

386. K. A. Hofmann und Heinrich Hock: Diazohydrazide aus Diazotetrazol, Beitrag zur Kenntnis der Stickstoffketten.

[Mittel. aus dem Anorg.-chem. Labor. der Technischen Hochschule zu Berlin.]
(Eingeg. am 30. Sept. 1911; vorgetragen in der Sitzung am 9. Oktober 1911.)

Die Einwirkungsprodukte von Diazoniumsalzen auf Hydrazine, also die Diazohydrazide, gelten nach den Erfahrungen von E. Fischer¹⁾, Curtius²⁾, Wohl³⁾ und Dimroth⁴⁾ als sehr unbeständige Gebilde, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Azide und Amide oder in Phenole, Stickstoff und Hydrazine zerfallen. Vom Hydrazin selbst konnte eine Diazoverbindung nicht gefaßt werden, und Wohl⁵⁾ nimmt an, daß weder das Hydrazin selbst, noch sekundäre asymmetrische Hydrazine Diazohydrazide bilden.

Nun hat der eine⁶⁾ von uns aus Amino-guanidinnitrat und Natriumnitrit in neutraler Lösung eine krystallisierte, in Wasser fast unlösliche und jahrelang beständige Verbindung, $C_2H_8N_{10}O$, kurzweg Diazohydrat genannt, erhalten und dafür die Strukturformel eines Guanyl-nitrosoamido-guanyl-tetrazens, $H_2ON_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH)$, abgeleitet. Auch das zum Vergleich aus Diazotetrazol und Amino-guanidin dargestellte Tetrazen, $HN_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH)$, erwies sich bei aller Reaktionsfähigkeit doch als sehr beständig, ebenso die aus Diazotetrazol und Amidotetrazol entstandene Diazoaminotetrazolsäure⁷⁾, $HN_4C.N_2.NH.CN_4H$.

Da nun diese Verbindungen Diazohydrazide bzw. ein Diazoamid vorstellen, hofften wir, aus Diazotetrazol und Hydrazinen die für die Frage nach der Existenz- und Reaktionsfähigkeit von Stickstoffketten wichtigen Tetrazene, $R.N:N.NH.NH.R$, bzw. $R.N:N.N(NH_2).R$ in neuen, beständigen Repräsentanten darstellen zu können.

Diese Versuche gelangen vorzüglich, und wir erhielten die folgenden Tetrazene in reiner Form:

Diazotetrazol-amino-guanidin, $HN_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH) + 1 H_2O$.

Diazotetrazol-semicarbazid, $HN_4C.N_2.NH.NH.CO.NH_2 + 1 H_2O$.

Diazotetrazol-benzalamino-guanidin, $HN_4C.N_2.N(N:C_6H_5).C(NH_2)(NH)$.

Diazotetrazol-phenylhydrazid, $HN_4C.N_2.N(NH_2).C_6H_5$.

Bis-diazotetrazol-hydrazid, $HN_4C.N_2.NH.NH.N_2.CN_4H$.

¹⁾ A. 199, 306 [1879]. ²⁾ B. 26, 1263 [1893].

³⁾ ibid. 26, 1587; 33, 2741 [1900]. ⁴⁾ ibid. 43, 2904 [1910].

⁵⁾ loc. cit. 2745.

⁶⁾ B. 43, 682 und 1087 [1910], sowie A. 380, 131 [1911].

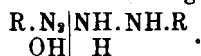
⁷⁾ Hofmann und Hock, B. 43, 1866 [1910].

Von der Diazoamino-tetrazolsäure wurden neu dargestellt das sekundäre Dicyandiamidinsalz und das tertiäre Natriumsalz.

Die Diazohydrazide aus Diazotetrazolsäure¹⁾ sind zwar sehr reaktionsfähig und verpuffen bei erhöhter Temperatur, das Bis-diazotetrazol-hydrazid explodiert oberhalb 90° mit furchtbarer Heftigkeit, doch vertrugen alle monatelanges Aufbewahren bei der abnormen Temperatur des vergangenen Sommers (bis 35°); sie erwiesen sich also in dieser Hinsicht den eingangs erwähnten, von Hofmann dargestellten Tetrazenen als vollkommen ebenbürtig. Dies muß umso mehr wundernehmen, als das Diazotetrazol²⁾ selbst in ziemlich verdünnter wäßriger Lösung alsbald spontan explodiert. Wir führen die im Vergleich mit den Abkömmlingen der Pbenyl-diazoniumsalze enorme Beständigkeit der Diazotetrazol-hydrazide auf die ungewöhnliche Häufung der Stickstoffatome zurück, welche dazu verhilft, daß die noch unverbrauchten Affinitäten der Stickstoffatome die für sich allein hinfälligen Teile stützen.

Der Zerfall der Stickstoffketten erfolgt bei den Tetrazenen mit gerader Stickstoffkette in alkalischer Lösung nach dem von Curtius gegebenen Schema $R.N_2.NH.NH.R$, in saurer Lösung überwiegend

in der von E. Fischer und Wohl gekennzeichneten Richtung



Letztere gilt auch für die in alkalischer Lösung beständigen verzweigten Tetrazene, $R.N_2.N(NH_2).R$, bei saurer Spaltung.

Diazotetrazol-aminoguanidin, $HN_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH) + 1H_2O$. Dieses Diazohydrazid ist von K. A. Hofmann³⁾ aus den Komponenten in essigsaurer Lösung dargestellt, aber nur im Hinblick auf die Verschiedenheit von dem aus Amino-guanidinnitrat und Natriumnitrit erhaltenen Tetrazen $C_2H_8N_{10}O$ betrachtet worden.

Die nähere Untersuchung bestätigte diese Verschiedenheit und zeigte, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Forscher Diazohydrazide mit gerader Tetrazenkette bei aller Reaktionsfähigkeit doch höchst beständig sein können.

Die aus blaßgelben, meist zentrisch vereinten, doppelbrechenden Nadelchen bestehenden Präparate haben sich trotz feuchter Luft und wochenlang anhaltenden Temperaturen von 25—35° nicht verändert. Zersetzung gegen 142°.

¹⁾ Nach Thieles Vorschrift, A. 287, bereitet.

²⁾ J. Thiele, A. 270, 55 ff. ³⁾ B. 43, 1091 [1910].

0.0613 g Sbst. (nach Dumas): 43.6 ccm N (24°, 695 red.). — 0.0623 g Sbst. (nach Dumas): 44.3 ccm N (22°, 695 red.).

$C_2H_6N_{10} + 1H_2O$. Ber. N 74.48. Gef. N 74.75, 75.24.

Nach langem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd steigt der Stickstoffgehalt unter teilweisem Wasseraustritt auf 77.23 % N. Als echte Tetrazolverbindung reagiert diese in Wasser merklich lösliche Substanz gegen Lackmus sauer, wird aber auch von verdünnter Säure, z. B. 3-proz. Salpetersäure, leicht gelöst, ohne indessen charakteristische Salze zu bilden. Sehr schön krystallisiert aber ein Perjodid, $C_2H_7N_{10}J_2$: oberflächlich glänzend schwarze, von braun nach schwarz pleochroitische Krystalle mit würfelförmlichem Habitus.

Man erhält dieses Perjodid auch bei Luftausschluß aus dem Diazohydrazid und konzentrierter Jodwasserstoffsäure, wobei unter Zerstörung eines geringen Teiles der Substanz 7.7 % N entweichen und das hierbei gelieferte Jod die Hauptmenge des Jodids in das schwer lösliche Perjodid verwandelt.

0.2187 g Sbst. (nach Dumas): 61.3 ccm N (21°, 765 mm). — 0.1035 g Sbst. (nach Dumas): 29.0 ccm N (24°, 769 mm). — 0.1305 g Sbst. (nach Reduktion mit schwefliger Säure): 0.1445 g AgJ.

$C_2H_7N_{10}J_2$. Ber. N 32.93, J 59.75.
Gef. » 32.76, 32.58, • 59.85.

Zur Warnung sei bemerkt, daß zwar das Ausgangsmaterial nur wie Schießpulver verpufft und das Perjodid gleich dem früher aus Guanyl-nitroso-amido-guanyl-tetrazen dargestellten Perjodid, $C_2H_7N_{10}J_2$, nur schwach verpufft, daß aber diese Perjodide in Berührung mit Silbernitrat und Salpetersäure (bei der Carius-Bestimmung) äußerst gefährlich explodieren. Behandelt man das Perjodid mit Natriumacetatlösung, so entsteht unter Hydrolyse das anfängliche Hydrazid.

Geschlämmtes Quecksilberoxyd verändert dieses Diazotetrazolaminoguanidin bei gewöhnlicher Temperatur nicht; Fehlingsche Lösung entwickelt sogleich Stickstoff und hinterläßt ein braunes Kupfersalz (vermutlich Diazotetrazol-Kupfer). Benzaldehyd gibt keine Verbindung, was gegen die sonst noch mögliche Formel $HN_4C.N_2.N(NH_2).C(NH_2)(NH)$ spricht, zumal die Benzalverbindung¹⁾ dieser α -Formel aus Benzalamino-guanidin leicht entsteht.

Die Spaltung mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur liefert, wie schon früher²⁾ erwähnt, Tetrazyl-azoimid, Ammoniak und Cyanamid, verläuft also im Sinne der Curtiusschen Hauptreaktion für Diazohydrazide, $HN_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH)$.

↑

¹⁾ cf. weiter unten. ²⁾ B. 43, 1091 [1910].

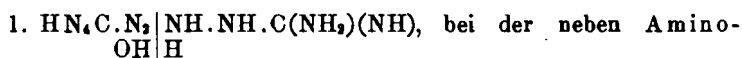
Dagegen entweichen beim Kochen mit 4-proz. Schwefelsäure oder Salpetersäure neben Cyan 15.19—15.51% N, was mehr als 2 Atomen N entspricht. Im Rückstande hinterbleiben Aminoguanidin bzw. seine Spaltungsprodukte und Amido-tetrazolsäure. Um diese zu bestimmen, wurde mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. Wie ein Kontrollversuch mit reiner Amidotetrazolsäure ergab, ist diese Fällung nicht das in der Literatur verzeichnete einfache Silbersalz, sondern dessen Doppelsalz mit Silbernitrat, $H_2NCN_4Ag \cdot AgNO_3$.

Ber. Ag 59.66, N 23.20

Gef. » 59.43, » 22.97.

Unter Berücksichtigung dieser Zusammensetzung wurde festgestellt, daß bei der Säurespaltung 1 Mol des Hydrazides nahezu 1 Mol Amidotetrazolsäure liefert.

Die Stickstoffentwicklung erfolgt nach der normalen Reaktion von E. Fischer und Wohl:



guanidin primär Diazotetrazol-Salz entsteht, das, wie Thiele¹⁾ und Marais fanden, beim Kochen mit Wasser fast ganz in Cyan und Stickstoff zerfällt, also 5 N liefert. Die primäre Abspaltung von Diazotetrazol²⁾ läßt sich nachweisen durch Erwärmen mit β -Naphthylamin in saurer Lösung, wobei ein rotgelber Azofarbstoff entsteht.

Die Bildung von Amidotetrazolsäure erfolgt nach der von Curtius angegebenen zweiten Richtung:

2. $\text{Ac} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} \cdot \text{NH}_2 + \text{Ac} \cdot \text{N}_3$, also in unserem Falle $\rightarrow \text{HN}_4\text{C}_2\text{NH}_2$ (Amidotetrazol) und $(\text{HN})(\text{H}_2\text{N})\text{C}_2\text{N}_3$ (Carbamid-imidazid), das nach Thiele und nach Hantzsch³⁾ beim Kochen der wäßrigen Lösung fast quantitativ in 1 Mol Amidotetrazol übergeht. Wenn beim Kochen mit stark verdünnten Säuren die beiden Reaktionen in annähernd gleichem Tempo verlaufen, dann gibt die Addition der beiden für 2 Mol Diazotetrazol-aminoguanidin nahezu 5 Atome N und 2 Mol Amidotetrazolsäure, was mit den Tatsachen übereinstimmt.

Wie besondere Versuche ergaben, gewinnt mit steigender Säurekonzentration 2. die Oberhand, während beim Kochen mit Wasser 1. überwiegt und außerdem in geringer Menge das Produkt der Alkalisplaltung, nämlich Tetrazylazoimid, auftritt.

¹⁾ A. 273, 147.

²⁾ Hierauf beruhen wohl auch die von uns früher (B. 43, 1089 [1910]) mit dem Guanyl-nitroso-amino-guanyl-tetrazen erzielten Färbungen.

³⁾ A. 314, 339 [1901].

Das schon früher von uns aus Aminoguanidinnitrat und Natriumnitrit in neutraler Lösung mit vortrefflicher Ausbeute erhaltene Guanyl-nitroso-amido-guanyl-tetrazen¹⁾, $\text{H}_2\text{ON}_4\text{C}_2\text{N}_7\text{.NH.NH.C}(\text{NH}_2)(\text{NH})$, erfährt durch Natronlauge sowie durch Kochen mit Wasser oder Säuren dieselben Spaltungen wie das eben behandelte Diazotetrazolguanidin, liefert also mit Natronlauge Tetrazylazoimid, Ammoniak und Cyanamid, mit heißer, verdünnter Säure für 1 Mol. etwas mehr als 2 N und fast genau 1 Mol Amidotetrazolsäure neben Cyan, Hydrazin und Harnstoff, mit heißem Wasser gegen 4 N und nebenbei Tetrazylazoimid. Dieses findet sich auch in untergeordneter Menge im Filtrate von der Darstellung dieses schön krystallisierten Körpers, wahrscheinlich infolge einer geringfügigen Spaltung durch das Wasser.

Die Übereinstimmung beider Tetrazene hinsichtlich ihrer Spaltungsprodukte zeigt, daß beiden dieselbe mittlere Stickstoffkette eigen ist.

Es bedarf nur des Wasseraustrittes aus der linksseitigen Nitrosoamidoguanyl-Gruppe, dann sind beide Tetrazene identisch.

Der loc. cit. gegebenen ausführlichen Beschreibung haben wir nur anzufügen, daß im Laufe von fast zwei Jahren die schönen Krystalle des Guanyl-nitroso-amido-guanyl-tetrazens sich in feuchter Luft und bei hoher Sommertemperatur nicht zersetzen.

Diazotetrazol-semicarbazid, $\text{HN}_4\text{C}_2\text{N}_7\text{.NH.NH.CO.NH}_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$.

Es fällt aus kalter Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat auf Zusatz von Diazotetrazollösung als weißer Niederschlag heraus; kann durch Lösen in kalter Lauge und Füllen mit Salpetersäure gereinigt werden und bildet farblose, doppeltbrechende Kryställchen.

0.1176 g Sbst. (nach Dumas): 67.2 ccm N (23°, 771 mm). — 0.0933 g Sbst. (nach Dumas): 54.2 ccm N (24°, 758 mm). — 0.1520 g Sbst.: 0.0731 g CO_2 , 0.0531 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_9\text{O} + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 12.70, H 3.70, N 66.66.

Gef. » 13.10, » 3.80, » 66.59, 66.84.

Dieses Diazohydrazid ist unbegrenzt haltbar, schmilzt bei 122° und verpufft erst bei hoher Temperatur. Trotz seiner geringen Löslichkeit in Wasser reagiert es doch gegen Lackmus stark sauer und wird von Laugen zunächst unverändert gelöst. Erst nach laugem Verweilen der alkalischen Lösung tritt Spaltung ein in demselben Sinne, wie sie in der Siedehitze alsbald erfolgt, nämlich nach der

¹⁾ B. 43, 682 [1910]. A. 380, 134 [1911].

Hauptreaktion von Curtius: $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH.CO.NH}_2$, unter Bildung von Tetrazyl-azoimid, $\text{HN}_4\text{C.N}_2$ und Harnstoff, bezw. dessen Spaltungsprodukte.

Dieselbe Spaltung erfolgt bei längerem Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, ohne daß Stickstoff und Hydrazin auch nur spurenweise auftreten. Das nach 5-stündigem Erhitzen im Wasserbad mit 10-prozentiger Salpetersäure entstandene Tetrazyl-azoimid wurde als Silbersalz, $\text{AgN}_4\text{C.N}_2$, gewogen und gleich der theoretischen Menge gefunden.

Daß die noch zu erwartende Spaltung in Diazotetrazol gar nicht eintritt, läßt sich noch einfacher zeigen mittels β -Naphthylamin oder β -Naphthol in sauren Lösungen, die beide, auch nach längerem Erwärmen, ganz ungefärbt bleiben.

Die Eindeutigkeit dieses Verhaltens fällt im Hinblick auf das nächstverwandte Diazohydrazid aus Amidoguanidin, $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH.C}(\text{NH}_2)(\text{NH})$, besonders auf; denn dieses zerfällt, wie vorher beschrieben, in saurer Lösung in ganz anderem Sinn. Doch bietet sich eine einfache Erklärung, wenn man berücksichtigt, daß das aus Amidoguanidin stammende Hydrazid auch basische Eigenschaften hat, somit für Saurewirkung einen Ansatzpunkt bietet, während unser Diazotetrazol-semicarbazid nur sauer reagiert und selbst von konzentrierter Salzsäure, Überchlorsäure, rauchender Jodwasserstoffsäure nicht gebunden wird.

Die von E. Fischer und Wohl für α -Hydrazide, $\text{R.N}_2.\text{N}(\text{NH}_2).\text{R}$, fast ausschließlich beobachtete Spaltung in Phenol, Stickstoff und Arylhydrazin tritt also in unserem Falle überhaupt nicht ein, was uns berechtigt, die unverzweigte Formel eines β -Hydrazides zu wählen.

Hiermit stehe im Einklang die Indifferenz unserer Substanz gegen Benzaldehyd, der durchaus saure Charakter und die Bildung aus Diazotetrazol und Aceton-semicarbazid unter Verdrängung von Aceton. Der unter der letzterwähnten Bedingung ausfallende weiße Niederschlag erwies sich nach der Stickstoffbestimmung und dem qualitativen Verhalten als identisch mit dem direkt aus Semicarbazid erhaltenen Produkt.

Um nun zum direkten Vergleich die am α -Hydrazinstickstoff substituierten Diazohydrazide kennen zu lernen, stellten wir die folgenden Diazotetrazol-hydrazide dar.

Diazotetrazol-benzalamino-guanidin, $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{N}(\text{NC}_7\text{H}_6).\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NH})$, fällt aus Benzalamino-guanidin in essigsaurer Lösung durch Diazotetrazol-Lösung als intensiv orangerote Fällung nieder, die aus alkoholischer Lösung durch Einengen im Vakuum

Die orangegelbe Fällung läßt sich aus einer Mischung von Methylalkohol und Äther umkristallisieren und zerfällt erst bei 139°.

0.1058 g Sbst. (nach Dumas): 50.6 ccm N (22°, 760 mm). — 0.0913 g Sbst.: 0.1378 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1037 g Sbst., mit 50 ccm 4-prozentiger Schwefelsäure gekocht: 31.5 ccm N (24°, 763 mm).

C₇H₈N₆. Ber. C 41.20, H 3.9, N_{gesamt} 54.90, N₅ 34.31.

Gef. > 41.34, > 4.3, > 55.34, > 35.00.

Auch hier beruht die Säurespaltung auf einer Hydrolyse nach dem Bilde $\text{HN}_4\text{C.N}_2 \left| \begin{array}{l} \text{N}(\text{NH}_2) \\ \text{OH} \end{array} \right. \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, worauf die linke Seite 5 Atome Stickstoff und 1 CN liefert und die rechte Seite zum Phenylhydrazin wird. Dieses wurde als Benzalverbindung isoliert. Gegen Natronlauge zeigt dieses Hydrazid große Beständigkeit, indem das braunrote Natriumsalz erst beim Kochen Stickstoff, Phenylhydrazin und vielleicht Amidotetrazol liefert. Auch hier entsteht kein Tetrazylazoimid.

Diese Beispiele von typischen Diazo- α -hydraziden zeigen in Übereinstimmung mit A. Wohl, daß die unsymmetrische Kette R.N:N.N(NH₂).R in Stickstoff, Phenol und Hydrazin zerfällt.

Bis-diazotetrazol-hydrazid, HN₄C.N₂.NH.NH.N₂.CN₄H.

Dieses Hydrazid bietet besonderes Interesse, weil nach den Erfahrungen anderer Autoren Hydrazin selbst keine isolierbaren Diazohydrate bilden sollte, und weil in ihm eine beständige 6-Stickstoffkette gegeben ist.

Fügt man die aus 2 g Amidotetrazol stammende Lösung von Diazotetrazol-Chlorhydrat zu einer Lösung von 1.4 g Hydrazinchlorhydrat und 3 g Natriumacetat unter starker Kühlung, so tritt bald eine milchweiße Trübung auf, die nach 10 Minuten zur vollendeten gelblich-weißen Fällung wird. Nach dem Waschen mit Eiswasser, Alkohol und Äther bildet das Hydrazid doppelbrechende Flitterchen, die im Exsiccator bei 25° monatelang vollkommen beständig sind, aber durch Drücken mit einem Glasstab oder Erhitzen auf 90° mit hellem Knall furchtbar explodieren; z. B. wird ein Kartenblatt siebartig durchlöchert, wenn die aufgestreuten Stäubchen mit einer Flamme berührt werden.

0.0506 g Sbst. nach Dumas mit sehr viel Kupferoxyd verbrannt: 38.5 ccm N (24°, 763 mm). — 0.0510 g Sbst. beim Kochen mit 7-prozentiger Schwefelsäure: 12.1 ccm N (21.2°, 781 mm).

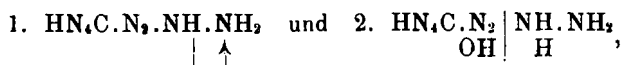
C₂H₄N₁₄. Ber. N_{gesamt} 87.50, N₅ 31.25.

Gef. > 87.79, > 28.31.

Auf das einfache Hydrazid, HN₄C.N₂.NH.NH₂, würde der Gesamtstickstoff gleicherweise stimmen. Auch die bei einer so explo-

siven Substanz wenig zuverlässige Kohlenstoffbestimmung läßt zwischen den beiden Möglichkeiten nicht entscheiden. Wohl aber bieten die Produkte der Säurespaltung hierfür genügende Anhaltspunkte. Gefunden wurde, daß neben Cyan nahezu 5 Atome Stickstoff entweichen, während im Rückstand kein Hydrazin, sondern Ammoniak und Tetrazylazoimid hinterblieben.

Die einfache Formel würde die Bildung von Tetrazyl-azoimid, Ammoniak, Cyan und Stickstoff sehr gut erklären nach den Hauptreaktionen, die Curtius und Wohl in vergleichbaren Fällen beobachteten, nämlich:



wo 1. Tetrazylazoimid, $\text{HN}_4\text{C.N}_2$, und Ammoniak, 2. die Zerfallsprodukte des Diazotetrazols: Stickstoff und Cyan, aber auch Hydrazin geben würde, das wir nicht auffinden könnten. Ebenso wie das Ausbleiben der Hydrazinreaktion in den sauren Zersetzungsprodukten spricht gegen die einfache Formel die Tatsache, daß bei der alkalischen Spaltung kein Ammoniak austritt.

Kalte, konzentrierte Natronlauge liefert mit unserem Hydrazid zunächst intensiv gelbe, doppeltbrechende Platten eines Natriumsalzes, das nach dem Verdünnen mit Wasser Stickstoff entwickelt und Tetrazylazoimid neben Amidotetrazol hinterläßt, ohne daß Ammoniak auftritt. Nach der einfachen Formel und der von uns in den analogen Fällen bestätigten Hauptreaktion von Curtius müßte Ammoniak auftreten nach dem Vorgang $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH}_2$.

Dagegen stehen unsere Beobachtungen im besten Einklang mit der Annahme eines Bis-diazotetrazol-hydrazides. Dieses liefert bei der sauren Spaltung $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH} \begin{array}{l} | \text{N}_2.\text{CN}_4\text{H} \\ \text{H} \quad | \quad \text{HO} \end{array}$ rechtsseitig die von Thiele beobachteten Spaltungsprodukte des Diazotetrazols, nämlich 5 Stickstoffatome und Cyan; linksseitig das einfache Diazotetrazol-hydrazid, das dann nach Curtius in Tetrazylazoimid, $\text{HN}_4\text{C.N}_2$ und Ammoniak zerfällt.

Bei der alkalischen Spaltung wird wiederum nach dem Schema von Curtius $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH.N}_2.\text{CN}_4\text{H}$ linksseitig Tetrazylazo-

imid und rechtsseitig zunächst Tetrazyltriazen, $\text{H}_2\text{N.N}_2.\text{CN}_4\text{H}$, gebildet, das nach Analogie mit dem von Dimroth entdeckten Phenyltriazen äußerst leicht in Stickstoff und Amidotetrazol zerfallen muß.

Für unsere Formel und gegen die Annahme eines einfachen Diazotetrazol-hydrazides oder eines verzweigten Bisdiazotetrazolhydrazides,

$(\text{HN}_4\text{C.N}_2)_2\text{N.NH}_2$, spricht außer diesen Spaltungsreaktionen die Beständigkeit unserer Substanz gegen Benzaldehyd, sowie die lediglich saure Natur, die sich in der Rötung von Lackmus und der Salzbildung mit Natronlauge, ferner in der Unlöslichkeit in kalter 3-prozentiger Salpetersäure oder Schwefelsäure äußert.

Fehlingsche Lösung gibt unter Gasentwicklung eine braungelbe Lösung, aus der beim Erwärmen rotbraune Flocken niederfallen, die ein Cuprisalz des Diazotetrazols sein dürften, da sie in verdünnter Schwefelsäure zunächst unlöslich sind, beim Kochen aber Stickstoff entwickeln.

Die Erfolge, die wir bei der Einwirkung von Diazotetrazol auf Hydrazine erzielten, veranlaßten uns auch zu versuchen, ob hydrazinfreie Amine, wie Guanidin und Guanylharnstoff (Dicyan-diamidin), in essigsaurer Lösung mit Diazotetrazol entsprechende Diazoamide liefern. Wir erhielten aber statt dessen mit diesen Basen lediglich Salze der Diazoamido-tetrazolsäure¹⁾, $\text{C}_2\text{N}_{11}\text{H}_3$. Daraus folgt, daß bei den vorhin beschriebenen Diazohydraziden aus Aminoguanidin und aus Semicarbazid nicht die Imino- bzw. Aminogruppen, sondern nur die Hydrazingruppe selbst mit dem Diazosalz reagiert.

Das Dicyan-diamidin-Salz der Diazoamido-tetrazolsäure, $\text{HN}_4\text{C.N:N.NH.CN}_2\text{H}$, fällt aus einer gekühlten Lösung von Dicyan-diamidinsulfat und Natriumacetat auf Zusatz von Diazotetrazol in gelblichen, mikroskopisch feinen, zentrisch gruppierten Nadeln aus, aber nur in mäßiger Ausbeute.

0.1080 g Sbst.: 0.0743 g CO_2 , 0.0357 g H_2O . — 0.1063 g Sbst. (nach Dumas): 66.8 ccm N (23°, 730 red.).

$\text{C}_2\text{N}_{11}\text{H}_3$, $2(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_6\text{O})$. Ber. C 18.70, H 3.81, N 69.09.

Gef. » 18.76, » 3.67, » 69.61.

Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte das Dicyan-diamidin als Nickelsalz nachgewiesen werden.

Aus der gelben Lösung in kalter Natronlauge erhielten wir durch Fällen mit Alkohol das von uns noch nicht beschriebene tertiäre Natriumsalz der Diazoamido-tetrazolsäure in doppeltbrechenden gelben Nadeln.

0.0672 g Sbst. (nach Dumas mit Kupferoxyd-Bleichromat): 34.5 ccm N (24°, 754 mm). — 0.0695 g Sbst.: 0.0553 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{N}_{11}\text{Na}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 58.13, Na 26.04.

Gef. » 58.40, » 25.82.

Dieses Salz ist in Wasser mit gelber Farbe und alkalischer Reaktion leicht löslich, durch Salpetersäure wird die farblose freie Säure ge-

¹⁾ Hofmann und Hock, B. 48, 1866 [1910].

fällt. Ferner erhielten wir aus der alkalischen Lösung das von uns schon beschriebene, schön krystallisierte Bariumsalz $(C_2N_{11})_2Ba_2 + 8H_2O$, dessen Zusammensetzung wir durch die Elementaranalyse bestätigten.

Das Guanidinsalz der Diazoamido-tetrazolsäure entsteht in geringer Ausbeute auf dieselbe Weise wie das vorhin beschriebene Dicyan-diamidinsalz und wurde durch Elementaranalyse, sowie durch die Darstellung des Bariumsalzes bestätigt.

Auf den ersten Blick hin mag es befremden, daß Diazotetrazol mit Dicyan-diamidin und mit Guanidin Salze der Diazoamido-tetrazolsäure, $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$, bildet.

Doch ist anzunehmen, daß entweder die Diazotierung des Amido-tetrazols in der zur Vermeidung von Explosionen nötigen Verdünnung nicht vollständig ist, oder daß in der essigsäuren Mischung rückgängige Spaltung in Amidotetrazol und salpetrige Säure einsetzt. Dann sind aber die früher¹⁾ von uns aufgefundenen Bedingungen der Entstehung von Diazoamido-tetrazolsäure gegeben, nämlich das Vorhandensein von Diazotetrazol und Amidotetrazol in essigsaurer Lösung.

387. Franz Fischer und Max Wolf: Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung.

[Aus dem Elektro-chemischen Laborat. der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1911.)

Vor etwa 3 Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit O. Ringe Beobachtungen über die Bildung von Wasserstoffperoxyd²⁾, darunter auch solche über die Darstellung mit stiller elektrischer Entladung mitgeteilt. In einem auf ca. 130° gehaltenen Berthelotschen Rohr wurde Wasserdampf allein oder besser Wasserdampf mit beigemischem Sauerstoff durchladen. Die Temperatur war über 100°, damit sich die Wände der Berthelotschen Röhre nicht mit Wasser beschlagen und dadurch Isolationsfehler hervorrufen konnten. Die Ausbeuten an Wasserstoffperoxyd waren gering, die verdünnte Lösung enthielt nur 0.003 Gewichtsprocente. Daran war zum Teil die relativ hohe Temperatur schuld.

Inzwischen haben wir die Darstellungsversuche durch stille elektrische Entladung wieder aufgenommen. Aber wir gehen nunmehr

¹⁾ B. 43, 1870 [1910].

²⁾ Franz Fischer und O. Ringe, B. 41, 952 [1906].