

**520. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über die Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter
dem Einfluß von Alkalien.**

[Zusammenfassende Abhandlung¹⁾].

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Mit den vorstehenden Abhandlungen haben wir das vor 2 Jahren wieder aufgenommene Studium der Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigeste der Hauptsache nach zum Abschluß gebracht. Die große Zahl und Mannigfaltigkeit der von uns hierbei neu aufgefundenen Verbindungen und die Änderungen bezüglich der Auffassung mancher schon früher bekannter Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters, zu denen wir im Verlaufe unserer Untersuchungen gelangten, veranlaßt uns, die erhaltenen Ergebnisse im Folgenden nochmals in Kürze zusammenzufassen. Zur Erleichterung der Übersicht fügen wir der rationellen Bezeichnung der Verbindungen die seither üblichen empirischen Namen in []-Klammern bei, während die früher gebrauchten unrichtigen Bezeichnungen in ()-Klammern folgen.

Die Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigeste nimmt je nach den Bedingungen einen ganz verschiedenen Verlauf. Mit verdünnter Kali- oder Natronlauge in der Kälte erfolgt normale Verseifung zu diazoessigsäurem Alkali²⁾; verdünntes Ammoniak liefert entsprechend

¹⁾ Vergl. die früheren Arbeiten: Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller: Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid, diese Berichte **39**, 3410 [1906]. Nachtrag zu unserer Abhandlung »Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid«, diese Berichte **39**, 3776 [1906]. Über das 1.2.4.5-Tetrazin, diese Berichte **40**, 84 [1907]. Über die sogenannte Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure und das zugehörige Bisdiazomethan, diese Berichte **40**, 815 [1907]. Über die Hydrolyse der 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäure, diese Berichte **40**, 1176 [1907]. Über 1-N-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonsäure, diese Berichte **40**, 1194 [1907]. Berichtigung zu den Abhandlungen von Carl Bülow: Beiträge zur Kenntnis des sogenannten «Dihydotetrazins» und der Zersetzungsprodukte der 1.3-Ketocarbonsäureester-[acylhydrazone], diese Berichte **40**, 1470 [1907]. Über den sogenannten Isodiazoessigeste, diese Berichte **41**, 3140 [1908]. Ernst Müller: Über Pseudodiazoessigsäure, diese Berichte **41**, 3116 [1908].

²⁾ Curtius, diese Berichte **18**, 1283 [1885]; Journ. f. prakt. Chem [2] **38**, 408 [1888]. Traube, diese Berichte **29**, 669 [1896]. Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **34**, 2521 [1901]. Müller, diese Berichte **41**, 3116 ff. [1908].

Diazoacetamid¹⁾. Die so erhaltenen Verbindungen sind echte Abkömmlinge der frei nicht existenzfähigen monomolekularen Diazoessigsäure:



Mit konzentrierter Kalilauge oder flüssigem Ammoniak in der Kälte liefert Diazoessigester unter Polymerisation Verbindungen, (die sich von der bimolekularen *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Pseudodiazoessigsäure]²⁾ ableiten:



Das so entstehende Kaliumsalz, das sich ebenso wie aus dem Ester auch aus gewöhnlichem diazoessigsauren Kalium gewinnen läßt, entspricht wahrscheinlich der Formel



und enthält somit 3 Atome Kalium, von denen 2 die beiden Carboxyle neutralisieren und das dritte das Wasserstoffatom der Methin-Gruppe ersetzt; die mit Ammoniak erhaltene Verbindung stellt entsprechend kein einfaches Amid, sondern das Ammoniumsalz eines solchen dar von der Formel



Gleich flüssigem Ammoniak liefern nach neuesten, seither noch nicht veröffentlichten Beobachtungen auch primäre Aminbasen, wie Methylamin und Äthylamin, mit Diazoessigester nach kurzem Stehen die Ammoniumsalze der entsprechenden substituierten Amide der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Pseudodiazoessigsäure], während mit den langsamer reagierenden sekundären Aminen, wie Dimethylamin und Piperidin, hierbei fast ausschließlich substituierte Amide der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Bisdiazoessigsäure] entstehen.

Obiges Trikaliumsalz der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure und das Ammoniumsalz ihres Amids spalten mit verdünnter

¹⁾ Curtius, diese Berichte **17**, 953 [1884]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 411 [1888]. Curtius, Darapsky und Bockmühl, diese Berichte **41**, 349 [1908].

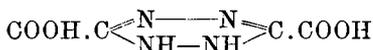
²⁾ Curtius, diese Berichte **18**, 1287 [1885]. Silberrad, Journ. Chem. Soc. **81**, 598 [1902]. Curtius, Darapsky u. Müller, diese Berichte **39**, 3410 [1906]. Müller, diese Berichte **41**, 3116 [1908].

Essigsäure das in die Methingruppe eingetretene Alkali leicht ab unter Bildung eines Dikaliumsalzes bezw. des Amids selbst.

Mit Eisessig geht das Dikaliumsalz unter nochmaliger Abspaltung von einem Metallatom in ein saures Monokaliumsalz über. Die freie Säure konnte infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit bisher nicht erhalten werden.

Durch Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Diazoessigester in der Kälte bilden sich gelbe, äußerst unbeständige Estersalze, die sich sehr wahrscheinlich von dem Ester der bimolekularen *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Pseudodiazoessigester] (Isodiazoessigester) ableiten¹⁾.

Beim Erhitzen von Diazoessigester mit konzentrierten Alkalien oder starkem Ammoniak entstehen die Alkalisalze bezw. das Amid der *N*-1.2-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Bisdiazoessigsäure] (Triazoessigsäure)²⁾. Für diese Säure kommt außerdem noch die wahrscheinlich damit tautomere Formel einer *N*-1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure in Betracht:



Die gleichen Verbindungen der *N*-Dihydrötetrazinreihe lassen sich ferner auch durch sukzessive Einwirkung von starkem Alkali auf die entsprechenden Derivate der monomolekularen Diazoessigsäure³⁾, wie der bimolekularen *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Pseudodiazoessigsäure]⁴⁾ gewinnen. So geht z. B. das Amid der letzteren Säure schon bei kurzem Stehen mit verdünntem Alkali unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms in das Amid der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Bisdiazoessigsäure]⁵⁾ über. Diese Umwandlung entspricht ganz der bekannten Umlagerung von Benzolazoverbindungen in Phenylhydrazone.

Aber auch mit der Bildung der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure hat die Reaktion noch nicht ihr Ende erreicht. Durch

¹⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 409 [1888]. Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **34**, 2506 [1901]. Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **41**, 3140 [1908].

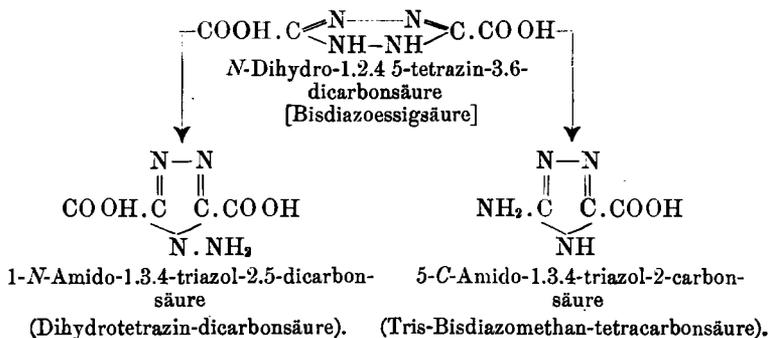
²⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 531 [1888]. Hantzsch und Silberrad, diese Berichte **33**, 58 [1900]. Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3777 [1906]; **40**, 87, 826 [1907].

³⁾ Müller, diese Berichte **41**, 3116 ff. [1908].

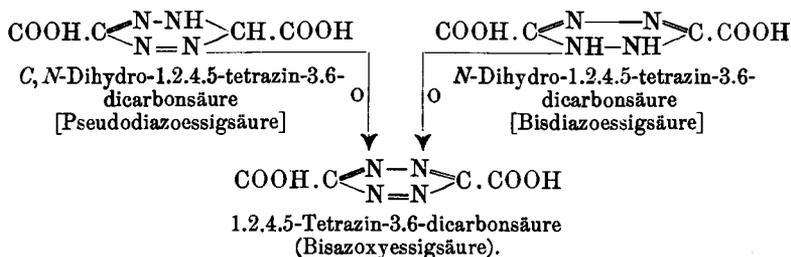
⁴⁾ Ebenda.

⁵⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3417 [1906].

fortgesetzte Einwirkung stärkster Kalilauge in der Wärme geht nämlich der 6-gliedrige Dihydotetrazinring in den 5-gliedrigen Triazolring über unter Bildung von zwei weiteren Säuren, einer mit der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Bisdiazoessigsäure] isomeren Dicarbonensäure des *N*-Amido-triazols und einer Monocarbonensäure des *C*-Amido-triazols¹⁾:



Als Abkömmlinge des 6-gliedrigen 1.2.4.5-Tetrazins lassen sich sowohl die *C*, *N*-Dihydro- wie die *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure [Pseudo- und Bisdiazoessigsäure] leicht durch Oxydation in ein und dieselbe 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure (Bisazoxyessigsäure)²⁾ überführen:

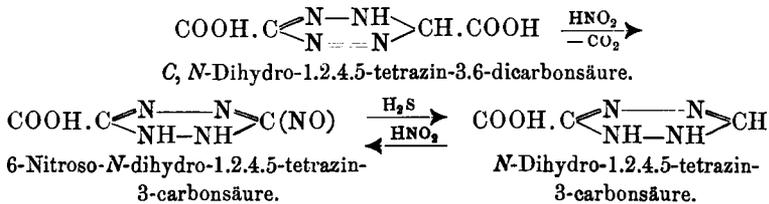


Aus *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure oder ihrem Amid und aus dem Amid der *C*, *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäure erhält man so durch Einwirkung von salpetriger Säure 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure bzw. deren Amid. Auch durch Anwendung von

¹⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 553 [1888]; Hantzsch und Silberrad, diese Berichte **33**, 75 [1900]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 815, 1194 [1907].

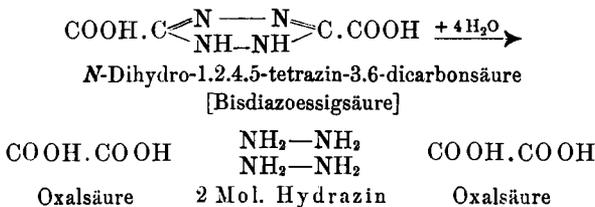
²⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 557 [1888]; Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **33**, 3672 [1900]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3418 [1906].

Brom lassen sich beide Säuren zu 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäure oxydieren unter Zwischenbildung einer Monobrom-dihydotetrazindicarbonsäure¹⁾. Salpetrige Säure dagegen wirkt auf *C, N*-Dihydro- und auf *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure in verschiedener Weise ein; während letztere hierbei unter Verlust zweier Wasserstoffatome 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonsäure liefert, geht erstere unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure und unter Eintritt einer Nitrosogruppe in 6-Nitroso-*N*-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-carbonsäure²⁾ über. Diese liefert endlich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff die der *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Bisdiazoessigsäure] entsprechende Monocarbonsäure³⁾, welche letztere mit salpetriger Säure wieder in die Nitrosoverbindung zurückverwandelt wird:



Die Hydrolyse der aus Diazoessigester erhaltenen Hydrotetrazine und Tetrazine verläuft stets derart, daß zwei einfach untereinander gebundene Ringstickstoffatome (=N—N=) in Form von Hydrazin abgespalten werden, zwei doppelt untereinander gebundene Ringstickstoffatome dagegen (—N=N—), wie die Azogruppe im Diazoessigester selbst, als freier Stickstoff austreten.

Während *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonsäure [Bisdiazoessigsäure] bei der Hydrolyse zwei Moleküle Hydrazin liefert⁴⁾,



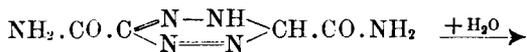
¹⁾ Müller, diese Berichte **41**, 3116 ff. [1908].

²⁾ Ebenda.

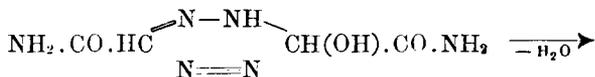
³⁾ Ebenda.

⁴⁾ Curtius, diese Berichte **20**, 1632 [1887]; Curtius und Jay, Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 27 [1889]; Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **34**, 2509 [1901]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3777 [1906].

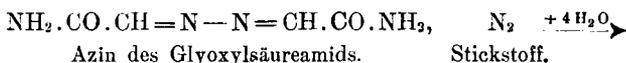
entsteht aus *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid, das eine Azogruppe enthält, neben einem Mol. Stickstoff ein Mol. Hydrazin; intermediär wird hierbei unter Ringsprengung und erstmaliger Aufnahme, mit nachfolgender Wiederabgabe von einem Mol. Wasser in anderem Sinne, das Azin des Glyoxylsäureamids erhalten¹⁾:



C, N-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid
[Pseudodiazoacetamid].



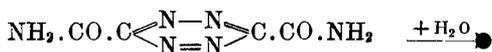
hyp. Zwischenprodukt.



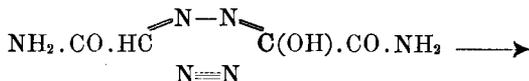
Azin des Glyoxylsäureamids. Stickstoff.

2 NH₃, 2 CO OH. CHO, NH₂—NH₂, N₂
Ammoniak. Glyoxylsäure. 1 Mol. Hydrazin 1 Mol. Stickstoff.

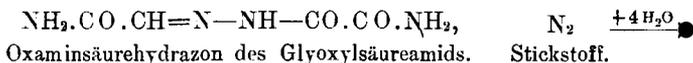
1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid enthält gleich dem Amid der *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäure zwei doppelt und zwei einfach unter einander gebundene Ringstickstoffatome. Der danach zu erwartende Verlauf der Hydrolyse liefert unter Austritt von Stickstoff und Umlagerung:



1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbonensäureamid.



hyp. Zwischenprodukt.



Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids. Stickstoff.

2 NH₃, CO OH. CHO, NH₂—NH₂, CO OH. COOH, N₂
Ammoniak. Glyoxylsäure. 1 Mol. Hydrazin. Oxalsäure. 1 Mol. Stickstoff.

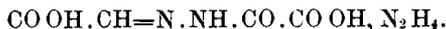
intermediär das Oxaminsäurehydrazon des Glyoxylsäureamids oder das Amid der Glyoxyl-hydrazinooxalsäure²⁾



¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3410, 3776 [1906]; **40**, 825 [1907].

²⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3421 [1906].

In ähnlicher Weise wie die Amide werden auch die freien Säuren bei der Hydrolyse gespalten; so liefert 1.2.4.5-Tetrazin-3.6-dicarbon-säure schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser Glyoxyl-hydrazino-oxalsäure und deren schwer lösliches saures Hydrazinsalz (Hydrazin-essigsäure)¹⁾



Aus Glyoxyl-hydrazinoxalsäure wurde Benzal-hydrazinoxalsäure und hieraus durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure Hydrazino-oxalsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO OH}$, gewonnen²⁾.

Die oben erwähnten 5 Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien sind Abkömmlinge dreier Ring-systeme. Die Diazoessigsäure ist die Carbonsäure des 3-gliedrigen Dia-zomethanringes, die *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure [Pseudodiazoessigsäure] sowie die *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicar-bonsäure [Bisdiazoessigsäure] stellen Dicarbon-säuren zweier verschiedener 6-gliedriger Dihydrotetrazine dar, während die 1-*N*-Amido-3.4-tri-azol-2.5-dicarbon-säure (Dihydrotetrazindicarbon-säure) und die 5-*C*-Ami-do-1.3.4-triazol-2-carbonsäure (Tris-Bisdiazomethan-tetracarbon-säure) sich von dem 5-gliedrigen *N*-Amido- bzw. *C*-Amido-1.3.4-triazol ableiten.

Man sollte erwarten, aus diesen Carbonsäuren beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure die entsprechenden freien Ringe zu er-halten. Nun ist aber sowohl die monomolekulare Diazoessigsäure, wie die bimolekulare *C, N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure [Pseudodiazoessigsäure] nur in Form ihrer Salze oder Amide existenz-fähig, von den beiden zu Grunde liegenden Ringen wurde bis jetzt nur das 3-gliedrige Diazomethan auf anderem Wege erhalten. Die *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3.6-dicarbon-säure [Bisdiazoessigsäure] ver-liert zwar beim Erhitzen 2 Mol. Kohlensäure; an Stelle des erwar-teten *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazins entsteht aber hierbei durch gleich-zeitige Umlagerung 1-*N*-Amido-3.4-triazol (Trimethintriazimid, Di-hydrotetrazin)³⁾, die gleiche Verbindung, die auch aus 1-*N*-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbon-säure (Dihydrotetrazindicarbon-säure) beim Erhitzen

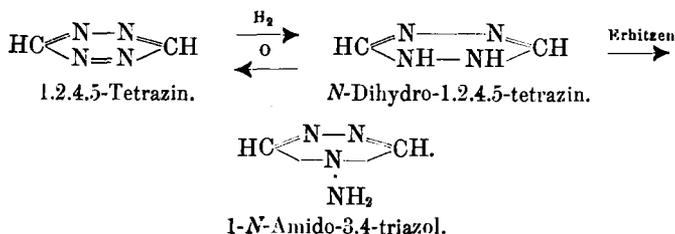
¹⁾ Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **33**, 3680 [1900]; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 1176 [1907].

²⁾ Curtius, Darapsky u. Müller, diese Berichte **40**, 1180 [1907].

³⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt Chem. [2] **38**, 548 [1888]. Hantzsch und Silberrad, diese Berichte **33**, 80 [1900]. Bülow, diese Berichte **39**, 2618, 4106 [1906].

hervorgeht¹⁾, während 5-*C*-Amido-1.3.4-triazol-2-carbonsäure (Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure) in normaler Weise unter Abspaltung von Kohlensäure 5-*C*-Amido-1.3.4-triazol (Bisdiazomethan) liefert²⁾. Auch die *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-monocarbonsäure verliert beim Erhitzen Kohlendioxyd, geht dabei aber nicht in das erwartete *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin, sondern gleichfalls in 1-*N*-Amido-3.4-triazol³⁾ über.

Auf einem Umwege ist es uns aber doch gelungen, *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin, das erste, wirkliche Dihydotetrazin⁴⁾, darzustellen, nämlich durch Reduktion des 1.2.4.5-Tetrazins, das in normaler Weise aus der entsprechenden Dicarbonsäure beim Erhitzen entsteht. Das so erhaltene *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin lagert sich bereits bei gelindem Erwärmen in 1-*N*-Amido-3.4-triazol um:



Diese Beobachtung erklärt, weshalb sowohl die Mono- wie die Dicarbonsäure des *N*-Dihydro-1.2.4.5-tetrazins beim Erhitzen 1-*N*-Amido-3.4-triazol liefern.

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 1196 [1907].

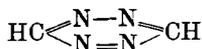
²⁾ Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] **38**, 553 [1888]. Hantzsch und Silberrad, diese Berichte **33**, 80 [1900]. Ruhemann, Journ. Chem. Soc. **89**, 1268 [1906]. Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 832 [1907].

Nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann (diese Berichte **34**, 2522 [1901]) polymerisiert sich Diazomethan im Sonnenlichte zu Bisdiazomethan, d. h. zu 5-*C*-Amido-1.3.4-triazol. Wir können diese Beobachtung nicht bestätigen; Diazomethan zerfällt vielmehr hierbei beinahe völlig in Äthylen und Stickstoff. Eine in ein Glasrohr eingeschlossene ätherische Lösung von Diazomethan wurde, dem Sonnenlichte ausgesetzt, in kurzer Zeit entfärbt. Beim Öffnen zeigte sich sehr starker Druck; beim Verdunsten der Lösung hinterblieb dagegen nur eine sehr geringe Menge eines sich fettig anfühlenden, klebrigen Rückstandes; 5-*C*-Amido-1.3.4-triazol ließ sich darin nicht nachweisen.

³⁾ Müller, diese Berichte **41**, 3116 ff. [1908].

⁴⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 86, 836 [1907].

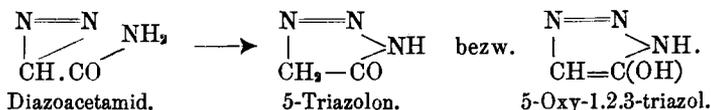
Besonderes Interesse unter den dargestellten Ringen besitzt das 1.2.4.5-Tetrazin¹⁾



selbst als Stammsubstanz der schon länger bekannten dialkylierten 1.2.4.5-Tetrazine²⁾ und aller von uns näher untersuchten hexacyclischen Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters³⁾.

Zu höchst bemerkenswerten Ergebnissen führte endlich auch die Einwirkung von Alkali und von Hydrazin auf Diazoacetamid bzw. Diazoessigester.

Wie bereits oben erwähnt, liefert Diazoessigester mit verdünntem wäßrigen Ammoniak in der Kälte das monomolekulare Diazoacetamid; letzteres lagert sich bei gelindem Erwärmen mit Alkali in 5-Triazolol bzw. 5-Oxy-1.2.3-triazol⁴⁾ um:



Der unbeständige 3-gliedrige Diazomethanring geht hierbei in den beständigen 5-gliedrigen 1.2.3-Triazolring über. Diese merkwürdige Reaktion wurde von Curtius und Thompson⁵⁾ zuerst bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester beobachtet und die so entstandene 5-Triazolol-1-essigsäure irrtümlicher Weise anfangs

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

²⁾ Pinner, Ann. d. Chem. **297**, 221 [1897].

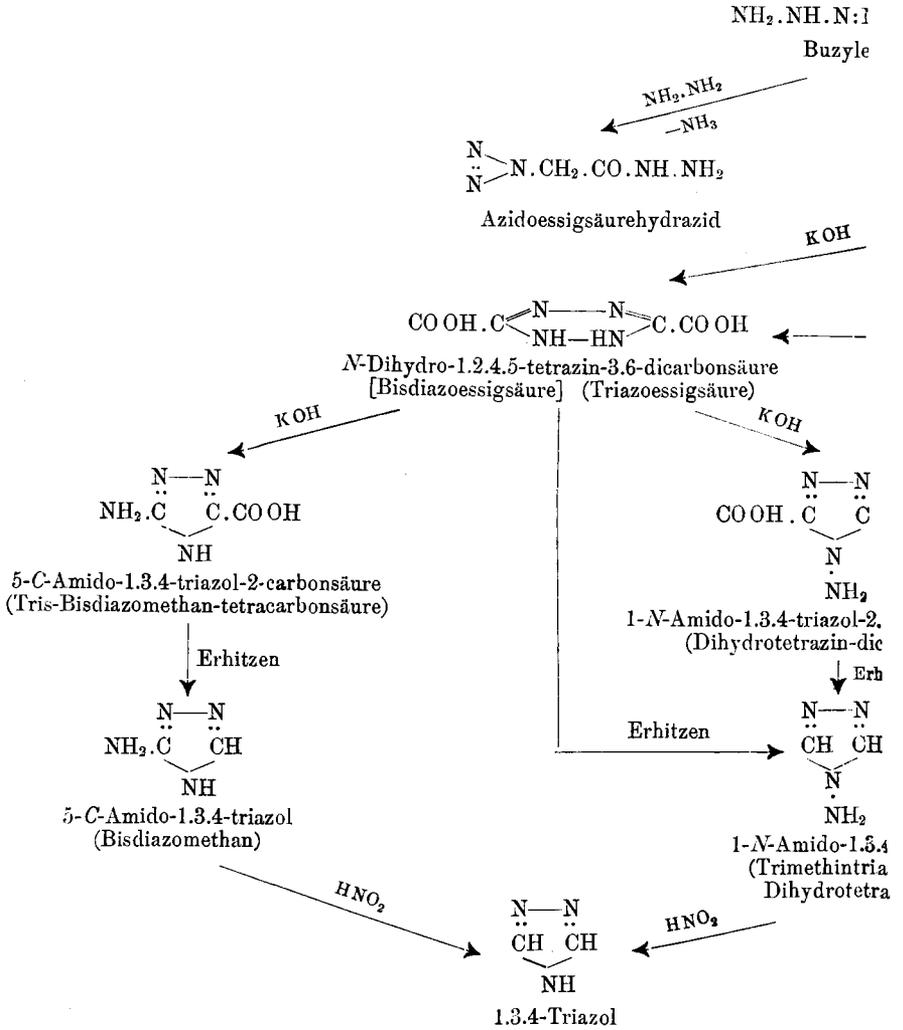
³⁾ Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß die früher beschriebene Reinigung des Tetrazins durch Sublimation des Rohproduktes über Baryt keineswegs gefahrlos ist. Während hierbei seither nie eine gewaltsame Zersetzung erfolgte, beobachteten wir neuestens unter Anwendung einer etwas größeren Menge, 0,7 g, Tetrazin eine äußerst heftige Explosion: Das die Mischung enthaltende in ein Ölbad eingesenkte Reagenrohr wurde völlig zertrümmert, das Öl mehrere Meter weit im Zimmer umhergeschleudert und außerdem der starkwandige eiserne Tiegel, in dem sich das Öl befand, mit solcher Gewalt nach unten gestoßen, daß er nicht allein rings um den ihn tragenden Eisenring stark abgekröpft, sondern sogar der darunter stehende Brenner mehrere Zentimeter tief durch den Boden in den Tiegel hineingetrieben und der dreiarmlige Schornsteinhalter beinahe glatt abgescheert wurde.

Wir haben weiter gefunden, daß Tetrazin im Lichte sich ziemlich rasch zersetzt, während es sich im Dunkeln lange Zeit unverändert aufbewahren läßt.

⁴⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 4140 [1906].

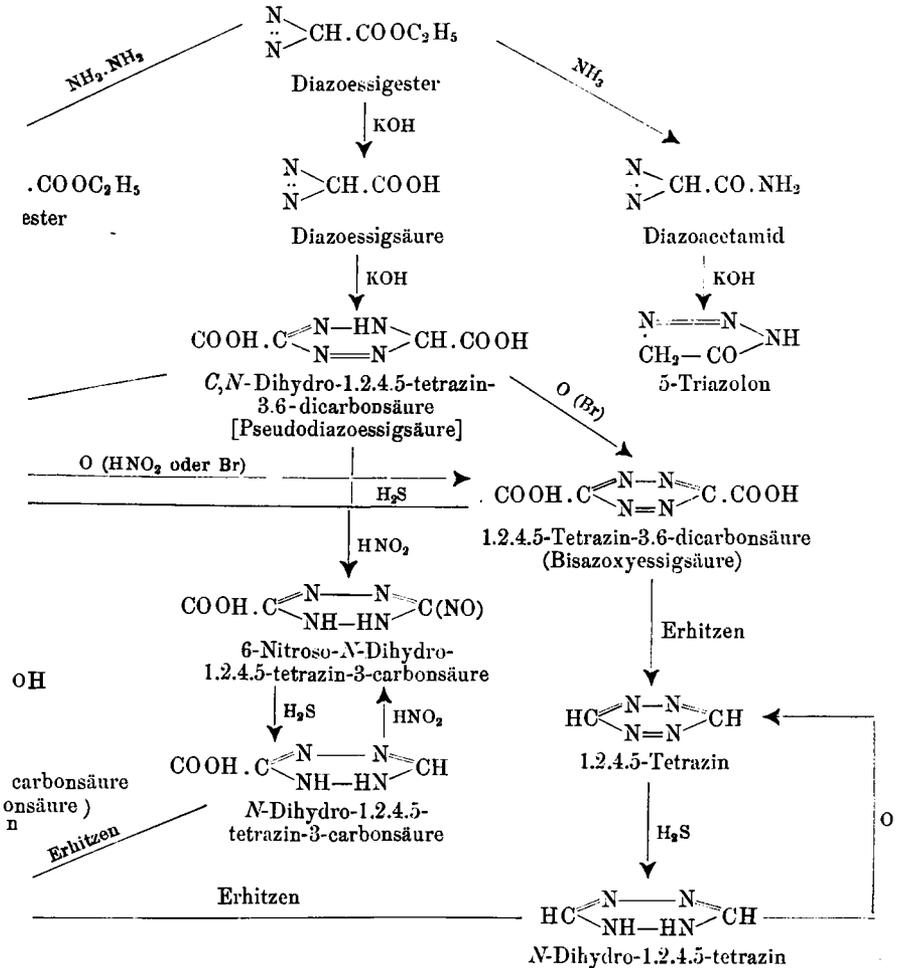
⁵⁾ Ebenda 3398; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3782 [1906].

Umwandlungsprodukte de



1) In der Tabelle sind die einzelnen Verbindungen mit ihren rationellen Bezeichnungen in () Klammer beigefügt.

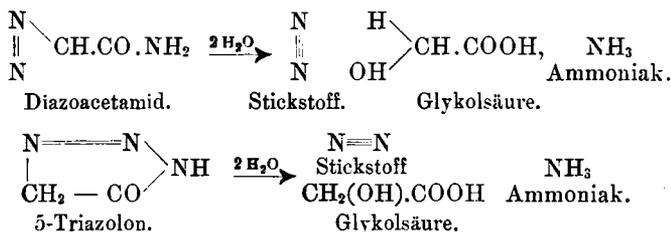
oessigesters mit Alkalien¹⁾.



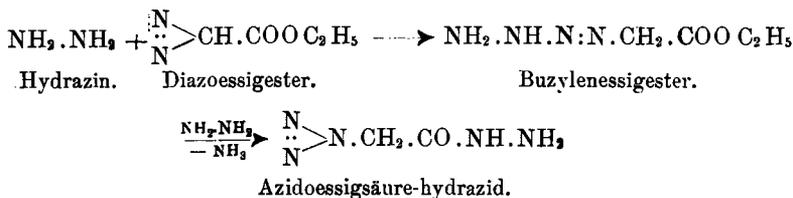
iazol
mid,
n)

zeichnungen aufgeführt und die früher gebrauchten empirischen Namen in [], die un-

als Isodiazoacetyl-amidoessigsäure beschrieben. 5-Triazolon enthält gleich dem isomeren Diazoacetamid eine Azogruppe und liefert somit bei der Hydrolyse dieselben Spaltungsprodukte wie dieses — Stickstoff, Glykolsäure und Ammoniak:



Eine weitere interessante Umwandlung erleidet Diazoessigester bei der Einwirkung von Hydrazin; unter heftiger Ammoniakentwicklung entsteht hierbei das Hydrazid der Azidoessigsäure, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung des unbeständigen Buzylenessigesters¹⁾:



Bei dieser eigenartigen Synthese der Azidoessigsäure wird also zunächst der Diazomethanring unter Aufnahme von 1 Mol. Hydrazin aufgespalten, um sich darauf sofort wieder unter Abgabe von 1 Mol. Ammoniak zu dem beständigen 3-gliedrigen Azidringe zu schließen.

Die Tabelle auf S. 3170—3171 zeigt nochmals in übersichtlicher Form die mannigfachen Umwandlungen des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien.

¹⁾ Curtius, Darapsky u. Bockmühl, diese Berichte **41**, 344 [1908].