

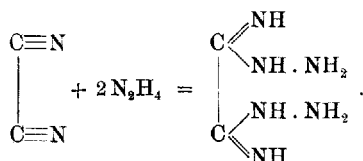
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.159. Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin
auf Nitrile;

von

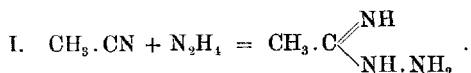
Ernst Müller und **Leonhard Herrdegen**.¹⁾

(Eingegangen am 12. März 1921.)

Curtius und Dedichen²⁾ erhielten beim Einleiten von Cyan in Hydrazinhydrat eine weiße, krystallinische Substanz, die sie als Carbohydrazimin bezeichneten, und die durch Anlagerung von 2 Mol. Hydrazin an die beiden Cyangruppen entstanden war:



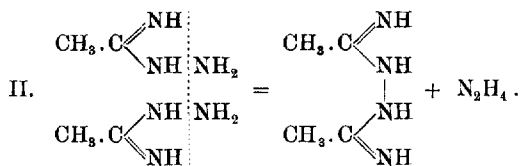
Curtius und Dedichen³⁾ haben weiter gezeigt, daß auch die Nitrile, wenn auch erst bei höherer Temperatur und unter Druck, mit Hydrazinhydrat zu reagieren vermögen. Nach ihrer Auffassung verläuft die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acetonitril folgendermaßen: Zunächst lagert sich Hydrazin an das Nitril an unter Bildung von Methylcarbohydrazimin. Von diesem vereinigen sich darauf bei der hohen Temperatur 2 Mol. unter Austritt von Hydrazin zu Methylhydrazicarbimin



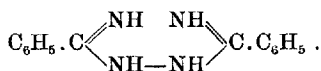
¹⁾ Leonhard Herrdegen, „Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1918. Druck von J. Hörning.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 245 (1894); 52, 272 (1895).

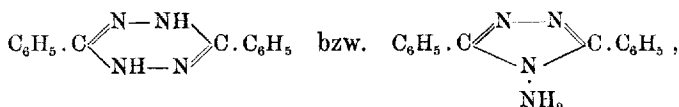
³⁾ Ebenda.



Ganz analog lieferte Hydrazinhydrat mit Benzonitril Phenylhydrazicarbimin,



Letzteres müßte identisch sein mit dem zuerst von Pinner¹⁾ aus Benzimidoäther und Hydrazin erhaltenen Dibenzenylhydrazidin, ist aber in Wirklichkeit Diphenyl-Isodihydotetrazin²⁾, das man jetzt nach dem Vorgang von Bülow³⁾ als Diphenyl-N-aminotriazol,



betrachtet. Die Substanz enthält somit 2 Wasserstoffatome weniger, als Curtius und Dedichen angenommen hatten. Tatsächlich hatten diese auch bei der Analyse weniger Wasserstoff gefunden, als das vermeintliche Dihydrazidin verlangt.⁴⁾ Auch die aus Acetonitril dargestellte Verbindung gehört nach ihrem ganzen Verhalten in die Reihe der N-Aminotriazole.

Dedichen⁵⁾ äußerte später die Vermutung, daß bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile diese zunächst unter Verseifung und Ammoniakabspaltung primäre Säurehydrazide liefern und letztere darauf, wie beim Erhitzen für

¹⁾ Ber. 26, 2130 (1893).

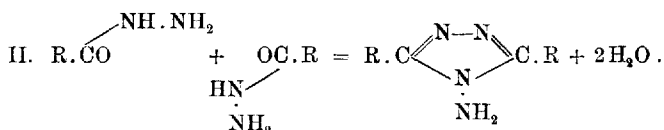
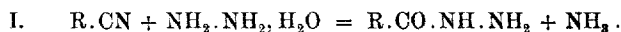
²⁾ Pinner u. Caro, Ber. 27, 3274, Anm. 1 (1894); vgl. auch Curtius, dies. Journ. [2] 52, 272 (1895).

³⁾ Ber. 39, 2618, 4106 (1906); vgl. dazu Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 40, 1470 (1907); Stollé, dies. Journ. [2] 75, 94, 416 (1907); Busch, Ber. 40, 2093 (1907).

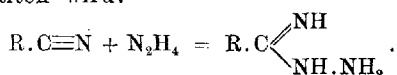
⁴⁾ Curtius u. Dedichen, dies. Journ. [2] 50, 256 (1894).

⁵⁾ Ber. 39, 1855 (1906).

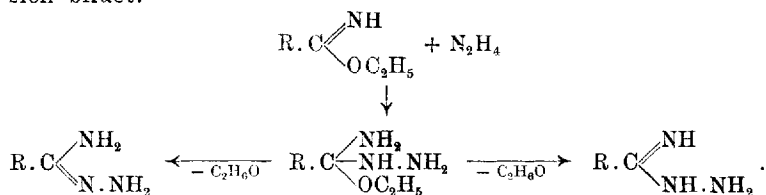
sich nach Pellizari¹⁾ und Stollé²⁾, in N-Aminotriazole übergehen:



Es ist aber wahrscheinlicher anzunehmen, daß hierbei nach der ursprünglichen Ansicht von Curtius und Dedichen³⁾ und ganz, wie bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cyan⁴⁾, eine Anlagerung von Hydrazin an die Cyangruppe stattfindet und so zunächst ein Carbohydrazimin oder Monohydrazidin erhalten wird:



Monohydrazidine wurden zuerst von Pinner⁵⁾ dargestellt im Laufe seiner schönen und umfassenden Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther. Bei dieser Reaktion entsteht wohl zunächst ein freilich nicht faßbares Additionsprodukt, aus dem sodann Alkohol austritt, wobei entweder ein Amidhydrazon oder das tautomere Imidhydrazid sich bildet:



Pinner betrachtet die Monohydrazidine auf Grund ihres gesamten chemischen Verhaltens als Amidverbindungen, weist indessen auch auf die Möglichkeit einer Tautomerie hin. Die Monohydrazidine, die einzigen direkten Einwirkungsprodukte

¹⁾ Gazz. chim. **26**, II, 430 (1896); Chem. Zentralbl. 1899, I, 1240.

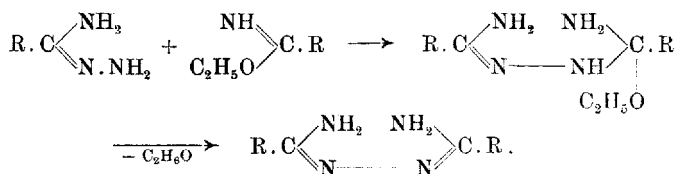
²⁾ Dies. Journ. [2] **68**, 464 (1903).

³⁾ Dies. Journ. [2] **50**, 246 (1894).

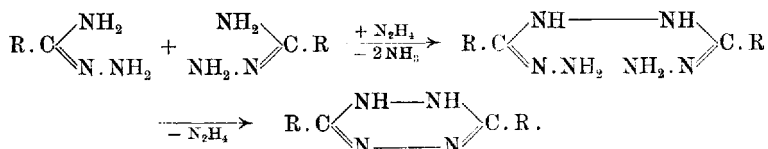
⁴⁾ Ebenda S. 245.

⁵⁾ Ber. **27**, 984, 3273 (1894); **28**, 465 (1895); **30**, 1871, 2010 (1897); Ann. Chem. **297**, 221 (1897); **298**, 1 (1897).

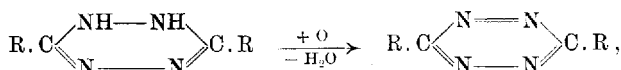
von Hydrazin auf Imidoäther, sind nun aber äußerst reaktionsfähig, so daß schon bei ihrer Entstehung ein Teil stets weiter umgewandelt wird. So bilden sich daraus mit unverändertem Imidoäther unter Abspaltung von Alkohol die Dihydrazidine,



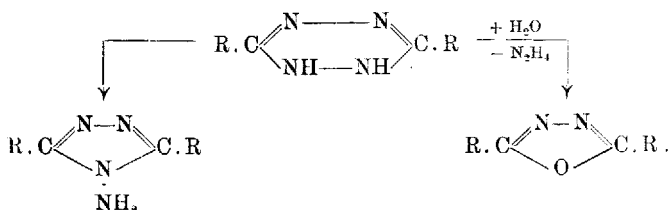
während bei Gegenwart kleiner Mengen freien Hydrazins die ringförmigen Dihydrotetrazine erhalten werden, indem 2 Mol. Monohydrazidin mit 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Ammoniak ein nicht existenzfähiges Zwischenprodukt liefern, das sofort wieder Hydrazin abgibt:



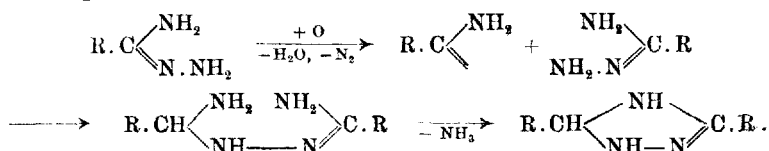
Die rötlichgelben Dihydrotetrazine, die als Hydrazoverbindungen schon durch den Sauerstoff der Luft zu den zugehörigen Azokörpern, den tief scharlach- bis blauroten Tetrazinen, oxydiert werden,



gehen weiter beim Erhitzen mit konzentrierten Säuren unter Ringverengerung einerseits in farblose, nicht mehr oxydationsfähige, isomere N-Aminotriazole (Iso-Dihydrotetrazine) über, andererseits durch Austausch der Hydrazogruppe gegen Sauerstoff in Furodiazole (Diazoxole):



Eine besonders merkwürdige freiwillige Zersetzung erfahren die Monohydrazidine endlich durch Kalilauge: Unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwicklung von Stickstoff entsteht aus 1 Mol. Monohydrazidin ein nicht existenzfähiges Zwischenprodukt, das sich sofort mit einem zweiten Mol. unveränderten Monohydrazidins vereinigt, diese Verbindung verliert spontan Ammoniak und liefert ein Dihydrotriazol:



So stellt das Reaktionsprodukt aus salzsaurem Imidoäther, Kalilauge und Hydrazinsulfat immer ein kompliziertes Gemisch von Monohydrazidinen, Dihydrazidinen, Dihydrotetrazinen, Tetrazinen und Dihydrotriazolen dar.

Nach diesen grundlegenden Untersuchungen von Pinner durfte man auch in unserem Falle, bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile, vor allem die Bildung von Dihydrotetrazinen und Tetrazinen erwarten. Daß solche tatsächlich hierbei entstehen, deutet schon eine Bemerkung in der alten Arbeit von Curtius und Dedichen an. Sie beobachteten nämlich, daß sich die wäßrige Lösung des aus Acetonitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei 150° erhaltenen Produktes an der Luft violettrot färbte.¹⁾ Diese Erscheinung läßt sich nur durch Oxydation von vorhandenem Dimethyldihydrotetrazin zum entsprechenden Tetrazin erklären. Später fanden K. A. Hofmann und Ehrhart²⁾, daß Benzonitril beim Stehen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung bald starke Rotfärbung zeigte und beim Durchleiten von Luft Diphenyltetrazin sich daraus abschied.

Wir vermuten, daß die N-Aminotriazole auch hier nicht unmittelbar aus den Monohydrazidinen sich bilden, sondern sekundär aus Dihydrotetrazinen durch Umlagerung infolge der angewandten hohen Temperatur hervorgehen. So haben Curtius, Darapsky und Müller³⁾ schon vor längerer Zeit gefunden,

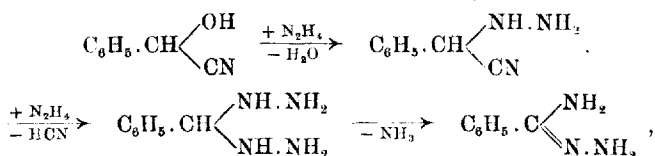
¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 256 (1894).

²⁾ Ber. 45, 2732 (1912).

³⁾ Ber. 40, 822 (1907).

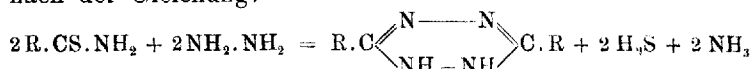
daß das unsubstituierte Dihydratotetrazin bereits beim Schmelzen sich in N-Aminotriazol umlagert; ein analoges Verhalten zeigt nach neueren Beobachtungen¹⁾ auch Dimethyldihydratotetrazin.

Einen besonderen Verlauf nimmt die von Darapsky²⁾ untersuchte Einwirkung von Hydrazin auf Mandelsäurenitril; man sollte aus diesem Oxyssäurenitril eigentlich die Bildung eines Hydrazinosäurenitrils erwarten, in Wirklichkeit aber erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Blausäure und Ammoniak Dibenzenylhydrazidin und Diphenyldihydratotetrazin. Diese eigentümliche Reaktion ist vielleicht so zu erklären, daß das zunächst entstehende Hydrazinosäurenitril mit Hydrazin unter Austritt von Blausäure ein unbeständiges Zwischenprodukt liefert, das sofort Ammoniak verliert und so Monobenzenylhydrazidin liefert,



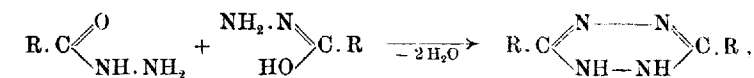
welch letzteres endlich weiter in Dibenzenylhydrazidin und Diphenyldihydratotetrazin übergeht.

Dihydratotetrazine entstehen ferner, wie Junghahn³⁾ gefunden hat, durch Einwirkung von Hydrazin auf Thiamide nach der Gleichung:



Auch bei dieser Reaktion kann man die Zwischenbildung von Monohydratidinen annehmen.⁴⁾

Auf anderem Wege, von Säurehydraziden ausgehend, gelangte Stollé⁵⁾ zu Dihydratotetrazinen. Er erhielt zunächst aus primären Hydraziden beim Erhitzen neben N-Aminotriazolen (vgl. S. 115) auch Dihydratotetrazine,



¹⁾ Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 48, 1624 (1915).

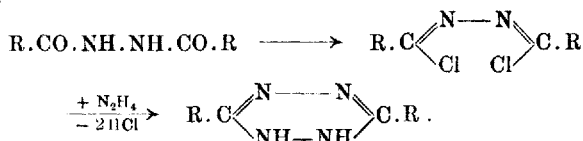
²⁾ Dies. Journ. [2] 97, 186 (1918).

³⁾ Ber. 31, 312 (1898).

⁴⁾ Junghahn u. Runimowicz, Ber. 35, 3932 (1902).

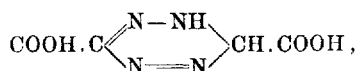
⁵⁾ Dies. Journ. [2] 68, 464 (1903); 73, 277 (1906); 75, 416 (1907).

sowie weiter letztere allein aus Dihydraziden durch Überführung in Dihydrazidchloride und Umsetzung dieser mit Hydrazinhydrat:

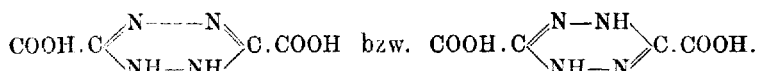


Dicarbonsäuren des Dihydrotetrazins, die wegen der eigentümlichen Bildung von Isomeren und deren Zerfall bei der Hydrolyse besonderes Interesse verdienen, gewannen Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ im Laufe ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Basen auf Diazoessigester.

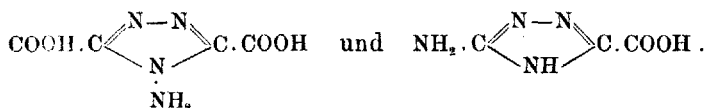
Mit konzentrierter Kalilauge, flüssigem Ammoniak oder primären Aminen liefert Diazoessigester in der Kälte Verbindungen, die sich von der bimolekularen C,N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-2,6-dicarbonsäure (Pseudodiazoessigsäure),



ableiten; erhitzt man dagegen den Diazoester mit konzentriertem Alkali oder starkem Ammoniak, so bilden sich die Alkalisalze bzw. das Amid der N,N-1,2- bzw. N,N-1,4-Dihydro-1,2,4,5 tetrazin-3,6-dicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure):

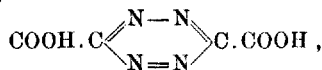


Bei fortgesetzter Einwirkung stärkster Kalilauge in der Wärme entstehen endlich unter Ringverengerung zwei weitere Säuren, nämlich eine mit obigen Säuren isomere Dicarbonsäure des N-Aminotriazols, sowie weiter unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd eine Monocarbonsäure des C-Aminotriazols:

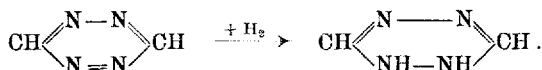


¹⁾ Vgl. die zusammenfassende Abhandlung Ber. 41, 3161 (1908); vgl. ferner Ber. 42, 3284 (1909); Müller, Ber. 42, 3270 (1909).

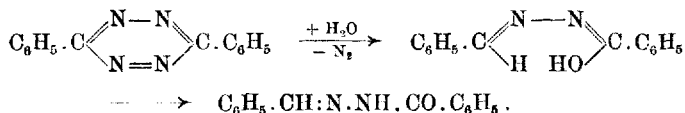
N,N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure) läßt sich durch salpetrige Säure leicht zur tiefroten 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure,



oxydieren. Aus dieser erhielten endlich Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ durch Erhitzen unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd die Stammsubstanz aller symmetrischen Tetrazine, das 1,2,4,5-Tetrazin selbst, und durch dessen Reduktion das bisher gleichfalls noch unbekannte wahre Dihydrotetrazin:



Die Hydrolyse diarylierter Tetrazine wurde schon von Pinner²⁾ näher studiert. Er fand, daß Diphenyltetrazin beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Stickstoff entwickelte und eine bei 206° schmelzende Verbindung lieferte, die er selbst freilich als ein Isomeres des Benzalbenzhydrazids, nämlich als s-Phenyloxymethylenbenzylidenhydrazon, ansah, während Bamberger³⁾ sie zuerst als mit diesem identisch betrachtete:



Eingehend haben später Curtius, Darapsky und Müller⁴⁾ die hydrolytische Spaltung der von ihnen aus dem Diazoessigester dargestellten Dicarbonsäuren des Tetrazins, N,N-Dihydro- und C,N-Dihydrotetrazins untersucht. Diese zerfallen zum Teil schon beim Erwärmen mit Wasser, völlig aber beim Kochen mit verdünnten Säuren. Dabei ergab sich die allgemeine Regel, daß eine im Molekül vorhandene Azogruppe —N=N— mit zwei doppelt untereinander gebundenen Stickstoffatomen als freier Stickstoff austritt, während zwei einfach untereinander

¹⁾ Ber. 40, 84 (1907).

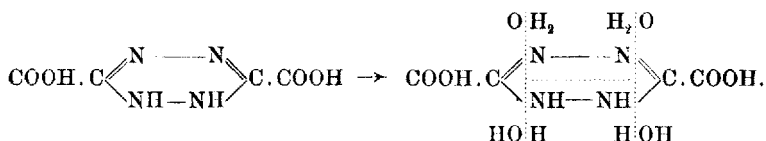
²⁾ Ber. 27, 1007 (1894); Ann. Chem. 297, 265 (1897).

³⁾ Ber. 33, 3197, Anm. (1900).

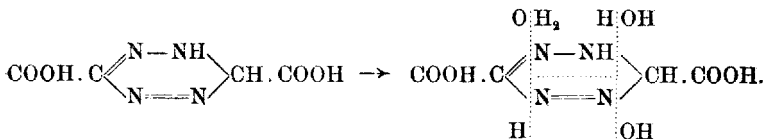
⁴⁾ Ber. 41, 3165 (1908); vgl. auch Curtius, Z. f. angew. Chem. 24, I, 9 (1911).

gebundene Stickstoffatome, d. h. die Gruppen $=N-N=$, $-NH-NH-$ und $=N-NH$, bei vollständiger Hydrolyse als Hydrazin erhalten werden.

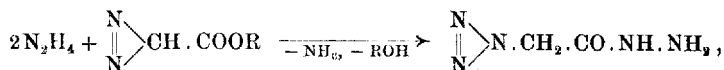
So liefert N,N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 2 Mol. Hydrazinsalz und 2 Mol. Oxalsäure, die hierbei weiter in Ameisensäure und Kohlensäure gespalten wird:



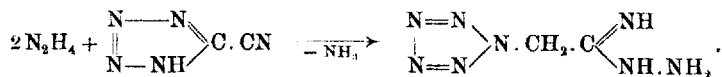
C,N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (Pseudodiazoessigsäure) dagegen zerfällt bei der Hydrolyse in 1 Mol. Stickstoff, 1 Mol. Hydrazin und 2 Mol. Glyoxylsäure nach dem Schema:



Im Jahre 1915 glaubte Lifschitz¹⁾, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrazolnitril die Synthese von Pentazolen erreicht zu haben. Nach seiner Annahme verläuft die Reaktion in ähnlicher Weise wie die früher von Curtius, Darapsky und Bockmühl²⁾ untersuchte Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester. Wie dort unter Austritt von Ammoniak und Alkohol Azidoacethydrazid erhalten wurde,



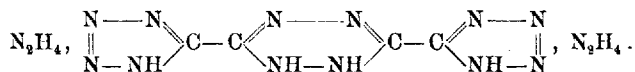
sollte hier analog unter Entwicklung von Ammoniak das Kohlenstoffatom des Tetrazolrings durch Stickstoff ersetzt werden und so unter gleichzeitiger Anlagerung von 1 Mol. Hydrazin an die Cyangruppe das Hydrazidin der Pentazidoessigsäure entstehen:



¹⁾ Ber. 48, 410 (1915).

²⁾ Ber. 41, 344 (1908).

Wie sich aber durch die Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ herausstellte, war das vermeintliche Hydrazidin der Pentazidoessigsäure in Wirklichkeit das Bis-Diammoniumsalz des Ditetrazyldihydrotetrazins,



Auch die zahlreichen anderen daraus dargestellten angeblichen Pentazolverbindungen von Lifschitz erwiesen sich sämtlich als Derivate dieses Tetrazins. Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Tetrazolnitril tritt somit nur die Cyangruppe in normaler Weise mit Hydrazin in Reaktion, während der Tetrazolring gänzlich unverändert bleibt, wie dies übrigens bei seiner großen Beständigkeit auch von vornherein zu erwarten war.

Es lag nahe zu prüfen, wie weit überhaupt durch die Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile Dihydrotetrazine und Tetrazine der verschiedensten Art erhalten werden können.

Das zuerst von Curtius und Dedichen²⁾ studierte Verhalten des einfachsten Alkylnitrils, des Acetonitrils, gegen Hydrazin hatten Curtius, Darapsky und Müller schon bei ihrer Widerlegung der Lifschitzschen Arbeit aufs neue in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen. Durch Kochen von Acetonitril mit Hydrazinhydrat wurde hauptsächlich Dimethyl-N-aminotriazol neben wenig Dimethyldihydrotetrazin erhalten. Wurde dagegen Acetonitril mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so entstand fast ausschließlich Dimethyldihydrotetrazin.

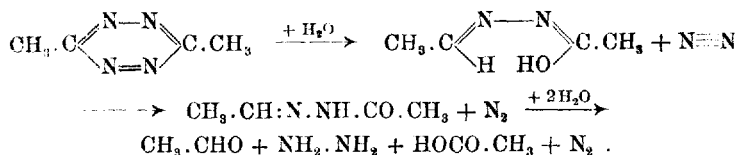
Wir haben nunmehr die Einwirkung von Hydrazin auf die verschiedensten Alkylnitrile näher studiert und zunächst Dimethyltetrazin³⁾ in größeren Mengen dargestellt. Die Angaben über die Eigenschaften des Dimethyltetrazins konnten wir durchaus bestätigen. Neu festgestellt wurden das Absorptionsspektrum seiner ätherischen Lösung sowie die Zerfallsprodukte bei der Hydrolyse.

¹⁾ Ber. 48, 1614 (1915); Lifschitz, Ber. 49, 489 (1916).

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 246 (1894); 52, 272 (1895).

³⁾ Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 48, 1633 (1915).

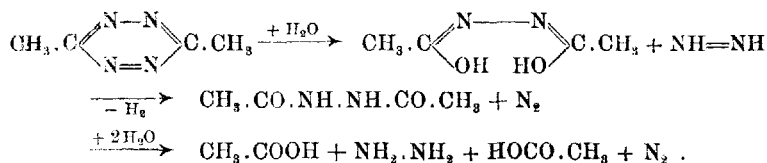
Dimethyltetrazin sollte beim Kochen mit Säuren folgendermaßen zerfallen:



Nun erhielten wir aber an Stelle von einem Mol. Stickstoff nur annähernd $\frac{1}{2}$ Mol., statt des zu erwartenden einen Mol. Hydrazins dagegen nahezu $1\frac{1}{4}$ Mol. Die Menge der Essigsäure war nur die Hälfte der berechneten. Aldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Auch Ammoniak, das sich durch die oxydierende Wirkung von Hydrazin auf Acetaldehyd hätte bilden können¹⁾, wurde nicht gefunden.

Den wirklichen Verlauf der Hydrolyse kann man sich folgendermaßen erklären: Dimethyltetrazin zerfällt zunächst in geringer Menge nach obigem Schema. Der so entstehende Acetaldehyd reduziert sodann noch unzersetztes Tetrazin zum Dihydotetrazin, welches letzteres bei der Hydrolyse keinen Stickstoff, dafür aber zwei Mol. Hydrazin liefert. Der Verlauf der Reaktion entspricht somit ganz der schon von Curtius, Darapsky und Müller²⁾ näher untersuchten Hydrolyse des Tetrazins selbst, wobei gleichfalls weniger Stickstoff, aber mehr Hydrazin und kein Formaldehyd erhalten wurde.

Die Hydrolyse könnte aber auch so vor sich gehen, daß das Dimethyltetrazin zunächst in Diacethydrazid und das unbeständige Diimid gespalten wird, welches letzteres unter Stickstoffentwicklung seinen Wasserstoff an noch unverändertes Tetrazin abgibt und dieses so zum Dihydotetrazin reduziert:



Nach dieser Auffassung würde überhaupt kein Aldehyd, auch nicht vorübergehend, gebildet, nach beiden Erklärungs-

¹⁾ Vgl. Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 39, 3413 (1906).

²⁾ Ber. 40, 1178 (1907).

weisen aber entsteht intermediär ein Dihydrotetrazin, das Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ bei der Zersetzung von Ditetrazyltetrazin mit wäßriger oder alkoholischer Salzsäure auch als solches isolieren konnten.

Wir haben weiter die Einwirkung von Hydrazin auf Propionitril untersucht. Durch mehrtägiges Sieden des Gemisches beider Verbindungen entstand ein flüssiges Reaktionsprodukt, das nach dem Eindunsten im Vakuum neben geringen Mengen von Diäthylhydrotetrazin größere Mengen von Diäthyl-N-aminotriazol enthielt. Diäthylhydrotetrazin ward durch Oxydation mit salpetriger Säure in Diäthyltetrazin übergeführt, welches letzteres durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung in das Diäthylhydrotetrazin zurückverwandelt wurde.

Die Hydrolyse von Diäthyltetrazin verlief der von Dimethyltetrazin analog. Unter Austritt von 1 Mol. Stickstoff und Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin sollten neben 1 Mol. Propionaldehyd 1 Mol. Propionsäure entstehen. Das Experiment ergab jedoch nur etwa $\frac{1}{4}$ Mol. Stickstoff, neben etwa je 1 Mol. Hydrazin und Propionsäure. Propionaldehyd war nicht nachzuweisen. Auch Ammoniak wurde nicht gefunden.

Durch mehrtägiges Erhitzen von n-Butyronitril und Hydrazin unter Rückfluß und nachheriges Eindunsten im Vakuum entstand eine weiße, feste Masse. Diese enthielt nur Spuren des erwarteten Dihydrotetrazins, denn bei der Oxydation mit salpetriger Säure trat unter Gasentwicklung in der wäßrigen Lösung des Dihydrokörpers nur geringe, bald wieder verschwindende Rotfärbung ein, von entstandenem Di-n-butyryltetrazin herrührend.

Auf Iso-Valeronitril wirkt wasserfreies Hydrazin beim Erhitzen nicht ein. Es bildet sich kein Dihydrotetrazin mehr. Durch Oxydation erhält man keine Rotfärbung.

Es zeigt sich somit, daß bei der Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile Dihydrotetrazine in um so geringerem Maße entstehen, je weiter man in der homologen Reihe der Nitrile zu den höheren Gliedern aufsteigt. Da die Versuche mit den aliphatischen Nitrilen wenig befriedigende Resultate gaben,

¹⁾ Ber. 48, 1619 (1915).

haben wir weiter die Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile der aromatischen Reihe untersucht.

Beim Zusammenbringen von Benzonitril mit wasserfreiem Hydrazin und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur tritt erst nach einigen Monaten Reaktion ein; unter Ammoniakentwicklung krystallisieren aus dem Flüssigkeitsgemisch gelbe Nadeln von Diphenyldihydrotetrazin aus. Der geringste Luftzutritt genügt zur Oxydation des Diphenyldihydrotetrazins zum bläulich rot gefärbten, in prächtigen Nadeln krystallisierenden Diphenyltetrazin. Rascher gelangt man zum Ziele durch mehrtägiges Erhitzen von Benzonitril mit wasserfreiem Hydrazin am Rückflußkühler. Es entsteht ausschließlich Diphenyldihydrotetrazin, das durch Oxydation mit salpetriger Säure, ja schon durch Luftsauerstoff, in Diphenyltetrazin übergeführt wird, welches Pinner¹⁾ zuerst durch Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther gewonnen hatte.

Daß Benzonitril auch mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung und zwar schon in der Kälte Diphenyldihydrotetrazin und weiter Diphenyltetrazin liefert²⁾, wurde bereits S. 117 erwähnt.

Die Aufspaltung des Diphenyltetrazins beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zu Benzalbenzhydrazid nach Pinner³⁾ wurde gleichfalls bereits S. 120 erwähnt. Wir haben die Hydrolyse, wie auch sonst, durch Kochen mit Säuren ausgeführt. Man sollte so bei normalem, völligem Zerfall je 1 Mol. Stickstoff, Hydrazin, Benzaldehyd und Benzoesäure erwarten. Es zeigte sich jedoch auch hier, daß die Spaltung teilweise in anderer Richtung verläuft. Nur je $\frac{1}{2}$ Mol. Stickstoff und Hydrazin neben wenig Benzoesäure wurden erhalten. Geringe Mengen von Benzaldehyd konnten als m-Nitrobenzhydrazon nachgewiesen werden. Außerdem war noch Diphenylfurodiazol entstanden. Seine Bildung ist wohl so zu erklären, daß Diphenyltetrazin teilweise zunächst zu Diphenyldihydrotetrazin reduziert wird; dieses liefert sodann, wie schon Pinner⁴⁾ fand, mit Säuren unter Abspaltung von Hydrazin Diphenyldiazoxol oder Diphenylfurodiazol (vgl. auch S. 116).

¹⁾ Ber. 26, 2133 (1893).

²⁾ K. A. Hofmann und Ehrhart, Ber. 45, 2732 (1912).

³⁾ Ann. Chem. 297, 265 (1897).

⁴⁾ Ebenda, S. 263.

Benzylcyanid gab, mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, durch die eintretende Rötung zu erkennen, daß sich ein Tetrazin gebildet hatte. Es gelang aber nicht, dieses aus der Flüssigkeit abzuscheiden. Dagegen konnte das Dibenzylaminotriazol¹⁾, das beim Erkalten der Flüssigkeit krystallin sich ausschied, gefaßt und als solches durch die Analyse identifiziert werden. Wurde Benzylcyanid mit wasserfreiem Hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so trat selbst nach Monate langem Stehen keine Reaktion ein. Auch beim Erhitzen von Benzylcyanid mit wasserfreiem Hydrazin im Rohr entstand nur das Amino-triazol.

Wir haben weiter die drei Tolunitrile in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Auf Ortho-Tolunitril wirkte wasserfreies Hydrazin überhaupt nicht ein.

Aus Para-Tolunitril und wasserfreiem Hydrazin schieden sich bei mehrtägigem Kochen unter Rückfluß schon in der Wärme gelbe Krystalle von Di-p-tolyldihydrotetrazin²⁾ aus. Letzteres läßt sich durch salpetrige Säure zu Di-p-tolyltetrazin³⁾ oxydieren. Die Oxydation kann auch durch Luft sowie durch Brom in Eisessig ausgeführt werden.

Besonders glatt verläuft die Reaktion zwischen Meta-Tolunitril und Hydrazin. Wird m-Tolunitril mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so erhält man beim Erkalten ausschließlich gelbe Nadelchen von Di-m-tolyldihydrotetrazin. Dieses wird durch salpetrige Säure zu dem schön roten Di-m-tolyltetrazin oxydiert. Letzteres wird umgekehrt durch Reduktion mit Zinkstaub und ganz verdünnter Schwefelsäure in ätherischer Lösung in das Dihydrotetrazin zurückverwandelt.

Bei eintägigem Erhitzen von wasserfreiem Hydrazin mit m-Tolunitril wird kein Di-m-tolyldihydrotetrazin mehr erhalten, sondern dessen Umlagerungsprodukt, das in weißen Blättchen krystallisierende Di-m-tolylaminotriazol.

Die Hydrolyse des Di-m-tolyldihydrotetrazins verlief in

¹⁾ Pinner, Ann. Chem. 298, 22 (1897).

²⁾ Ebenda S. 14.

³⁾ Ebenda S. 17.

zwei Phasen. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure entstand zunächst neben Hydrazinchlorid Di-m-tolylfurodiazol. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck wurden dagegen, wie es der völlige Zerfall verlangt, je 2 Mol. Hydrazin und m-Toluylsäure erhalten.

Bei der Hydrolyse des Di-m-tolyltetrazins waren zu erwarten: Je 1 Mol. m-Tolylaldehyd, Stickstoff, Hydrazin und m-Toluylsäure. Der Aldehyd konnte nicht sicher nachgewiesen werden. Die übrigen Spaltungsprodukte wurden dagegen erhalten.

β -Naphtonitril reagiert mit wasserfreiem Hydrazin in gleicher Weise wie p-Tolunitril. Das erhaltene Di- β -naphtyldihydrotetrazin gab bei der Oxydation rotes Di- β -naphtyltetrazin.

Di- β -naphtyldihydrotetrazin wird beim Kochen mit Säuren nur zum kleinen Teil in β -Naphthoesäure und Hydrazin, zum größeren Teil aber in Di- β -naphtylfurodiazol und Hydrazin gespalten.

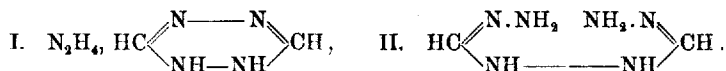
Die Einwirkung von Hydrazin auf das denkbar einfachste Nitril, die Blausäure, mußte zur Synthese des Dihydrotetrazins selbst führen, und daraus mußte das Tetrazin, die Stammsubstanz aller dieser Körper, gewonnen werden können.

Franzen und Lucking¹⁾ haben bereits versucht, aus Hydrazinhydrat und wasserfreier Blausäure das Diammoniumsalz darzustellen, konnten es aber nicht in fester Form isolieren. Wir erhielten die sehr unbeständige Verbindung beim Zusammengeben von absoluter Blausäure und wasserfreiem Hydrazin unter Turbinieren in der Kälte als schneeweiße Krystallmasse. Das Salz zersetzte sich rasch spontan und konnte deshalb nicht abgewogen und analysiert werden. Indessen ließ sich das Mengenverhältnis von Hydrazin zu Blausäure ermitteln. Es entsprach der erwarteten Formel $N_2H_5.CN$.

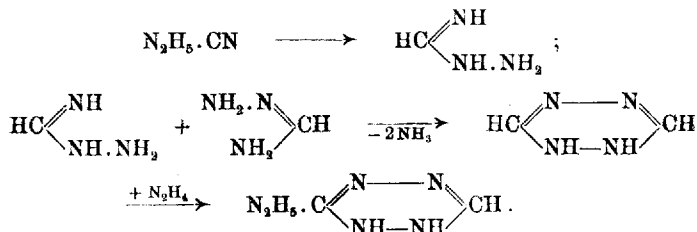
Beim Schmelzen und darauffolgenden Erwärmen des weißen Salzes bis zu 55° erhält man unter lebhafter Ammoniakentwicklung eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die im Vakuum zu einer hellgelben, festen Masse erstarrt. Die Ana-

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 70, 147 (1911).

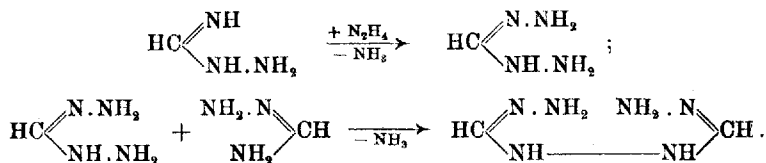
lyse lieferte die Bruttoformel $C_2H_6N_6$. Für die Konstitution der gelben Verbindung kommen zwei Formeln in Frage:



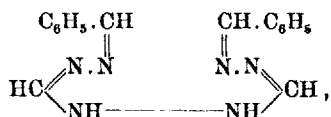
Die Entstehung eines Körpers von Formel I kann folgendermaßen erklärt werden: Das Diammoniumsalz der Blausäure lagert sich beim Schmelzen teilweise in das entsprechende Hydrazidin um, von welchem sich nunmehr zwei Mol. unter Abspaltung von Ammoniak zu Dihydotetrazin vereinigen. Der sich nicht umlagernde Teil des Diammoniumsalzes ist beim Schmelzen höchst wahrscheinlich in seine beiden Komponenten, Blausäure und Hydrazin, wieder zerfallen. Letzteres könnte sich an das freie Dihydotetrazin anlagern unter Bildung eines sauren Diammoniumsalzes:



Nach obiger Formel II wäre der erhaltene gelbe Körper Dimethinhydrazodihydrazon. Seine Entstehung wäre so zu deuten: 1 Mol. Hydrazidin tritt mit Hydrazin unter Abspaltung von einem Mol. Ammoniak zu einer labilen Verbindung zusammen, die sofort mit einem zweiten Mol. Hydrazidin unter erneutem Verlust von einem Mol. Ammoniak reagiert:

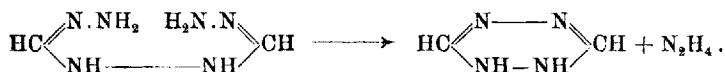


Bei genauerer Untersuchung der gelben Substanz wurde gefunden, daß sie mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt lieferte, das annähernd die Zusammensetzung des Dibenzal-Dimethinhydrazodihydrazons,



hatte. Allerdings wurden daneben auch größere Mengen von Benzaldazin erhalten.

Somit dürfte die Formel II der wahrscheinlichste Ausdruck für die Konstitution der gelben Verbindung sein. Wie nach dieser Formel zu erwarten, zerfällt die Verbindung beim Auflösen in verdünnter Säure leicht unter Ringschluß in Dihydotetrazin und Hydrazin:



Wird ferner die Substanz in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit Nitrit versetzt, so entsteht sofort das prächtig rote Tetrazin¹⁾, das mit Äther ausgezogen werden kann. Durch Reduktion der ätherischen Lösung mit Zinkstaub wurde nach Verdunsten des Äthers Dihydotetrazin²⁾ erhalten. Eine kleine Probe davon gab leicht mit Nitrit und etwas verdünnter Essigsäure wieder Tetrazin.

Durch Erhitzen obigen Körpers $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_6$ bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung entstand endlich N-Aminotriazol³⁾, das zur weiteren Charakterisierung mit salpetriger Säure in Triazol⁴⁾ übergeführt wurde. Man wird auch hier, wie bei der Einwirkung von verdünnter Säure, zunächst Spaltung in Dihydotetrazin und Hydrazin anzunehmen haben, von denen ersteres sich sodann in N-Aminotriazol umlagert.

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther war Pinner⁵⁾ anfangs der Meinung, daß der Bildung der Dihydotetrazine die von Dihydrazidinen vorausgeht, gab aber später diese Ansicht auf, da fertiges Dibenzenylhydrazidin nicht mit Hydrazin reagierte, und nahm statt dessen, wie bereits S. 116 näher ausgeführt wurde, ein anderes, freilich nur hypothetisches Zwischenprodukt⁶⁾ an. Auch

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 40, 84 (1907).

²⁾ Ebenda S. 836.

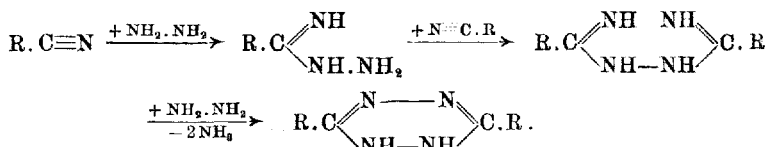
³⁾ Ebenda S. 837.

⁴⁾ Ebenda S. 827, 836.

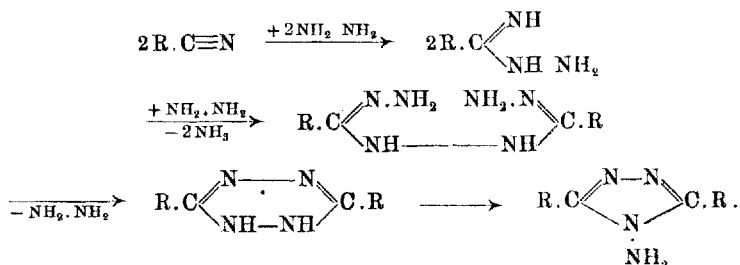
⁵⁾ Ber. 27, 986 (1894).

⁶⁾ Ber. 30, 1873 (1897); Ann. Chem. 297, 230 (1897).

Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ betrachteten bei der ähnlich verlaufenden Reaktion zwischen Hydrazin und Nitrilen die Dihydrazidine als Zwischenstufen im Sinne des Schemas:



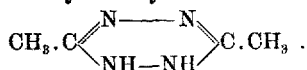
Nachdem es uns aber nunmehr bei dem einfachsten und besonders reaktionsfähigen Nitril, der Blausäure, gelungen, in obigem Dimethinhydrazodihydrazon, das so äußerst leicht in Dihydrotetrazin und weiter in N-Aminotriazol übergeht, die Stammsubstanz der von Pinner bei der Umwandlung der Monohydrazidine in Dihydrotetrazine zuletzt angenommenen Zwischenprodukte tatsächlich zu isolieren, dürfte damit die Richtigkeit der späteren Auffassung von Pinner auch experimentell bewiesen sein. Die Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile wäre danach folgendermaßen zu formulieren:



Experimentelles.

Acetonitril, $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$, und Hydrazin.

Dimethyl-dihydro-tetrazin,

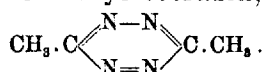


Die Darstellung erfolgte ganz nach der Vorschrift von Curtius, Darapsky und Müller²⁾. Die Verbindung zeigte die angegebenen Eigenschaften.

¹⁾ Ber. 48, 1621 (1915).

²⁾ Ebenda S. 1632 (1915).

Dimethyl-tetrazin,



Wurde aus obigem Dimethyldihydrotetrazin nach den Angaben von Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ durch Oxydation mit salpetriger Säure gewonnen.

Spektrum. Die ätherische Lösung von Dimethyltetrazin zeigte im sichtbaren Spektrum 4 Absorptionsstreifen, die sich auf folgende Wellenlängen verteilen:

1. Streifen bei Wellenlänge λ	530--540
2. „ „ „ „	542--552
3. „ „ „ „	560--570
4. „ „ „ „	574--584

Hydrolyse. Dimethyltetrazin wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Zur Bestimmung des entweichenden Stickstoffs benutzten wir den von dem einen von uns²⁾ bei der Zersetzung des Dikaliumsalzes der Pseudodiazoesigsäure angewandten Apparat. Dieser besteht aus einem kleinen Rundkölbchen, das die zu zersetzende Substanz enthält, und das mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen werden kann. Durch die eine Bohrung geht ein Tropftrichter, dessen Rohr durch ein seitlich angesetztes schräg nach oben führendes Ansatzstück mit einem Kohlensäureapparat nach Kreusler in Verbindung steht. In der zweiten Bohrung steckt das untere Ende eines kleinen Rückflußkühlers, dessen oberes Ende mit einem Schiffschen Azotometer verbunden ist. Sobald die im Apparat befindliche Luft durch die Kohlensäure vertrieben ist, wird durch den Tropftrichter die zur Hydrolyse nötige Menge Salzsäure (zirka 25--30 ccm; spez. Gew. 1,1) eingeblasen; dann erwärmt man, bis die Gasentwicklung vorüber ist; der Rest des im Apparat noch zurückgebliebenen Stickstoffs wird durch einen Kohlensäurestrom vollständig in das Azotometer übergeführt. Es wurde nahezu die Hälfte der theoretischen Menge Stickstoff erhalten.

0,2392 g gaben 24,09 ccm N bei 12° und 752 mm.

Austritt von N₂ aus 1 Mol. C₄H₆N₄ (110):

Berechnet: 25,45 % N. Gefunden: 11,77 % N.

¹⁾ Ber. 48, 1633 (1915).

²⁾ Müller, Ber. 41, 3129 (1908).

Dimethyltetrazin löste sich spielend in der Säure. Nach kurzem Erhitzen schlug die Farbe von bläulich Rot in helles Gelbgrün um. Die Zersetzung war innerhalb 10 bis 15 Minuten beendet. Aus der salzsauren Lösung schieden sich beim Abkühlen feine, weiße Kryställchen aus, die sich beim Einstellen der Flüssigkeit in Eis noch vermehrten; sie wurden als salzsaures Hydrazin identifiziert. Der Hauptteil des Hydrazins, der sich noch in Lösung befand, wurde mit Benzaldehyd als Benzaldazin ausgeschüttelt. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Ammonsalze waren nicht nachzuweisen.

0,2392 g Dimethyltetrazin lieferten 0,5710 g Benzaldazin; theoretisch wären für 1 Mol. Hydrazin 0,4525 g Benzaldazin zu erwarten.

Zur Bestimmung der Essigsäure wurde das Tetrazin mit verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,22) gespalten und die entstandene Essigsäure in etwas Wasser destilliert. Nach dem Neutralisieren mit verdünntem Ammoniak wurde die Essigsäure mit Silbernitrat als essigsaures Silber gefällt. Dieses gab, aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0574 g hinterließen beim Glühen 0,0372 g Ag.

Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ (166,9):	Gefunden:
Ag 64,64	64,80 %

0,1391 g Dimethyltetrazin lieferten 0,0574 g essigsaures Silber. Berechnet für 1 Mol. essigsaures Silber 0,1091 g. Somit wurde nur etwa die Hälfte der theoretisch möglichen Menge Essigsäure erhalten.

Als besonders charakteristisch ist noch zu bemerken, daß beim Kochen von Dimethyltetrazin sowohl mit verdünnter Salzsäure wie mit verdünnter Schwefelsäure ein eigentümlicher, süßlich aromatischer, etwas den Atem nehmender Geruch auftrat.

Propionitril, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$, und Hydrazin.

Diäthyl-dihydro-tetrazin, $C_2H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} C \cdot C_2H_5$,

und Diäthyl-N-amino-triazol, $C_2H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown NH_2 \diagup \end{array} C \cdot C_2H_5$.

Eine Mischung von 33,03 g Propionitril (600 MM.), 19,2 g wasserfreiem Hydrazin (600 MM.) und 14,1 ccm absolutem Al-

kohol wurde $4\frac{1}{2}$ Tage am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wurde zugegeben, damit Nitril und Hydrazin eine homogene Flüssigkeit bildeten. Es entwickelte sich Ammoniak. Die Lösung, die sich beim Erkalten schwach rötete, wurde beim Stehen im Vakuum fest. Das Rohprodukt bildete schwach gelb gefärbte Nadelchen, die sich in Wasser leicht lösten. Die Ausbeute betrug nur 2,6 g.

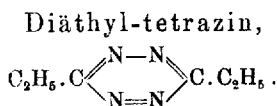
Beim Umkrystallisieren der Substanz aus Benzol wurden weiße, seidenglänzende Nadelchen erhalten. Diese färbten sich beim Behandeln mit Natriumnitrit und Eisessig nicht mehr rot und waren bereits das Umlagerungsprodukt von Diäthyl-dihydrotetrazin, das Diäthylaminotriazol. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther und schmilzt bei 160° . Dedichen¹⁾, der die gleiche Verbindung aus Propionitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei 180° dargestellt hat, fand nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 167° .

0,1084 g gaben 0,2054 g CO_2 und 0,0849 g H_2O .

0,1036 g gaben 36,0 ccm N bei 14° und 752,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (140,14):		Gefunden:
C	51,38	51,68 %
H	8,63	8,76 „
N	39,99	40,24 „

Die Benzollösung enthielt noch Diäthyl-dihydrotetrazin. Sie zeigte nämlich bei der Oxydation mit Luft oder Stickstofftrioxyd die schön rote Tetrazinfarbe.



Die wäßrige Lösung obigen Rohproduktes wurde mit Nitrit versetzt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Die Flüssigkeit färbte sich sofort rot. Durch wiederholtes Ausziehen mit Äther wurde der wäßrigen Lösung das entstandene Tetrazin entzogen. Beim Verdunsten der vereinigten ätherischen Auszüge hinterblieb ein rotes, zähflüssiges Öl. Es gelang nicht, durch Sublimation, durch Einstellen in Kältemischung

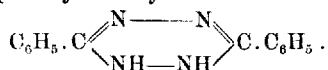
¹⁾ Ber. 39, 1855 (1906).

Iso-Valeronitril, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CN}$, und Hydrazin.

Eine Mischung von 4,15 g Iso-Valeronitril (50 MM.), 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) und 1,5 ccm absolutem Alkohol wurde 4 Tage am Rückflußkühler gekocht. Es entwickelte sich Ammoniak. Die Reaktionsflüssigkeit wurde beim Stehen im Vakuum fest. Die erhaltene feste Substanz gab mit Natriumnitrit und Eisessig keine Rotfärbung mehr.

Benzonitril, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$, und Hydrazin.

Diphenyl-dihydro-tetrazin¹⁾,



Eine Mischung von 15 g Benzonitril (145 MM.) und 4,65 g wasserfreiem Hydrazin (145 MM.) wurde auf dem siedenden Wasserbade $3\frac{1}{2}$ Tage erhitzt. Es entwickelte sich Ammoniak. Gegen Ende des Erhitzens verwandelte sich die Flüssigkeit in einen aus gelben Nadelchen bestehenden Krystallbrei. Dieser wurde abfiltriert, mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Diphenyldihydrotetrazin ist leicht löslich in Äther und Benzol; schwer löslich in absolutem Alkohol und in kaltem wie warmem Wasser. Es wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 191° .

0,1520 g gaben 0,3959 g CO_2 und 0,0709 g H_2O .

0,1178 g gaben 24,0 ccm N bei 17° und 751 mm.

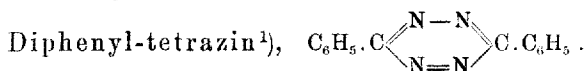
Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (236,14):		Gefunden:
C	71,16	71,04 %
H	5,12	5,22 „
N	23,73	23,57 „

Beim Durchsaugen von Luft durch die alkoholische Mutterlauge des Diphenyldihydrotetrazins schieden sich infolge Oxydation bläulich-rote Prismen von Diphenyltetrazin ab.

Diphenyldihydrotetrazin bildete sich auch schon in der Kälte aus einer Mischung von Benzonitril und Hydrazin. 3 g Benzonitril (29 MM.) und 0,93 g wasserfreies Hydrazin wurden zusammengegeben und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach ca. 6 wöchigem Stehen entwickelte sich Am-

¹⁾ Pinner, Ann. Chem. 297, 258 (1897).

moniak. Zwecks besserer Einwirkung des Hydrazins auf das Nitril wurde das Gemisch mehrere Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach weiterem 6 Wochen langem Stehen schieden sich gelbe Krystalle ab, die sich schon durch die geringste Luftzufuhr infolge Oxydation zum Diphenyltetrazin schön blaustichig rot färbten.



Die wäßrige Lösung von Diphenyldihydrotetrazin wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Eisessig angesäuert. Es trat sofort Rotfärbung ein. Mit Äther wurde das entstandene Tetrazin der Flüssigkeit entzogen. Beim Verdunsten des Äthers blieben blaustichig rote Prismen von Diphenyltetrazin zurück. Dieses ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. Es schmolz, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 195°.

0,1321 g gaben 0,3484 g CO₂ und 0,0527 g H₂O.

0,1520 g gaben 32,1 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ N ₄ (234,12):		Gefunden:
C	71,77	71,93 %
H	4,31	4,46 „
N	23,97	24,17 „

Die alkoholische Lösung von Diphenyltetrazin gab im sichtbaren Teil des Spektrums ein ganz verschwommenes Absorptionsband, in dem nur zwei Streifen bei den Wellenlängen λ 575—585 und λ 570—400 etwas deutlicher hervortraten.

Hydrolyse. 0,2006 g Diphenyltetrazin wurden durch Kochen mit 20 ccm eines Gemisches gleicher Teile konzentrierter und verdünnter Schwefelsäure in dem auf S. 131 beschriebenen Apparat zersetzt. Nach kurzem Erhitzen war die rote Farbe des Tetrazins verschwunden und die Substanz in Lösung gegangen. Der abgespaltene Stickstoff wurde aufgefangen und gemessen.

0,2006 g gaben 10,0 ccm N bei 13,0° und 762 mm.

Austritt von N₂ aus 1 Mol. C₁₄H₁₀N₄ (234,12).

Berechnet: 11,98 % N. Gefunden: 5,88 % N.

¹⁾ Pinner, Ann. Chem. 297, 264 (1897); K. A. Hofmann u. Ehrhart, Ber. 45, 2732 (1912).

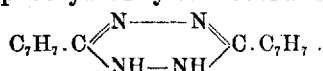
der Rotfärbung infolge Oxydation des bei der Reaktion entstandenen Dibenzyl-dihydrotetrazins zum zugehörigen Tetrazin. Letzteres konnte nicht krystallin erhalten werden.

10 g Benzylcyanid wurden mit 2,7 g wasserfreiem Hydrazin im Rohr 3 Tage auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war ziemlich starker Druck und Ammoniakgeruch vorhanden. Aus der Mischung krystallisierte Dibenzyl-N-aminotriazol als weiße Substanz aus. Die Flüssigkeit zeigte bei der Oxydation mit salpetriger Säure Rotfärbung. Auch hier gelang es nicht, das Dibenzyltetrazin zu fassen.

Ortho-, Meta- und Para-Tolunitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$,
und Hydrazin.

o-Tolunitril reagierte selbst bei noch so langem Erhitzen unter Rückfluß nicht mit wasserfreiem Hydrazin.

Di-p-tolyl-dihydro-tetrazin¹⁾,



35,1 g p-Tolunitril (300 MM.) wurden mit 9,6 g wasserfreiem Hydrazin (300 MM.) 2½ Tage unter Rückfluß im Paraffinbad zum Sieden erhitzt. Es entwickelte sich Ammoniak. Noch während des Erhitzens erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer gelben, krystallinen Masse. Diese wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 27,39 g. Di-p-tolyldihydrotetrazin krystallisiert aus Benzol in feinen, langen, hellgelben, seiden-glänzenden Nadeln vom Schmp. 223°. Eine aus Eisessig umkrystallisierte Probe schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Pinner²⁾ erst bei 235,5°. Leicht löslich in warmem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Wasser.

0,1088 g gaben 0,2909 g CO_2 und 0,0569 g H_2O .

0,1214 g gaben 23,0 ccm N bei 16,0° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (264,17):

Gefunden:

C 72,68

72,92 %

H 6,11

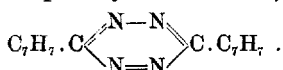
5,85 „

N 21,21

21,51 „

¹⁾ Pinner, Ann. Chem. 298, 13 (1897).

²⁾ Ebenda S. 14.

Di-p-tolyl-tetrazin¹⁾,

Eine wäßrige Suspension von Di-p-tolyldihydrotetrazin wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Eisessig angesäuert. Es trat Rotfärbung ein. Das entstandene Tetrazin wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich bläulichrote, lange, schmale Prismen mit rhombischer Begrenzung aus; die Auslöschung bildet mit der Längsrichtung der Krystalle einen Winkel von 45°. Der Körper löste sich leicht in Äther und Benzol. Er schmolz bei 232° unzersetzt.

0,1052 g gaben 20 cem N bei 16,0° und 748 mm.

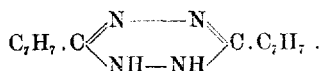
Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (262,15):	Gefunden:
N 21,37	21,68 %.

Die alkoholische Lösung von Di-p-tolyltetrazin zeigte im sichtbaren Spektrum ein einziges Absorptionsband von der Wellenlänge λ 518—585.

Di-p-tolyldihydrotetrazin wurde in Alkohol unter Erwärmen gelöst. Durch die Lösung wurde unter fortgesetztem Erwärmen Luft gesaugt; dabei ging die gelbe Farbe der Lösung in Rot über, und nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Di-p-tolyltetrazin.

Auch mit Salpetersäure oder mit Brom und Eisessig ließ sich Di-p-tolyldihydrotetrazin zum Tetrazin oxydieren.

Di-m-tolyl-dihydro-tetrazin,



Eine Mischung von 5,85 g m-Tolunitril (50 MM.) und 1,6 g wasserfreiem Hydrazin (50 MM.) wurde 5 Stunden im Paraffinbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Außentemperatur wurde zwischen 100—107° gehalten. Es entwickelte sich Ammoniak. Beim Erkalten entstand ein gelber Krystallbrei, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute an Di-m-tolyldihydrotetrazin betrug 1,25 g; die Mutter-

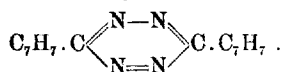
¹⁾ Pinner, Ann. Chem. 298, 17 (1897).

0,0983 g gaben 0,2630 g CO_2 und 0,0524 g H_2O .

0,1102 g gaben 21,0 ccm N bei $22,0^\circ$ und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (264,17):		Gefunden:
C	72,68	72,97 $\frac{0}{10}$
H	6,11	5,96 „
N	21,21	21,41 „

Di-m-tolyl-tetrazin,



Eine wäßrige Suspension von Di-m-tolyldihydrotetrazin wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Eisessig angesäuert. Es trat sofort Rotfärbung ein. Die wäßrige Suspension wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des ätherischen Auszugs blieben schöne, rote Nadeln zurück. Sie lösten sich spielend in Äther, wenig in kaltem absoluten Alkohol, leicht in warmem; in Wasser waren sie unlöslich. Das Tetrazin schmolz bei $150-152^\circ$. 0,5 g Dihydrotetrazin gaben 0,4 g Tetrazin.

0,0977 g gaben 0,2635 g CO_2 und 0,0457 g H_2O .

0,1120 g gaben 21,2 ccm N bei $22,0^\circ$ und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (262,15):		Gefunden:
C	73,24	73,54 $\frac{0}{10}$
H	5,38	5,23 „
N	21,37	21,24 „

Die alkoholische Lösung des Di-m-tolyltetrazins gab im sichtbaren Spektrum ein verschwommenes Absorptionsband zwischen den Wellenlängen λ 520—580.

Reduktion. 0,2 g Tetrazin wurden in 50 ccm Äther gelöst, mit Zinkstaub versetzt und die Ätherlösung mit ca. 20 ccm 5 prozentiger Schwefelsäure angesäuert. Nach kurzem, kräftigem Umschütteln der ätherischen Lösung war die rote Farbe des Tetrazins in die gelbe des Dihydrotetrazins umgeschlagen. Die Ätherlösung wurde von der Säure getrennt und erstere im Vakuum zur Trockne gebracht. Es blieb ein in gelben Nadelchen krystallisiertes Produkt zurück, das bei $195-196^\circ$ schmolz und mit salpetriger Säure wieder Di-m-tolyltetrazin zurücklieferte.

Hydrolyse. Di-m-tolyltetrazin wurde mit einer Mischung gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und Wasser durch Kochen zersetzt und der entweichende Stickstoff quantitativ bestimmt.

I. 0,2627 g gaben 15,4 ccm N bei 19,0° und 751 mm.

II. 0,3308 g gaben 15,5 ccm N bei 16,0° und 760 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{16}H_{14}N_4$ (262,15):		I.	II.
N	10,69	6,63	5,44 %.

Das Tetrazin löste sich beim Erwärmen in der Schwefelsäure zunächst nicht; war die Temperatur hoch genug, so schmolz es zu Öltröpfchen, die auf der Oberfläche der Säure schwammen. Im Verlauf der Hydrolyse verschwand die schön rote Farbe, und die Substanz löste sich in der Säure auf. Die heiße, hellgelbe schwefelsaure Lösung war klar und durchsichtig; beim Erkalten trübte sie sich unter Abscheidung eines weißen Niederschlags, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Er erwies sich durch seinen Schmp. 110,5° und durch die Analyse als m-Toluylsäure.

0,0717 g gaben 0,1859 g CO_2 und 0,0371 g H_2O .

Berechnet für $C_8H_8O_2$ (136):		Gefunden:
C	70,59	70,71 %
H	5,88	5,79 „

I. 0,2627 g Tetrazin lieferten 0,1346 g m-Toluylsäure; berechnet für 1 Mol. m-Toluylsäure: 0,1363 g.

II. 0,3308 g Tetrazin lieferten 0,0864 g m-Toluylsäure; berechnet für 1 Mol. m-Toluylsäure: 0,1716 g.

Zur Bestimmung des Hydrazins wurde bei Versuch I das schwefelsaure Filtrat von der m-Toluylsäure auf ein kleines Volumen eingengt und das Hydrazinsulfat mit absolutem Alkohol ausgefällt, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Bei Versuch II wurde das Hydrazin als Benzaldazin zur Wägung gebracht.

I. 0,2627 g Tetrazin gaben 0,1711 g Hydrazinsulfat; berechnet für 1 Mol. Hydrazin: 0,1171 g Hydrazinsulfat.

II. 0,3308 g Tetrazin gaben 0,1696 g Benzaldazin; berechnet für 1 Mol. Hydrazin: 0,2629 g Benzaldazin.

Bei der Prüfung auf m-Tolylaldehyd wurde nur mit m-Nitrobenzhydrazid eine geringe Fällung erhalten, deren Menge

2. Eine zweite Probe gab mit Neßlers Reagens den für Ammonsalze charakteristischen Niederschlag.

3. Eine dritte Probe wurde in einem Beehergläschen mit Calciumhydroxyd überschichtet und mit einem Uhrglas bedeckt, an dem ein Streifen rotes Lackmuspapier befestigt war. Dieser bläute sich stark infolge Ammoniakentwicklung.

4. Die wäßrige Lösung der Substanz wurde mit Silbernitrat versetzt, worauf ein weißer, käsiger Niederschlag ausfiel. Er wurde abfiltriert, getrocknet, im Reagensglas erhitzt und die entweichenden Gase angezündet. Die pfirsichblütrote Flamme zeigte Cyangas an.

Die Gasentwicklung und Selbsterwärmung war in 3—4 Stunden beendet. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde beim Stehen im Vakuum unter nochmaliger, lebhafter Gasentwicklung fest. Es hinterblieb eine hellgelbe Masse, die beim Einlassen von Luft in den Exsiccator rasch dunkelbraun wurde und verschmierte; sie wurde auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet. Dieses Produkt sinterte bei 102—103° und schmolz bei 111—112° unter Schwarzwerden und Gasentwicklung. Eine Probe der Substanz wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und einige Kryställchen Natriumnitrit zugegeben. Rasch auftretende Rotfärbung, die von Äther aufgenommen wurde, zeigte Tétrazinbildung an.

Um die beim Zusammenbringen von Blausäure und Hydrazin zunächst entstehende weiße Krystallmasse näher untersuchen zu können, wurde wie folgt verfahren:

Zu einer Mischung von 20 ccm Hydrazin und 40 ccm kaltem, absolutem Alkohol ließ man unter Turbinieren und Kühlen mit Kältemischung ein Gemisch von 24 ccm wasserfreier Blausäure und 24 ccm absolutem Alkohol allmählich zufließen. Es entstand eine schneeweiße Krystallmasse, die unter Eiskühlung abgesaugt und mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Wegen ihrer Unbeständigkeit konnte die erhaltene Substanz nicht analysiert werden. Nur das Verhältnis von Hydrazin zu Blausäure ließ sich ermitteln. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Menge der schneeweißen Masse in einem 100 ccm-Maßkölbchen mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. In je 50 ccm dieser Lösung wurde das Hydrazin als Hydrazinsulfat und die Blausäure als Cyansilber

bestimmt. Beide Niederschläge wurden auf je einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Erhalten wurden:

1. $3,6710 \text{ g N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,9100 \text{ g N}_2\text{H}_4$, entsprechend
 $24,79 \text{ } \%$ N_2H_4 .
 $4,5480 \text{ g AgCN} = 0,9179 \text{ g HCN}$, entsprechend
 $20,25 \text{ } \%$ HCN .
2. $17,8243 \text{ g N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 = 4,3944 \text{ g N}_2\text{H}_4$, entsprechend
 $24,66 \text{ } \%$ N_2H_4 .
 $22,5924 \text{ g AgCN} = 4,5593 \text{ g HCN}$, entsprechend
 $20,18 \text{ } \%$ HCN .

Für $(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, 2 HCN würden sich berechnen:
 $37,2 \text{ } \%$ N_2H_4 und $62,79 \text{ } \%$ HCN .

Für (N_2H_4) , HCN würden sich berechnen:
 $54,4 \text{ } \%$ N_2H_4 und $45,76 \text{ } \%$ HCN .

Wie aus diesen Analysen ersichtlich, kam auf 1 Mol. Hydrazin 1 Mol. Blausäure. Die weiße Substanz war also das einfache Diammoniumsalz der Blausäure, $\text{N}_2\text{H}_4, \text{HCN}$.

Die Hauptmenge der weißen Substanz wurde in einem weiten und langen Reagensglase im Wasserbade langsam erwärmt. Bei 17° schmolz die Substanz, und es bildeten sich zwei übereinander geschichtete Flüssigkeiten, von denen die obere dünnflüssiger war als die untere. Kühlte man sie in einer Kältemischung ab, so erstarrte die untere ölige Schicht wieder vollkommen zu einer weißen Krystallmasse. Aus der oberen Schicht krystallisierte gleichfalls eine weiße Substanz aus. Ein Teil aber blieb flüssig; er wurde abgegossen und destilliert. Durch den Siedepunkt und die Bildung von Cyansilber beim Versetzen des Destillates mit Silbernitratlösung wurde diese Flüssigkeit als Blausäure identifiziert. Der Rest der Flüssigkeit enthielt nach dem Abdestillieren der Blausäure noch etwas Alkohol.

Beim Erwärmen auf 55° mischten sich die beiden Schichten vollständig, und man erhielt eine homogene Flüssigkeit, die beim Abkühlen sich wieder in zwei Schichten trennte. Aus der gelben, homogenen Flüssigkeit entwich bei 55° Ammoniak in Strömen. Man sorgte durch Umrühren dafür, daß die Temperatur nicht durch Selbsterwärmung höher stieg als 55° . Ohne

weiter zu erwärmen, bewegte sich die Temperatur zwischen 55—57°. Nach beendeter Ammoniakentwicklung wurde die Flüssigkeit in eine Schale gegossen. Nach etwa zehnstündigem Stehen im Vakuum war der Inhalt der Schale zu einer festen, gelben Masse erstarrt.

Wurde die schneeweiße Masse, aus Hydrazin und Blausäure, nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol noch mit kaltem, trockenem Äther gewaschen, so entstanden beim Schmelzen keine zwei Schichten. Durch den Äther war die obere Schicht vollständig entfernt worden. Die Schmelze blieb immer klar und zeigte nicht die Trübungen, wie dies bei der aus zwei Schichten bestehenden Schmelze der Fall war.

Die weiße Substanz wurde in einem nicht evakuierten Exsiccator sich selbst überlassen. Sie war bald spontan zu einer gelbbraunen, öligen Flüssigkeit geschmolzen, die lebhaft Ammoniak entwickelte. Nach mehrtägigem Stehen fing die Flüssigkeit allmählich an, zu einer hellgelben, festen Masse zu erstarren. Diese wurde abfiltriert, die Mutterlauge im Vakuum zur Trockne gebracht und so nochmals etwas hellgelbe, feste Substanz erhalten.

Untersuchung der hellgelben Substanz.

Die beim Stehen im Vakuum von der gelben, öligen Flüssigkeit zurückgebliebene feste Substanz wurde durch Abpressen auf Ton völlig getrocknet. Dann wurde sie mit absolutem Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt, wobei ein kleiner Teil in Lösung ging; der Hauptteil blieb ungelöst. Dieser wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol, dann mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so präparierte Substanz schmolz bei 122—124° und war von ganz hellgelber Farbe.

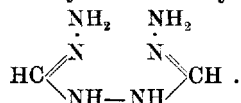
Zur Analyse ward sie im Achatmörser äußerst fein gepulvert, nochmals mit absolutem Alkohol ausgewaschen und wieder über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die Analyse gab folgende Werte:

- I. 0,1205 g gaben 0,0932 g CO₂ und 0,0756 g H₂O.
0,0998 g gaben 63,4 ccm N bei 19° und 758 mm.
- II. 0,1246 g gaben 0,0976 g CO₂ und 0,0792 g H₂O.
0,0930 g gaben 57,5 ccm N bei 15,0° und 758 mm.
- III. 0,1024 g gaben 0,0801 g CO₂ und 0,0688 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_2H_8N_6$ (116):	I.	II.	III.
C	20,69	21,09	21,36	21,34 %
H	6,89	7,03	7,11	7,30 „
N	72,42	72,50	72,80	— „

In der hellgelben Substanz lag somit ein Körper von der Bruttoformel $C_2H_8N_6$ vor. Wahrscheinlich war die Verbindung (vgl. S. 128)

Dimethin-hydrazo-dihydrazon,



Die gelbe Substanz zersetzte sich im Licht spontan, und selbst beim Aufbewahren in einem geschlossenen Wägeglas färbte sie sich unter starker Ammoniakentwicklung schmutzig braun. Diese Beobachtung veranlaßte uns zu folgendem Versuch. In ein Wägeglas wurde eine abgewogene Menge gelber Substanz gebracht, dann wurde auf das offene Wägegläschen ein Glasdreieck und in dieses ein kleines, mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes, gewogenes Tiegelchen gestellt. Das Ganze wurde nun in einen nicht evakuierten Exsiccator gebracht. Am Rand des die Schwefelsäure enthaltenden Tiegels schieden sich weiße Krystalle aus, die sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von Hydrazinsulfat und Ammonsulfat erwiesen.

4,21 g Substanz verloren 0,29 g an Gewicht, davon wurden 0,18 g von der konzentrierten Schwefelsäure angenommen. Im Wägegläschen blieben 3,92 g Substanz von gelbbrauner Farbe und etwas schmieriger Beschaffenheit zurück. Durch Digerieren mit etwas verdünntem Alkohol wurde die braune Schmiere gelöst und nach dem Absaugen und Auswaschen mit absolutem Alkohol blieben 3,71 g der hellgelben, ursprünglichen Substanz vom Schmp. 124° zurück.

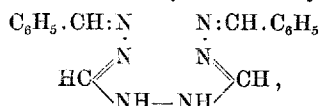
Die gelbe Verbindung zersetzte sich offenbar spontan unter Abgabe von Hydrazin und Ammoniak, welche Zerfallsprodukte dann wieder weiter zersetzend auf die Substanz einwirkten. Um daher die Verbindung unverändert aufbewahren zu können, mußten die Zersetzungsprodukte sofort entfernt werden, was am einfachsten dadurch geschah, daß man die Substanz im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure auf-

bewahrte. Die Verbindung läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren. Sie bildet ein an der Luft rasch verschmierendes Pulver, das sich leicht in Wasser löst; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

Benzalverbindung. 1 g der gelben Substanz wurde in der 20fachen Menge Wasser gelöst, die alkalische Lösung bis eben zur sauren Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Benzaldehyd versetzt und kräftig geschüttelt. Die Benzalverbindung schied sich hierbei als gelbe, anfangs etwas schmierige Masse an den Wandungen des Gefäßes ab. Beim Loskratzen mit einem Glasstabe wurde sie vollkommen fest. Sie wurde abgesaugt und das Filtrat abermals mit Benzaldehyd versetzt, die erneut gebildete Benzalverbindung wieder abfiltriert und dies Verfahren so lange fortgesetzt, bis auf weiteren Zusatz von Benzaldehyd zum Filtrat kein Niederschlag mehr entstand. Die Benzalverbindung wurde auf einem Tonteller getrocknet und zur Entfernung von Benzaldazin so lange mit trockenem Äther ausgezogen, bis dieser vollkommen farblos ablief. Sie begann danach beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 94° zu erweichen und schmolz bei 99° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen.

1 g hellgelbe Substanz gaben 2,24 g Benzalprodukt; von letzterem waren 1,9 g in Äther löslich, 0,32 g blieben ungelöst. Die Ausbeute an

Dibenzal-dimethin-hydrazo-dihydrazon,



war somit sehr gering.

Aus den erhaltenen Analysenresultaten war die Formel der Benzalverbindung nicht ganz sicher zu ermitteln.

- I. 0,0971 g gaben 0,2198 g CO₂ und 0,0518 g H₂O.
0,1101 g gaben 25,3 ccm N bei 18,0° und 743 mm.
- II. 0,1002 g gaben 0,2269 g CO₂ und 0,0536 g H₂O.
0,1256 g gaben 28,9 ccm N bei 21,0° und 762 mm.
- III. 0,1052 g gaben 0,2416 g CO₂ und 0,0564 g H₂O.
0,1032 g gaben 25,1 ccm N bei 13,0° und 757 mm.
- IV. 0,0988 g gaben 0,2346 g CO₂ und 0,0552 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:			
	$C_{18}H_{18}N_6$:	I.	II.	III.	IV.
C	65,75	61,74	61,76	62,64	64,76 %
H	5,48	5,97	5,98	5,99	6,25 „
N	28,77	25,82	26,15	28,49	— „

N-Amino-triazol.

Die schneeweiße Krystallmasse aus Hydrazin und Blausäure wurde geschmolzen und so hoch erhitzt, bis sämtliches Ammoniak entwichen war und ein eingetauchtes Thermometer 120° zeigte. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde im Vakuum erkalten gelassen. Dann wurde die feste Substanz auf Ton gestrichen, um sie vollkommen trocken zu erhalten. Hierauf wurde sie in wenig absolutem Alkohol gelöst. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit trockenem Äther trat zuerst milchige Trübung ein, und nach kurzer Zeit schieden sich feine, weiße, seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die sich mit dem von Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ früher dargestellten N-Aminotriazol als identisch erwiesen. Schmp. 83° .

Darstellung des Dihydrotetrazins.

Die hellgelbe Substanz wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt, worauf Rotfärbung infolge Bildung von Tetrazin eintrat. Dieses wurde der essigsauren Lösung durch fünfzehnmaliges Ausziehen mit Äther entzogen; die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und dann mit wenig Kaliumcarbonat geschüttelt. In die so behandelte ätherische Lösung wurde nach Zugabe von 5 ccm Wasser so lange Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis Entfärbung eingetreten war. Die entfärbte Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und von neuem im Vakuum zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein hellgelbes, zähes Öl, das nicht fest wurde. Diesem wurde mit Benzol das Dihydrotetrazin entzogen, das nur in Spuren vorhanden war. Auf Zugabe von etwas Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure

¹⁾ Ber. 40, 837 (1907).

zur Benzollösung trat sofort wenn auch schwache Rotfärbung, infolge Bildung von Tétrazin, ein.

Der in Benzol unlösliche Teil des hellgelben Öles gab beim Behandeln mit Phenylisocyanat eine feste, schwach gelblich gefärbte Verbindung. Da wir auf dem soeben beschriebenen Weg das gewünschte Dihydrotétrazin in fester Form nicht erhalten konnten, versuchten wir, auf folgende Weise zu ihm zu gelangen:

Die hellgelbe Substanz wurde in ganz verdünnter Essigsäure (1:5) gelöst, so daß die Lösung eben sauer reagierte und etwas Natriumnitrit zugegeben. Die Lösung färbte sich durch entstandenes Tétrazin sofort rot. Durch Ausschütteln mit Äther wurde es der Flüssigkeit entzogen. Nun wurde neues Natriumnitrit zugefügt, wobei erneut Rotfärbung eintrat, die wieder mit Äther aufgenommen wurde. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis sich der Äther nur noch schwach rosa färbte. Die schwach saure ätherische Lösung wurde nun mit Zinkstaub kräftig durchgeschüttelt, bis Entfärbung eingetreten war. Die Säure wurde durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Zinkoxyd abgestumpft und schließlich die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet. Die so behandelte ätherische Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedunstet. Es blieben hellgelbe Kryställchen von Dihydrotétrazin zurück, die sich mit Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure wieder in Tétrazin¹⁾ zurückverwandeln ließen.

Die ätherische Lösung des freien Tétrazins zeigte im sichtbaren Spektrum 3 Absorptionsbanden im Grün von den Wellenlängen:

- | | | |
|-----------|------------------------|--------------------|
| 1. Bande: | Wellenlängen λ | 510—520. |
| 2. „ | „ | λ 530—543. |
| 3. „ | „ | λ 553—568. |

Das Dihydrotétrazin wurde in Benzol gelöst und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Zur Analyse wurden die Kryställchen auf Ton gestrichen und noch kurze Zeit ins Vakuum gebracht.

- I. 0,0781 g gaben 45,5 ccm N bei 19,0° und 754 mm.
 II. 0,005986 g gaben 1,190 ccm N bei 16,0° u. 754 mm (nach Pregl).

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 40, 84 (1907).

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_2H_4N_4$ (84):	I.	II.
N	66,66	66,14	66,78 %.

Obiges Dihydrotetrazin schmolz zwischen 117—119°. Curtius und seine Mitarbeiter fanden 125—126°. Sehr wahrscheinlich war das von uns dargestellte Dihydroprodukt nicht vollkommen rein; die Ausbeute war ebenfalls sehr gering, was vermuten ließ, daß die Bildung des Dihydrotetrazins nur eine Nebenreaktion darstellte, die Hauptreaktion aber in ganz anderer Richtung verlief.

Die wäßrige essigsäure Lösung, der das Dihydrotetrazin entzogen ward, wurde mit Natriumnitrit neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Eindampfdruckstand wurde mehrfach mit Benzol ausgezogen und die vereinigten Benzolauszüge im Vakuum eingedunstet. Hierbei blieben weiße, seidenglänzende Nadelchen zurück, die sich mit dem schon früher in gleicher Weise¹⁾ erhaltenen Triazol als identisch erwiesen. Schmp. 120,5°.

Das von uns dargestellte Dihydrotetrazin zeigte die von Curtius, Darapsky und Müller angegebenen Eigenschaften²⁾. Die wäßrige Lösung wirkte stark reduzierend, indem sie leicht unter Sauerstoffaufnahme in Tetrazin verwandelt wurde. Silbernitratlösung wurde rasch unter Rotfärbung der Lösung reduziert.

¹⁾ Curtius, Darapsky u. Müller, Ber. 40, 836 (1907).

²⁾ Ber. 40, 837 (1907).