

der Piaxthiolreihe, das 3-Methyl-piazthiol mit Eisessig und Wasserstoff-superoxyd (30%) zu einem sulfonähnlichen Produkt zu oxydieren. Es ergab sich aber, daß das Methyl-piazthiol bei Wasserbad-Temperatur von den genannten Reagenzien kaum angegriffen wird.

Freiburg i. Br.

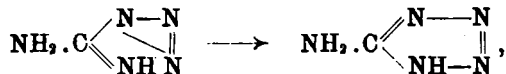
**200. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Mälier:  
Die sogenannten Pentazol-Verbindungen von J. Lifschitz.**

[Aus den Chemischen Instituten der Universität Heidelberg und der  
Städt. Handels-Hochschule Cöln.]

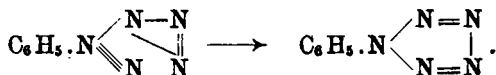
(Eingegangen am 1. Oktober 1915.)

Versuche, den Stickstoffwasserstoff Pentazol,  $N_5H$ , oder wenigstens Derivate dieses aus fünf Stickstoffatomen gebildeten Ringes darzustellen, sind schon wiederholt von verschiedener Seite unternommen worden, waren aber bisher stets erfolglos.

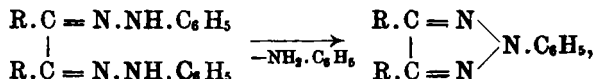
So gelang es Hantzsch<sup>1)</sup> nicht, analog dem von ihm und Vagt<sup>2)</sup> beobachteten Übergang des Carbamidimidazids (Diazoguanidins) in Aminotetrazol:



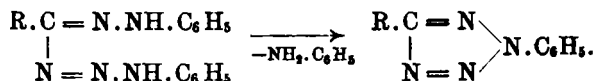
Benzoldiazoniumazid in Phenyl-pentazol umzulagern:



Einen anderen Weg schlugen Dimroth und de Montmollin<sup>3)</sup> ein. Wie bei der Pechmannschen Synthese<sup>4)</sup> von Osotriazolen aus Osazonen aus einer offenen Kette unter Abspaltung von Anilin sich der Fünfring zusammenschließt:



so hatten Dimroth und Merzbacher<sup>5)</sup> aus Phenylazid und Benzalphenylhydrazon durch Zerfall des offenbar zunächst entstehenden Anlagerungsproduktes 1.4-Diphenyl-tetrazol erhalten:

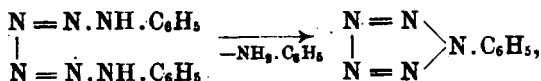


<sup>1)</sup> B. 36, 2056 [1903].

<sup>2)</sup> A. 314, 339 [1901].

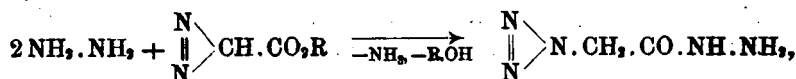
<sup>3)</sup> B. 43, 2904 [1910]. <sup>4)</sup> A. 262, 265 [1891]. <sup>5)</sup> B. 43, 2899 [1910].

Als aber Dimroth und de Montmollin versuchten, auf diesem Wege noch den letzten Schritt zu machen, d. h. eine Kette von sechs Stickstoffatomen darzustellen und aus dieser Abkömmlinge des Pentazols zu gewinnen:

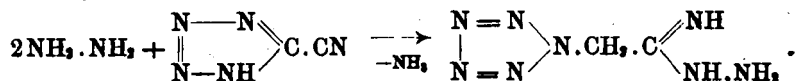


nahm die Reaktion nicht den erwarteten Verlauf.

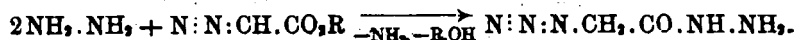
Im Gegensatz zu diesen und anderen vergeblichen Versuchen will Lifschitz<sup>1)</sup> nach einer kürzlich erschienenen Abhandlung auf einem neuen Wege, nämlich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrazolnitril, die Synthese von Pentazolen tatsächlich erreicht haben. Nach der Annahme von Lifschitz verläuft die Reaktion in ähnlicher Weise, wie die früher von Curtius, Darapsky und Boekmühl<sup>2)</sup> untersuchte Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester: Wie dort unter Austritt von Ammoniak und Alkohol Azidoacetylhydrazid erhalten wird:



soll hier analog unter Entwicklung von Ammoniak das Kohlenstoffatom des Tetrazolringes durch Stickstoff ersetzt werden und so unter gleichzeitiger Anlagerung von 1 Mol. Hydrazin an die Cyangruppe das Hydrazidin der Pentazido-essigsäure entstehen:



Ein derartiger Reaktionsverlauf wäre im höchsten Grade überraschend. Nach der neueren Anschauung von Angeli<sup>3)</sup> und Thiele<sup>4)</sup> über die Konstitution der fetten Diazoverbindungen und der Azidokörper ist die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester folgendermaßen zu formulieren:



Es handelt sich also dabei um eine Reaktion ganz anderer Art, als obige Bildung des Hydrazidins der Pentazido-essigsäure. Aber auch wenn man entsprechend der alten Auffassung im Diazoessigester eine ringförmig geschlossene Kette annimmt, so ist doch nach allen bisherigen Erfahrungen der Unterschied in der Beständigkeit zwischen

<sup>1)</sup> B. 48, 410 [1915].      <sup>2)</sup> B. 41, 344 [1908].

<sup>3)</sup> R. A. L. 16, II, 790 [1907]; 20, I, 626 [1911].

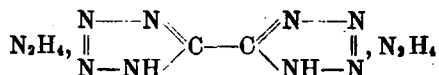
<sup>4)</sup> B. 44, 2522, 3336 [1911].

dem dreigliedrigen Diazomethanring und dem fünfgliedrigen Tetrazolring derart groß, daß eine Umwandlung des letzteren in Pentazol durch bloßes Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung nicht zu erwarten ist.

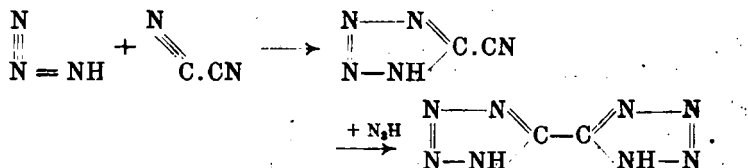
Lifschitz glaubt die Richtigkeit seiner Auffassung »mit vollkommener Sicherheit« aus der näheren Untersuchung des Hydrazidins folgern zu müssen. Für den, der die zahlreichen Reaktionen auf dem Gebiete der Hydrazinverbindungen zu übersehen gewohnt ist, ergibt sich aber schon beim flüchtigen Durchlesen der Abhandlung von Lifschitz eine Reihe von Beobachtungen, welche man ohne weitere Prüfung in das Reich des Unmöglichen verweisen muß, z. B.: Das Hydrazidin,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH_2$ , geht beim Kochen mit 30- bis 40-prozentiger Kalilauge in das Kaliumsalz des zugehörigen Hydrazids,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , über, ohne daß dieses dabei weitere Verseifung erleidet; in demselben Hydrazidin wird durch salpetrige Säure die Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt und aus dem so entstehenden Hydrazid zufolge Reaktion mit der Methylengruppe die rotblaue Isonitrosoverbindung,  $N_3 \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , erzeugt, der Hydrazinrest dagegen gar nicht angegriffen! Außerdem begründet Lifschitz seine sämtlichen Theorien analytisch dadurch, daß er in den erhaltenen Körpern nur den Stickstoffgehalt, aber niemals bis auf einen einzigen Fall auch den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ermittelt.

Dies hat uns veranlaßt, die merkwürdigen Experimente von Lifschitz nachzuprüfen. Dabei ergab sich, daß alle seine Beobachtungen und die daraus gezogenen theoretischen Folgerungen auf Irrtum beruhen, daß somit bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrazolnitril von einer Synthese von Pentazolen keine Rede sein kann.

Nach der Angabe von Lifschitz entsteht beim Zusammenbringen von 1 Mol. Tetrazolnitril mit reichlich 2 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung eine milchig getrübbte Flüssigkeit. Wir beobachteten dabei stets die Bildung eines weißen Niederschlages. Das so unmittelbar in der Kälte ohne Entwicklung von Ammoniak erhaltene Produkt ist bis auf einen geringen Rückstand in Wasser leicht löslich; die wäßrige Lösung gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin. Es liegt also ein Hydrazinsalz vor, das sich aber, wie die nähere Untersuchung ergab, nicht etwa vom Tetrazolnitril, sondern vom Bistetrazol ableitet und der Formel:

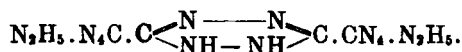


entspricht. Die Bildung dieses Salzes ist zweifellos durch eine Verunreinigung des angewandten Tetrazolnitrils durch Bistetrazol zu erklären, welches letzteres bei der Darstellung des Nitrils nach dem Verfahren von Oliveri-Mandalà und Passalacqua<sup>1)</sup> durch Einleiten von Cyan in wässrige Stickstoffwasserstoffsäure infolge Anlagerung von Stickstoffwasserstoff an zunächst gebildetes Nitril als Nebenprodukt erhalten wird:



Gleich dem stark sauren Tetrazol selbst zeigt auch Bistetrazol saure Eigenschaften und vermag darum in obigem Hydrazinsalz auf jede der beiden vorhandenen Imidogruppen je 1 Mol. Hydrazin zu binden.

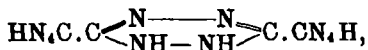
Aus dem Filtrat dieses Bis-Diammoniumsalzes scheidet sich beim Stehen noch etwas der gleichen Substanz ab. Erhitzt man hierauf die Flüssigkeit einige Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, so erstarrt sie allmählich unter Entwicklung von Ammoniak zu einem dicken, gelben Krystallbrei. Diesem Produkt gibt Lifschitz die Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_8$  und betrachtet es als das Hydrazidin der Pentazidoessigsäure. Wie wir fanden, besitzt der Körper die verdoppelte Formel  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_{16}$  und eine ganz andere Konstitution. Die Substanz ist, wie das in der Kälte erhaltene Produkt, ein Hydrazinsalz und wurde von uns mit Sicherheit als Bis-Diammoniumsalz des Ditetrazyl-dihydrotetrazins erkannt von der Formel:



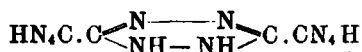
Durch Kochen mit starker Kalilauge erhielt Lifschitz aus dem vermeintlichen Hydrazidin unter Entweichen von Ammoniak zunächst das Kaliumsalz des zugehörigen Hydrazids und aus diesem durch Zerlegung mit Mineralsäuren oder Essigsäure das Hydrazid selbst. Nach unseren Beobachtungen spaltet die Substanz beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak, sondern Hydrazin ab; das so entstehende Dikaliumsalz des Ditetrazyl-dihydrotetrazins liefert mit Säuren das freie Dihydrotetrazin, das einfacher direkt aus dem ursprünglichen Hydrazinsalz und kalter, überschüssiger, verdünnter Salzsäure erhalten wird.

<sup>1)</sup> G. 41, II, 480 [1911].

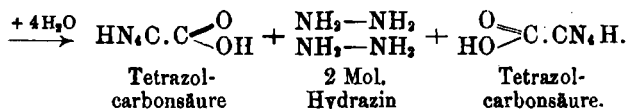
Das so als voluminöser, gelber Brei abgeschiedene, in Wasser schwer lösliche freie Ditetrazyl-dihydrotetrazin:



enthält 2 Mol. Krystallwasser, die beim Erhitzen im Vakuum auf 130° entweichen. Die Substanz zeigt das Verhalten einer ausgeprägten zweibasischen Säure, indem jedes der beiden Imidwasserstoffatome der zwei vorhandenen Tetrazolringe durch Metall ersetzbar ist. Beim Erwärmen mit Wasser unter Zusatz von Hydrazinhydrat löst sich das Dihydrotetrazin mit hellbrauner Farbe auf; beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiert das ursprüngliche Bis-diammoniumsalz wieder aus. Gegen Alkalien ist Ditetrazyl-dihydrotetrazin, wie schon obige Bildung des Kaliumsalzes zeigt, außerordentlich beständig und wird anscheinend erst von schmelzendem Kali angegriffen. Bei mehrstündigem Kochen mit starker Salzsäure dagegen wird die Verbindung in genau gleicher Weise hydrolysiert, wie die entsprechende Dihydrotetrazin-dicarbonsäure, die sogenannte Bis-diazoessigsäure<sup>1)</sup>. Wie diese hierbei in 2 Mol. Hydrazinsalz und 2 Mol. Oxalsäure bzw. Ameisensäure und Kohlendioxyd zerfällt, so erhielten wir aus obigem Ditetrazyl-dihydrotetrazin neben 2 Mol. Hydrazinsalz ein gegen 150° unter geringer Gasentwicklung schmelzendes Produkt, welches der Hauptmenge nach aus Tetrazol neben etwas Tetrazol-carbonsäure bestand:



Ditetrazyl-dihydrotetrazin



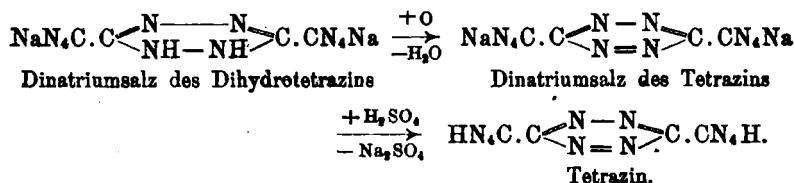
In der Tat geht Tetrazolcarbonsäure auch in anderen Fällen<sup>2)</sup> unter Verlust von 1 Mol. Kohlendioxyd in Tetrazol selbst über.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das vermeintliche Hydrazidia oder Hydrazid erhielt Lifschitz eine rotviolette Substanz, der er die von vornherein ganz unwahrscheinliche Formel eines Isonitroso-pentazido-essigsäure-hydrazids,  $\text{N}_5\text{.C}(\text{:NOH}).\text{CO.NH.NH}_2$ , zuschreibt. Beim Arbeiten in wäßriger Lösung und Anwendung von nur 2 Mol. Nitrit und halbverdünnter Schwefelsäure oder Eisessig soll die auch hier zunächst entstehende Isonitrosoverbindung

<sup>1)</sup> Curtius, Darapsky und Müller, B. 41, 3165 [1908].

<sup>2)</sup> Oliveri-Mandalà, G. 41, I, 59; II, 431 [1911].

unter Anhydridbildung zwischen Oxim- und Hydrazidgruppe in ein orangefarbenes Triazolön übergehen! Diese Angaben sind völlig unrichtig. Löst man das Dihydrotetrazin in Wasser unter Zusatz der nötigen Menge Soda auf, gibt Natriumnitrit hinzu und säuert alsdann unter Kühlung mit Eisessig an, so scheidet sich, wie wir fanden, das Dinatriumsalz des zugehörigen Tetrazins in orangeroten Krystallen aus. Dieses Salz enthält 2 Mol. Wasser und wird nur durch Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure in das tief carminrote, freie Ditetrazyl-tetrazin übergeführt:



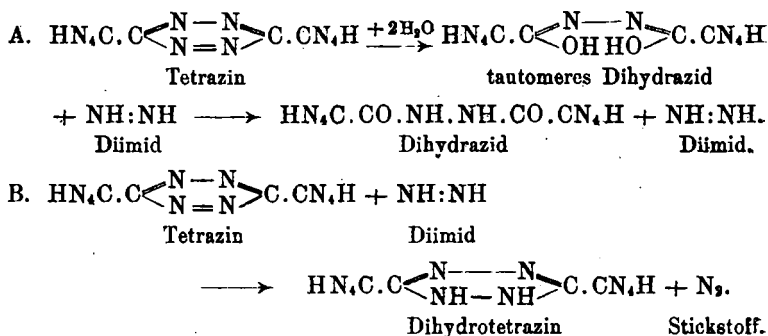
Die salpetrige Säure wirkt also dabei nur als Oxydationsmittel; in der Tat erhielten wir das gleiche Tetrazin aus dem Dihydrokörper auch durch Oxydation mittels Chromsäure. Das sogenannte Isonitroso-pentazido-essigsäure-hydrazid ist somit Ditetrazyl-tetrazin und das angebliche Triazolön das Natriumsalz dieses Tetrazins.

Kocht man die violette alkoholische Lösung des Tetrazins unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure, bis die Farbe in goldgelb übergegangen ist, so scheiden sich bald goldgelbe, glänzende Blättchen aus; diese sind aber nicht, wie Lifschitz behauptet, Isonitroso-pentazido-essigsäure, sondern wieder das Dihydrotetrazin. Die sogenannte Isonitroso-pentazido-essigsäure und Pentazido-essigsäure-hydrazid sind also in Wirklichkeit mit einander identisch; beide stellen ein und dasselbe Ditetrazyl-dihydrotetrazin dar. Wie wir weiter fanden, wird beim Kochen des Tetrazins mit alkoholischer Salzsäure gleichzeitig Stickstoff entwickelt, und zwar erhält man dabei auf 2 Mol. Tetrazin annähernd 1 Mol. Stickstoff. Auch beim Kochen mit stark verdünnter wässriger Salzsäure wird unter Stickstoffentwicklung das Dihydrotetrazin zurückgebildet. Die Reaktion verläuft also ähnlich, wie die von Thiele<sup>1)</sup> beobachtete Umwandlung des Azo-dicarbonamids in Hydrazo-dicarbonamid. Das aus 1 Mol. Tetrazin durch Hydrolyse entstehende unbeständige Diimid<sup>2)</sup> reduziert ein zweites Molekül Tetrazin unter Freiwerden von 1 Mol. Stickstoff zum Dihydrotetrazin; das nach dieser Vorstellung aus dem ersten Molekül Tetrazin

<sup>1)</sup> A. 271, 130 [1892].

<sup>2)</sup> Vergl. Raschig, Z. Ang. 23, 972 [1910]; Curtius, Z. Ang. 24, 4 [1911].

außerdem hervorgehende Dihydrazid bzw. die aus diesem weiter gebildeten Spaltungsprodukte wurden bisher noch nicht gefaßt:



Die Hydrolyse des Ditetrazyl-tetrazins nimmt also unter diesen Bedingungen einen anderen Verlauf, wie die Zersetzung des Diphenyl-tetrazins<sup>1)</sup> beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge und die der Tetrazin-dicarbonensäure<sup>2)</sup> beim Erwärmen mit Wasser.

Aus der sogenannten Isonitroso-pentazido-essigsäure erhielt Lifschitz mit Salpetersäure und Silbernitrat in der Wärme ein weinrotes Salz, dem er die Formel eines Pentazido-formoxim-Salzes,  $\text{N}_5\text{.CH:NOAg}$ , gibt, und nach vorherigem Kochen mit 10-prozentiger Kalilauge ein weißes Salz, die einzige Substanz, die er einer vollständigen Analyse unterzog und danach als Doppelsalz des freien Pentazols mit saurem oxalsauren Silber,  $\text{AgN}_5\text{, AgO}_2\text{C.CO}_2\text{H}$ , betrachtet. Endlich will Lifschitz aus dem Kaliumsalz seines Hydrazids durch Oxydation mit überschüssigem Kaliumpermanganat in der Siedehitze Pentazido-essigsäure erhalten und als Silbersalz isoliert haben. Wir haben diese Versuche nicht nachgeprüft, da es sich ja hierbei nach dem Vorigen unmöglich um Pentazolverbindungen handeln kann. Vermutlich waren alle diese verschiedenen Silbersalze nichts anderes, als mehr oder weniger reines Tetrazolsilber, indem bei der energischen Einwirkung von Salpetersäure oder Permanganat der Tetrazinring unter Stickstoffentwicklung zerstört und so Tetrazol-carbonsäure bzw. weiter Tetrazol gebildet wurde.

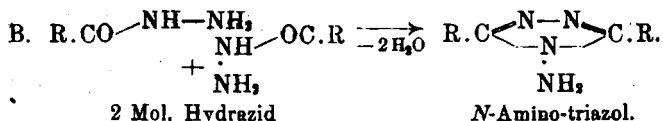
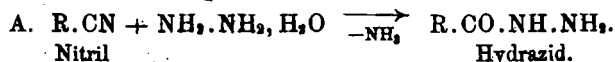
In welcher Weise ist nun aber die Entstehung des Bis-Diammoniumsalzes des Ditetrazyl-dihydrotetrazins bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrazolnitril zu erklären? Wie Curtius und Dedichen<sup>3)</sup> gezeigt haben, liefern Nitrile beim Erhitzen mit Hy-

<sup>1)</sup> Pinner, A. 297, 265 [1897].

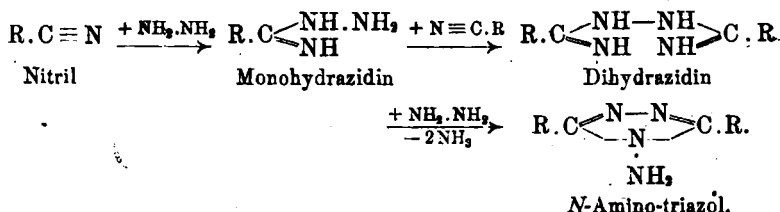
<sup>2)</sup> Curtius, Darapsky und Müller, B. 40, 1176 [1907].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 50, 246 [1894]; 52, 272 [1895].

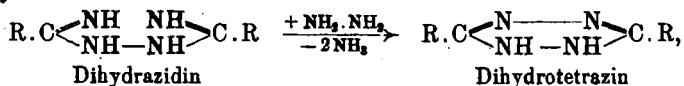
drazinhydrat im Rohr auf höhere Temperatur Verbindungen, die anfangs irrtümlicherweise als Hydrazicarbimine angesprochen, dann aber als identisch erkannt wurden mit den sogenannten Iso-dihydro-tetrazinen Pinner's<sup>1)</sup>, welche letztere nach neueren Untersuchungen<sup>2)</sup> *N*-Amino-triazole darstellen. Dedichen<sup>3)</sup> hat später die Vermutung ausgesprochen, daß bei dieser Reaktion die Nitrile unter Verseifung und Austritt von Ammoniak zunächst primäre Säurehydrazide liefern und diese darauf, wie beim Erhitzen für sich nach Pellizzari<sup>4)</sup>, in *N*-Amino-triazole übergehen:



Wir halten es für wahrscheinlicher, daß hierbei ähnlich der ursprünglichen Ansicht von Curtius und Dedichen<sup>5)</sup> und ganz, wie bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cyan<sup>6)</sup>, zuerst eine Anlagerung von Hydrazin an die Cyangruppe stattfindet; das so entstehende Monohydrazidin tritt dann mit einem weiteren Molekül Nitril zu einem Dihydrazidin zusammen, welches letzteres endlich mit einem weiteren Molekül Hydrazin unter Entwicklung von 2 Mol. Ammoniak das *N*-Amino-triazol liefert:



Nach dieser Auffassung wird man dabei auch die Bildung von Dihydro-tetrazinen zu erwarten haben:



<sup>1)</sup> B. 27, 3274; Anm. 1 [1894].

<sup>2)</sup> Bülow, B. 39, 2618, 4106 [1906]; Stollé, J. pr. [2] 75, 94, 416 [1907]; Curtius, Darapsky und Müller, B. 40, 1470 [1907]; Busch, B. 40, 2093 [1907].

<sup>3)</sup> B. 39, 1855 [1906]. <sup>4)</sup> G. 26, II, 430 [1896].

<sup>5)</sup> J. pr. [2] 50, 246 [1894].

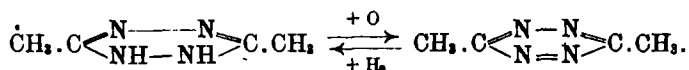
<sup>6)</sup> Angeli, G. 23, II, 101 [1893]; Curtius und Dedichen, J. pr. [2] 50, 253 [1894].



wie solche nach den schönen Untersuchungen von Pinner<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther aus Mono- bzw. Dihydrazidinen so leicht entstehen. In diesem Sinne verläuft nun in der Tat die Reaktion in unserem Falle, bei Anwendung von Tetrazolnitril; nur erhält man dabei infolge der Anwesenheit der beiden sauren Tetrazolreste an Stelle des freien Ditetrazyl-dihydrotetrazins dessen Bis-Diammoniumsalz.

Daß auch andere Nitrile mit Hydrazinhydrat Dihydrotetrazine zu liefern vermögen, geht übrigens schon aus einer Bemerkung in der alten Arbeit von Curtius und Dedichen hervor, wonach die wäßrige Lösung des aus Acetonitril und Hydrazinhydrat im Rohr bei 150° erhaltenen Produktes sich beim Eindampfen an der Luft violett-rot färbte<sup>2)</sup>. Das Auftreten dieser Färbung ist nur durch die Oxydation vorhandenen Dimethyl-dihydrotetrazins zum entsprechenden Tetrazin zu erklären.

Wir haben neuerdings das Verhalten des Acetonitrils gegen Hydrazin nochmals untersucht und gefunden, daß das Nitril von Hydrazinhydrat schon beim Kochen am Rückflußkühler langsam angegriffen wird unter Bildung des bereits früher näher beschriebenen Dimethyl-*N*-amino-triazols neben Spuren des isomeren Dihydrotetrazins. Wird dagegen Acetonitril mit wasserfreiem Hydrazin mehrere Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so entsteht, wenn auch in schlechter Ausbeute, ausschließlich Dimethyl-dihydrotetrazin. Diese Substanz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser und wird durch Oxydation mit salpetriger Säure in das violette, bei 74° schmelzende, leicht flüchtige Dimethyl-tetrazin übergeführt; letzteres wird umgekehrt durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung in das Dihydrotetrazin zurückverwandelt:

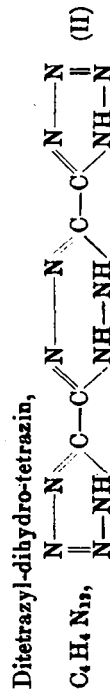
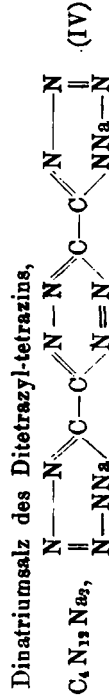
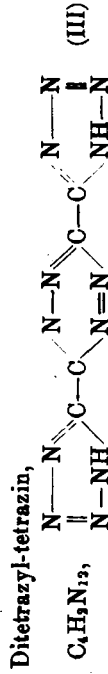
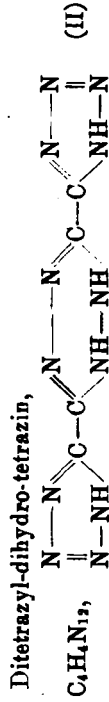
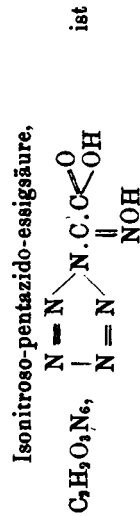
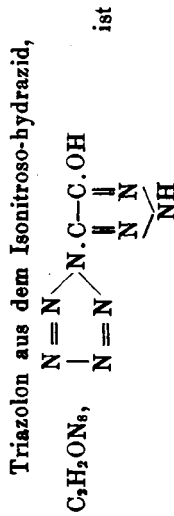
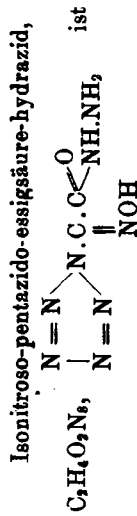
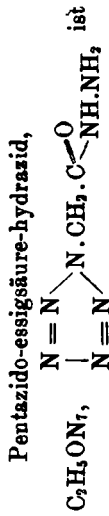
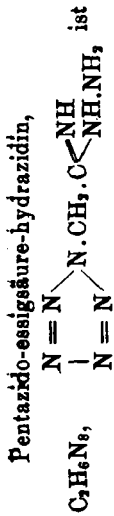


Auf anderem Wege, nämlich aus Acetimidoäther und Hydrazinhydrat, hat schon Pinner<sup>3)</sup> Dimethyl-dihydrotetrazin sowie das zugehörige Tetrazin darzustellen versucht und dabei in der Tat das flüchtige, prächtig krystallisierende Dimethyl-tetrazin auf dem Uhrglase beobachten können.

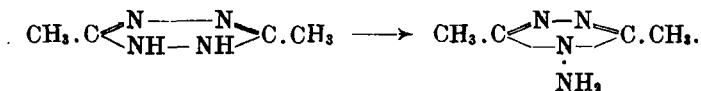
<sup>1)</sup> B. 26, 2126 [1893]; 27, 984, 3273 [1894]; 28, 465 [1895]; A. 297, 221; 298, 1 [1897].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 50, 256 [1894].

<sup>3)</sup> B. 27, 991 [1894]; A. 297, 223 [1897].



Wie wir früher gefunden haben, geht das unsubstituierte Dihydro-tetrazin beim Schmelzen unter Ringverengerung in das isomere *N*-Amino-triazol über<sup>1)</sup>. Auch beim Erhitzen von obigem Dimethyldihydro-tetrazin entsteht ein Produkt, das mit salpetriger Säure keine Spur Rotfärbung mehr gibt und vermutlich Dimethyl-*N*-amino-triazol darstellt:



Wir werden die von neuem aufgenommene Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitrile nach verschiedenen Richtungen hin fortsetzen.

In der Tabelle S. 1623 sind der besseren Übersicht halber die sogenannten Pentazolverbindungen von Lifschitz den von uns dafür ermittelten wahren Formeln einander gegenübergestellt. Wie man sieht, sind die fünf Verbindungen frei von Sauerstoff. Hr. Lifschitz hat in vier derselben ohne genaue analytische Untersuchung 1, 2 oder 3 Atome dieses Elements einfach hineinphantasiert.

Einige der im Folgenden näher beschriebenen Verbindungen erleiden beim Erhitzen plötzliche Zersetzung, und die meisten von ihnen enthalten sehr große Mengen Stickstoff; am stickstoffreichsten ist das Hydrazinsalz des Bistetrazols mit 83 % Stickstoff. Dennoch fanden wir bei der Analyse dieser Substanzen keinerlei Schwierigkeit, als wir sie in feingepulvertem Zustande und gemischt mit viel feinem Kupferoxyd der Verbrennung unterwarfen. Besondere Vorsichtsmaßregeln sind dabei nicht erforderlich. Trotzdem sind die von Lifschitz ausgeführten Stickstoffbestimmungen meist ganz unrichtig.

### Experimentelles.

#### Tetrazolnitril und Hydrazinhydrat.

4.75 g Tetrazolnitril (50 Millimol<sup>2)</sup>), das durch Einleiten von Cyan in Stickstoffwasserstoffsäure dargestellt war<sup>3)</sup>, wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und bei 0° mit 5 g Hydrazinhydrat (100 Millimol) in 10 ccm absolutem Alkohol versetzt. Hierbei schied sofort eine weiße Substanz ab; sie wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ihre Menge betrug 3.57 g. Das Produkt schmolz gegen 220°; die

<sup>1)</sup> B. 40, 822 [1907].

<sup>2)</sup> Millimol = Milligramm-Molekulargewicht.

<sup>3)</sup> Oliveri-Mandalà und Passalacqua, G. 41, 11, 430 [1911], Lifschitz, B. 48, 415 [1915].

Schmelze war aber nicht klar. Aus dem Filtrat fielen nach viertelstündigem Stehen in der Kälte weitere 0.26 g des gleichen bei 220° teilweise schmelzenden Körpers aus. Das Filtrat hiervon wurde nunmehr ohne Rücksicht auf eine abermalige geringe Ausscheidung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt; nach dreistündigem Kochen war die Flüssigkeit unter Entwicklung von Ammoniak zu einem dicken, gelben Krystallbrei erstarrt. Nun wurde auf 0° abgekühlt, abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten wurden 3.42 g. Diese Substanz war bei 280° noch nicht geschmolzen. Die Mutterlauge gab bei weiterem zweistündigem Erwärmen 0.49 g eines tiefer gelb gefärbten Niederschlages und das Filtrat von letzterem endlich nach dreistündigem Kochen noch 0.11 g.

Untersuchung der weißen Substanz. Die vereinigten unmitttelbar bzw. nach kurzem Stehen bei 0° erhaltenen Niederschläge (3.83 g) wurden pulverisiert und mit 20 ccm Eiswasser innig verrieben. Die Substanz ging dabei zum Teil in Lösung. Diese wurde von dem ungelöst bleibenden Rückstand abfiltriert und das Filtrat im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Aus der Flüssigkeit krystallisierten weiße, am Rand der Schale hellgelbe Nadeln aus. Erhalten 1.5 g. Schmp. 226°. Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; sie bildete danach rein weiße Nadeln vom Schmp. 230°. Nach Zusammensetzung und Eigenschaften stellt diese Substanz das Bis-Diammoniumsalz des Bistetrazols dar. Die Entstehung dieses Salzes beruht auf einer Verunreinigung des angewandten Tetrazolnitrils durch Bistetrazol (vergl. S. 1617).

0.2590 g Sbst.: 0.1147 g CO<sub>2</sub>, 0.1143 g H<sub>2</sub>O. — 0.1329 g Sbst.: 96.5 ccm N (16.4°, 754.5 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>12</sub> (202). Ber. C 11.88, H 4.95, N 83.17.

Gef. » 12.08, » 4.93, » 83.30.

Als Hydrazinsalz lieferte die Substanz beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd sofort einen gelben Niederschlag von Benzaldazin (Schmp. 93°).

Der in Eiswasser unlösliche Rückstand war auch in kochendem Wasser unlöslich, aber löslich in verdünnter Salzsäure. Diese Lösung gab mit Benzaldehyd eine weiße, in Äther unlösliche Fällung. Die Substanz färbte sich mit Nitrit und Salzsäure nicht rot. Sie wurde noch nicht näher untersucht.

Untersuchung der gelben Substanz. Eine Probe obigen durch Erhitzen von Tetrazolnitril und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhaltenen Produktes wurde in Wasser suspendiert, mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und der Rückstand abfiltriert. Letzterer

zeigte, mit konzentrierter Salpetersäure betupft, nur ganz schwache Rottfärbung. Das salzsaure Filtrat gab mit Benzaldehyd einen hellgelben Niederschlag, der zum größten Teil in Äther unlöslich war. Der ätherlösliche Anteil erwies sich durch seinen Schmp.  $93^{\circ}$  als Benzaldazin. Die ätherunlösliche Hauptmenge begann bei  $210^{\circ}$  zu sintern, war aber bei  $230^{\circ}$  noch nicht geschmolzen und färbte sich gleich dem ursprünglichen Produkt mit konzentrierter Salpetersäure carminrot.

Die gelbe Substanz (3.42 g) wurde nunmehr mit 5 ccm Hydrazinhydrat versetzt und etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Unter reichlicher Ammoniakentwicklung erstarrte alles zu einem orangegelben, dicken Brei. Dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 2.9 g. Diese Substanz ist das Bis-Diammoniumsalz des Ditetrazyl-dihydro-tetrazins (I). Zur Analyse wurde die Verbindung aus heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Hydrazinhydrat umkristallisiert.

0.1201 g Sbst.: 83.5 ccm N ( $20^{\circ}$ , 754 mm).

$C_4H_{12}N_{16}$  (284). Ber. N 78.86. Gef. N 78.55.

2 g obigen rohen Hydrazinsalzes wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst, von einem geringen Rückstand abfiltriert und nach dem Abkühlen mit 20 ccm verdünnter Salzsäure übersättigt. Die ganze Mischung erstarrte hierbei zu einem gelben Brei des freien Ditetrazyl-dihydro-tetrazins (II). Der Niederschlag wurde durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt, mit Eiswasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten wurden 0.82 g. Das Filtrat hinterließ beim Eindampfen 0.98 g Hydrazindihydrochlorid (ber. für 2 Mol.  $N_2H_4$ : 1.25 g  $N_2H_4$ , 2 HCl). Das so dargestellte Ditetrazyl-dihydro-tetrazin enthält 2 Mol. Krystallwasser. Lifschitz<sup>1)</sup> fand bei der Analyse eines aus dem Kaliumsalz erhaltenen und von ihm als Pentazido-essigsäure-hydrazid angesprochenen Produktes 67.55 % N und gibt an, daß Trocknen bei  $110^{\circ}$  etwas zersetzend zu wirken scheine. Wie wir fanden, geht die Substanz bei zweistündigem Erwärmen im Vakuum auf  $130^{\circ}$  ohne Zersetzung in die wasserfreie Verbindung über.

0.1307 g wasserhaltige Sbst.: 75.5 ccm N ( $21^{\circ}$ , 753 mm). — 0.3111 g Sbst. verloren beim Erwärmen 0.0471 g  $H_2O$ .

$C_4H_4N_{12} + 2 H_2O$  (256). Ber. N 65.62,  $H_2O$  14.06.

Gef. „ 64.82, „ 15.15.

0.1021 g wasserfreie Sbst.: 69.0 ccm N ( $19.5^{\circ}$ , 751 mm).

$C_4H_4N_{12}$  (220). Ber. N 76.36. Gef. N 76.53.

<sup>1)</sup> B. 48, 416 [1915].

Bei einem zweiten Versuch wurden 9.5 g Tetrazolnitril (100 Millimol), von einer neuen Darstellung in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung 10 g Hydrazinhydrat (200 Millimol) hinzugefügt. Die der Hauptsache nach aus dem Bis-Diammoniumsalz des Bistetrazols bestehende weiße Fällung betrug nur 2.1 g; das angewandte Nitril war also reiner als beim ersten Versuch. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Da die Ammoniakentwicklung nur sehr gering war, wurden 22 ccm Alkohol abdestilliert und von neuem 10 g Hydrazinhydrat (200 Millimol) zugesetzt. Jetzt trat unter Gelbfärbung des ausgeschiedenen Kristallbreis starker Ammoniakgeruch auf. Es wurde solange gekocht, bis die Ammoniakentwicklung beendet war. Im Kühlrohr kondensierte sich dabei eine geringe Menge einer weißen Substanz. Der Kolbeninhalt wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an Bis-Diammoniumsalz des Ditetrazyl-dihydrotetrazins betrug 12.76 g. Diese wurden in 500 ccm heißem Wasser gelöst, von etwas Ungelöstem (0.1 g) abfiltriert und aus dem Filtrat durch Zusatz von 40 ccm verdünnter Salzsäure 10.1 g freies wasserhaltiges Ditetrazyl-dihydrotetrazin abgeschieden. Die salzsaure Flüssigkeit gab beim Eindampfen 11.2 g Hydrazindihydrochlorid (ber. für 2 Mol.  $N_2H_4$ : 9.41 g  $N_2H_4$ , 2 HCl). Zur Analyse wurde das Dihydrotetrazin im Vakuum bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und so in die wasserfreie Form übergeführt.

0.1005 g Subst.: 67.9 ccm N (19.5°, 750 mm).

$C_4H_4N_{12}$  (220). Ber. N 76.36. Gef. N 76.04.

Durch Einwirkung von Hydrazin wird Ditetrazyl-dihydrotetrazin in das Bis-Diammoniumsalz zurückverwandelt.

0.88 g wasserfreies Ditetrazyl-dihydrotetrazin (4 Millimol) wurden mit 20 ccm Wasser und 0.8 g Hydrazinhydrat (16 Millimol) erwärmt. Die Substanz ging dabei in Lösung. Die hellbraune Flüssigkeit wurde heiß von vorhandenen Filterfasern abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierte beim Erkalten das entstandene Bis-Diammoniumsalz aus. Es wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen. Erhalten 0.8 g. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser wurden hellgelbe Nadeln erhalten. Das Salz zeigte beim Erhitzen im Vakuum auf 120° keinen Gewichtsverlust. Es erwies sich als völlig identisch mit obigem aus Tetrazolnitril und Hydrazin direkt dargestellten Produkt.

0.2184 g Subst.: 0.1380 g  $CO_2$ , 0.0852 g  $H_2O$ . — 0.1009 g Subst.: 69.5 ccm N (16.5°, 752 mm).

$C_4H_{12}N_{16}$  (284). Ber. C 16.90, H 4.23, N 78.87.

Gef. » 17.23, » 4.37, » 78.85.

Zur Bestimmung des Hydrazins wurden 0.4575 g des Salzes in 30 ccm heißem Wasser gelöst und 5 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Das so

abgeschiedene wasserhaltige Dihydotetrazin wurde abgesaugt, dreimal mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Das im Filtrat enthaltene Hydrazinchlorid wurde durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzaldazin bestimmt.

Dihydotetrazin + 2H<sub>2</sub>O. Ber. 0.412 g. Gef. 0.394 g.  
Benzaldazin. > 0.67 > > 0.66 •

Nach der Angabe von Lifschitz<sup>1)</sup> entweicht beim Kochen des vermeintlichen Hydrazidins der Pentazido-essigsäure mit starker Kalilauge Ammoniak, indem das Hydrazidin in das zugehörige Hydrazid bzw. dessen Kaliumsalz übergeht. Als wir genau nach der Vorschrift von Lifschitz 2 g obigen Hydrazinsalzes 7 Stunden mit 30 ccm 35-prozentiger Kalilauge am Rückflußkühler zum Sieden erhitzen, konnte kein Ammoniakgeruch wahrgenommen werden, dagegen ging beim Abdestillieren Hydrazinhydrat über, das nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in üblicher Weise als Benzaldazin (Schmp. 93°) identifiziert wurde. Das ausgeschiedene hellgelbe Kaliumsalz wurde durch Zentrifugieren von der Lauge getrennt und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt (1.4 g) gab nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 0.8 g reine Substanz. Das Salz zeigte bei zweistündigem Erhitzen im Vakuum auf 110° keine Gewichtsabnahme. Die Analyse ergab auf das Dikaliumsalz des Ditetrazyl-dihydro-tetrazins stimmende Zahlen.

0.3665 g Sbst.: 0.2143 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>12</sub>K<sub>2</sub> (296). Ber. K 26.35. Gef. K 26.26.

Das Kaliumsalz wurde in heißem Wasser gelöst und die heiße Lösung mit überschüssigem Eisessig versetzt. Hierbei fiel ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und dann mit warmem Wasser ausgewaschen. Die Substanz färbte sich beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure carminrot. Eine Probe gab, mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel eingedampft und geglüht, kein Kaliumsulfat. Das Dikaliumsalz wird also durch Essigsäure direkt in die freie Dihydotetrazinsäure übergeführt.

Endlich wurde obiges Bis-Diammoniumsalz in einem Nickeltiegel direkt mit Atzkali geschmolzen. Die erhaltene weiße Masse wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Salpetersäure angesäuert. Auf Zusatz von Silbernitrat schied sich ein weißes Silbersalz ab, das beim Erhitzen verpuffte und vielleicht aus Tetrazolsilber<sup>2)</sup> bestand.

<sup>1)</sup> B. 48, 416 [1915].

<sup>2)</sup> Bladin, B. 25, 1413 [1892].

## Hydrolyse des Ditetrazyl-dihydro-tetrazins (II).

Nach der Angabe von Lifschitz<sup>1)</sup> wird das sogenannte Penta-zido-essigsäurehydrazid bei der Abscheidung aus dem Kaliumsalz von einem großen Überschuß von Eisessig oder Mineralsäuren bald unter Zersetzung gelöst. Nach unseren Beobachtungen ist Ditetrazyl-dihydro-tetrazin gegen kalte verdünnte Säuren beständig, wird aber beim Kochen mit starker Salzsäure quantitativ in 2 Mol. Hydrazin und 2 Mol. Tetrazol-carbonsäure bezw. Tetrazol und Kohlensäure gespalten.

0.394 g wasserhaltiges Ditetrazyl-dihydro-tetrazin wurden 2 Stunden lang mit 15 ccm einer Mischung von 2 Vol. konzentrierter Salzsäure und 1 Vol. Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die vollkommen klare, farblose Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand (0.57 g) wurde mit Wasser aufgenommen und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Benzaldazin wurde wiederum zur Trockne gebracht und der Rückstand zur Entfernung der Benzoesäure und des überschüssigen Benzaldehyds mehrmals mit trockenem Äther ausgezogen. Die so erhaltene Substanz begann gegen 130° zu erweichen und schmolz bei 150° unter geringer Gasentwicklung, während reines Tetrazol bei 156° schmilzt. Die wäßrige Lösung reagierte stark sauer und gab mit Silbernitrat ein explosives Silbersalz.

Benzaldazin. Ber. 0.64 g. Gef. 0.60 g.

Tetrazol. » 0.21 » » 0.18 »

## Ditetrazyl-tetrazin (III).

## A. Darstellung aus dem Dihydro-tetrazin mittels salpetriger Säure.

2.2 g Ditetrazyl-dihydro-tetrazin (10 Millimol) wurden in 22 ccm Wasser suspendiert und durch Zusatz von Sodalösung bis eben zur alkalischen Reaktion gelöst. Die eiskalte Flüssigkeit wurde darauf in einer Lösung von 2.76 g Natriumnitrit (40 Millimol) in 5 ccm Wasser versetzt und die Mischung sofort mit Eisessig angesäuert. Beim Stehen in Eis fiel das Dinatriumsalz des Ditetrazyl-tetrazins (IV) in schönen, orangeroten Krystallen aus. Diese wurden nach einer halben Stunde abgesaugt und mit wenig Eiswasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0.5388 g Subst. verloren bei 120° im Vakuum 0.0656 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>N<sub>12</sub>Na<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O (298). Ber. H<sub>2</sub>O 12.08. Gef. H<sub>2</sub>O 12.16.

0.3005 g entwässertes Salz: 0.1617 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>N<sub>12</sub>Na<sub>2</sub> (262). Ber. Na 17.55. Gef. Na 17.44.

<sup>1)</sup> B. 48, 416 [1915].



Im Gegensatz zu dem Kaliumsalz des Dihydrotetrazins (S. 1628) wird das Natriumsalz des Tetrazins durch Essigsäure nicht zerlegt. Aus einer Lösung der Substanz in wenig heißem Wasser kristallisierte auf Zusatz einer reichlichen Menge Eisessig beim Erkalten das orangerote Natriumsalz unverändert aus. Dagegen wird letzteres durch Schwefelsäure in das carminrote freie Ditetrazyl-tetrazin (III.) übergeführt.

1.49 g wasserhaltiges Natriumsalz (5 Millimol) wurden fein gepulvert und mit 5 ccm eiskalter, verdünnter Schwefelsäure angerieben. Die orangegelbe Substanz färbte sich dabei tief carminrot. Nach halbstündigem Stehen in Eis wurde das Produkt abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 1.0 g. Das rohe Ditetrazyl-tetrazin wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert; je nach dem Abkühlen entstanden entweder sechseckige Blättchen oder große Nadeln von carminroter Farbe. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum 2 Stunden bei 130° getrocknet.

0.2090 g Sbst.: 0.1721 g CO<sub>2</sub>, 0.0221 g H<sub>2</sub>O. — 0.1040 g Sbst.: 71.3 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>12</sub> (218). Ber. C 22.02, H 0.92, N 77.06.  
Gef. » 22.45, » 1.18, » 77.24.

Lifschitz<sup>1)</sup> gab dieser Verbindung auf Grund von zwei gänzlich unrichtigen Stickstoffbestimmungen (N 65.30 bzw. 65.46 %) die zwei Sauerstoffatome enthaltende Formel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und betrachtete dieselbe als Isonitroso-pentazido-essigsäure-hydrazid!

#### B. Darstellung aus dem Dihydro-tetrazin mittels Chromsäure.

0.12 g Ditetrazyl-dihydrotetrazin wurden mit einer Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung innig verrieben. Nach halbstündigem Stehen in der Kälte wurde die schmutzig-grüne Mischung auf Ton gegossen. Dabei blieb das schön carminrote Tetrazin zurück. Durch Umkristallisieren aus wenig heißem Alkohol wurden 0.07 g reine Substanz erhalten. Die Verbindung zeigte beim Erhitzen im Vakuum auf 120° keinen Gewichtsverlust.

0.0590 g Sbst.: 39.5 ccm N (17°, 752 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>12</sub> (218). Ber. N 77.06. Gef. N 76.35.

<sup>1)</sup> B. 48, 417 [1915.]

## Hydrolyse des Ditetrazyl-tetrazins (III).

0.4362 g Tetrazin wurden mit 30 ccm 9-prozentiger Salzsäure unter Rückflußgekocht. Die Substanz ging zunächst mit prächtig roter Farbe in Lösung, dann trübte sich die Flüssigkeit unter Stickstoffentwicklung, wobei die Farbe in gelb umschlug. Nach ca. 5 Minuten war die Gasentwicklung zu Ende. Der entweichende Stickstoff wurde aufgefangen und gemessen.

0.4362 g Sbst.: 28.3 ccm N ( $17^{\circ}$ , 752 mm).

Austritt von  $N_2$  aus 2 Mol.  $C_4H_2N_{12}$ . Ber. N 6.42. Gef. N 7.41.

Die aus der salzsauren Lösung abgeschiedene gelbe Substanz wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ihre Menge betrug 0.146 g. Sie zeigte die Eigenschaften des Dihydro-tetrazins (II). Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum auf  $130^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

0.0910 g Sbst.: 59.5 ccm N ( $16^{\circ}$ , 755 mm).

$C_4H_4N_{12}$  (220). Ber. N 76.36. Gef. N 75.40.

Das Filtrat vom Dihydrotetrazin wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali völlig eingedunstet. Dabei hinterblieben 0.40 g eines goldgelben Produktes, während sich in der Mitte der Schale eine kleine Menge eines weißen Pulvers befand. Das gelbe Produkt hielt hartnäckig Salzsäure fest und verschmierte auf Ton; es war in warmem Wasser leicht löslich, noch leichter in Alkohol. Die wäßrige Lösung gab mit essigsaurem Phenylhydrazin kein schwer lösliches Kondensationsprodukt, mit Benzaldehyd dagegen eine grauweiße Fällung, der mittels Äther etwas Benzaldazin entzogen werden konnte. Die gelbe Substanz färbte sich beim Betupfen mit konzentrierter Salpetersäure nicht rot.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Zersetzung des Ditetrazyl-tetrazins entsprechend der Angabe von Lifschitz<sup>1)</sup> mit alkoholischer Salzsäure vorgenommen.

1.335 g Tetrazin wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von 2 ccm konzentrierter Salzsäure bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung am Rückflußkühler gekocht. Aus der anfangs carmoisinroten Flüssigkeit schieden sich bald goldgelbe, glänzende Blättchen aus. Die Lösung färbte sich orangegeb.

1.335 g Sbst.: 79.0 ccm N ( $15^{\circ}$ , 758 mm).

Austritt von  $N_2$  aus 2 Mol.  $C_4H_2N_{12}$ . Ber. N 6.42. Gef. N 6.87.

Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum bei  $130^{\circ}$  getrocknet. Ausbeute:

1) B. 48, 418 [1915].

0.43 g. Die Substanz war völlig identisch mit Ditetrazyl-dihydro-tetrazin (II).

0.0794 g Sbst.: 52.7 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_4H_4N_{12}$  (220). Ber. N 76.36; Gef. N 76.41.

Lifschitz<sup>1)</sup> fand bei der Analyse eines ebenso dargestellten Präparates entsprechend der Formel  $C_2H_2O_2N_6$  ca. 23 % Stickstoff weniger und beschreibt die Verbindung als Isonitroso-pentazido-essigsäure!

Dimethyl-dihydro-tetrazin,  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{NH} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$ .

Durch Erhitzen von Acetonitril und Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr auf 150° erhielten Curtius und Dedichen<sup>2)</sup> Dimethyl-isodihydro-tetrazin, das jetzt als *C*-Dimethyl-*N*-amino-triazol betrachtet wird. Wie wir fanden, wird Acetonitril auch beim Kochen mit Hydrazinhydrat am Rückflußkühler langsam unter stetiger Ammoniakentwicklung angegriffen; beim Eindampfen über Schwefelsäure im Vakuum hinterbleibt gleichfalls das *N*-Aminotriazol von den angegebenen Eigenschaften, nur fanden wir den Schmelzpunkt etwas niedriger, 193° statt 197°. Beim Einengen an der Luft färbt sich die Flüssigkeit rot, wie dies auch Curtius und Dedichen<sup>3)</sup> beobachteten. Ebenso wird durch Nitrit und Eisessig Rotfärbung erzeugt, was auf die gleichzeitige Bildung des isomeren Dihydro-tetrazins hinweist. Letzteres wird bei Anwendung von wasserfreiem Hydrazin ausschließlich erhalten.

Eine Mischung von 20,5 g Acetonitril (500 Millimol) und 16 g wasserfreiem Hydrazin (500 Millimol) wurde 3 1/2 Tage am Rückflußkühler gekocht. Es entwickelte sich Ammoniak. Dann wurde die Flüssigkeit unter vermindertem Druck destilliert; die Hauptmenge des angewandten Nitrils und Hydrazins ging unverändert über. Der Rückstand hinterließ beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure festes Dimethyl-dihydro-tetrazin. Die Ausbeute betrug nur 1.5 g. Die Verbindung krystallisiert mit 1 Mol. Wasser. Sie ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Äther.

0.0014011 g Sbst.: 0.5116 ccm N (20.5°, 754.5 mm) (nach Pregl).

$C_4H_8N_4 + H_2O$  (130). Ber. N 43.01. Gef. N 42.16.

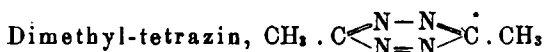
Beim Erhitzen zerfließt die Substanz im Krystallwasser schon bei 100°. Durch 14-tägiges Liegen auf Ton im Vakuumexsiccator geht das Krystallwasser verloren. Eine derart sorgfältig getrocknete

<sup>1)</sup> B. 48, 419 [1915].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 50, 255 [1894]; 52, 272 [1895].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 50, 256 [1894].

Probe begann bei 90° sich rötlich zu färben, wurde bei 110° hellrot und bei 150° wieder farblos, erweichte bei 178°, war bei 181° geschmolzen und bildete endlich bei 188° eine ganz klare, farblose Flüssigkeit; diese erstarrte beim Abkühlen sofort wieder, um beim Erhitzen von neuem bei 181—188° zu schmelzen. Das so erhaltene Produkt gab mit salpetriger Säure keine Spur Rotfärbung mehr und bestand zweifellos aus Dimethyl-*N*-aminotriazol, das in reinem Zustande nach Obigem etwas höher, bei 193°, schmilzt.

Beim Aufbewahren ist Dimethyl-dihydrotetrazin ganz beständig. Wird dagegen bei der Darstellung das Hydrazin vor dem Eintrocknen im Vakuum nicht vollständig abdestilliert, so zeigt die Substanz beim Eindunsten im Exsiccator nach 14 Tagen keinerlei Tetrazinreaktion mehr.



Die konzentrierte wäßrige Lösung des Dimethyl-dihydrotetrazins wurde mit Natriumnitritlösung versetzt und unter Kühlung mit Eisessig angesäuert. Die Flüssigkeit färbte sich sofort rot. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther wurde das gebildete Tetrazin der wäßrigen Lösung entzogen. Beim Verdunsten der blaustichig rot gefärbten ätherischen Auszüge hinterblieb ein rotes krystallinisch erstarrendes Öl. Die Substanz ist in Wasser leicht, in Äther spielend löslich; die wäßrige Lösung ist rot mit Gelbstich, die ätherische rot mit Blaustich und von herrlich leuchtender Farbe. Die Verbindung sublimiert, wie das unsubstituierte Tetrazin<sup>1)</sup>, unzersetzt in großen Nadeln, die bei 74° schmelzen, ist aber gegen Licht und Feuchtigkeit ganz beständig. Sie ist endlich, wie schon Pinner<sup>2)</sup> beobachtete, bereits bei gewöhnlicher Temperatur äußerst flüchtig und verdunstet beim Aufbewahren in offenen Gefäßen in kurzer Zeit völlig. Infolge der Flüchtigkeit gaben die Analysen 1.5—2% Stickstoff zu wenig, da beim Verdrängen der Luft durch Kohlensäure ein Substanzverlust nicht zu vermeiden ist.

0.001698 g Subst.: 0.7301 ccm N (20°, 749.5 mm). — 0.001801 g Subst.: 0.7625 ccm N (19°, 751.0 mm) (nach Pregl).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (110). Ber. N 50.91. Gef. N 49.40, 49.10.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die rote Lösung nur allmählich entfärbt und gibt danach mit Benzaldehyd nur Spuren von Benzaldazin. Die Reaktion ist noch aufzuklären.

Reduktion zum Dihydro-tetrazin. Die ätherische Lösung des Tetrazins ward durch Schwefelwasserstoff nur schwer verändert.

<sup>1)</sup> Curtius, Darapsky und Müller, B. 40, 84 [1907].

<sup>2)</sup> A. 297, 223 [1897].

Die wäßrige Lösung wurde dagegen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel entfärbt. Die farblose, milchige Flüssigkeit wurde im Exsiccator zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und das Filtrat von neuem eingedunstet. Das so erhaltene Produkt zeigte alle Eigenschaften des Dihydrotetrazins und konnte mit salpetriger Säure leicht wieder in Dimethyl-tetrazin übergeführt werden.

**201. P. Ehrlich† und P. Karrer: Arseno-Metallverbindungen<sup>1)</sup>.**

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 9. September 1915.)

Die Verbindungen mit dreiwertigem Arsen zeichnen sich bekanntlich durch ihren stark ungesättigten Charakter aus, der sie zu den verschiedenartigsten Reaktionen befähigt. Schon vor längerer Zeit<sup>2)</sup> haben wir beobachtet, daß solche aromatische Arsenverbindungen mit dreiwertigem Arsen auch die Fähigkeit besitzen, mit Salzen verschiedener Metalle zu komplexen Verbindungen zusammenzutreten, die durch ihre intensive Farbe und ihre große Beständigkeit charakterisiert werden. Der Gültigkeitsbereich dieser Reaktion ist sehr groß: er erstreckt sich einerseits auf alle Arsenverbindungen, unter bestimmten Bedingungen auch auf verschiedene Arsenoxyde und Arsine, anderseits auf die Salze von Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Palladium, Platin, Iridium, Ruthenium und Osmium.

Aus pharmazeutischem Interesse haben sich unsere chemischen Untersuchungen besonders eingehend mit den Metall-Additionsverbindungen des 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzols befaßt, und es soll darum auch an diesem Beispiel im Folgenden die ganze Erscheinung erläutert werden. Was für das Diamino-dioxy-arsenobenzol hier ausgeführt wird, gilt mutatis mutandis auch für alle anderen Arsenverbindungen.

Wenn man eine Lösung von Diamino-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrat, etwa in Wasser oder Methylalkohol, mit einigen Tropfen Silber-

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde noch vor dem leider so früh und rasch erfolgten Tode meines hochverehrten Chefs niedergeschrieben. Über die Arseno-Metallverbindungen hatte Exz. Ehrlich zum ersten Mal auf seinem Londoner Vortrag im Sommer 1913 gesprochen.  
P. Karrer.

<sup>2)</sup> Vergl. hierzu die D. R.-P. 268 220, 268 221, 270 253, 270 256, 270 257 270 258, 270 259.