

3. Kaliumsalz, $\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{KCl}^1$.

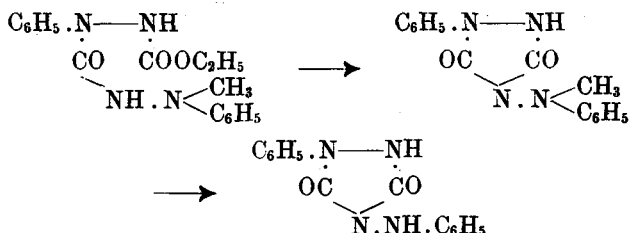
Man löst 1 g Chromsäure in 15 ccm salzsaurem Eisessig und fügt 0.7 g Chlorkalium in wenig Wasser gelöst hinzu. Hierbei scheidet sich das Chlorkalium wieder aus. Dann leitet man in der Kälte mindestens 1 Stunde lang Salzsäuregas ein, wobei sich das Chlorkalium allmählich in das Kaliumsalz des Chromoxychlorids verwandelt.

0.102 g Sbst. verbrauchten 11.4 ccm $\frac{1}{20}\text{-n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9.76\%$ sechswertiges Cr. — 0.110 g Sbst.: 12.4 ccm $\frac{1}{20}\text{-n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 9.79\%$ sechswertiges Cr. — Berechnet sind 10.6% sechswertiges Cr.

288. M. Busch: Zur Kenntnis des sogenannten »Dihydro-tetrazins«.

(Eingeg. am 17. April 1907; mitget. in d. Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

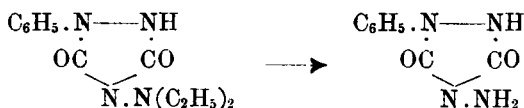
Die im letzten Heft dieser Berichte (S. 1470) erschienene Abhandlung von Curtius, Darapsky und Müller gibt mir Veranlassung, darauf hinzuweisen, daß ich außer in der von den genannten Forschern zitierten Untersuchung späterhin²⁾ noch einwandsfrei den Beweis geliefert habe, daß in den früher als Diketotetrazine angesehenen »Urazinen« in Wirklichkeit Amino-triazole vorliegen. Diesen Beweis konnte ich dadurch erbringen, daß es gelang, am Stickstoff dialkylierte Aminotriazole, über deren Konstitution ein Zweifel nicht obwalten kann, durch Elimination von Alkyl in Verbindungen überzuführen, die mit jenen fraglichen Urazinen sich identisch erwiesen. So erhielt ich aus dem Phenyl-methylphenyl-carbazidcarbon-säureester ein Triazol (Phenyl-methylphenylamino-urazol), das beim Entmethylieren in das sogenannte Diphenyl-urazin, d. h. Phenyl-anilido-urazol, überging:



¹⁾ Diese Berichte **39**, 4042 [1906].

²⁾ Diese Berichte **34**, 2313 [1901].

In gleicher Weise entstand aus dem Diäthylamino-phenyl-urazol durch Entfernen der beiden Äthylgruppen das »Monophenyl-urazin«, d. h. Amino-phenyl-urazol:



Angesichts dieser Beweisführung war ich einigermaßen erstaunt, zu sehen, daß bei der neuerdings durch die Arbeiten Bülows angeregten Diskussion über die Konstitution der Dihydropyrazine das Resultat meiner früheren Untersuchung scheinbar ganz unbeachtet blieb.

Daß der Bülowsche Beweis für die Auffassung des Dihydropyrazins als Aminotriazol nicht absolut bindend ist, darauf hat Stollé¹⁾ kürzlich schon hingewiesen; man wird allerdings zugeben, daß die von Stollé für das Kondensationsprodukt aus Dihydropyrazin und Diacetbernsteinsäureester konstruierte Formel zwar nicht unmöglich, aber wenig bestechend ist. Ferner habe ich in meiner ersten Arbeit²⁾ besonders darauf hingewiesen, daß von den Urazinen nur das Urazin selbst (das Bishydrazocarbonyl von Curtius und Heidenreich³⁾) und das Monophenyl-urazin eine Kondensation mit Aldehyden eingehen, also nur diejenigen Derivate, in denen ich Amino-urazole mit primärer Aminogruppe erkannte. Die Analogie in dem Verhalten der Urazine und Dihydropyrazine fiel mir natürlich auch damals schon auf, und ich bemerkte deshalb, daß das Dihydropyrazin, welches gerade von Hantzsch und Silberrad⁴⁾ eingehend studiert wurde, als wirkliches Tetrazin eine Kondensation mit Aldehyden nicht eingehen sollte⁵⁾. Vor einem voreiligen Analogieschluß warnte auch das Verhalten des von Curtius und Heidenreich⁶⁾ dargestellten Methenylcarbohydrazids, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{---} \text{N} \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CH}$, welches, nach der damaligen Auffassung dem Urazin analog gebaut, mit Benzaldehyd aber nicht in Reaktion tritt und demgemäß seinen Charakter als Te-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **75**, 94.

²⁾ Vergl. Chem. Zentralblatt **1901**, I, 933.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 482.

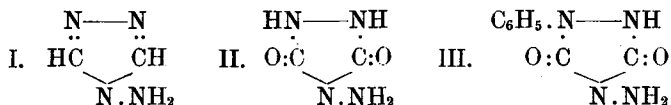
⁴⁾ Diese Berichte **33**, 69 [1900].

⁵⁾ Der Ref. im Zentralblatt gibt hier irrtümlicherweise an, daß das Dihydropyrazin nicht mit Benzaldehyd reagiere.

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 475.

trazin bewahrte¹⁾. Einige Jahre später hat Stollé²⁾ dann die von mir seinerzeit gelassene Lücke ausgefüllt, indem er konstatierte, daß die Dihydotetrazine tatsächlich mit Aldehyden unter Wasseraustritt reagieren, während Bülow³⁾ neuerdings ihre Kondensationsfähigkeit gegenüber Diacetbernsteinsäureester auffand und daraus den folgerichtigen Schluß hinsichtlich der Konstitution der Dihydotetrazine zog, allerdings ohne meine eingehenden Untersuchungen auf dem vorliegenden Gebiet zu erwähnen.

Zugunsten der Tetrazinformel der Dihydotetrazine führt Stollé in seiner letzten Abhandlung⁴⁾ gleich Pinner in früheren Jahren wieder ins Feld, daß ein *N*-Amino-triazol (I) sehr stark basische Eigenschaften zeigen müßte. Demgegenüber möchte ich nochmals daran erinnern, daß auch beim Amino-urazol (II) wie beim Aminophenyl-urazol (III) basische Eigenschaften durchaus nicht zu erkennen sind.



Die Verhältnisse liegen aber hier kaum anders wie beim Aminotriazol, indem in beiden Fällen das eine Stickstoffatom des Hydrazinrestes sich an zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen befindet und dadurch die freie Aminogruppe in ihrer Basizität so auffallend beeinträchtigt erscheint.

Wenn man Hr. Stollé auch darin beipflichten kann, daß allein die von Bülow beobachtete Kondensationsfähigkeit des Dihydotetrazins gegenüber Diacetbernsteinsäureester in der vorliegenden Frage nicht unbedingt beweiskräftig ist, so scheint mir in Übereinstimmung mit Curtius auf Grund meiner bei den Aminourazolen (»Urazinen«) gesammelten Erfahrungen heute keine Zweifel mehr zu bestehen, daß die fraglichen Dihydotetrazine gleich den Urazinen in die Reihe der Aminotriazole zu stellen sind.

¹⁾ Dieses Ketotetrazin dürfte sich nach den Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Müller (diese Berichte **40**, 837 [1907]) aber vermutlich in das entsprechende Aminotriazol umlagern lassen.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **68**, 468; **71**, 30. Warum Stollé auch neuerdings (diese Berichte **39**, 827 [1906]) die als tatsächlich falsch erwiesene alte Formel des Urazins wieder heranzieht, vermag ich nicht einzusehen.

³⁾ Diese Berichte **39**, 2618 [1906]. ⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **75**, 97.