

46. J. Lifschitz: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile.

(Erwiderung an die HHrn. Curtius, Darapsky u. Müller.)¹⁾

(Eingegangen am 20. Januar 1916.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich²⁾ an dieser Stelle eine Reihe von Stoffen, die aus dem Reaktionsprodukte von Hydrazinhydrat und Tetrazolnitril erhalten wurden und denen ich auf Grund des damals vorliegenden Beobachtungs- und Analysenmaterials die Konstitution von Pentazolderivaten glaubte zuschreiben zu müssen. Bei der weiteren Verfolgung stieß diese Auffassung jedoch auf eine Reihe von Schwierigkeiten, die zu einer erneuten Durcharbeitung des erhaltenen Materials nötigte und eine Revision der Formulierungen notwendig machte. So erhielten wir z. B. bei der Einwirkung von Äthylnitrit auf den früher als Pentazidoessigsäure-hydrazidin formulierten Körper rote, z. T. alkohol-unlösliche Produkte, die sich im Sinne der früheren Auffassung nicht mehr formulieren ließen, und auch der Abbau der als Pentazidoessigsäure formulierten Verbindung führte stets zu C-haltigen Endprodukten.

Die zur Klarstellung dieser zuerst mit Hrn. A. Poma und S. Malowan unternommenen, später mit Hrn. W. F. Donath fortgeführten Arbeiten wurden durch äußere Gründe sehr behindert, trotzdem hofften wir, noch Ende dieses Semesters zu einer entsprechenden Mitteilung zu kommen³⁾. Hierzu wurde uns indessen keine Zeit gelassen. Die HHrn. Curtius, Darapsky und Müller haben mit vereinten Kräften unseren Bemühungen durch eine Arbeit vorgegriffen, in der sie zu dem Resultate gelangen, daß in den erwähnten Stoffen Derivate des Ditetrazyl-tetrazins vorliegen. Die Arbeit enthält zugleich eine Reihe ungerechter und verletzender Angriffe, die ich, ohne in das Verfahren dieser Herren und den Ton ihrer Polemik einzutreten, kurz zurückweisen möchte. Denn wenn auch die Formulierung der von mir gewonnenen Stoffe, wie ich schon vor der Mitteilung von Curtius, Darapsky und Müller vermutete, unhaltbar ist, so sind doch meine experimentellen Angaben durchaus richtig, d. h. vollkommen reproduzierbar. Daß aber überhaupt gerade auf dem bearbeiteten Gebiete nur allzuleicht irrtümliche Formulierungen unterlaufen können, ist bekannt genug.

¹⁾ B. 48, 1616 [1915].

²⁾ B. 48, 410 [1915].

³⁾ Hr. Poma wurde schon vor längerer Zeit zum Heeresdienste einberufen, Hr. Malowan durch die Verhältnisse zur Unterbrechung seiner Studien genötigt. Auch die Beschaffung größerer Mengen von Natriumazid als Ausgangsmaterial wurde immer schwieriger.

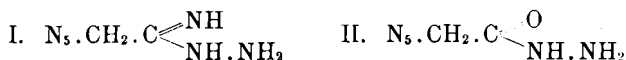
Gleichzeitig möchte ich auf einige neue Beobachtungen vorläufig kurz hinweisen.

Daß Hydrazin auf Nitrile überhaupt einzuwirken vermag, ist allerdings aus einer Arbeit von Curtius und Dedichen¹⁾ bekannt. Diese Einwirkung erfolgte indes erst bei mehrstündigem Erhitzen der Reagenzien auf 150—180° im Einschmelzrohr und blieb selbst unter diesen Umständen mitunter noch aus. Dagegen reagieren Hydrazin und Tetrazolnitril in (verdünnter) alkoholischer Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Umsetzung.

Als Einwirkungsprodukte erhielten Curtius und Dedichen dabei die von ihnen völlig unrichtig, und indem sie ihrerseits zwei Atome H »einfach bineinphantasiert«, als Hydrazicarbimine formulierten Stoffe. Später schloß sich Curtius²⁾ der inzwischen ebenfalls als unrichtig erkannten Isodihydrotetrazin-Formulierung Pinner's an. Dihydrotetrazine sind aber auf diesem Wege jedenfalls noch nicht gewonnen worden.

Auch die Eigenschaften der aus Hydrazin und Tetrazolnitril erhaltenen Stoffe weichen von denen der bekannten Dihydrotetrazine und Tetrazine in vieler Hinsicht ab³⁾. So werden bekanntlich die ersteren im allgemeinen beim Erwärmen mit Wasser und verdünnten Säuren gespalten, die letzteren aber durch Säuren nicht angegriffen. Diphenyltetrazin löst sich unverändert in konzentrierter Schwefelsäure, Ditolyltetrazin ist selbst beim Kochen mit Säuren beständig⁴⁾. Dagegen zerfällt unser Ditetrazyl-tetrazin beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure leicht und glatt, und zwar gerade unter Bildung der Dihydroverbindung. Eine derartige Umsetzung war in der Tetrazinreihe unbekannt und an dieser Tatsache ändert nichts, daß — natürlich a posteriori — analoge Reaktionen bei gewissen Azokörpern auffindbar sind.

In Übereinstimmung mit dem analytischen Befund hatte ich dem Reaktionsprodukte von Hydrazin und Cyan-tetrazol die Formel I beigelegt, hierfür schien mir auch die Beobachtung zu sprechen, daß



beim Kochen desselben mit Kali Ammoniak entwickelt wurde (Übergang zu II). Diese Ammoniak-Entwicklung, die immer eintritt, wenn man nach unserer Vorschrift in größeren Mengen bereitetes Rohprodukt anwendet, rührt indessen, wie sich zeigte, daher, daß das rohe Di-

¹⁾ J. pr. [2] 50, 241.

²⁾ J. pr. [2] 52, 272.

³⁾ Vergl. Pinner und Caro, B. 27, 3273 [1894].

⁴⁾ Pinner, A. 298, 1.

hydrazinsalz des Ditetrazyl-dihydrotetrazins stets etwas Ammoniumsalz enthält. Letzteres fehlt nur dann, wenn man in verdünnter Lösung bei großem Hydrazin-Überschuß arbeitet, oder das Rohprodukt sorgfältig reinigt.

Sowohl bei der Analyse des weiter von mir erhaltenen Ditetrazyl-tetrazins (Isonitroso-pentazido-essigsäurehydrazid) als auch des daraus wieder entstehenden Dihydrokörpers finden Curtius, Darapsky und Müller völlig abweichende Werte gegenüber meinen angeblichen »gänzlich falschen Analysen«. Tatsächlich liegen hier keinerlei Analysenfehler (von 10 bzw. 23 %!) vor. Die Differenzen rühren lediglich daher, daß die genannten Autoren bei 130° im Vakuum getrocknete, ich selbst angegebenermaßen lufttrockne Präparate verbrannte. Dabei ist es den Verfassern anscheinend entgangen, daß das krystallisierte, freie Ditetrazyltetrazin ein Dihydrat liefert, wie folgende Belege zeigen:

1. Originalpräparat, 10 Monate aufbewahrt.

Mikroanalyse¹⁾. 9.11 mg Subst. verlieren bei 120° 1.330 mg H₂O und bleiben dann konstant. — 0.85 mg Subst.: 0.511 ccm N (19°, 716 mm).

2. Neues Präparat. 0.0756 g Subst. geben bei 130° 0.0107 g H₂O ab und bleiben konstant.

$C_4H_2N_{12} + 2H_2O$. Ber. H₂O 14.17, N 66.14,
Gef. » 14.6, 14.15, » 66.21,

während früher 65.30 und 65.46 % N gefunden worden waren, die Mikroanalyse des Präparates geht viel glatter und sicherer vonstatten, als die plötzlich einsetzende, etwas stürmische Verbrennung nach Dumas.

Die obigen, bei 130° getrockneten Präparate liefern dann in der Tat den höheren Wert:

0.0240 g Subst.: 16.6 ccm N (17°, 718 mm). — 0.0375 g Subst.: 26 ccm N (17°, 717 mm).

$C_4H_2N_{12}$. Ber. N 77.06. Gef. N 76.92, 76.99,

waren also sicher auch völlig analysenrein.

Bei dem aus diesem Stoffe erhaltenen Dihydrotetrazin liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, selbst bei tagelangem Liegen auf der Tonplatte in warmen Räumen und auch bei Darstellung mittels stark wasserhaltiger alkoholischer Salzsäure erhält man nur unwesentlich höhere Stickstoffwerte als von mir angegeben, z. B.:

0.0445 g Subst.: 22.8 ccm N (18°, 706 mm), entspr. 55.83 % N.

Mikroanalyse. 1.975 mg Subst.: 0.991 ccm N (18.5°, 728 mm), entspr. 56.28 % N.

¹⁾ Hr. Dr. J. V. Dubsky hatte die große Güte, einige Mikroanalysen meiner Originalpräparate für mich auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

Vermutlich erhält man aus der wasserhaltigen alkoholischen Lösung in der Hauptsache ein Dialkoholat (ber. 53.84 % N) neben etwas mehr oder weniger Dihydrat (ber. 65.62 %). Im Vakuum bei 130° getrocknete Präparate lieferten auch uns um 76 % N (ber. 76.36 %).

Inwiefern auch bei einigen anderen, von mir beschriebenen, von Curtius, Darapsky und Müller aber nicht untersuchten Stoffen Hydratwasser-Gehalt Analysenwerte verursacht hat, die mit der vorerst anzunehmenden Formulierung dieser Forscher nicht ohne weiteres stimmen, werden wir gelegentlich noch genauer feststellen. Natürlich könnte auch die zufällige Übereinstimmung mit den errechneten Werten bei den äußerlich vollkommen homogenen, schön krystallisierten und, da immer in genau gleicher Weise dargestellten, auch immer gleich zusammengesetzten Präparaten gelegentlich über eine geringe Verunreinigung weggetäuscht haben. Schon jetzt möchte ich darauf hinweisen, daß in dem von mir als Pentazido-formoximsilber formulierten Salze (Ag ber. 48.87 %) wohl hauptsächlich einfach Ditetrazyl-tetrazinsilber (Ag ber. 50 %) vorliegen dürfte (gefunden wurden 48.97 %). Wir werden auch diesen Punkt noch genauer prüfen.

Zur Darstellung des Ditetrazyl-tetrazins kann man, wie wir fanden, die Dihydroverbindung in der Kälte mit Äthylnitrit, unter allfälliger Zugabe von etwas Alkohol behandeln. Diese sehr rasch und unter so sehr gelinden Bedingungen verlaufende Oxydationsmethode wird vielleicht in manchen analogen Fällen Vorteile bieten. Auch das Dihydrazinsalz des Ditetrazyl-dihydrotetrazins wird bei 0° von alkoholischem Äthylnitrit — nur sehr viel langsamer als die freie Säure — angegriffen und in rotes, in Alkohol schwer lösliches Tetrazinsalz¹⁾ übergeführt, aus dem wir in bekannter Weise das Tetrazin freimachten. Die Beschreibung dieser Versuche, die uns die Unhaltbarkeit der Pentazol-Formulierung zuerst erkennen halfen, kann nunmehr aber wenigstens an dieser Stelle unterbleiben.

Eine Reihe von Komplikationen scheint bei der Salzbildung des Ditetrazyl-tetrazins aufzutreten, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Sowohl das Hydrazin-, als auch das Ammoniumsalz sind ähnlich wie die freie Säure rot bzw. violettrot gefärbt, auch das Silbersalz ist violettrot. Dagegen ist das von Curtius, Darapsky und Müller dargestellte, von uns gelegentlich in geringer Menge vorher erhaltene Natriumsalz orange. Aus diesem Grunde glaubten wir auch, in dem damals nicht näher untersuchten Stoffe nicht das Natriumsalz des Tetrazins (bzw. des Isonitroso-pentazido-essigsäure-

¹⁾ Über die Salze und andere Derivate unserer Tetrazine wird später an anderer Stelle zu berichten sein.

hydrazids), sondern ein Triazolon oder jedenfalls eine andere, neue Verbindung vor uns zu haben, denn das Natriumsalz des ersteren sollte offenbar ebenfalls carmoisinrot oder violettrot sein.

Tatsächlich läßt sich nun sowohl das nach Curtius, Darapsky und Müller direkt, als auch das von uns durch Versetzen der alkoholischen Tetrazinlösung mit der berechneten Menge Alkoholat erhaltene, orangefarbene Salz zerlegen. Erwärmt man mit Alkohol, dem etwas Wasser zugesetzt ist, so löst sich ein Teil mit violetter Farbe, während ein fast reingelber Rückstand hinterbleibt. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung fällt Äther ein flockiges, hell carmoisinrotes Salz. Beide Proben (bei 130° getrocknet) haben denselben Natriumgehalt, wie nachfolgende vorläufige Bestimmungen zeigen.

Gelbes Salz: 0.0934 g gaben 0.0497 g Na_2SO_4 , entspr. 17.23 % Na. —
 Rotes Salz: 0.0555 g gaben 0.0291 g Na_2SO_4 , entspr. 16.98 % Na. —
 0.0383 g gaben 0.0207 g Na_2SO_4 , entspr. 17.50 % Na.

Berechnet waren für das Ditetrazyl-tetrazin-natrium 17.55 % Na. Sowohl das gelbe, als auch das rote Salz lösten sich in Wasser mit der violettroten Farbe der Tetrazin-Ionen. Beim Trocknen wurde das gelbe Salz wieder etwas mehr orangestichig, vermutlich stellt das orangefarbene Salz ein festes Gleichgewichtsgemisch von rotem, normalem und gelbem Salze dar. Wir haben mit dem Studium dieser Verhältnisse begonnen und werden auch im übrigen unsere Arbeiten auf diesem Gebiete in verschiedenen Richtungen fortsetzen, um erst später im Zusammenhange über die Ergebnisse zu berichten.

Wenn wir uns dabei der von Curtius, Darapsky und Müller gegebenen Formulierung im allgemeinen anschließen, so bleibt doch festgestellt, daß unsere erste Arbeit keinerlei analytisch oder sonst experimentell unreproduzierbare Angaben enthält. Nur die abweichende Arbeitsweise jener Autoren hat die Differenz der Resultate, ihr Vorgehen die Unmöglichkeit einer Berichtigung unserer irrtümlichen Interpretation verschuldet.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.