudodiazooacetamid beim Erwärmen mit Kalilauge in bisdiazooessigsäures Kalium übergeht; Curtius, Darapsky und Müller konnten die Richtigkeit dieser Beobachtung bestätigen und sie dahin erweitern, daß Pseudodiazooacetamid mit verdünnter Natronlauge oder Ammoniak äußerst leicht schon in der Kälte Bisdiazooacetamid liefert²⁾. Überraschender Weise erfolgt der entsprechende Übergang aus der Pseudo- in die Bis-Reihe bei dem Kaliumsalz der Säure bedeutend schwerer, so daß es trotz vielfacher Versuche lange Zeit durchaus nicht gelingen wollte, Bisdiazooessigsäure daraus zu erhalten. Die Umwandlung gelingt nämlich nur bei ganz bestimmter Konzentration der angewandten Kalilauge, da verdünnte Laugen überhaupt nicht einwirken, ganz konzentriertes Kali aber das Molekül unter Ammoniakentwicklung völlig zerstört.

Die Polymerisation von diazooessigsäurem Salz zu bisdiazooessigsäurem Salz durch konzentrierte Alkalien haben bereits Hantzsch und Lehmann³⁾ nachgewiesen; wie sich aus Obigem ergibt, erfolgt sie aber in zwei Phasen, indem zunächst pseudodiazooessigsäures Salz entsteht und erst aus diesem bisdiazooessigsäures Salz hervorgeht:



Da es, wie oben erwähnt, längere Zeit nicht gelingen wollte, aus pseudodiazooessigsäurem Kalium Bisdiazooessigsäure zu erhalten, versuchte ich, die Anwesenheit eines Hydrotetrazinringes in dem vorliegenden Salze durch die Überführung in die entsprechende, bereits bekannte Tetrazin-dicarbon säure⁴⁾ festzustellen. Läßt man in ähnlicher Weise, wie bei der Bisdiazooessigsäure⁵⁾, salpetrige Säure auf pseudodiazooessigsäures Kalium in wäßriger Lösung einwirken, so entsteht eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit, aus der aber das erwartete tetrazindicarbonsäure Kalium nicht isoliert werden kann. Hantzsch

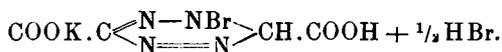
¹⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 598 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 3414 [1906].

³⁾ Diese Berichte **34**, 2522 [1901].

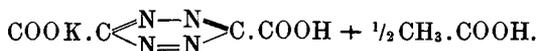
⁴⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3418 [1906].

⁵⁾ Ebenda 3434; ferner diese Berichte **40**, 1184 [1907].

und Lehmann¹⁾ haben gezeigt, daß Bisdiazoessigsäure außer durch salpetrige Säure auch durch andere Oxydationsmittel, wie Chlor oder Brom in Bisazoxyessigsäure (Tetrazindicarbonsäure) übergeführt werden kann. Ich versuchte darum, Pseudodiazoessigsäure mit Hilfe von Brom zu Tetrazindicarbonsäure zu oxydieren. Auf Zusatz von Brom zu einer wäßrigen Lösung von pseudodiazoessigsäurem Kalium scheidet sich sofort unter lebhafter Gasentwicklung eine dunkelrote Substanz ab, die beim Auswaschen mit Wasser und Alkohol eine ziegelrote Färbung annimmt. Die so gewonnene Verbindung enthält nach der Analyse auf 1 Atom Kalium 4 Atome Stickstoff und 1½ Atome Brom. Das Salz ist in Wasser nur wenig löslich unter teilweiser Zersetzung: Abspaltung von Bromwasserstoff. Von Kaliumacetatlösung dagegen wird es spielend aufgenommen unter Bildung einer carminrot gefärbten Flüssigkeit, wobei gleichfalls Bromwasserstoff entweicht. Die so erhaltene Lösung enthält tetrazindicarbonsaures Kalium, das sich auf Zusatz von Alkohol als purpurroter Niederschlag abscheidet, und liefert beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine aus carminroten, seidenglänzenden Blättchen bestehende Fällung reiner Tetrazindicarbonsäure²⁾. Aus diesem Verhalten und aus den Analysen ergibt sich für die Verbindung folgende Formel als wahrscheinlichster Ausdruck:



Als saures Kaliumsalz einer Monobrom-dihydrötetrazindicarbonsäure ist die Substanz gleich den sauren Kaliumsalzen der Bis- und Pseudodiazoessigsäure in Wasser schwer löslich, dagegen leicht in Kaliumacetatlösung, wobei wahrscheinlich zunächst das neutrale Salz entsteht, das beim Erwärmen der Lösung intramolekular Bromwasserstoff abspaltet und in tetrazindicarbonsaures Kalium übergeht. Auffallend erscheint bei obigem Salz der Gehalt von ½ Mol. Bromwasserstoff, dessen Entfernung nur unter gleichzeitiger Umwandlung in tetrazindicarbonsaures Salz gelingt; indessen erhält man bei der Einwirkung von Eisessig auf tetrazindicarbonsaures Kalium eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung. Auf Zusatz von Eisessig zu einer konzentrierten Lösung von tetrazindicarbonsäurem Kalium scheidet sich nämlich ein ziegelroter Niederschlag ab von der Formel:

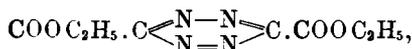


Das entstandene saure Salz enthält also gleichfalls ½ Mol. Krystallsäure, welche letztere beim Erhitzen ohne weitere Zersetzung des

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3674 [1900].

²⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3435 [1906].

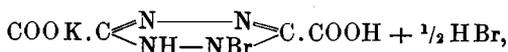
Salzes entweicht und so durch Gewichtsabnahme unmittelbar bestimmt werden konnte. Das hinterbleibende, essigsäurefreie, violettrote, saure tetrazindicarbonsaure Kalium wurde in das neutrale Salz bzw. Tetrazindicarbonsäure zurückverwandelt. Bei dieser Gelegenheit sei auch der prächtig krystallisierende, violettrote Tetrazindicarbonsäureäthylester,



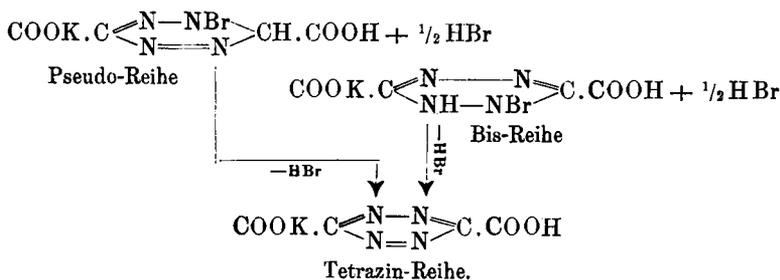
erwähnt, der durch Oxydation von Bisdiazooessigester in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure leicht gewonnen werden kann.

Wie zu erwarten, liefert auch das Monokaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure mit Brom die gleiche Verbindung wie das Dikaliumsalz.

Auch die Einwirkung von Brom auf bisdiazooessigsäures Kalium führte zu einem rot gefärbten, bromhaltigen, sauren Kaliumsalz, das sich sowohl durch die Analyse, wie durch sein Verhalten als völlig identisch erwies mit der aus pseudodiazooessigsäurem Salz erhaltenen Verbindung. Ihre Entstehung aus Bisdiazooessigsäure spricht für die Zugehörigkeit zur Bis-Reihe im Sinne der Formel

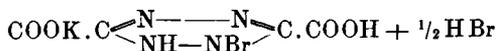


aus der gleichfalls unter intramolekularer Abspaltung von Bromwasserstoff Tetrazindicarbonsäure hervorgehen kann:

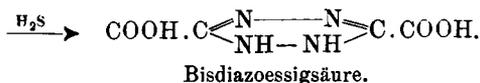


Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln kann experimentell nicht getroffen werden, wenn auch in Anbetracht des bei anderen Reaktionen beobachteten Übergangs der Pseudo- in die Bis-Reihe unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms die Auffassung der erhaltenen Verbindung als Derivat der Bisdiazooessigsäure die wahrscheinlichere ist. Im Einklang damit steht ihr Verhalten bei der Reduktion; während schwellige Säure unter Bromwasserstoff-Abspaltung Tetrazindicarbonsäure erzeugt, führt Schwefelwasserstoff die

Einwirkungsprodukte von Brom auf pseudo- und bisdiazooessigsäures Kalium in gleicher Weise in Bisdiazooessigsäure über:



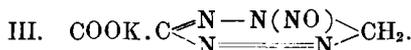
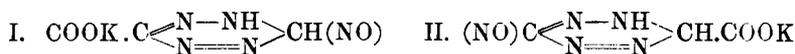
Monobrom-dihydotetrazindicarbonsaures Kalium



Ein besonders bemerkenswertes Ergebnis lieferte die nähere Untersuchung der Einwirkung von salpetriger Säure auf Pseudodiazooessigsäure. Fügt man zu einer konzentrierten Lösung von pseudodiazooessigsäurem Kalium Kaliumnitritlösung und säuert darauf unter guter Kühlung mit Eisessig an, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure, während sich zugleich ein krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag von feurig gelber Farbe abscheidet. Die erhaltene Verbindung erwies sich bei der Analyse als das Kaliumsalz der Monocarbonsäure eines Nitroso-dihydotetrazins.

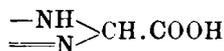
Es wird somit bei dieser Reaktion unter gleichzeitigem Eintritt einer Nitrosogruppe eine Carboxylgruppe als Kohlensäure abgespalten.

Für das so entstehende nitroso-dihydotetrazin-monocarbonsäure Kalium kommen zunächst 3 Formeln in Betracht:

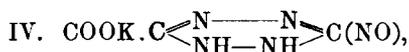


Nach den Formeln I und II ist die Nitrosogruppe an Kohlenstoff gebunden an Stelle des verdrängten Carboxyls, während nach Formel III die Imidogruppe der Pseudodiazooessigsäure mit der salpetrigen Säure in Reaktion tritt. Da Pseudodiazooacetamid, in dem beide Carboxylgruppen festgelegt sind, keine Nitrosoverbindung liefert, sondern durch salpetrige Säure sofort zu Tetrazindicarbonsäureamid oxydiert wird, und da Bisdiazooessigsäure trotz des Vorhandenseins von 2 freien Carboxyl- und Imidogruppen ein gleiches Verhalten zeigt, so kommt Formel III mit an Stickstoff gebundener Nitrosogruppe nicht weiter in Betracht. Formel II wird dadurch ausgeschlossen, daß nur Pseudo-, nicht aber Bisdiazooessigsäure zur Bildung einer Nitrosomonocarbonsäure befähigt ist, obwohl die darnach in Reaktion tretende Molekülhälfte $\text{COO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \\ \text{N} \end{array}$ in der Bisdiazooessigsäure gleichfalls enthalten ist. Es bleibt somit nur noch Formel I übrig, nach

welcher die salpetrige Säure die Carboxylgruppe der anderen, für Pseudodiazoessigsäure charakteristischen Molekülhälfte



verdrängt. Zwar sollte man in diesem Falle eigentlich die Entstehung einer Isonitrosoverbindung $\text{COOK.C} \begin{array}{c} \text{N—NH} \\ \text{< N=} \end{array} \text{>C:N.OH}$ erwarten, die in ihrer Konstitution dem Isonitroso-amido-dihydrötetrazin¹⁾ entsprechen würde; in Wirklichkeit aber zeigt die Verbindung das Verhalten eines echten Nitrosokörpers, indem sie äußerst leicht die Nitrosogruppe in Form von salpetriger Säure wieder abgibt. Dieses Verhalten läßt noch eine IV. Formel als möglich erscheinen, die sich an Stelle von einer C,N-Dihydro- von einer N-Dihydrötetrazincarbon-säure ableitet,



welch letztere nach dem Folgenden durch Reduktion daraus hervorgeht und mit salpetriger Säure obige Nitrosoverbindung wieder zurückliefert.

Aus obiger Formel I für nitrosodihydrötetrazincarbon-saures Kalium ergibt sich zugleich für das Monokaliumsalz der Pseudodiazo-essigsäure folgende Konstitution: $\text{COOK.C} \begin{array}{c} \text{N—NH} \\ \text{< N=} \end{array} \text{>CH.COOH}$.

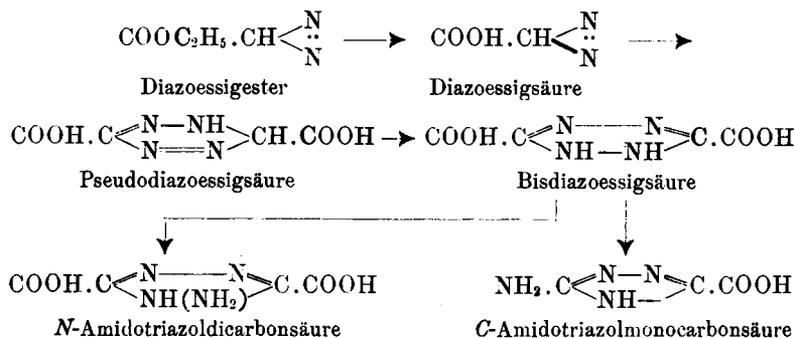
Nitrosodihydrötetrazincarbon-saures Kalium löst sich schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Aufbrausen zu einer carminroten Flüssigkeit. Dabei wird jedenfalls zunächst die Nitrosogruppe als salpetrige Säure wieder abgespalten, welch letztere sofort die Dihydrosäure zu Tetrazinmonocarbonsäure oxydiert, wenn es auch nicht gelang, diese als Kaliumsalz hierbei zu isolieren.

In Kaliumacetatlösung ist nitroso-dihydrötetrazin-monocarbonsaures Kalium unlöslich im Gegensatz zu den früher beschriebenen sauren Kaliumsalzen der Monobromdihydrötetrazin- und Tetrazindicarbonsäure.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Nitrosoverbindung beobachtet man ein herrliches Farbenspiel, das an die Liebermannsche Reaktion erinnert: Unter lebhafter Erwärmung und geringer Gasentwicklung entsteht zunächst eine tief bordeauxrote Lösung, die auf Zusatz von Wasser oder Alkohol momentan wieder entfärbt wird. Mit konzentrierter Kalilauge wird die rote Lösung in der Kälte smaragdgrün, beim Erwärmen damit schlägt die Farbe in ein prachtvolles, beständiges Blau um.

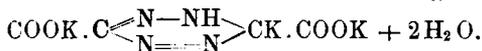
¹⁾ Wieland und Bauer, diese Berichte **40**, 1683, 1686 [1907].

Aus vorstehender Untersuchung ergibt sich im Zusammenhang mit den früheren Arbeiten von Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ die nachstehende interessante Stufenfolge der Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien. Bei gelinder Einwirkung bildet sich zunächst durch einfache Verseifung gewöhnliches diazoessigsäures Salz, das mit Säuren, wie Diazoessigester, seinen Gesamtstickstoff gasförmig abgibt. Bei weiterer Einwirkung erfolgt Polymerisation zu pseudodiazoessigsäurem Alkali, das nur die Hälfte seines Stickstoffs als Gas, die andere Hälfte dagegen als Hydrazin abspaltet. Dieses wird durch Erwärmen mit Alkali in bisdiazoessigsäures Salz übergeführt, welches letzteres nunmehr bei der Hydrolyse allen Stickstoff ohne jede Stickstoffentwicklung als Hydrazin abgibt. Durch lange fortgesetzte Einwirkung stärksten Alkalis wird der 6-gliedrige Dihydotetrazinring der Bisdiazoessigsäure in den 5-gliedrigen Triazolring übergeführt, wobei nebeneinander *N*-Amidotriazol-dicarbonsäure und unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure *C*-Amidotriazolmonocarbonsäure entstehen:



Experimentelles.

Trikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure,



I. Aus Diazoessigester und konzentrierter Kalilauge.

30 g Diazoessigsäureäthylester werden in 100 ccm einer auf -10° abgekühlten reinen Kalilauge (1 : 1) unter starkem Turbinieren tropfenweise eingetragen. Die gelbbraune Mischung trübt sich allmählich unter Abscheidung eines gleichgefärbten Niederschlags, der sich nach etwa 7-stündigem Rühren derart vermehrt, daß der gesamte Gefäßinhalt beinahe völlig erstarrt. Das erhaltene Salz wird darauf durch

¹⁾ Vergl. diese Berichte 40, 815 [1907]

Absaugen auf einem Filterstein von der stark alkalischen Mutterlauge getrennt und mit Alkohol ausgewaschen (Ausbeute 31 g). Zur weiteren Reinigung wird es in wenig kaltem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol wieder abgeschieden.

Nach der Analyse enthält das Salz 2 Mol. Krystallwasser.

0.2500 g Sbst.: 37.2 ccm N (22°, 754 mm). — 0.2481 g Sbst.: 36.6 ccm N (18°, 760 mm).

0.5368 g Sbst.: 0.4551 g K_2SO_4 . — 0.5247 g Sbst.: 0.4445 g K_2SO_4 . — 0.6268 g Sbst.: 0.5206 g K_2SO_4 . — 0.9490 g Sbst.: 0.7913 g K_2SO_4 . — 0.6596 g Sbst.: 0.5430 g K_2SO_4 .

$C_4H_4O_4N_4K_3 + 2H_2O$ (322)

Ber. N 17.39, K 36.34.

Gef. » 16.72, 17.04, » 38.07, 38.04, 37.3, 37.44, 36.97.

Das Trikaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure ist hellgelb, färbt sich aber am Lichte nach einiger Zeit bräunlich gelb; in Wasser ist es spielend löslich zu einer braunroten Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion.

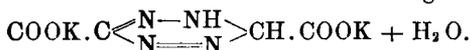
II. Aus Diazoessigester und alkoholischem Kali.

Eine Mischung von 112 g reiner Kalilauge (1 : 1) und 100 ccm 95-prozentigen Alkohols wird unter Eiskühlung und starkem Turbinieren auf einmal mit 38 g Diazoessigester versetzt. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt die Abscheidung eines feinen, hellgelben Niederschlags von pseudodiazooessigsäurem Kalium. Nach einstündigem Rühren wird das Gemisch mit 1 l Alkohol verdünnt, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2022 g Sbst.: 30.5 ccm N (18°, 756 mm).

$C_4H_4O_4N_4K_3 + 2H_2O$ (322). Ber. N 17.39. Gef. N 17.33.

Dikaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure,



30 g rohes Trikaliumsalz werden in 200 ccm eiskalter Essigsäure (1 : 1) unter heftigem Umrühren gelöst, filtriert und das Filtrat mit 1½ l Alkohol versetzt. Der hierbei entstehende zitronengelbe Niederschlag des Dikaliumsalzes wird abgesaugt, nochmals aus verdünnter essigsaurer Lösung mit Alkohol gefällt und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der ersten Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde die Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, wobei natürlich ein Teil des Kohlenstoffs als kohlen-saures Kalium zurückblieb; bei der zweiten Analyse bediente

ich mich darum einer Mischung von Kaliumbichromat und fein zerriebenen Seesandes an Stelle des Kupferoxyds.

0.1999 g Sbst.: 0.1010 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1925 g Sbst.: 0.1268 g CO₂, 0.0386 g H₂O.

0.2056 g Sbst.: 37.7 ccm N (21°, 746 mm). — 0.2998 g Sbst.: 55.2 ccm N (24°, 749 mm). — 0.1975 g Sbst.: 36.4 ccm N (21°, 747 mm).

0.2065 g Sbst.: 37.8 ccm N (21°, 752 mm). — 0.1786 g Sbst.: 32.9 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1080 g Sbst.: 20.0 ccm N (19°, 760 mm).

0.1424 g Sbst.: 25.5 ccm N (20°, 761 mm). — 0.2038 g Sbst.: 38.1 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1585 g Sbst.: 27.95 ccm N (19.5°, 767 mm).

0.5583 g Sbst.: 0.3556 g K₂SO₄. — 0.6076 g Sbst.: 0.3849 g K₂SO₄. — 0.4892 g Sbst.: 0.3120 g K₂SO₄. — 0.9970 g Sbst.: 0.6370 g K₂SO₄.

C₄H₂O₄N₁K₂ + H₂O (266). Ber. C 18.04, H 1.90,
Gef. » 18.23, 17.96, » 2.18, 2.24,

Ber. N 21.04,

Gef. » 20.48, 20.34, 20.61, 20.62, 21.25, 21.29, 20.51, 21.40, 20.42,

Ber. K 29.32.

Gef. » 28.60, 28.44, 28.64, 28.69.

Das Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure ist schon in kaltem Wasser spielend löslich; die gelbe Flüssigkeit zeigt schwach saure Reaktion und entwickelt beim Erwärmen, auf Zusatz von Mineralsäuren schon in der Kälte Stickstoff. In der Lösung läßt sich darnach mit Benzaldehyd Hydrazin und mit Phenylhydrazin Glyoxylsäure nachweisen. Auf Zusatz von Silbernitrat und von Bleiessig erhält man schön gelbe Niederschläge des schwerlöslichen Silber- bzw. Bleisalzes. Beide Salze entsprechen nach der Analyse annähernd in ihrer Zusammensetzung dem Trikaliumsalz.

Silbersalz: 0.7775 g Sbst.: 0.6453 g AgCl.

C₄H₂O₄N₁Ag₃ (493). Ber. Ag 65.61. Gef. Ag 62.47.

Bleisalz: 0.2857 g Sbst.: 25.4 ccm N (23°, 756 mm). — 0.7480 g Sbst.: 0.6712 g PbSO₄. — 0.3752 g Sbst.: 0.3363 g PbSO₄.

C₈H₂O₈N₈Pb₃ (959). Ber. N 11.4, Pb 64.50.

Gef. » 9.96, » 61.28, 61.21.

Ammoniak vermag sich an das Dikaliumsalz anzulagern unter Bildung eines Kalium-ammonium-Doppelsalzes. Eine Lösung von 10.5 g Dikaliumsalz in 120 ccm Eiswasser wird unter guter Kühlung mit Ammoniakgas gesättigt. Der erhaltene gelbe, krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, zuerst mit konzentriertem Ammoniak, sodann mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 8 g.

Nach der Analyse enthält das Kaliumammoniumsalz gleich dem Dikaliumsalz 1 Mol. Krystallwasser.

0.2543 g Sbst.: 54.5 ccm N (17°, 744 mm). — 0.2519 g Sbst.: 52.7 ccm N (17.5°, 764 mm). — 0.1415 g Sbst.: 29.8 ccm N (18°, 762 mm).

0.6095 g Sbst.: 0.3535 g K_2SO_4 . — 0.4330 g Sbst.: 0.2490 g K_2SO_4 .
 $C_4H_5O_4N_5K_2 + H_2O$ (283). Ber. N 24.73, K 27.50.
 Gef. » 24.34, 24.35, 24.40, » 26.04, 25.82.

Pseudodiazoessigsäures Kalium-ammonium bildet gelbe, harte Krystallblättchen ohne scharfe, geradlinige Begrenzung; dieselben zeigen zwischen gekreuzten Nicols lebhafte Doppelbrechung. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und entwickelt mit Alkalien sofort Ammoniak.

Spaltung in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäure.

Das Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Zur Bestimmung des dabei entweichenden Stickstoffs bediente ich mich des folgenden Apparates: Ein kleines Rundkölbchen, das die zur Zersetzung bestimmte Menge Substanz enthält, wird durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen; in der einen Bohrung befindet sich ein Tropftrichter, dessen Rohr durch ein schräg aufwärts gerichtetes seitliches Ansatzstück mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat nach Kreußler verbunden ist; durch die andere Bohrung führt das untere Ende eines kleinen Rückflußkühlers, der mit seinem oberen Ende an ein Schiffsches Azotometer angeschlossen ist. Nachdem zunächst die im Apparat befindliche Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, bläst man durch den Tropftrichter die zur Zersetzung erforderliche Menge Schwefelsäure (etwa 20 ccm verdünnte Säure vom spec. Gew. 1.22) ein, erwärmt darauf bis zum Aufhören der Gasentwicklung und treibt schließlich den noch im Apparat zurückgebliebenen Stickstoff durch Kohlensäure völlig in das Azotometer über.

0.5025 g Sbst.: 44.6 ccm N (18°, 741 mm). — 0.8789 g Sbst.: 69.0 ccm N (21.5°, 748 mm). — 0.5124 g Sbst.: 45.0 ccm N (18.5°, 750 mm).

$C_4H_2O_4N_4K_2 + H_2O$ (266). Ber. N_2 10.52.
 Gef. » 9.99, 8.77, 9.98.

Zur Bestimmung des Hydrazins wurde das Salz mit der gleichen verdünnten Schwefelsäure bis eben zum Kochen erhitzt, die Lösung darauf mit Wasser verdünnt, mit Benzaldehyd geschüttelt und das abgeschiedene Benzalazin auf gewogenem Filter gesammelt.

1.1410 g Sbst.: 0.8656 g Benzalazin. — 0.8530 g Sbst.: 0.6461 g Benzalazin.

$C_4H_2O_4N_4K_2 + H_2O$ (266). Ber. N_2 10.52.
 Gef. » 10.20, 10.20.

Zur Bestimmung der Glyoxylsäure wurde die Substanz in gleicher Weise wie zur Bestimmung des Hydrazins mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die mit Wasser verdünnte Lösung mit einer konzentrierten Lösung von überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin bis zur völligen Abscheidung des gebildeten Phenylhydrazons mehrere Stunden stehen gelassen. Die erhal-

tenen Zahlen weichen zwar beträchtlich von den berechneten ab, zeigen aber gleichwohl, daß 1 Mol. Salz 2 Mol. Glyoxylsäure liefert.

0.6679 g Sbst.: 0.6001 g Glyoxylsäure-phenylhydrazon. — 0.7585 g Sbst.: 0.7030 g Glyoxylsäure-phenylhydrazon.

$C_4H_3O_4N_4K_2 + H_2O$ (266). Ber. Glyoxylsäure 55.6.

Gef. » 40.55, 41.78.

Monokaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure,



Wenn man bei der Darstellung des oben beschriebenen Dikaliumsalzes derart verfährt, daß das rohe Trikaliumsalz zunächst in Eiswasser gelöst und diese Lösung darauf unter Rühren und Eiskühlung in Eisessig eingetragen wird, so erhält man nach dem Ausfällen mit Alkohol eine Substanz, die sich zum Teil in Wasser wie auch in Eisessig erheblich schwerer löst, wie das reine Dikaliumsalz. Da letzteres in kaltem Eisessig löslich ist, behandelte ich zur Entfernung des vorhandenen Dikaliumsalzes das gewonnene Produkt zunächst mit Eisessig. Nach dem Auswaschen mit wenig Wasser und Alkohol wurde eine Substanz von schön feurig gelber Farbe erhalten, die sich bei der Analyse als das Monokaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure erwies.

Das Salz ist in Wasser nur mäßig löslich mit rein gelber Farbe zu einer Flüssigkeit von stark saurer Reaktion; in Eisessig ist dasselbe völlig unlöslich, erfährt aber beim Übergießen damit unter Gasentwicklung geringe Zersetzung, die es erklärt, daß die Analysen keine genauen Zahlen ergaben.

0.1657 g Sbst.: 36.75 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1381 g Sbst.: 31.2 ccm N (20°, 762.5 mm). — 0.1791 g Sbst.: 40.3 ccm N (18°, 749 mm).

0.4833 g Sbst.: 0.1956 g K_2SO_4 .

$C_4H_3O_4N_4K$ (210). Ber. N 26.66, K 18.57.

Gef. » 25.63, 25.93, 25.61, » 18 17.

Die gleiche Verbindung läßt sich auch aus dem Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure folgendermaßen darstellen: Zu einer eiskalten Lösung von 3 g Dikaliumsalz in 6 ccm Wasser werden 20 ccm Eisessig hinzugefügt; schon nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung eines gelben Niederschlags von Monokaliumsalz. Dieser wird nach 1-stündigem Stehen bei 0° abgesaugt, der Reihe nach mit Eisessig, Wasser und Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 2 g.

Das so gewonnene Salz enthält den Analysen zufolge wahrscheinlich 1 Mol. Kristallwasser.

0.1553 g Sbst.: 33.6 ccm N (16°, 744 mm). — 0.1549 g Sbst.: 33.5 ccm N (19°, 756 mm).

0.4431 g Sbst.: 0.1804 g K_2SO_4 .

$C_4H_8O_4N_4K + H_2O$ (228). Ber. N 24.56, K 17.10.
Gef. » 24.68, 24.67, » 18.28.

Mit überschüssiger Kaliumacetatlösung wird das Monokalium- in das Dikaliumsalz zurückverwandelt: Versetzt man 2 g Monosalz, die in 20 ccm Eiswasser suspendiert sind, mit 20 ccm Kaliumacetatlösung (1 : 1), so erhält man sofort eine klare, dunkelgelbe Lösung, die beim Vermischen mit Alkohol einen gelben Niederschlag abscheidet. Letzterer wird abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 2.1 g. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des Dikaliumsalzes, womit auch die Eigenschaften der erhaltenen Verbindung — ihre Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser und Eisessig — übereinstimmten.

0.1978 g Sbst.: 35.6 ccm N (17.5°, 766 mm). — 0.3288 g Sbst.: 0.2205 g K_2SO_4 .

$C_4H_8O_4N_4K_2 + H_2O$ (266). Ber. N 21.04, K 29.32.
Gef. » 21.01, » 30.01.

Versuch zur Darstellung freier Pseudodiazoessigsäure.

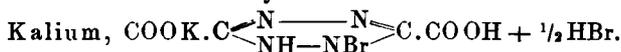
Pseudodiazoessigsäures Blei wurde in Wasser suspendiert und unter Kühlung mit Eis Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat vom abgeschiedenen Schwefelblei war schwach gelb gefärbt; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren trat unter Stickstoffentwicklung rasch völlige Entfärbung ein. In der sauren Lösung ließen sich darnach Hydrazin und Glyoxylsäure nachweisen. Die gelbe Lösung enthielt somit in der Tat die gesuchte freie Pseudodiazoessigsäure; da aber schon die ursprüngliche Lösung ohne Säurezusatz mit Benzaldehyd in reichlicher Menge Benzalazin lieferte und somit von vornherein Hydrazinsalz enthielt, so ist darin bereits ein Gemenge von Pseudodiazoessigsäure und ihrer Spaltungsprodukte vorhanden.

Umwandlung von pseudodiazoessigsäurem Kalium in bisdiazoessigsäures Kalium.

1 g Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure wurde mit 15 ccm Kalilauge (1 : 1) unter starkem Rühren ca. 1 Stunde auf 100° erhitzt. Die Masse vermehrt sich dabei scheinbar, indem das anfangs körnige Salz eine mehr lockere Beschaffenheit annimmt. Die überschüssige Lauge wurde durch Ausgießen auf Ton entfernt, das zurückbleibende Salz mit Alkohol ausgewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten fiel reines bisdiazoessigsäures Kalium aus in schönen,

gelben Nadeln. Letztere wurden zur weiteren Charakterisierung in Bisdiazooessigsäure übergeführt. Die wäßrige Lösung gab mit Schwefelsäure sofort schöne, gelbe, glänzende Blättchen, die bei 149—155° schmolzen und beim Betupfen mit Salpetersäure sich sofort rot färbten.

Saures monobrom-dihydrotetrazin-dicarbon-saures



I. Aus dem Dikaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure.

3.2 g Dikaliumsalz werden in 25 ccm Wasser gelöst und unter guter Kühlung allmählich 3 ccm Brom hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch rotbraun unter Abscheidung eines dunkelroten Niederschlags, während zugleich in Folge völliger Zersetzung neben viel Stickstoff auch geringe Mengen Kohlensäure entweichen. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen wird die Substanz abgesaugt und mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 3.2 g.

0.2066 g Sbst.: 30.9 ccm N (18.5°, 766 mm). — 0.3280 g Sbst.: 0.0863 g K_2SO_4 . — 0.3006 g Sbst.: 0.2521 g AgBr (Carius). — 0.3161 g Sbst.: 0.2666 g AgBr (Carius).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{KBr} + \frac{1}{2} \text{HBr}$ (329.5). Ber. N 17.00, K 11.83, Br 36.4.

Gef. » 17.37, » 11.54, » 35.69, 35.89.

Das Salz hat eine schöne, ziegelrote Farbe und ist in Wasser so gut wie unlöslich. Beim Stehen mit Wasser tritt geringe Gasentwicklung ein; die Mischung riecht zugleich nach Bromwasserstoff. In Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt das Salz große Mengen von Bromwasserstoff neben freiem Brom.

II. Aus dem Monokaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure.

Eine Suspension von 3 g Monokaliumsalz in 20 ccm Wasser wird unter guter Kühlung nach und nach mit 3 ccm Brom versetzt; die ausgeschiedene braunrote Substanz wird wie unter I. behandelt. Ausbeute 3.6 g.

0.2119 g Sbst.: 31.3 ccm N (18°, 767 mm). — 0.3328 g Sbst.: 0.0874 g K_2SO_4 . — 0.4133 g Sbst.: 0.3548 g AgBr (Carius).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{KBr} + \frac{1}{2} \text{HBr}$ (329.5). Ber. N 17.00, K 11.83, Br 36.4.

Gef. » 17.21, » 11.79, » 36.53.

Die Verbindung ist in jeder Weise identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Brom auf das Dikaliumsalz.

III. Aus bisdiazooessigsäurem Kalium.

5 g feingepulvertes bisdiazooessigsäures Kalium werden mit 100 ccm Wasser übergossen und unter guter Kühlung 3 ccm Brom tropfenweise zugegeben. Dabei findet nur geringe Gasentwicklung statt. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen wird der abgeschiedene braunrote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 6.5 g.

0.5324 g Sbst.: 0.1464 g K_2SO_4 . — 0.5268 g Sbst.: 0.4330 g AgBr.
 $C_4H_2O_4N_4KBr + \frac{1}{2}HBr$ (329.5). Ber. K 11.83, Br 36.4.
 Gef. » 12.38, » 34.97.

Die Substanz zeigt das gleiche Verhalten, wie die unter I. und II. beschriebenen Verbindungen.

Umwandlung von saurem monobrom-dihydotetrazin-dicarbon-saurem Kalium in Bisdiazoesigsäure.

Schüttelt man saures monobrom-dihydotetrazin-dicarbon-saures Kalium mit-Schwefelwasserstoff-Wasser, so erfolgt rasch Reduktion unter Schwefelabscheidung. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen zur Entfernung des Schwefels zuerst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol ausgewaschen, in Kaliumacetatlösung aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die so erhaltenen feinen, gelben Nadeln erwiesen sich durch ihren Schmp. 149—155° und ihre übrigen Eigenschaften als Bisdiazoesigsäure.

Umwandlung von saurem monobrom-dihydotetrazin-dicarbon-saurem Kalium in Tetrazin-dicarbon-säure.

7 g saures monobrom-dihydotetrazin-dicarbon-saures Kalium werden mit 50 ccm Wasser übergossen und 12 ccm Kaliumacetatlösung (1 : 2) hinzugefügt. Das Salz geht unter geringem Aufbrausen rasch völlig in Lösung.

Die eine Hälfte der Flüssigkeit liefert mit viel Alkohol einen prächtig violettroten Niederschlag, der zur Reinigung nochmals aus wäßriger Lösung mit Alkohol umgefällt wurde. Erhalten 3.4 g. Nach der Analyse stellt die Substanz das seither noch nicht beschriebene tetrazin-dicarbon-saure Kalium dar.

0.2293 g Sbst.: 45.0 ccm N (18°, 765 mm). — 0.3216 g Sbst.: 0.2255 g K_2SO_4 .

$C_4O_4N_4K_2$ (246). Ber. N 22.81, K 31.70.
 Gef. » 22.82, » 31.49.

Die andere Hälfte der Lösung wird unter Kühlung mit Eis mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach wenig Augenblicken beginnt die Abscheidung carminroter Nadelchen von Tetrazin-dicarbon-säure. Der Niederschlag wird nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser und wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.4 g.

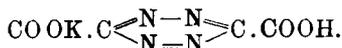
0.1180 g Sbst.: 33.3 ccm N (18°, 764 mm).

$C_2H_2O_4N_4$ (146). Ber. N 32.94. Gef. N 32.77.

Zur weiteren Identifizierung wurde die erhaltene Tetrazindicarbon-säure in Tetrazin übergeführt.

Die obigen Umwandlungen von monobrom-dihydrötetrazin-dicarbon-saurem Kalium in Bisdiazoessigsäure bezw. Tetrazindicarbon-säure wurden sowohl mit den aus pseudo- wie aus bisdiazoessigsäurem Salz erhaltenen Bromprodukten durchgeführt.

Saures tetrazin-dicarbon-saures Kalium,



Eine Lösung von 4 g tetrazindicarbon-saurem Kalium, das nach dem früher ¹⁾ für das Natriumsalz angegebenen Verfahren aus Bisdiazoessigsäure gewonnen war, in 25 ccm Wasser wird unter guter Kühlung mit 20 ccm Eisessig versetzt. Nach wenigen Minuten beginnt sich aus der tiefroten Flüssigkeit ein ziegelroter Niederschlag abzuscheiden, der nach einstündigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Seine Menge betrug 3 g.

Das so gewonnene, orange- bis ziegelrote saure Salz enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Eisessig, das beim Erwärmen auf 90° entweicht; das zurückbleibende essigsäurefreie Salz besitzt eine schön carminrote Farbe.

0.2038 g Sbst.: 40.5 ccm N (18°, 762 mm). — 0.2910 g Sbst.: 0.1033 g K_2SO_4 .

$\text{C}_4\text{HO}_4\text{N}_4\text{K} + \frac{1}{2}\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ (238). Ber. N 23.53, K 16.38.

Gef. » 23.01, » 15.94.

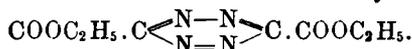
0.1546 g des essigsäurefreien Salzes: 36.5 ccm N (18°, 749 mm). — 0.2416 g des essigsäurefreien Salzes: 0.1002 g K_2SO_4 .

$\text{C}_4\text{HO}_4\text{N}_4\text{K}$ (208). Ber. N 26.92, K 18.75.

Gef. » 26.87, » 18.62.

Saures tetrazindicarbon-saures Kalium ist in Wasser recht schwer löslich, dagegen leicht in Kaliumacetatlösung. Aus dieser Lösung scheidet verdünnte Schwefelsäure freie Tetrazindicarbon-säure ab.

Tetrazin-dicarbon-säure-diäthylester,



1.2 g Bisdiazoessigeste ²⁾ wurden in 25 ccm Äther gelöst und unter guter Kühlung gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Die anfangs gelbrote Flüssigkeit färbt sich dabei tief violettrot; beim Verdunsten des Äthers an der Luft scheidet sich der entstandene Tetrazindicarbon-säurediäthylester in langen, purpurgefärbten Säulen ab, die bei 105—106° unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 40, 1184 [1907].

²⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 540 [1888].

0.1359 g Sbst.: 29.9 ccm N (21°, 749 mm).

$C_8H_{10}O_4N_4$ (226). Ber. N 24.77. Gef. N 24.67.

Der Ester ist sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther, in Wasser unlöslich. Beim Erwärmen mit Säuren tritt, wie bei der freien Tetrazindicarbonsäure ¹⁾, Zersetzung ein unter Entfärbung und Gasentwicklung.

Nitroso-dihydrotetrazin-monocarbonsaures Kalium,



Zu einer Lösung von 5.32 g Dikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure in 15 ccm Wasser wird eine Lösung von 3.4 g Kaliumnitrit in 6.8 ccm Wasser und darauf unter guter Kühlung 4 ccm Eisessig hinzugefügt. Die Mischung entwickelt unter Aufschäumen lebhaft Kohlensäure, die mit Barytwasser nachgewiesen wurde, während sich zugleich eine schön gelb gefärbte Substanz abzuscheiden beginnt. Der Niederschlag wird nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser und darauf mehrmals mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 2.7 g.

0.2251 g Sbst.: 0.1550 g CO_2 , 0.0302 g H_2O . — 0.1680 g Sbst.: 0.1158 g CO_2 , 0.0227 g H_2O . — 0.2020 g Sbst.: 58.7 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1704 g Sbst.: 51.7 ccm N (17°, 757 mm). — 0.1573 g Sbst.: 47.0 ccm N (12.5°, 764 mm). — 0.1577 g Sbst.: 47.6 ccm N (20°, 762.5 mm). — 0.2404 g Sbst.: 0.1061 g K_2SO_4 . — 0.4054 g Sbst.: 0.1780 g K_2SO_4 .

$C_3H_3O_3N_3K$ (195).

Ber. C 18.46, H 1.02, N 35.90, K 20.0.
Gef. » 18.78, 18.80, » 1.50, 1.51, » 33.64, 35.07, 35.73, 34.64, » 19.82, 19.71.

Nitroso-dihydrotetrazin-monocarbonsaures Kalium besitzt eine feurig gelbe Farbe und schmilzt gegen 170° unter lebhafter Gasentwicklung; die anfangs braune Schmelze färbt sich bei stärkerem Erhitzen wieder hellgelb. Das Salz ist beim Aufbewahren wenig beständig und färbt sich nach einigen Stunden unter Entwicklung roter Dämpfe von der Oberfläche her braunrot; meistens schreitet dann die Zersetzung nur langsam weiter, einmal aber beobachtete ich auch eine vollständige Zersetzung der ganzen Masse innerhalb weniger Stunden unter lebhafter Wärmeentwicklung. Diese leichte Zersetzlichkeit erklärt auch den bei mehreren Analysen gefundenen Mindergehalt an Stickstoff, obgleich dieselben natürlich möglichst rasch nach etwa 3-stündigem Trocknen der Substanz im Vakuum ausgeführt wurden.

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 40, 1176 [1907].

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Salzes gegen Wasser: In der Kälte darin fast ganz unlöslich, wird es beim Erwärmen damit unter Gasentwicklung leicht aufgenommen unter Bildung einer purpurroten Flüssigkeit, die auch durch Zusatz von viel Alkohol nicht gefällt wird. Bei längerem Stehen der roten wäßrigen Lösung oder beim Aufkochen tritt Entfärbung ein. In Kaliumacetatlösung ist das Salz unlöslich. Beim Übergießen mit wenig Hydrazinhydrat entsteht unter geringer Gasentwicklung und lebhafter Erwärmung eine tief bordeauxrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol sofort wieder entfärbt wird; auf Zusatz von Kalilauge färbt sich die Lösung smaragdgrün, beim Erwärmen damit schlägt die Farbe in ein prächtvolles, recht beständiges Blau um. Auch mit Kalilauge färbt sich das Salz rot, aber weniger intensiv wie mit Hydrazinhydrat.

Nitroso-dihydotetrazin-monocarbonsaures Kalium entsteht endlich auch durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das Mono-Kaliumsalz der Pseudo-diazoessigsäure; ein Zusatz von Eisessig ist hierbei nicht erforderlich, zur vollständigen Umsetzung aber vorteilhaft. Eine Suspension von 2.1 g Monokaliumsalz in 6 ccm Wasser lieferte mit einer Lösung von 1.6 g Kaliumnitrit in 3 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig 1 g Nitrososalz, das bei der Analyse nachstehende Zahlen gab:

0.1708 g Sbst.: 52.0 ccm N (18.5°, 767 mm).

$C_3H_3O_2N_3K$ (195). Ber. N 35.90. Gef. N 35.41.

Diazoessigsäures Kalium¹⁾,



57 g Diazoessigester werden mit einer Lösung von 57 g reinem Kali (2 Mol.) in der 10-fachen Menge Wasser mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur bis zur völligen Lösung geschüttelt und die gelbe Flüssigkeit darauf im Vakuum bei 40° bis zur Krystallisation stark eingedampft. Der erhaltene gelbe Krystallbrei wird durch Absaugen auf einem Filterstein von der alkalischen Mutterlauge getrennt, mehrmals mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 22 g. Durch Eindampfen der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen gewinnen.

Diazoessigsäures Kalium bildet schön citronengelbe, glänzende Blättchen, die in Wasser spielend, in Alkohol aber schwer löslich sind. Auf Zusatz von Säuren wird die gelbe wäßrige Lösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung rasch entfärbt. Das Salz explodiert beim Erhitzen mit starkem Knall.

¹⁾ Vergl. W. Traube, diese Berichte **29**, 669 [1896].

Zur Analyse wurde der Stickstoff auf nassem Wege durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt.

0.1544 g Sbst.: 30.5 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1403 g Sbst.: 27.6 ccm N (19°, 766 mm).

$C_2H_2O_2N_2K$ (124). Ber. N 22.58. Gef. N 22.89, 22.80.

Die Verbindung liefert darnach mit Säuren annähernd die berechnete Menge Stickstoff, war aber dennoch nicht ganz rein; die schwefelsaure Lösung gab nämlich auf Zusatz von Benzaldehyd geringe Mengen Benzalazin und anderseits beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin Spuren von Glyoxylsäurephenylhydrazon. Das diazoessigsäure Kalium war somit durch etwas pseudodiazoessigsäures Kalium verunreinigt.

Es scheint, daß bei der Verseifung von Diazoessigestern mit kalten verdünnten Alkalien stets neben diazoessigsäurem Salz auch pseudoessigsäures Salz, wenigstens in Spuren, gebildet wird; unter Anwendung von nur $1\frac{1}{2}$ Mol. Kali wurde ein Salz erhalten, in dem sich gleichfalls deutlich nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazin und Glyoxylsäure nachweisen ließen.

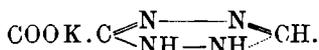
Umwandlung von diazoessigsäurem Kalium in pseudoessigsäures Kalium.

1.5 g diazoessigsäures Kalium werden mit 15 ccm Kalilauge (1:1) unter anhaltendem Rühren 3 Stunden auf 30—40° erwärmt. Das Salz färbt sich dabei deutlich heller. Die überschüssige Kalilauge wird durch Aufgießen der Mischung auf Ton entfernt, das zurückbleibende Salz mit Alkohol gewaschen, in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von konzentrierter Kaliumnitritlösung und Eisessig in nitroso-dihydrötetrazin-monocarbonsäures Kalium übergeführt.

0.1020 g Sbst.: 32 ccm N (18°, 743 mm).

$[C_2H_2O_3N_3K]$ (195). Ber. N 35.90. Gef. N 35.41.

N-Dihydrötetrazin-monocarbonsäures Kalium,



8 g frisch dargestelltes nitroso-dihydrötetrazin-monocarbonsäures Kalium werden in 120 ccm Wasser suspendiert. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst rot und riecht schwach nach salpetriger Säure. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff nimmt die Rotfärbung zuerst zu, während zugleich über der Flüssigkeit sich rote Dämpfe bilden und deutlicher Geruch nach schwefliger Säure — Oxydation von Schwefelwasserstoff durch salpetrige Säure — zu beobachten ist; nach etwa 1-stündiger Einwirkung aber färbt sich die Lösung hellcitronengelb. Vom abgeschiedenen Schwefel und unveränderter Substanz

wird abfiltriert und nun dieser Niederschlag von neuem in obiger Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die gelben Filtrate werden im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Von den hierbei ungelöst bleibenden geringen Mengen Schwefel wird wieder filtriert und das Filtrat im Vakuum von neuem zur Trockne gebracht. Zur Entfernung der letzten Spuren Schwefel wird der hellgelbe, krystallinische Rückstand mit Alkohol verrieben, abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten 5.3 g.

Da das Salz in Wasser spielend löslich ist, gelang es nicht, es durch Umkrystallisieren zu reinigen; Versuche, durch Ausfällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol ein reines Produkt zu erzielen, waren gleichfalls erfolglos. Beim Übergießen mit Schwefelsäure entwickelte die Substanz schweflige Säure; in dem Salz liegt nach dieser Beobachtung, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Analyse, neben Spuren von Kaliumsulfid ein Additionsprodukt von schwefliger Säure an das erwartete *N*-dihydropyridazin-monocarbonsäure Kalium vor.

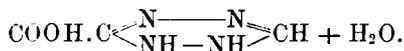
0.2128 g Sbst.: 51.7 ccm N (19°, 752 mm). — 0.3421 g Sbst.: 0.1662 g K_2SO_4 . — 0.1522 g Sbst.: 36.8 ccm N (16°, 742 mm) (umgefällte Sbst.) — 0.3086 g Sbst.: 0.1500 g K_2SO_4 (umgefällte Sbst.). — 0.2125 g Sbst. mit Bromwasser oxydiert: 0.0915 g $BaSO_4$.

Gef. N 27.63, 27.51; K 21.82, 21.83; SO_2 11.8.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in dem oben beschriebenen Apparat lieferte das Salz keinen Stickstoff, die saure Lösung gab mit Benzaldehyd reichliche Mengen von Benzalazin.

Die konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes gab mit Kaliumnitrit und Eisessig einen gelben, krystallinischen Niederschlag; letzterer löste sich beim Erwärmen mit Wasser zu einer purpurroten Flüssigkeit und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des im Vorigen beschriebenen nitroso-dihydropyridazin-monocarbonsäuren Kaliums.

N-Dihydropyridazin-monocarbonsäure,



Ich versuchte zunächst, durch Zerlegung von *N*-dihydropyridazin-monocarbonsäurem Blei mit Schwefelwasserstoff zur freien Säure zu gelangen. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Bleiacetat versetzt und der erhaltene gelbe Niederschlag des Bleisalzes nach dem Auswaschen in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das abgeschiedene Schwefelblei wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der

Rückstand wurde von neuem mit Wasser aufgenommen, von Spuren ungelösten Schwefelbleies abfiltriert und das Filtrat wiederum im Vakuum eingedunstet. Die so erhaltene Substanz war nur ganz schwach gelblich gefärbt und in Wasser spielend löslich mit saurer Reaktion. Die wäßrige Lösung gab aber unmittelbar mit Benzaldehyd reichliche Mengen von Benzalazin und zeigte mit salpetriger Säure nur schwache Rotfärbung. Die entstandene Säure war somit offenbar schon größtenteils zersetzt.

Schließlich gelang es mir, durch Fällung einer konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure annähernd reine *N*-Dihydrotetrazin-monocarbonsäure zu erhalten. Eine Lösung von 1 g Kaliumsalz in der dreifachen Menge Wasser wird mit 1 1/2 ccm verd. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.22) unter Kühlung angesäuert. Die Mischung erstarrt zu einem dicken Krystallbrei glänzender, gelber Schuppen; derselbe wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Die erhaltene Substanz hinterließ beim Glühen auf dem Platinblech einen geringen, alkalisch reagierenden Rückstand. Da es bei der Leichtlöslichkeit der Säure nicht gelang, das beigemengte Kaliumsulfat durch Umkrystallisieren zu entfernen, mußte die Analyse mit dem Rohprodukt ausgeführt werden.

0.1002 g Subst.: 32.2 ccm N (14°, 753 mm).

$C_3H_4O_2N_4 + H_2O$ (146). Ber. N 38.24. Gef. N 37.45.

Je nach der Art des Erhitzens findet man den Schmelzpunkt sehr verschieden, nämlich zwischen 93—105°; dies beruht wahrscheinlich auf der leichten Abspaltung von Kohlensäure. Schon bei 3/4-stündigem Erhitzen auf 60—70° verwandelt sich die Säure unter Entwicklung von Kohlensäure, die mit Barytwasser nachgewiesen wurde, in eine völlig geschmolzene Masse. Letztere wurde in absolutem Alkohol gelöst, von geringen Mengen ungelöst bleibenden Kaliumsalzes abfiltriert und das Filtrat nach dem Einengen mit absolutem Äther bis zur Trübung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich lange, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die bei 83° schmolzen und sich als in jeder Weise mit *N*-Amido-triazol identisch erwiesen.