114. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über die sogenannte Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure
und das zugehörige Bisdiazomethan.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 8. Februar 1907.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Curtius und Thompson¹⁾ über die Einwirkung von Ammoniak und Alkalien auf Diazoacetyl-glycinester, haben wir das Verhalten des Diazoessigesters selbst, sowohl gegen Ammoniak, wie gegen Alkali²⁾ einer erneuten gründlichen Bearbeitung unterzogen. In unserer Abhandlung »Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid«³⁾ nebst »Nachtrag«⁴⁾ berichteten wir über die Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigester und über die Folgerungen, die sich daraus für die Konstitution des merkwürdigen Pseudodiazoacetamids und der Bisdiazoessigsäure ergeben. Die nachfolgenden Zeilen bringen die Aufklärung der bei längerer Einwirkung von starker Kalilauge auf Diazoessigester bezw. bisdiazoessigsäures Kalium entstehenden Produkte.

Curtius und Lang⁵⁾ erhielten durch Kochen von rohem triazoessigsäurem Kalium (bisdiazoessigsäurem Kalium) mit wäßriger Kalilauge bis zur Lösung des Kaliumsalz einer neuen Säure, deren Zusammensetzung annähernd der der Triazoessigsäure minus einem Molekül Kohlensäure entsprach:

Diese Dicarbonsäure verlor beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt ihre beiden Carboxyle und lieferte hierbei einen bei 145° schmelzenden Körper, der die gleiche Zusammensetzung besaß, wie das durch Erhitzen von Triazoessigsäure erhaltene Trimethintriiazimid vom Schmp. 78°.

In ihrer Abhandlung »Über die Polymerisationsprodukte aus Diazoessigester« haben Hantzsch und Silberrad⁶⁾ für obige, von

¹⁾ Diese Berichte **39**, II, 1383, III, 3398, IV, 4140 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, II, 1388, III, 3400 [1906].

³⁾ Diese Berichte **39**, III, 3410 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, IV, 3776 [1906]; vergl. auch diese Berichte **40**, I, 57 [1907].

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], **38**, 553 [1888].

⁶⁾ Diese Berichte **33**, I, 58 [1900].

Curtius und Lang beschriebene Dicarbonsäure die komplizierte Formel einer Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure,

aufgestellt. Mit dieser Auffassung stimmte außer der Analyse der freien Säure auch die Zusammensetzung eines sehr komplizierten Silbersalzes von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_{20}\text{O}_{18}\text{Ag}_8$ überein. Letztere läßt sich nämlich verdoppelt so zerlegen, daß einerseits 6 Moleküle bisdiazooessigsäures Silber, andererseits die bereits von Curtius und Lang¹⁾ beschriebene Silbernitratverbindung des carboxylfreien Körpers vom Schmp. 145° entstehen:

Für die nach Curtius und Lang durch Erhitzen der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure gewonnene Substanz fanden Hantzsch und Silberrad²⁾ nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmp. bei 149°, nach vorsichtigem Sublimieren bei 154°. Die Bestimmung des Molekulargewichts ergab die Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$. Die Verbindung erwies sich somit als isomer mit dem Trimethintriazimid, für das Hantzsch und Silberrad ebenfalls die bimolekulare Form festgestellt hatten. Letzterem gaben sie die Formel eines *N*-Dihydropyrazins, erstere wurden von ihnen als Bisdiazomethan oder *C*-Dihydropyrazin bezeichnet:

N-Dihydropyrazin
(Trimethintriazimid).

C-Dihydropyrazin oder Bisdiazomethan.

Außer der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure erhielten Hantzsch und Silberrad bei der gleichen Reaktion noch eine neue, mit der Bisdiazooessigsäure isomere Dicarbonsäure, welche zwar nicht beim Erhitzen, wohl aber beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure in *N*-Dihydropyrazin überging, und der sie darum die Formel einer *N*-Dihydropyrazin-dicarbonsäure, $\text{COOH.C} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{NH} \\ \text{NH} \text{---} \text{N} \end{array} \text{C.COOH}$, beilegen.

Als wir in der gleichen Weise wie Hantzsch und Silberrad Diazooessigester längere Zeit mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad digerierten, erhielten wir ebenfalls außer »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« diese »Dihydropyrazin-dicarbonsäure«. Nach Hantzsch und Silberrad²⁾ scheidet sich beim vorsichtigen

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 555 [1888].

²⁾ Diese Berichte **33**, I, 75 [1900].

Sättigen der wäßrigen Lösung ihres Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure die freie Säure in langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln ab, die bei 287° schmelzen und nur sehr schwer völlig frei von anorganischen Salzen zu erhalten sind. In der Tat erhielten auch wir hierbei einen bei 287° schmelzenden Körper von den angegebenen Eigenschaften, der sich aber bei unserer Analyse als das saure Kaliumsalz einer Dicarbonsäure erwies. Diese Beobachtung hatte für uns nichts besonders überraschendes, da wir ähnlich schwer löslichen, sauren Salzen auch bei der Bisdiazoessigsäure und bei der Zersetzung der Tetrazindicarbonsäure mit Wasser begegnet sind. Über letztere Versuche werden wir in Kürze ausführlich berichten. Hantzsch und Silberrad versuchten vergeblich, aus den Zersetzungsprodukten ihrer vermeintlichen Dihydrotetrazindicarbonsäure beim Schmelzen Dihydrotetrazin zu isolieren, was sich nunmehr leicht so erklärt, daß sie an Stelle der freien Säure nur deren saures Kaliumsalz in Händen hatten.

Wir fanden weiter, daß das in der Kälte in Wasser schwer lösliche, saure Kaliumsalz beim Erwärmen damit unter lebhafter Kohlensäureentwicklung rasch in Lösung ging. Dabei entstand mehr Kohlendioxyd, als dem Austritt von einem Carboxyl entspricht. Die alkalisch reagierende Lösung gab, zur Trockne eingedampft, ein Gemenge von kohlen saurem Kalium und freiem Dihydrotetrazin. Es gelang uns nicht, durch Zerlegung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff in der Kälte zur freien Säure zu gelangen; hierbei entstand ebenfalls nur unter Abspaltung von Kohlendioxyd Dihydrotetrazin. Dagegen erhielten wir durch Zersetzung des neutralen Kaliumsalzes mit sehr viel verdünnter Schwefelsäure die freie, bisher nicht bekannte Dicarbonsäure vom Schmp. 77° . Über dieselbe wird gesondert berichtet werden.

Als wir die »Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure« nach sorgfältiger Reinigung von neuem analysierten, erhielten wir Zahlen, welche von den von Hantzsch und Silberrad gefundenen, namentlich im Stickstoffgehalt stark abwichen und sich denjenigen von Curtius und Lang näherten. Die Analysen stimmten am besten auf die Formel $C_2H_3N_4.COOH + \frac{1}{2}H_2O$. Die Richtigkeit dieser Formel wurde bestätigt durch die genaue Bestimmung der beim Schmelzen der Säure entstehenden Produkte; die Zersetzung verläuft hierbei quantitativ im Sinne der Gleichung:

Auch das durch Titration der Säure gefundene Äquivalentgewicht 141 (berechnet 137) stimmte mit dieser Auffassung überein. Zugleich

wird hierdurch die weiter mögliche Annahme ausgeschlossen, daß die »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« keine einbasische Säure von der Formel $C_3H_4O_2N_4 + \frac{1}{2}H_2O = C_2H_3N_4 \cdot COOH + \frac{1}{2}H_2O$ (Äquivalentgewicht 137) ist, sondern etwa das saure Bisdiazomethansalz einer Dicarbonsäure von der Formel

(Äquivalentgewicht 274) darstellt.

»Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« besitzt also, zunächst empirisch betrachtet, die Zusammensetzung einer »Dihydrotetrazin-monocarbonsäure«. Da indessen aus ihr beim Schmelzen kein »Dihydrotetrazin«, sondern »Bisdiazomethan« entsteht, ist dieselbe jedenfalls nicht die der »Dihydrotetrazindicarbonsäure« von Hantzsch und Silberrad entsprechende Monocarbonsäure. Bei Durchsicht der Literatur über Verbindungen von der Zusammensetzung $C_3H_4O_2N_4$ und $C_2H_4N_4$ fiel uns die große Ähnlichkeit auf im Verhalten der »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« und des sogenannten Bisdiazomethans mit der von Thiele und Manchot¹⁾ beschriebenen C-Amidotriazolcarbonsäure und dem C-Amidotriazol.

In der Tat erwies sich bei der näheren Untersuchung »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« als identisch mit C-Amido-triazol-monocarbonsäure und entsprechend »Bisdiazomethan« als identisch mit C-Amido-triazol.

C-Amidotriazolcarbonsäure schmilzt nach Thiele und Manchot bei 182° unter Kohlensäureabspaltung, bei sehr raschem Erhitzen bei 186°. Für »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« haben bereits Hantzsch und Silberrad den Schmp. 183° gefunden. C-Amidotriazol schmilzt bei 159°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden wir bei einem aus reinsten »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« erhaltenen Präparat von »Bisdiazomethan«. Thiele und Manchot verwandten zur Analyse der C-Amidotriazolcarbonsäure kein aus Wasser umkrystallisiertes, sondern ein wiederholt mit Wasser ausgekochtes Präparat und beschreiben die Säure als wasserfrei; wir erhielten die »Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure« beim Umkrystallisieren aus Wasser stets mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, welches im Vakuum über Schwefelsäure nur sehr langsam, rascher bei 100° entweicht. Auch die von uns nach der Vorschrift von Thiele und Manchot bereitete C-Amidotriazolcarbonsäure enthielt, aus Wasser umkrystallisiert, dieses halbe Molekül Krystallwasser. Zur weiteren Identifizierung stellten

¹⁾ Ann. d. Chem. **303**, 33 [1898].

wir aus unseren, nunmehr als *C*-Amido-triazole erkannten Verbindungen die im experimentellen Teil beschriebenen Abkömmlinge dar. Durch Abbau gelangten wir endlich zum Triazol selbst.

Thiele und Manchot erhielten die Amidotriazolcarbonsäure aus Oxalylamidoguanidin beim Erwärmen mit Sodalösung im Sinne der Gleichung:

Nach dieser Synthese besitzt die mit der Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure identische Amidotriazolcarbonsäure unzweifelhaft die Konstitution einer *C*-Amido-triazol-carbonsäure; das Gleiche gilt für das unter Kohlensäureabspaltung daraus entstehende *C*-Amido-triazol (Bisdiazomethan):

Bülow erteilt auf Grund des Verhaltens des »Dihydrotetrazin« gegen Diacetbernsteinsäureester¹⁾ und gegen Acetylaceton²⁾ dem »Dihydrotetrazin« die Formel eines 1-*N*-Amido-3.4-triazols und betrachtet entsprechend die vermeintliche »Dihydrotetrazindicarbonsäure« von Hantzsch und Silberrad als 1-*N*-Amido-3.4-triazol-2.5-dicarbonsäure:

Da die *N*-Amidotriazoldicarbonsäure bei der gleichen Reaktion aus Diazoessigester neben der *C*-Amidotriazolmonocarbonsäure entsteht, so geht also in beiden Fällen der 6-gliedrige Ring der Bisdiazoessigsäure in die gegen Alkalien besonders beständigen³⁾ 5-gliedrigen Ringe beider Amidotriazole über. Bei der Bildung der *N*-Amidotriazoldi-

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

²⁾ Diese Berichte **39**, IV 4106 [1906].

³⁾ Ann. d. Chem. **303**, 39 [1898].

carbonsäure wird der 6-gliedrige Ring, wie bereits Bülow bemerkt, an der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung aufgespalten, die *C*-Amidotriazolmonocarbonsäure dagegen entsteht durch Kohlensäureabspaltung und nachfolgende Trennung zweier Ringstickstoffatome im Sinne folgenden Schemas:

C-Amidotriazolcarbonsäure entspräche darnach der Formel

Thiele und Manchot haben bereits bemerkt, daß ihre tautomere Formel

über den Ort des Imidwasserstoffs nichts aussagen soll, da die Stellung der Doppelbindungen in den Azolringen erst durch Substitution des Imidwasserstoffs festgelegt wird¹⁾.

Nach Hantzsch und Silberrad²⁾ geht »Bisdiazomethan« beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure in »Dihydrotetrazinchlorhydrat« über. Danach würde also *C*-Amidotriazol mit Säuren *N*-Amidotriazol liefern. Hantzsch und Silberrad haben das hierbei vermeintlich entstehende *N*-Amidotriazol nur durch den Schmelzpunkt und die Analyse des erhaltenen Chlorhydrats identifiziert. Nun schmilzt aber, wie wir fanden, das bisher noch nicht beschriebene isomere *C*-Amidotriazolchlorhydrat bei genau der gleichen Temperatur wie das *N*-Amidotriazolchlorhydrat, unterscheidet sich jedoch von diesem scharf durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure. Er-

¹⁾ Ann. d. Chem. **303**, 34, Anm. 2 [1898].

²⁾ Diese Berichte **33**, I 80 [1900].

steres läßt sich, wie schon Thiele für sein *C*-Amidotriazol fand, diazotieren und mit Aminen zu Azofarbstoffen kuppeln, letzteres dagegen gibt mit salpetriger Säure unmittelbar Triazol.

Auch bei mehrstündigem Kochen von *C*-Amidotriazol mit verdünnter Salzsäure erhielten wir, wie zu erwarten, nur dessen salzsaures Salz. *C*-Amidotriazol geht also mit Salzsäure nicht in *N*-Amidotriazol über.

Durch Reduktion von 1.2.4.5-Tetrazin (Bisazoxymethan) gewannen Hantzsch und Lehmann¹⁾ eine Verbindung vom Schmp. 148°, die sie für identisch hielten mit »Bisdiazomethan« (*C*-Amidotriazol). Die Rückverwandlung dieser Substanz durch Oxydation in Tetrazin dagegen gelang ihnen nicht. Wir haben bereits mitgeteilt²⁾, daß bei der Reduktion von reinem 1.2.4.5-Tetrazin mit Schwefelwasserstoff ein Dihydroderivat entsteht, das ebenso leicht wieder zum Tetrazin oxydiert werden kann, wie Bisdiazoessigsäure zu Tetrazindicarbonsäure. Wir haben nunmehr dieses Reduktionsprodukt, das der Bisdiazoessigsäure entsprechende Dihydrotetrazin, auch in fester Form isoliert. Dasselbe bildet hellgelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 125–126°, die sich im Gegensatz zu den beiden luftbeständigen isomeren Verbindungen, *N*- und *C*-Amidotriazol, schon an der Luft unter Rotfärbung leicht oxydieren. Mit salpetriger Säure entsteht daraus glatt Tetrazin zurück. In konzentrierter Salzsäure löst sich unser Dihydrotetrazin für einen Augenblick klar auf, darauf scheiden sich glänzende Oktaeder ab von Hydrazinchlorid. Mit Schwefelsäure entsteht rasch Hydrazinsulfat neben Ameisensäure. Die Hydrolyse dieses echten sechsgliedrigen Dihydrotetrazins ist also ganz analog dem bekannten Zerfall der zugehörigen Dicarbonsäure, der Bisdiazoessigsäure:

¹⁾ Diese Berichte **33**, III, 3679 [1904].

²⁾ Diese Berichte **40**, I, 86 [1907].

Bülow ¹⁾ betrachtet die *N*-Amidotriazoldicarbonsäure als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse der Bisdiazoessigsäure:

Nun erhielten wir aber bei der Zersetzung von Salzen der *N*-Amidotriazoldicarbonsäure mit Säuren in der Wärme stets unter Verlust von Kohlensäure *N*-Amidotriazol, welches letzteres gegen verdünnte Säuren, wie wir nochmals feststellten, sehr beständig ist und erst bei längerem Erhitzen damit im Rohr bei höherer Temperatur Hydrazinsalz liefert. Bisdiazoessigsäure zerfällt also bei der Hydrolyse unmittelbar in Hydrazin und Oxalsäure ohne Bildung des von Bülow angenommenen Zwischenprodukts.

Beim Schmelzen geht Dihydratotetrazin in *N*-Amidotriazol über:

Hieraus dürfte sich auch die merkwürdige Bildung von *N*-Amidotriazol beim Erhitzen von Bisdiazoessigsäure erklären. Letztere wird hierbei zunächst unter Verlust ihrer beiden Carboxyle Dihydratotetrazin liefern, das sich dann weiter in *N*-Amidotriazol umlagert.

In der nachfolgenden Tabelle finden sich die beschriebenen Umwandlungen in übersichtlicher Form zusammengestellt; die älteren, unrichtigen Bezeichnungen der Körper sind eingeklammert.

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

Unter den 4 strukturechemisch in Betracht zu ziehenden Dihydro-tetrazinen¹⁾,

ist somit bis jetzt erst eines bekannt, nämlich das von uns durch Reduktion von Tetrazin gewonnene Dihydrotetrazin:

Dieses echte *N*-1.2-Dihydrotetrazin muß als Dihydrazo-
verbindung bei der Hydrolyse in je 2 Mol. Hydrazin und Ameisen-
säure zerfallen, wie in der Tat gefunden wurde:

Die gleiche Hydrolyse wird aber auch ein *N*-1.4-Dihydro-
tetrazin von der Formel II erleiden:

Hantzsch und Silberrad erteilen diese Formel dem »Trimethin-
triazimid« von Curtius und Lang, das nach Bülow *N*-Amidotriazol
darstellt.

Als ein *C*-Dihydrotetrazin von der Formel III betrachten
Hantzsch und Silberrad ihr »Bisdiazomethan«, während wir das-
selbe mit dem *C*-Amidotriazol von Thiele und Manchot identifizieren
konnten. Nach Hantzsch und Lehmann²⁾ entsteht die gleiche
Verbindung auch aus Diazomethan im Sonnenlicht; wir sind zurzeit
damit beschäftigt, zu untersuchen, ob hierbei wirklich *C*-Amidotriazol
erhalten wird. Ein echtes *C*-Dihydrotetrazin der Formel III müßte

¹⁾ Diese Berichte **40**, I, 86 [1907].

²⁾ Diese Berichte **34**, II, 2522 [1901].

bei der Hydrolyse als Bisazoverbindung, wie Diazomethan selbst in je 2 Mol. Stickstoff und Methylalkohol zerfallen:

Von einem C,N-Dihydrotetrazin der Formel IV leitet Ruhe-
mann¹⁾ die Kondensationsprodukte seines »Tetrazolins« (N-Amido-
triazols) mit Aldehyden ab. Als halb Hydrazo-, halb Azo-
Körper müßte die freie Verbindung bei der Hydrolyse 1 Mol. Formal-
azin bzw. 2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Hydrazin neben 1 Mol.
Stickstoff liefern:

Ein derartiges Verhalten zeigt aber das Pseudodiazooacetamid²⁾,
wie sein Zerfall in Stickstoff und das Azin des Glyoxylsäureamids
bzw. Hydrazin, Glyoxylsäure und Ammoniak beweist:

Pseudodiazooacetamid ist somit eindeutig als Dicarbonsäureamid des C,N-Dihydrotetrazins von der Formel IV zu betrachten.

¹⁾ Diese Berichte **39**, I, 1228 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, III, 3410, IV, 3776 [1906]; **40**, I, 87 [1907].

Demgegenüber konnten wir seither für die Bisdiazoessigsäure eine sichere Entscheidung zwischen den beiden, den *N*-Dihydotetrazinen I und II entsprechenden Formeln

I. *N*-1.2-Dihydotetrazindicarbonsäure II. *N*-1.4-Dihydotetrazindicarbonsäure

nicht treffen; das Gleiche gilt natürlich auch für unser Dihydotetrazin. Die bekannte Hydrolyse in Hydrazin und Oxalsäure bezw. Ameisensäure wird durch beide Formeln gleich gut erklärt.

Die leichte Oxydierbarkeit der Verbindungen, ihr Hydrazocharakter, findet seinen besten Ausdruck in den Formeln I, ebenso auch ihre Bildung bei der Reduktion der entsprechenden Tetrazine:

Anders, wenn man die Entstehung der Bisdiazoessigsäure aus Diazoessigester mit Alkalien in Betracht zieht. Die Reaktion verläuft hierbei sehr wahrscheinlich in drei Phasen. Zunächst lagert sich Diazoessigester in den von Hantzsch und Lehmann¹⁾ entdeckten Isodiazoessigester um:

Letzterer tritt bei Gegenwart von Ammoniak mit 1 Mol. unverändertem Diazoessigester in ähnlicher Weise zusammen, wie mit ungesättigten Säureestern bei der Buchnerschen Pyrazol- und Pyrazolinsynthese; durch gleichzeitige Amidbildung entsteht Pseudodiazoacetamid:

¹⁾ Diese Berichte 34, II, 2506 [1901].

Pseudodiazooessigsäure endlich geht mit Alkali, wie Silberrad¹⁾ und wir²⁾ bei ihrem Amid in der Tat fanden, in Bisdiazooessigsäure über; hierbei wandert die *N*-Doppelbindung der Dihydrotetrazindicarbonsäure in der gleichen Weise nach der Carboxylgruppe zu, wie dies A. v. Baeyer³⁾ für die *C*-Doppelbindung der entsprechenden 4-1.5-Dihydrotetraphthalsäure beim Kochen mit Natronlauge beobachtet hat;

Pseudodiazooessigsäure

Bisdiazooessigsäure

Daß bei der Bildung der Bisdiazooessigsäure zunächst Isodiazooessigester entsteht, wird ferner dadurch wahrscheinlich, daß Hantzsch und Lehmann⁴⁾ bei der Verseifung von Kaliumisodiazooessigester anstatt der monomolekularen Isodiazooessigsäure unter gleichzeitiger Kondensation die bimolekulare Bisdiazooessigsäure erhielten:

2 Mol. Isodiazooessigester

Bisdiazooessigsäure

Bisdiazooessigsäure besäße danach also umgekehrt die Konstitution einer *N*-1.4-Dihydrotetrazindicarbonsäure von der Formel II.

Vielleicht liegt aber hier ein ähnlicher Tautomeriefall vor, wie er von Knorr⁵⁾ bei den Pyrazolen beobachtet wurde, und wie derselbe auch bei den Triazolen zu existieren scheint. Die Doppelbindungen im 5-gliedrigen Triazolring haben bei unbesetzter Imidgruppe keine bestimmte Lage:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 598 [1902].

²⁾ Diese Berichte **39**, III, 3415 [1906].

³⁾ Ann. d. Chem. **251**, 270 [1889].

⁴⁾ Diese Berichte **34**, II, 2516 [1901].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **279**, 188 [1894].

Überträgt man diese Erfahrung auf unser 6-gliedriges *N*-Dihydro-tetrazin, so stellen die Formeln I und II nur eine Verbindung dar:

I. *N*-1,2-DihydrotetrazinII. *N*-1,4-Dihydrotetrazin

Die beiden Dihydrotetrazine III und IV dagegen würden zwei gesonderten Verbindungen entsprechen, denn ersteres enthält gar keine labile Imidogruppe mehr, während letzteres zwar noch ein Imidwasserstoffatom aufweist, eine Verschiebung aber nur unter gleichzeitiger Wanderung von an *C*-gebundenem Wasserstoff stattfinden kann:

III. *C*-Dihydrotetrazin IV. *C,N*-Dihydrotetrazin.

Darstellung von *N*-amido-triazol-dicarbonsaurem Kalium und von *C*-Amido-triazol-carbonsäure aus Diazoessigester¹⁾.

100 g Diazoessigester wurden durch Erwärmen mit einer Lösung von 160 g Ätzkali in 120 g Wasser zunächst in bisdiazooessigsäures Kalium übergeführt und die Mischung nach Zusatz einer Lösung von 57 g Kali in 93 g Wasser im offenen Kolben längere Zeit (48–60 Stunden) auf dem Wasserbad erhitzt. Das gelbe bisdiazooessigsäure Kalium geht dabei allmählich fast völlig in Lösung; ein weißes Salz beginnt sich abzuschcheiden. Hantzsch und Silberrad haben durch Schütteln mit viel Alkohol zunächst die Hauptmenge des überschüssigen Kalis entfernt und die hierbei entstehende ölige Fällung, in der krystallinische Massen suspendiert waren, mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Alkohol und darauf mit so viel Wasser unter Schütteln versetzt, daß die beiden Flüssigkeiten sich mischten. Beim Stehen in der Kälte krystallisierte dann *N*-amidotriazoldicarbonsaures Kalium zugleich mit etwas unverändertem bisdiazooessigsäurem Salz aus und wurde von diesem durch Umkrystallisieren aus Wasser getrennt. Wir fanden es für vorteilhafter, den beim Erhitzen entstandenen weißen Niederschlag nach dem Abkühlen über Glaswolle abzusaugen; man erhält so direkt alle entstandene *N*-Amidotriazoldicarbonsäure in Form ihres in Wasser und besonders in starker Kalilauge schwer löslichen neutralen Kaliumsalzes. Eine geringe Beimengung von bisdiazooessigsäurem Kalium wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren leicht entfernt. Das reine Salz gibt mit salpetriger Säure keine Rotfärbung mehr. Bei der

¹⁾ Vergl. die Angaben von Hantzsch und Silberrad, diese Berichte **33**, I, 76 [1900].

Analyse erhielten wir mit den Angaben von Hantzsch und Silberrad übereinstimmende Werte.

0.2734 g Sbst.: 53.5 ccm N (18°, 766 mm). — 0.2515 g Sbst.: 0.1747 g K_2SO_4 .

$C_4H_2O_4N_4K_2$. Ber. N 22.58, K 31.44.

Gef. » 22.78, » 31.19.

Das alkalische Filtrat des *N*-amidotriazoldicarbonsauren Kaliums haben wir mit $2\frac{1}{2}$ L Alkohol in Portionen von je 500 ccm geschüttelt; die zunächst entstehende ölige Lauge erstarrte dabei zu einer weichen, salbenähnlichen Masse. Letztere wurde in 1 L Wasser gelöst, filtriert und dann mit etwa 200 ccm verdünnter Salzsäure (spec. Gewicht 1.10) unter Eiskühlung versetzt. Hierbei fiel die Hantzschsche Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure als flockige, voluminöse, im Überschuß von Säure lösliche Masse aus. Wir benutzten anfänglich nach der Vorschrift von Hantzsch und Silberrad verdünnte Schwefelsäure zur Fällung, erhielten aber dabei die Säure mit sehr viel schwefelsaurem Kalium vermischt, so daß sie beim Erhitzen überhaupt nicht schmolz. Die mit Salzsäure erhaltene Fällung zeigte nach dem Trocknen annähernd den Schmp. 180—182°, bedurfte aber gleichfalls zur völligen Reinigung und Befreiung von Kaliumsalz eines öfteren (3—4-maligen) Umkrystallisierens aus heißem Wasser. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2666 g Sbst.: 0.2585 g CO_2 , 0.0924 g H_2O . — 0.1301 g Sbst.: 45.2 ccm N (14°, 758 mm). — 0.1264 g Sbst.: 44.2 ccm N (16°, 765 mm). — 0.1467 g Sbst.: 51.3 ccm N (16°, 767 mm). — 0.1442 g Sbst.: 51.5 ccm N (18°, 768 mm).

$C_3H_2O_2N_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 26.24, H 3.67, N 40.94.

Gef. » 26.44, » 3.87, » 40.77, 41.05, 41.15, 41.70.

(Curtius u. Lang) » » 26.74, » 3.96, » 40.53.

(Hantzsch u. Silberrad) » » 27.66, 27.98, » 3.20, » 39.00, 39.40.

Unsere Zahlen nähern sich den früheren Bestimmungen von Curtius und Lang und weichen beträchtlich ab von den von Hantzsch und Silberrad erhaltenen Ergebnissen. Da die Säure in heißem Wasser nur sehr schwer löslich ist und außerdem hierbei ein großer Teil unter Entwicklung von Kohlensäure in »Bisdiazomethan« übergeht, versuchten wir, das Rohprodukt durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure zu reinigen. Das hierbei entstehende Produkt schmolz bei 196° und gab mit Natronlauge bereits in der Kälte reichlich Ammoniak. Eine Prüfung auf etwa mit niedergefallenes Chlorammonium mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung verlief negativ. Die Fällung der Säure war also durch ihr Ammoniumsalz verunreinigt.

100 g Diazoessigester lieferten im Durchschnitt 10 g reines *N*-amidotriazoldicarbonsaures Kalium (9%) und 14 g rohe Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure (23%). Die Hauptmenge des angewandten

Esters wird also bei dem längeren Erhitzen mit Kali nach anderer Richtung hin zersetzt.

Zersetzung der Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure beim Schmelzen.

In einem mit seitlichem Ansatzrohr versehenen Kölbchen wurde unter Durchleiten eines trocknen kohlensäurefreien Luftstromes eine gewogene Menge reiner Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure im Luftbade allmählich auf 180—185° erhitzt. Mit dem Ansatzrohr des Kölbchens waren durch einen Schliff ein Chlorcalciumrohr und mit diesem 2 Natronkalkrohre in Verbindung. Die Gewichtszunahme des ersteren entsprach der entwickelten Menge Wasser, die der beiden letzteren ergab die bei der Zersetzung erhaltene Kohlensäure.

0.9918 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0670 g H₂O und 0.6160 g Rückstand. —
0.7416 g Sbst.: 0.2405 g CO₂, 0.0383 g H₂O und 0.4658 g Rückstand.

Ber. C 8.75, H 0.73. (Bei der Zersetzung entstandenes CO₂ und H₂O).

Gef. » 8.40, 8.84. » 0.76, 0.58.

Daß hierbei nur Wasser und Kohlensäure neben Bisdiazomethan entstehen, ergibt sich aus der guten Übereinstimmung der Summe der Gewichte des entstandenen Wassers, Kohlendioxids und Rückstandes mit der angewandten Menge Säure:

CO₂ + H₂O + Rückstand = Angewandte Substanzmenge.

I. 0.3056 0.0670 0.6160. Abgewogen 0.9918 g. Gef. 0.9886 g.

II. 0.2405 0.0383 0.4658 » 0.7416 » » 0.7446 »

Dieser Verlauf der Zersetzung schließt ebenso wie die vorher mitgeteilten Analysen die von Hantzsch und Silberrad angenommene Formel einer Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure, C₆H₈N₁₂(COOH)₄, mit Sicherheit aus, denn danach würde beim Schmelzen kein Wasser, dafür aber beträchtlich mehr Kohlensäure entweichen, als wir fanden.

Der beim Schmelzen von Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure erhaltene Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer kaum gefärbten kristallinen Masse, die bei 157° schmolz. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 159°. Hantzsch und Silberrad geben für reines, durch Sublimation gewonnenes Bisdiazomethan 154° an.

Titration der Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure.

Da sich das Molekulargewicht der Säure infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und der Unlöslichkeit in anderen Medien nicht bestimmen läßt, versuchten wir, durch Titration das Äquivalentgewicht zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde die Säure in über-

schüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gelöst und unter Anwendung von Lackmus als Indikator mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure zurücktitriert.

0.1625 g Sbst. verbrauchten 11.5 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 0.2771 g Sbst. verbrauchten 19.6 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH

$C_3H_4O_2N_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Äquivalentgewicht. Ber. 137. Gef. 141.3, 141.4.

Da wir sowohl bei der Bisdiazoessigsäure als auch bei der Zersetzung der Tetraziindicarbonsäure mit Wasser schwer lösliche saure Salze von Dicarbonsäuren beobachteten, glaubten wir anfangs, daß auch in der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure ein ähnliches Salz einer Dicarbonsäure vorliege von der Zusammensetzung $C_4H_4O_4N_4$, $C_2H_4N_4 + H_2O$ (vergl. theor. Teil). Ein derartiges Salz müßte aber bei der Titration ein doppelt so großes Äquivalentgewicht, nämlich 274 ergeben. Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure ist also weder eine Tetra- noch eine Dicarbonsäure, sondern entspricht mit Sicherheit der Zusammensetzung einer Monocarbonsäure des Ringes $C_3H_4N_4$.

Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure (*C*-Amido-triazol-carbonsäure).

In der Literatur findet sich bereits eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_4O_2N_4$ und vom gleichen Schmp. 182° von Thiele und Manchot¹⁾ als Amido-triazol-carbonsäure beschrieben. Letztere gibt beim Schmelzen ein Amidotriazol, $C_3H_4N_4$, vom Schmp. 159°. In der Tat ist Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure identisch mit Amido-triazol-carbonsäure und das sogenannte Bis-diazomethan identisch mit *C*-Amido-triazol.

Wie wir bereits bemerkten, entsteht beim Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure mit Salzsäure eine durch ihr Ammoniumsalz verunreinigte Fällung der Säure vom Schmp. 196°; genau die gleiche Erscheinung beobachteten Thiele und Manchot²⁾ bei der Fällung ihrer Amidotriazolcarbonsäure aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure. Der Schmelzpunkt lag gleichfalls bei 196°, und die Analyse ergab Werte, die sich denen einer Molekularaddition von 1 Mol. Amidosäure und 1 Mol. Ammoniumsalz näherten.

Beim Eindampfen einer Lösung von Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure in überschüssigem Ammoniak im Vakuum hinterblieb ein in kaltem Wasser schwer löslicher, weißer, krystallinischer Rückstand, der bei 201° unter Zersetzung schmolz. Derselbe stellt nicht das erwartete neutrale, sondern ein saures Ammoniumsalz von der eben erwähnten Zusammensetzung dar.

¹⁾ Ann. d. Chem. **303**, 51 [1898]

²⁾ Ann. d. Chem. **303**, 53 [1898]

0.1314 g Sbst.: 52.1 ccm N (18°, 757 mm).

$C_3H_7O_2N_5$ (neutrales Ammoniumsalz). Ber. N 48.28.

$C_3H_7O_2N_5 + C_3H_4O_2N_4$ (saures » » » 46.15.

Gef. » 45.61.

Thiele und Manchot reinigten die Amidotriazolcarbonsäure zur Analyse durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und fanden nach dem Trocknen über Schwefelsäure auf die wasserfreie Säure $C_3H_4O_2N_5$ stimmende Zahlen. Ein nach ihren Angaben aus Oxalylamidoguanidin gewonnenes Vergleichspräparat enthielt, 2 Stunden auf 100° im Vakuum erhitzt, annähernd die hierfür erforderliche Menge Stickstoff.

0.1147 g Sbst.: 44.4 ccm N (18°, 758 mm).

$C_3H_4O_2N_5$. Ber. N 43.7. Gef. N 44.59.

Als wir aber dasselbe Präparat wie oben zur Analyse der sogenannten Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure aus Wasser umkrystallisierten, erhielten wir nach 3-tägigem Trocknen der fein gepulverten Substanz im Vakuum über Schwefelsäure gleichfalls auf die $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser enthaltende Säure stimmende Werte.

0.1675 g Sbst.: 60.6 ccm N (17°, 755 mm).

$C_3H_4O_2N_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. N 40.94. Gef. N 41.7.

Zur weiteren Prüfung stellten wir nach den Angaben von Thiele und Manchot aus unserer aus Bisdiazoessigsäure gewonnenen Säure folgende Derivate dar.

Das Chlorhydrat der Säure zeigte den gleichen Schmp. 171—172°, wie Thiele und Manchot angeben. Für den mit alkoholischer Salzsäure erhaltenen Äthylester fanden wir nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 248° (Thiele und Manchot 247°). Endlich bereiteten wir auch durch Eintragen der konzentrierten alkalischen Lösung der Säure mit Natriumnitrit in konzentrierte Salzsäure unter Kühlung die explosive Diazotriazol-carbonsäure. Letztere verhielt sich ganz wie Thiele und Manchot angeben: Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol trat lebhaft Stickstoffentwicklung und starker Geruch nach Aldehyd auf. Nach längerem Kochen hinterließ die alkoholische Lösung beim Eindampfen einen zunächst schmierigen Rückstand, aus dem mit Benzol leicht reines Triazol vom Schmp. 120° erhalten werden konnte; dasselbe lieferte in wäßriger Lösung mit Kupfersulfat das charakteristische himmelblaue Triazolkupfer.

Bisdiazomethan (C-Amido-triazol).

Um des weiteren die Identität des sogenannten Bisdiazomethans mit dem C-Amido-triazol mit Sicherheit festzustellen, haben wir auch von ersterem eine Reihe charakteristischer, von Thiele und Manchot bereits beschriebener Derivate dargestellt. Das Pikrat

schmolz; aus Wasser umkrystallisiert, bei 231° unter Zersetzung (Thiele und Manchot fanden 227—228°). Die diazotierte Lösung gab mit salzsäurem Dimethylanilin eine prachtvoll violettrot gefärbte Flüssigkeit, aus der mit Natriumacetat Triazol-diazodimethylanilin als gelbroter Niederschlag ansiel; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol fanden wir in Übereinstimmung mit Thiele und Manchot einen Schmelzpunkt von 250°. Das weiter nach ihren Angaben dargestellte Chlor-triazol sublimierte leicht in weißen Nadeln und schmolz, aus Benzol umkrystallisiert, bei 168—169°. (Thiele und Manchot geben 167.5° an.)

Das seither noch nicht beschriebene Chlorhydrat des *C*-Amidotriazols.

4 g Amidotriazol werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Schütteln mit 100 ccm ätherischer Salzsäure versetzt. Der entstehende, weiße, krystalline Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 5.2 g. Das Salz ist in warmem Alkohol spielend, weniger in kaltem löslich und krystallisiert daraus bei längerem Stehen in harten, weißen, warzenförmig vereinigten Krystallen, die bei 153° schmelzen.

0.2232 g Sbst.: 0.2615 g AgCl.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$. Ber Cl 29.46. Gef. Cl 28.97.

Merkwürdigerweise schmilzt salzsaures *C*-Amido-triazol bei genau der gleichen Temperatur wie *N*-Amido-triazolchlorhydrat! Für letzteres wird in der Literatur ein Schmelzpunkt von 151° angegeben; wir fanden denselben etwas höher, nämlich bei 153°. Dampft man *C*-Amidotriazol mit überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad ein, so entsteht ebenfalls nur *C*-Amidotriazolchlorhydrat. Der hierbei erhaltene Rückstand zeigte den Schmp. 153° und ließ sich diazotieren; die diazotierte Flüssigkeit gab mit Dimethylanilin das oben erwähnte Triazolazodimethylanilin. Es gelang uns in keinem Falle, *C*-Amido-triazol mit Salzsäure in *N*-Amidotriazol überzuführen.

Ruhemann¹⁾ hat vor kurzem gezeigt, daß das nunmehr als *C*-Amidotriazol erkannte Bisdiazomethan bei Gegenwart von Piperidin sich leicht mit Salicylaldehyd kondensiert. Zum Vergleich mit der

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 1268 [1906].

bereits von Stollé¹⁾ beschriebenen Benzalverbindung des *N*-Amidotriazols vom Schmp. 171° stellten wir in ähnlicher Weise Benzal-*C*-Amidotriazol dar. Eine Lösung von 0.42 g *C*-Amidotriazol in 10 cem absolutem Alkohol wurde mit 1 g Benzaldehyd unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin 12 Stunden stehen gelassen. Der entstandene, feinkrystallinische, weiße Niederschlag schmolz bei 210° und war in allen Medien äußerst schwer löslich.

0.1426 g Subst.: 39.8 cem N (17°, 753 mm).

$C_9H_8N_4$. Ber. N 32.56. Gef. N 32.09.

Benzal-*C*-Amidotriazol ist somit durch seinen Schmelzpunkt und durch seine geringe Löslichkeit scharf verschieden von dem entsprechenden Benzal-*N*-Amidotriazol. In wäßriger Lösung gab *C*-Amidotriazol mit Benzaldehyd weder allein noch auf Zusatz von Soda eine Kondensation.

Saures *N*-amido-triazol-dicarbon-saures Kalium.

2.48 g neutrales *N*-amidotriazoldicarbon-saures Kalium werden in 50 cem kaltem Wasser gelöst und unter Eiskühlung auf einmal mit 15 cem *n*-Salzsäure, entsprechend 1½ Mol.-Gew., versetzt. Der entstehende, aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehende Niederschlag wurde nach 1-stündigem Stehen abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen. Ausbeute 1.7 g. Da schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser Zersetzung erfolgt, wurde das Rohprodukt nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure der Analyse unterworfen.

0.2088 g Subst.: 47.4 cem N (16°, 770 mm). — 0.2383 g Subst.: 56.2 cem N (18°, 754 mm). — 0.4019 g Subst.: 0.1638 g K_2SO_4 . — 0.3867 g Subst.: 0.1579 g K_2SO_4 .

$C_4H_3O_4N_4K$. Ber. N 26.67, K 18.58.

Gef. » 26.82, 27.02, » 18.30, 18.34.

Das saure Kaliumsalz schmolz bei derselben Temperatur 287° unter Zersetzung, wie Hantzsch und Silberrad für die durch Sättigen von neutralem *N*-amidotriazoldicarbon-saurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure gewonnene vermeintliche freie Säure angeben. Es dürfte darum die Identität beider Verbindungen kaum zweifelhaft sein. Die mit Eisessig in großem Überschuß (30 Mol.) erhaltenen Fällungen aus der wäßrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes erwiesen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2]. **68**, 468 [1903]; diese Berichte **39**, 1, 827 [1906].

sich durch ihren Schmp. 287° und sonstigen Eigenschaften ebenfalls als das saure Salz der Säure.

Besonders charakteristisch für saures *N*-amidotriazöldicarbon-saures Kalium ist seine leichte Zersetzlichkeit beim Erwärmen mit Wasser. Schon bei gelindem Erhitzen geht das in kaltem Wasser schwer lösliche Salz unter stürmischer Kohlensäureentwicklung in Lösung. Wir hofften anfangs, auf diesem Wege zu der, der *N*-Amidotriazöldicarbon-säure entsprechenden Monocarbon-säure zu gelangen. Nach der quantitativen Bestimmung der entwickelten Kohlensäure verläuft indessen die Zersetzung in anderem Sinne. Es wurde nämlich mehr Kohlensäure erhalten, als einem Moleküle entspricht.

0.5957 g Subst. gaben beim Kochen mit Wasser 0.7248 g BaCO_3 .

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_3\text{K}$. Ber. C (für 1 CO_2) 5.71. Gef. C 7.39.

Die wäßrige Lösung reagierte nach dem Kochen alkalisch und hinterließ beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand. Derselbe gab mit Salzsäure Kohlendioxyd, die salzsaure Lösung lieferte nach dem Übersättigen mit Soda auf Zusatz von Benzaldehyd nach einigem Stehen das von Stollé¹⁾ beschriebene Benzaldihydrotetrazin (Benzal-amidotriazol) vom Schmp. 171°. Bei der Zersetzung des sauren Salzes mit Wasser werden somit beide Carboxyle abgespalten unter Bildung von *N*-Amidotriazol.

Wir versuchten endlich, durch Zersetzung des bereits von Hantzsch und Silberrad beschriebenen *N*-amidotriazöldicarbon-sauren Silbers mit Schwefelwasserstoff zur freien Säure zu gelangen. Frisch gefälltes Silbersalz wurde in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Absitzen des Schwefelsilbers wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Der schön krystallinische, weiße Rückstand war bis auf einen geringen Rest in absolutem Alkohol leicht löslich; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterblieb reines *N*-Aminotriazol vom Schmp. 82–83°. Die daraus mit Benzaldehyd wie oben gewonnene Benzalverbindung zeigte gleichfalls den richtigen Schmp. 171°.

Chlorhydrat des *N*-Amido-triazols, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH} = \text{N} \\ \text{CH} = \text{N} \end{smallmatrix}$.

9.92 g *N*-amidotriazöldicarbon-saures Kalium wurden mit 25 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.10) auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Bereits beim Erwärmen trat lebhafte Kohlensäureentwicklung ein. Durch Auskochen des krystallinischen Rück-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **68**, 468 [1903]; diese Berichte **39**, I. 827 [1906].

standes mit absolutem Alkohol wurden 4.2 g (ber. 4.8 g) reines *N*-Amidotriazolchlorhydrat von den bekannten Eigenschaften erhalten.

Dasselbe ist gegen kochende, verdünnte Salzsäure beständig: 0.6 g wurden, mit 8.3 ccm (10 Mol.) obiger Säure 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen nur unverändertes Chlorhydrat. Letzteres gab mit Benzaldehyd kein Benzalazin und war also frei von Hydrazinchlorhydrat.

Hantzsch und Silberrad¹⁾ erhielten aus freiem *N*-Amidotriazol mit roten Gasen Triazolniträt; dieses wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150° in das Chlorhydrat verwandelt und letzteres mit Silberoxyd in freies Triazol übergeführt. Viel einfacher ist folgende Methode: *N*-Amidotriazolchlorhydrat und Natriumnitrit werden in äquimolekularer Menge in wäßriger Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand liefert beim Auskochen mit Benzol direkt reines Triazol vom Schmp. 120.5° in langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln. Ausbeute: quantitativ.

Zur Darstellung ganz reinen 1.2.4.5-Tetrazins bereiteten wir zunächst in ähnlicher Weise, wie früher erwähnt²⁾, reine Tetrazindicarbonsäure durch Zersetzung ihres Natriumsalzes mit Salzsäure. Bis-diazoessigsäure wurde in Natriumacetatlösung aufgenommen, mit dem Doppelten der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und unter guter Kühlung mit Essigsäure angesäuert. Nach 2-stündigem Stehen wird das gebildete tetrazindicarbonsaure Natrium mit Alkohol ausgefällt und nach dem Absaugen in konzentrierter wäßriger Lösung unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Hierbei scheidet sich die Säure in prachtvoll violettroten Blättchen aus. Zur völligen Entfernung mechanisch anhaftenden Wassers muß man dieselben fein zerreiben und längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure trocknen, da wasserhaltige Säure beim Erhitzen nur wenig oder gar kein Tetrazin³⁾ liefert.

0.5 g reines Tetrazin wurden in 20 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die dunkelrote Lösung war schon nach wenigen Minuten völlig entfärbt. Die durch abgeschiedenen Schwefel milchig trübe Flüssigkeit wurde im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und das Filtrat von neuem im Vakuum zur Trockne gebracht. Der hellgelbe, krystallinische Rück-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 1, 85 [1900].

²⁾ Diese Berichte **39**, III, 3418 [1906]. ³⁾ Diese Berichte **40**, I, 87 [1907].

stand (0.45 g) ist in Wasser spielend löslich, leicht in Alkohol, schwerer in Äther oder Benzol und wurde aus letzteren beiden Medien in glänzenden, hellgelben, schräg abgeschnittenen Prismen erhalten, die lebhaft polarisieren und parallel der Längsrichtung auslöschen. Die Substanz schmilzt bei 125—126° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; sie zeigte nummehr annähernd den Schmelzpunkt des *N*-Amidotriazols.

Dihydrotetrazin reagiert schwach sauer und wirkt stark reduzierend, indem es äußerst leicht unter Sauerstoffaufnahme wieder in Tetrazin zurückverwandelt wird. Silbernitratlösung wird rasch unter Rotfärbung reduziert, Fehlingsche Lösung wird schon durch Spuren braun bis grün gefärbt. Mit den verschiedensten Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd, salpetriger Säure usw., tritt rasch Oxydation zu dem roten Tetrazin ein, auch schon beim Liegen an der Luft oder beim Schütteln der Lösung in Äther oder Benzol. Diese Rotfärbung bildet eine äußerst empfindliche Reaktion auf Dihydrotetrazin. Eine Spur des Körpers wird in einigen Tropfen Wasser gelöst, ein Körnchen Natriumnitrit zugefügt, mit Äther überschichtet und mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Flüssigkeit färbt sich rötlich, beim Schütteln erscheint die ätherische Lösung sofort prachtvoll tief violettrot.

Übergießt man Dihydrotetrazin mit konzentrierter Salzsäure, so löst es sich für einen Augenblick klar auf, unmittelbar darauf aber scheiden sich farblose Oktaeder ab, die alle Eigenschaften des Hydrazinchlorhydrats (als Benzalazin, Schmp. 93°, identifiziert) besitzen. Bei kurzem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure fällt Hydrazinsulfat aus; beim Erwärmen damit entweichen stechend nach Salzsäure riechende, sauer reagierende Dämpfe: Bildung von Ameisensäure.

Bildung von *N*-Amido-triazol aus *N*-Dihydro-tetrazin.

0.1 g Dihydrotetrazin vom Schmp. 125—126° wurden in einem Reagenzglas im Schwefelsäurebad bis zum Schmelzen erhitzt. Die Substanz zersetzte sich dabei unter Gasentwicklung (Ammoniakgeruch). Die wieder erstarrte Schmelze wurde in einigen Tropfen abs. Alkohols gelöst und mit wasserfreiem Äther versetzt. Aus der milchig-trüben Flüssigkeit schieden sich nach mehrstündigem Stehen lange, weiße Nadeln ab, die scharf bei 82—83° schmolzen und sich als in jeder Weise mit dem auf anderem Weg dargestellten *N*-Amidotriazol identisch erwiesen. Die wäßrige Lösung der Substanz gab mit Benzaldehyd nach längerem Stehen die charakteristische, aus feinen Nadeln bestehende Benzalverbindung vom Schmp. 171°.