

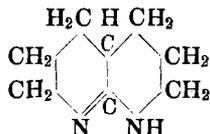
flusssäure gekocht. Nach dem Verjagen des Holzgeistes und Jodmethyls hinterbleibt eine bräunliche Masse, welche im Exsiccator zu kleinen Kryställchen eines jodwasserstoffsäuren Salzes erstarrt. Alkali scheidet hieraus die freie Base als Oel ab. Da nur eine sehr geringe Menge der neuen Verbindung zur Verfügung stand, so wurde dieselbe in Aether aufgenommen und das nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende, nicht zum Erstarren zu bringende basische Oel in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Es entsteht ein schwerlösliches Pikrat, $C_9H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, welches aus Alkohol in scharf ausgebildeten, glänzenden, gelben Nadelchen krystallisirt, die bei 209° uncorr. (also fast bei derselben Temperatur wie Octohydronaphtyridinpicrat) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}N_5O_7$.

Procente: C 47.24, H 4.99.

Gef. » » 47.17, » 5.10.

Es lässt sich also eine Methylgruppe in die Hydronaphtyridinmolekel einführen, was mit der oben für diese Base gegebenen Formel



in vollem Einklang steht.

192. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. April vom Verf.)

In meiner ersten Mittheilung über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther (vergl. diese Berichte 26, 2126) habe ich eine grössere Anzahl von Verbindungen beschrieben, welche unter den Reactionsproducten aufgefunden wurden, und schliesslich die Bemerkung daran geknüpft, dass trotz der ansehnlichen Zahl der bereits isolirten Verbindungen die Menge derselben wahrscheinlich noch nicht erschöpft sei. Bei eingehenderer Untersuchung hat sich die Richtigkeit dieser Annahme ergeben, gleichzeitig aber konnte constatirt werden, dass von einer der dort erwähnten Verbindungen in Folge Verunreinigung mit einer stickstoffreicheren Substanz die Zusammensetzung [nicht richtig angegeben worden ist, von einer zweiten die damals angenommene Moleculargrösse verdoppelt werden muss.

Es sind nämlich in der erwähnten ersten Mittheilung folgende Substanzen beschrieben worden:

1. Eine bei 202° schmelzende, $C_{14}H_{14}N_4$ zusammengesetzte, als Dibenzylhydrazidin bezeichnete Verbindung.

2. Eine unter Rothfärbung und Zersetzung bei 192° schmelzende, $C_{14}H_{12}N_4$ zusammengesetzte, als Diphenyldihydrotetrazin bezeichnete Verbindung.

3. Eine farblose, bei 258° glatt schmelzende, mit dieser gleich zusammengesetzte Verbindung, deren Moleculargrösse zu $C_7H_6N_2$ angenommen wurde. Diese als Benzenyliminonitril bezeichnete Substanz hat jedoch thatsächlich die doppelte Moleculargrösse, ist isomer der vorhergehenden $C_{14}H_{12}N_4$ zusammengesetzt, und ist als Isodiphenyldihydrotetrazin zu bezeichnen.

4. Eine schön roth gefärbte, bei 192° schmelzende, $C_{14}H_{10}N_4$ zusammengesetzte, als Diphenyltetrazin bezeichnete Verbindung.

5. Eine bei 170° schmelzende Verbindung, deren Zusammensetzung als $C_{21}H_{21}N_5O$ angenommen worden ist. Es hat sich herausgestellt, dass diese Verbindung in reinem Zustande bei 188° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3O$ hat. Sie ist, wie gleich gezeigt werden wird, Benzoyl-Benzylhydrazidin und steht zu der unter 1 erwähnten Verbindung in naher Beziehung.

6. Eine bei 130° schmelzende, $C_{14}H_{13}N_3$ zusammengesetzte und als Dibenzylimidin bezeichnete Verbindung.

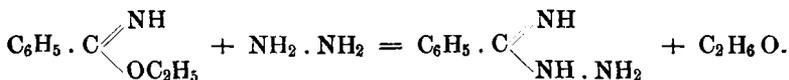
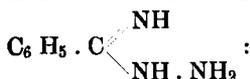
Die eingehendere Untersuchung der Reaction zwischen Benzimidoäther und Hydrazin hat ergeben, dass ausser den erwähnten 6 Verbindungen noch zwei unter den Reactionsproducten aufzufinden sind, und zwar

a) eine $C_7H_9N_3$ zusammengesetzte, Benzenylhydrazidin zu nennende Verbindung,

b) eine $C_{14}H_{11}N_3$ zusammengesetzte, Diphenyltriazol genannte Verbindung.

Aber keineswegs sind sämmtliche 8 Verbindungen durch die Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther entstanden, vielmehr sind die meisten Producte secundärer Reaction. Es verläuft nämlich die Reaction in folgender Weise:

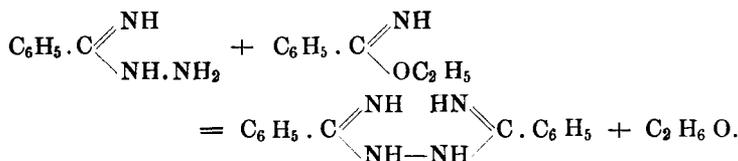
I. Beim Zusammenbringen von Benzimidoäther und Hydrazin entsteht zunächst Benzenylhydrazidin, $C_7H_9N_3$, oder



Das Benzenylhydrazidin ist das erste und anscheinend einzige Reactionsproduct. Versuche, das Imid NH ebenfalls durch den Hydrazinrest zu ersetzen, um zu der Verbindung $C_6H_5 \cdot C$

zu gelangen, haben nicht zu dem erwünschten Ziel geführt, vielmehr wurden stets nur Benzenylhydrazidin oder dessen Umwandlungsproducte erhalten.

II. Das Benzenylhydrazidin reagirt äusserst leicht mit einem zweiten Mol. Benzimidoäther, und es entsteht das Dibenzenylhydrazidin, $C_{14}H_{14}N_4$:



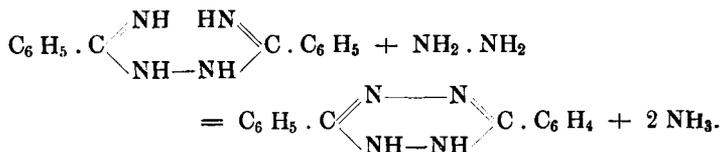
In seinen hauptsächlichsten Umsetzungen reagirt aber das Dibenzenylhydrazidin nicht als eine Imid-, sondern als eine Amidver-

bindung: $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \quad \text{H}_2\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{N} \end{array} C \cdot C_6H_5$, jedenfalls wird man beide Verbindungen als tautomer anzusehen haben.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Benzenylhydrazidin mit einem zweiten Mol. Benzimidoäther reagirt und in Dibenzenylhydrazidin übergeht, gewinnt man dieses Letztere als Hauptproduct der Reaction, wenn man auf je ein Mol. Hydrazin mehr als ein Mol. Imidoäther, etwa $1\frac{1}{2}$ Mol., anwendet.

III. Aus dem Benzenylhydrazidin, $C_7H_9N_3$, entsteht bei Gegenwart von Hydrazin allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, das Diphenyldihydrotetrazin, $C_{14}H_{12}N_4$. Da dasselbe wegen seiner chemischen Eigenschaften unzweifelhaft die

Constitution $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \text{---} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{N} \end{array} C \cdot C_6H_5$ besitzt, und da es ausschliesslich (ohne sein Isomeres) entsteht, so muss seiner Bildung die des Dibenzenylhydrazidins vorausgehen, obwohl die Thatsache experimentell nicht erwiesen ist, denn das Dibenzenylhydrazidin reagirt nicht mit Hydrazin. Allein nur so erklärt es sich, dass nicht gleichzeitig das Isodiphenyldihydrotetrazin entsteht:



Es ist nicht unmöglich, dass das Diphenyldihydotetrazin deshalb nicht so leicht aus dem Dibenzylhydrazidin entsteht, weil dieses für

gewöhnlich als $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown N \end{array} \text{---} \begin{array}{l} H_2N \\ \diagdown N \end{array} \diagup C \cdot C_6H_5$ reagirt.

Das Diphenyldihydotetrazin erhält man als Hauptproduct, wenn man umgekehrt wie bei der Darstellung des Dibenzylhydrazidins die Menge des Hydrazins gegenüber der des Imidoäthers vergrößert, z. B. auf je 1 Mol. Benzimidoäther etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazin anwendet.

Diese drei Verbindungen können als Producte der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther betrachtet werden in der Weise, dass zunächst Benzenylhydrazidin entsteht, aus diesem durch vorhandenen Imidoäther das Dibenzylhydrazidin und aus letzterem durch Hydrazin das Diphenyldihydotetrazin. Alle übrigen Producte entstehen aus diesen drei in secundären Reactionen.

IV. Schon durch den Sauerstoff der Luft, schneller durch Eisenchlorid etc. geht das Diphenyldihydotetrazin, $C_{14}H_{12}N_4$, unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das schön rothe Diphenyl-

tetrazin, $C_{14}H_{10}N_4$, oder $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N=N \\ \diagdown N-N \end{array} \diagup C \cdot C_6H_5$ über.

V. Durch Säuren geht das Diphenyldihydotetrazin in die isomere Verbindung $C_{14}H_{12}N_4$ über, welche die Constitution

$C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-NH \\ \diagdown NH-N \end{array} \diagup C \cdot C_6H_5$ besitzen muss¹⁾. Neben diesem Iso-

diphenyldihydotetrazin entsteht durch die Einwirkung von Säuren auf das Diphenyldihydotetrazin

¹⁾ Ich möchte nicht unterlassen, hier nachträglich hervorzuheben, dass sechsgliedrige ringförmige Verbindungen mit 4 Stickstoffatomen vom Typus

$HC \begin{array}{l} \diagup NR-N \\ \diagdown N-NR \end{array} \diagup CH$ bereits vor längerer Zeit von Hrn. S. Ruhemann dar-

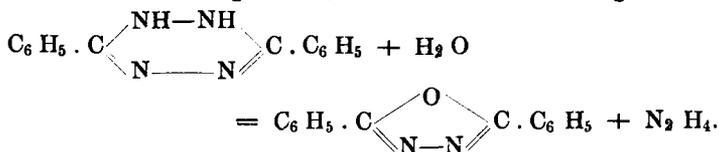
gestellt und im Journ. of the Chem. Soc. 53, 850; 55, 242; 57, 50 beschrieben worden sind. Bei Abfassung meiner ersten Mittheilung ist mir diese Thatsache entgangen und Hr. Ruhemann hat mit dankenswerther Liebenswürdigkeit mich brieflich darauf aufmerksam gemacht. Hr. Ruhemann hat seine Verbindungen ebenfalls Tetrazine genannt. Meines Erachtens dürfte es aber zweckmässiger sein, als Tetrazine die dem Benzol ent-

sprechenden vier N enthaltenden Verbindungen $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup N=N \\ \diagdown N-N \end{array} \diagup C \cdot R$ zu be-

zeichnen, ferner die Hydrazokörper, welche leicht in Tetrazine übergehen,

$R \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH-NH \\ \diagdown N-N \end{array} \diagup C \cdot R$ als Dihydotetrazine, endlich die mit diesen isome-

VI. die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O$ nach der Gleichung:



Sie ist von der vorhergehenden Verbindung durch ihre völlige Unlöslichkeit in Säuren zu trennen. Da sie isomer dem von Tie-mann (diese Berichte 17, 1694) beschriebenen Dibenzylazoxim ist, mag sie als Dibenzylisazoxim bezeichnet werden, obwohl sie vielleicht besser Diphenylbiazoxol genannt werden könnte.

VII. Das Dibenzylhydrazidin, $C_{14}H_{14}N_4$, welches gegen die Einwirkung von Alkalien sehr widerstandsfähig ist, wird durch Säuren so ausserordentlich leicht zersetzt, dass es nur unter gewissen Vor-sichtsaassregeln gelingt, die Salze desselben in reinem Zustande zu gewinnen. Es spaltet nämlich NH_3 ab und verwandelt sich in die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3$. Da dieselbe auch aus dem Diphenyldihydro-

tetrazin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{N-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH-NH} \end{array} C \cdot C_6H_5$ durch Reduction desselben

sowohl mit Zinkstaub und Eisessig als auch mit Natrium und Alkohol entsteht, ferner aus dem Isodiphenyldihydrotetrazin,

$C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{N-NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH-N} \end{array} C \cdot C_6H_5$, durch Behandeln desselben mittels

salpetriger Säure, endlich aus dem Benzoylbenzylhydrazidin,

$C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{NH O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH-NH} \end{array} C \cdot C_6H_5$, durch Erwärmen auf über 120° , wo-

bei die Abspaltung von H_2O eintritt, so ist nicht mit Sicherheit zu ermit-

teln gewesen, ob die Constitution derselben $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-N} \end{array} C \cdot C_6H_5$

oder $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH-N} \end{array} C \cdot C_6H_5$ ist. Eine Isomerie zwischen den

ren Stoffe $R \cdot C \begin{array}{c} \text{NR'-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-NR'} \end{array} C \cdot R$ als Isodihydrotetrazine. Demnach würde

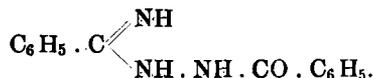
der von Ruhemann dargestellte Körper $HC \begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_5\text{-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-NC}_6\text{H}_5 \end{array} CH$ als *n*-Di-

phenylisodihydrotetrazin, dagegen der von mir erhaltene $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{NH-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-NH} \end{array} C \cdot C_6H_5$ als *c*-Diphenylisodihydrotetrazin zu benennen

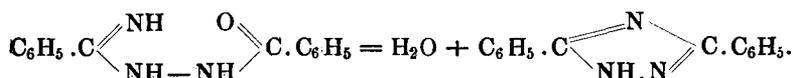
sein. Hr. Ruhemann hat seine Dihydrotetrazine durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf aromatische Hydrazine gewonnen.

auf den verschiedenen Wegen entstehenden Verbindungen $C_{14}H_{11}N_3$ ist zwar wahrscheinlich, hat aber nicht mit Sicherheit constatirt werden können.

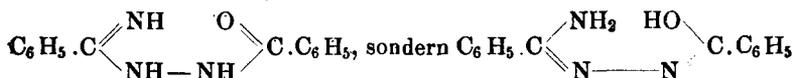
VIII. Aus dem Benzenylhydrazidin $C_7H_9N_3$ entsteht leicht durch Behandeln mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode das Benzoyl-Benzenylhydrazidin



Dieselbe Verbindung entsteht aber auch aus dem Dibenzenylhydrazidin durch salpetrige Säure. Sie besitzt stark basische Eigenschaften, geht aber beim Erhitzen schon bei 120° unter Abspaltung von Wasser in das nichtbasische Diphenyltriazol über:



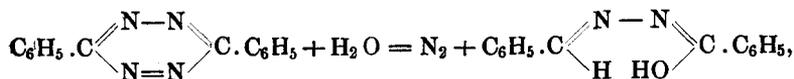
Die verschiedenen Reactionen dieser Benzoylverbindung werden leichter verständlich, wenn man deren Constitution nicht als



annimmt.

IX. Das Diphenyltetrazin $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{=N=N} \\ \text{<N-N} \end{array} \text{C.C}_6H_5$ wird

durch alkoholische Kalilauge beim Erwärmen sehr leicht unter Abspaltung von Stickstoff zu einer Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$ zersetzt. Dieselbe kann ihrer Bildungsweise nach keine andere Constitution besitzen als $C_6H_5 \cdot CH:N-N:C(OH) \cdot C_6H_5$:



sodass die Reaction als recht auffallend bezeichnet werden muss. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dass durch Addition von H_2O aus der Verbindung $C_{14}H_{12}N_4$ die Substanz $C_{14}H_{10}N_2O$, dagegen aus der Verbindung $C_{14}H_{10}N_4$ die um 2 H reichere Substanz $C_{14}H_{12}N_2O$ sich bildet.

X. Endlich ist noch die Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ zu erwähnen, das Dibenzimidin, dessen Entstehung bis jetzt nicht völlig aufgeklärt ist. Es scheint auch aus dem Benzenylhydrazidin $C_7H_9N_3$ sich zu bilden.

Von fast sämmtlichen dieser 10 Verbindungen sind, so weit es möglich war, einige Salze und Acetylderivate dargestellt worden.

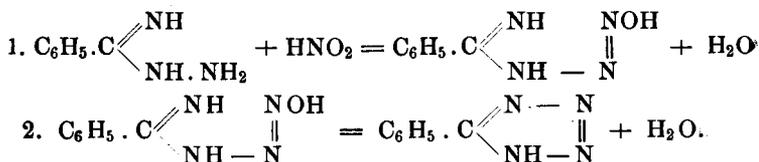
Namentlich aber ist die sehr interessante Einwirkung der salpetrigen Säure auf dieselben eingehend studirt worden.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

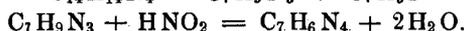
Auf Benzonylhydrazidin $C_7H_9N_3$ wirkt salpetrige Säure augenblicklich unter Bildung von Phenyltetrazotsäure $C_7H_6N_4$ ein:



Die Reaction verläuft jedenfalls in zwei Phasen:



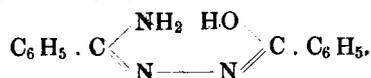
Dagegen ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dibenzonylhydrazidin verwickelter. Unter gewissen Bedingungen wird hierbei das Dibenzonylhydrazidin in Benzonylhydrazidin und Benzocnitril gespalten und aus ersterem Phenyltetrazotsäure erzeugt:



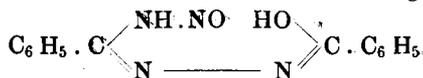
Dies geschieht fast quantitativ, wenn man in essigsaurer Lösung die Reaction sich vollziehen lässt; wenn man dagegen in salzsaurer Lösung arbeitet, so erfolgt diese Reaction nur in geringem Maasse, hauptsächlich wird in diesem Falle das Dibenzonylhydrazidin zunächst in Benzoylbenzoylhydrazidin verwandelt:



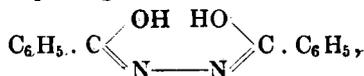
ist jedoch salpetrige Säure in grossem Ueberschuss zugegen, so entsteht die Nitrosoverbindung des Benzoylbenzoylhydrazidins als salzsaures Salz. Durch Kochen mit Wasser wird dasselbe in Benzoylbenzoylhydrazidin zurückverwandelt. Bei längerem Verweilen der Nitrosoverbindung in der salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeit entsteht unter Stickstoffentwicklung die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O \cdot H_2O$. Es lassen sich diese Reactionen am besten erklären, wenn man annimmt, das Benzoylbenzoylhydrazidin besitze die Constitution



Dasselbe geht zunächst in die Nitrosoverbindung



über, dann unter Abspaltung von Stickstoff in



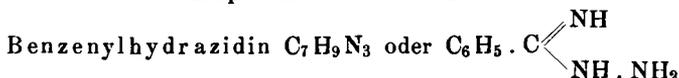
welches seinerseits sehr leicht zu $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N-N \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot C_6H_5$ sich anhydrisirt. Da diese verschiedenen Verbindungen meist gleichzeitig in dem Reaktionsgemisch vorhanden sind, war die Erforschung des Verlaufs der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibenzénylhydrazidin mit Schwierigkeiten verknüpft.

Aus dem Benzoylbenzenylhydrazidin $C_{14}H_{13}N_3O$ wurde durch salpetrige Säure nur das Diphenylisazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$ erhalten.

Das Diphenyldihydrötetrazin $C_{14}H_{12}N_4$ gab bei der Einwirkung der salpetrigen Säure keine klaren Resultate, weil es zum Theil zu dem Diphenyltetrazin $C_{14}H_{10}N_4$ oxydirt wird, zum Theil in die isomere Verbindung $C_{14}H_{12}N_4$ übergeht. Diese letztere aber, das Diphenylisodihydrötetrazin, wird durch salpetrige Säure in Diphenyltriazol $C_{14}H_{11}N_3$ übergeführt.

Völlig ähnlich dem Benzimidoäther verhält sich dem Hydrazin gegenüber der Furylimidoäther, Tolonylimidoäther, Phenylacetimidoäther, Phenyloxacetimidoäther, Naphtimidoäther etc. Dagegen hat es bis jetzt noch nicht gelingen wollen, aus Acetimidoäther oder Propionimidoäther die entsprechenden Hydrazinverbindungen zu isoliren. Zwar lässt sich schon durch die Röthung der Flüssigkeit deutlich erkennen, dass sich ein Tetrazin bildet, allein die entstehenden Verbindungen sind zu leicht löslich, zu flüchtig und zu indifferent, um aus der Lösung abgeschieden werden zu können. Ueber die aus den oben erwähnten Imidoäthern gewonnenen Derivate soll später berichtet werden.

Experimenteller Theil.



Ein directer Weg zur Reindarstellung dieser stets als erstes Reactionsproduct entstehenden Base ist noch nicht aufgefunden worden, obwohl sie auf indirectem Wege sehr leicht zu erhalten ist. Man trägt in 3 Mol. etwa 30 proc. Kalilauge ein Mol. fein gepulvertes Hydrazinsulfat und nach dem Abkühlen allmählich 1 Mol. salzsauren Benzimidoäther ein und fügt noch etwa $\frac{1}{3}$ so viel Spiritus hinzu, als man Lauge angewendet hat. Beim tüchtigen Umschütteln löst sich der zunächst ölig sich ausscheidende freie Benzimidoäther, während unter Erwärmen das Dibenzénylhydrazidin $C_{14}H_{14}N_4$ in charakteristischen gelblichen Blättchen sich ausscheidet. Nach etwa 12 stündigem Stehenlassen filtrirt man an der Saugpumpe ab. Das Filtrat hat in

zwei Fällen beim Eindampfen das Benzenylhydrazidin direct als Oel sich abscheiden lassen, in allen übrigen oft wiederholten Versuchen schied sich aber beim Eindampfen des Filtrats das Dihydrodiphenyltetrazin $C_{14}H_{12}N_4$ in den charakteristischen, langen, dünnen, gelben Nadeln ab. Man fügt deshalb zum Filtrat verdünnte Säure so lange hinzu, bis die Flüssigkeit schwach sauer ist, lässt mehrere Tage stehen, damit geringe Mengen entstandenen und gelösten Dihydrodiphenyltetrazins sich oxydiren und als Diphenyltetrazin abscheiden können, und fällt mit Pikrinsäure. Man kann aber die saure Lösung auch direct benutzen zur Darstellung der Benzoylverbindung oder der Tetrazotsäure oder auch der später erwähnten Glyoxalverbindung. Die freie Base ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Als bei einem Versuche durch Eindampfen der alkalischen Mutterlauge die Base sich ölig abgeschieden hatte, wurde sie in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Natriumhydrat getrocknet und der Aether verdampft. Der Rückstand war nur unter vollster Zersetzung destillirbar, er wurde deshalb stehen gelassen. Dabei erstarrte das Oel ganz allmählich zu kleinen farblosen, bei ca. 30° schmelzenden Prismen, welche jedoch die Base bereits in stark zersetztem Zustande darstellten, wie die Analyse ergab. Auch die Gewinnung eines reinen salzsauren Salzes durch Lösen der Base in Aether und Fällen mit Salzsäuregas gelang nicht. Es schied sich das Chlorhydrat zunächst harzig aus. Deshalb wurde es in absolutem Alkohol gelöst und der Alkohol verdunsten gelassen. Aber das nun krystallirende Salz gab in der Analyse Zahlen, welche die Beimengung einer kohlenstoffreicheren Verbindung ausser Zweifel stellten. Auch das Platindoppelsalz war nicht in reinem Zustande zu gewinnen. Zwar erhält man bei Versuchen in sehr kleinem Maassstabe das Platinsalz in schönen gelben Prismen, aber sobald die Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt wurden, trat starke Reduction des Platinchlorids ein. So wurde denn das Vorhandensein der Verbindung durch das Pikrat und durch die Benzoylverbindung sichergestellt.

Das Pikrat $C_7H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ist ein gelber, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslicher Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in kurzen dicken Prismen krystallisirt.

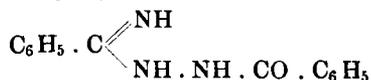
Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_6O_7$.

Procente: C 42.85, H 3.30, N 23.08.

Gef. » » 42.98, » 4.19, » 22.67.

Schüttelt man das alkalische Filtrat, welches man nach dem Absaugen des Dibenzylhydrazidins erhält, unter Erhaltung starker Alkalicität mit Benzoylchlorid, so erhält man unter starker Erwärmung einen Niederschlag, während ein Theil der entstandenen Verbindungen in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und beim Sättigen der-

selben mit Kohlensäure niederfällt. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Benzoyl-Benzenyldiazid



und Dibenzoyldiazid $\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$ und kann sehr leicht durch verdünnte Salzsäure, worin nur die erstere, nicht die letztere Verbindung löslich ist, in seine beiden Bestandtheile getrennt werden. Man schüttelt deshalb den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt aus dem Filtrat die Benzoylverbindung mit Kaliumcarbonat.

Das Benzoyl-Benzenyldiazid $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ krystallisirt aus Spiritus in langen, glänzenden, dünnen, farblosen Prismen, die ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Spiritus, leicht in Salzsäure, etwas in Natronlauge sich lösen und bei 188° nach vorausgegangener Abspaltung von Wasser schmelzen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 70.30, H 5.44, N 17.57,

Gef. » » 70.54, » 5.99, » 16.95.

Die Substanz ist identisch mit der früher in unreinem Zustande gewonnenen, als $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}$ angesprochenen Verbindung. Das Dibenzoyldiazid verdankt seine Entstehung dem in der alkalischen Flüssigkeit noch vorhandenen unveränderten Diazid. Es besitzt den von Curtius angegebenen Schmelzpunkt 233° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 70.0, H 5.0, N 11.67.

Gef. » » 69.74, » 5.35, » 11.79.

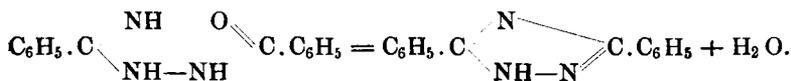
Das Benzoyl-Benzenyldiazid besitzt, ebenso wie das Benzenyldiazid selbst, schwach reducirende Eigenschaften, so reducirt es, wenn auch erst beim Kochen, Kupferlösung. Es besitzt noch stark basische Eigenschaften und löst sich selbst in verdünnter Essigsäure leicht auf. Von seinen Salzen ist nur das Golddoppelsalz, welches in schönen gelben Prismen krystallisirt und bei 197° schmilzt, dargestellt worden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{H Au Cl}_4$.

Procente: Au 34.03,

Gef. » » 34.11, 34.06.

Schon bei 120° spaltet das Benzoylbenzenyldiazid langsam Wasser ab und geht in die später zu beschreibende Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$, das Diphenyltriazol, über:



Da in dieser Benzoylverbindung noch mehrere NH vorhanden sind, wurde versucht, ob vielleicht durch Kochen mit Essigsäurean-

hydrid eine Acetylierung derselben möglich ist. Die Reaction verläuft jedoch ganz anders. Es wird zunächst Wasser abgespalten, dadurch die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3$ erzeugt und diese dann acetyliert. Die so gewonnene Verbindung zeigte sich nämlich identisch mit der aus $C_{14}H_{11}N_3$ dargestellten bei 102° schmelzenden Verbindung:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_3 \cdot C_2H_3O$.

Procente: N 15.97.

Gef. » » 16.35.

In saurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt, liefert das Benzoylbenzenylhydrazidin das später zu beschreibende Diphenylisazoxim, $C_{14}H_{10}N_2O$, welches durch seinen Schmelzpunkt (140°), durch die bei 275° schmelzende charakteristische Silbernitratverbindung und durch eine Stickstoffbestimmung als solches identificirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O$.

Procente: N 12.61.

Gef. » » 12.78.

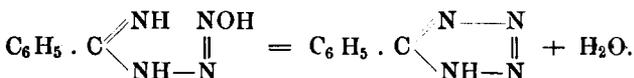
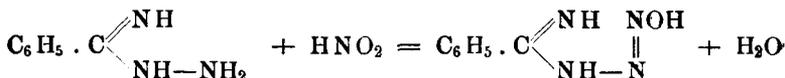
Die Reaction vollzieht sich also in der Weise, dass die Benzoyl-

verbindung in ihrer tautomeren Form $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \quad \text{HO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \cdot C_6H_5$

zunächst in $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{OH} \quad \text{HO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \cdot C_6H_5$ übergeführt wird, welches

Wasser abspaltet und sich in $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \cdot C_6H_5$ verwandelt.

Am interessantesten ist die Reaction, welche das Benzoylhydrazidin, $C_7H_9N_3$, durch salpetrige Säure erleidet. Es entsteht augenblicklich und in glattester Weise Phenyltetrazotsäure, $C_7H_6N_4$. Die Reaction verläuft jedenfalls in folgender Weise:



Zur Bereitung der Tetrazotsäure kann man ohne Weiteres die Rohlösung benutzen, welche man nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Dibenzoylhydrazidins aus der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit erhält. Man setzt entweder zu der alkalischen Flüssigkeit Natriumnitrit und säuert dann vorsichtig an, oder man säuert erst an und setzt dann Natriumnitritlösung hinzu. In beiden Fällen scheidet sich die Phenyltetrazotsäure sofort in weissen krystallinischen Massen

ab, die aus 80 proc. Spiritus umkrystallisirt werden. Sie bildet leicht übersättigte Lösungen. Im Uebrigen besitzt sie die von L o s s e n ¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

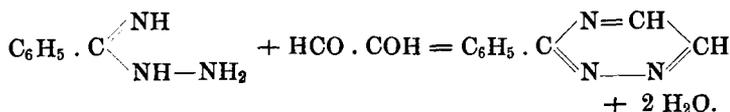
Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4$.

Procente: C 57.53, H 4.11, N 38.35.

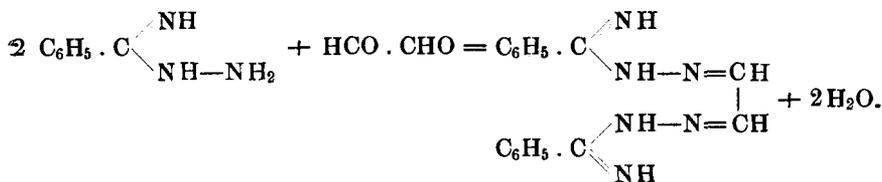
Gef. » » 57.13, » 4.65, » 37.86.

Endlich wurde noch ein Versuch gemacht, ob es möglich wäre, aus dem Benzenylhydrazidin durch Condensation mit Doppelketonen

Triazine der Formel $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-RC \\ \diagdown N=N \end{array} CR$ darzustellen:



Es wurde deshalb Glyoxal-Natriumbisulfid in warmem Wasser gelöst, Salzsäure und die rohe Lösung des Benzenylhydrazidins, welche auch zur Darstellung der Teträzotsäure gedient hatte, hinzugefügt. Da in der Kälte auch nach mehrtägigem Stehen keine sichtbare Reaction eintrat, wurde zum Kochen erhitzt, wobei die Flüssigkeit sich intensiv gelb färbte. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, das salzsaure Salz einer Base, welches leicht in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure und in Salzlösung sich löslich zeigte. Die wässrige Lösung des Salzes wurde mit Kaliumcarbonat zersetzt und der entstehende gelbe Niederschlag aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die Base erwies sich in der Analyse als Glyoxalen-di-benzenylhydrazidin, $C_{16}H_{16}N_6$, zusammengesetzt:



Die Base bildet stark glänzende, feine kurze gelbe Nadeln, ist in allen indifferenten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, erweicht bei ca. 210° , färbt sich bei weiterem Erhitzen dunkel und schmilzt unter völliger Zersetzung bei ca. 220° .

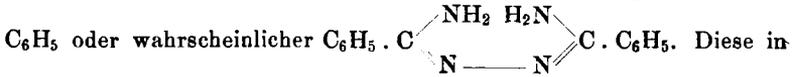
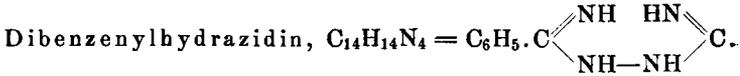
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_6$.

Procente: C 65.75, H 5.48, N 28.77.

Gef. » » 64.97, » 5.68, » 28.75.

Da also bei dieser Reaction Triazinverbindungen nicht entstehen, wurde dieselbe nicht weiter verfolgt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 101.



der ersten Mittheilung bereits kurz beschriebene Verbindung ist leicht zu erhalten, wenn man zu dem in oben beschriebener Weise mit Kalilauge aus dem Sulfat frei gemachten Hydrazin mehr als 1 Mol. Benzimidoäther, etwa $1\frac{1}{2}$ Moleküle, zusetzt, oder wenn man zu dem das Benzenylhydrazidin, $C_7H_9N_3$ enthaltenden Filtrat die berechnete Menge Kalilauge und noch etwa $\frac{1}{2} - \frac{1}{3}$ Mol. salzsauren Benzimidoäther hinzufügt. Bei kräftigem Umschütteln der Flüssigkeit scheidet sich innerhalb kurzer Zeit das Dibenzenylhydrazidin in den charakteristischen gelben Blättchen aus. Es ist eine starke Base, deren Salze meist in Wasser schwer löslich sind. Eigenthümlich ist es, dass die Base in alkalischen Flüssigkeiten sehr beständig ist, dagegen in sauren Lösungen in hohem Maasse veränderlich. So kann man sie mit alkoholischer Kalilauge kochen, ohne dass sie eine wesentliche Zersetzung erleidet, ebenso mit Natrium und Alkohol, dagegen lassen sich ihre Salze nicht einmal aus Wasser umkrystallisiren, und die wässrigen Lösungen scheiden schon bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht das unter Abspaltung von Ammoniak daraus entstehende, nicht mehr mit basischen Eigenschaften begabte Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3$ aus. Diese leichte Zersetzlichkeit der Salze des Dibenzenylhydrazidins hat anfangs bei der Darstellung von Salzen einige Schwierigkeiten bereitet. Im Uebrigen ist die Base selbst unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether etc.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2 HCl$, wurde in der Weise bereitet, dass fein zerriebene Base mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, nach kurzer Zeit abfiltrirt, das Pulver getrocknet, in kaltem absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt wurde. Wenn man auf gebräuchlichem Wege es darstellt, so erhält man stets ein Gemenge des Salzes mit $C_{14}H_{11}N_3$.

Das Salz bildet weisse Prismen, die bei 270° noch nicht schmelzen, bei höherer Temperatur sich verflüchtigen, schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2 HCl$.

Procente: Cl 22.82.

Gef. » » 22.71.

Das Nitrat, $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2 HNO_3$, in ähnlicher Weise wie das Chlorhydrat dargestellt, bildet weisse Prismen, die sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol sich lösen und bei 114° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2 HNO_3$.

Procente: C 46.15, H 4.40, N 23.08.

Gef. » » 46.83, » 4.73, » 22.83.

Das Pikrat, $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$, durch Fällen der kalten wässrigen Lösung von salzsaurem Dibenzylhydrazidin mit wässriger Pikrinsäurelösung dargestellt, bildet gelbe feine Blättchen, die sehr wenig in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol sich lösen, bei 210° erweichen und bei etwa 220° schmelzen.

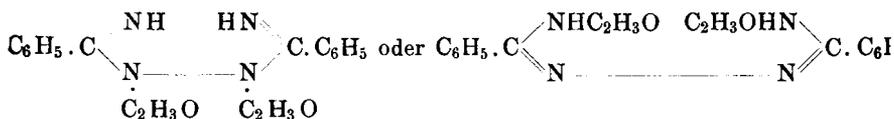
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 20.11.

Gef. » » 20.27.

Demnach ist das Dibenzylhydrazidin eine ausgesprochen zwei-säurige Base.

Diacetyldibenzylhydrazidin, $C_{14}H_{12}N_4 \cdot (C_2H_3O)_2$, ent-weder



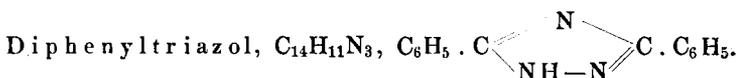
wurde durch 2 stündiges Kochen von Dibenzylhydrazidin mit circa 6 Th. Essigsäureanhydrid und circa 3 Th. Natriumacetat dargestellt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und der Niederschlag aus Essigäther umkrystallisirt.

Es bildet weisse, bei 98° schmelzende Nadeln, ist leicht löslich in Spiritus, Aether, Benzol, Eisessig, schwerer in Essigäther.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4(C_2H_3O)_2$.

Procente: N 17.39.

Gef. » » 17.37.



Lässt man Dibenzylhydrazidin in saurer Lösung einige Zeit stehen, so scheidet sich allmählich diese Verbindung aus. Es scheint als ob essigsäure Lösungen am meisten zur Zersetzung geneigt sind, jedoch sind genauere Ermittlungen darüber nicht angestellt worden.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten, als der Versuch gemacht wurde, das Dibenzylhydrazidin durch nascirenden Wasserstoff und zwar durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in eine wasserstoffreichere Substanz überzuführen. (Beim Kochen mit Alkohol und Natrium blieb es unverändert). Die vom überschüssigen Zink abfiltrirte Lösung gab auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag, der aus Spiritus umkrystallisirt wurde.

Das Diphenyltriazol krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen, stark lichtbrechenden, bei 100° verwitternden Prismen. Es ist nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich, unlöslich in verdünnten

Säuren. Es schmilzt bei 188° und siedet unter Zersetzung bei etwa 280° .

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$.

Procente: C 76.01, H 4.98, N 19.0.

Gef. » » 75.96, » 5.45, » 18.74.

H_2O gefunden bei 100 = 7.9, berechnet 7.53 pCt.

Dass das wasserhaltige Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3 + H_2O$, nicht etwa Benzoylbenzenylhydrazidin, $C_{14}H_{13}N_3O$ ist, davon kann man sich leicht in verschiedener Weise überzeugen. Das Benzoylbenzenylhydrazidin ist leicht in verdünnten Säuren löslich und reducirt Kupferlösung beim Erwärmen, das wasserhaltige Diphenyltriazol ist unlöslich in verdünnten Säuren und wirkt nicht reducirend. Dagegen entsteht das Diphenyltriazol, wie oben bereits kurz erwähnt worden ist, auch aus dem Benzoylbenzenylhydrazidin beim Erhitzen, und der Schmelzpunkt der letzteren Verbindung (188°) ist der des Triazols. Schon unterhalb seiner Schmelztemperatur (bei 120°) zersetzt sich nämlich die Benzoylverbindung zum Triazol.

Das Diphenyltriazol entsteht auch, wie später erwähnt werden wird, aus dem Dihydrodiphenyltetrazin und der demselben isomeren Verbindung.

Wird das Diphenyltriazol mit ca. 6 Th. Essigsäureanhydrid und ca. 2 Th. Natriumacetat einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so liefert es das

Acetyldiphenyltriazol $C_{14}H_{10}N_3 \cdot C_2H_3O$. Das Reactionproduct wird in Wasser eingetragen, mit Soda neutralisirt und der ungelöste Theil aus Essigäther umkrystallisirt. Es bildet leicht in Alkohol etc. lösliche, bei 105° schmelzende Nadeln.

Analyse. Ber. für $C_{14}H_{10}N_3, C_2H_3O$.

Procente: N 15.96.

Gef. » » 15.53, 16.07.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dibenzonylhydrazidin.

Die Erforschung des Verlaufs dieser Reaction hat sehr viele Schwierigkeiten bereitet. Bereits in der ersten Mittheilung ist kurz erwähnt, dass hierbei eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O_2$, welche dem von Curtius beschriebenen Dibenzoylhydrazin isomer ist, entsteht. Aber die genauere Untersuchung hat ergeben, dass geringe Aenderungen der Versuchsbedingungen einen verschiedenen Verlauf der Reaction bewirken und dass die Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O_2$, d. h. $C_{14}H_{10}N_2O + H_2O$, erst in zweiter Linie aus einem der zunächst entstandenen Producte sich bildet.

1. Löst man Dibenzonylhydrazidin (6 g) in etwa 12proc. Essigsäure (300 g) und fügt Natriumnitrit (14 g) hinzu, so scheidet sich

beim Stehenlassen über Nacht ein weisslicher Niederschlag aus, der bis auf eine geringe Menge Harz in Kaliumcarbonat löslich und durch seinen Schmelzpunkt (214° unter Rothfärbung) als Phenyltetrazot-säure $C_7H_6N_4$ sich erwies.

Die nicht völlig gereinigte Substanz lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_4$.

Procente: C 57.53, H 4.11, N 38.35.

Gef. » » 56.80, » 4.85, » 36.84.

Das Filtrat von diesem Niederschlag roch stark nach Benzotrinitril und schied nach Uebersättigung mit Kaliumcarbonat allmählich feine Nadeln ab, welche aus Wasser umkrystallisirt bei 149° schmolzen und Dibenzamid waren:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$.

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.66.

Der Hauptsache nach verläuft also die Reaction in folgender Weise:



Das zuerst entstehende Benzotrinitril geht zum Theil, jedenfalls in einer Reihe auf einander folgender Reactionen, in Dibenzamid über.

2. Setzt man zu einer Lösung von Dibenzonylhydrazidin in 5 Mol. verdünnter Salzsäure 2 Mol. Natriumnitrit, so scheidet sich innerhalb 12 Stunden ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, weisse hygroscopische Prismen bildet, die in reinem Wasser leicht löslich, in Spiritus zerfliesslich sind, bei 92° schmelzen, dann wieder erstarren, um nun erst bei ca. 172° zu schmelzen. Die Krystalle sind das salzsaure Salz des Benzoylbenzenylhydrazidins, und besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3O \cdot 2HCl$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O \cdot 2HCl$.

Procente: C 53.84, H 4.81, N 13.46, Cl 22.76.

Gef. » » 53.80, » 4.98, » 13.84, » 23.08.

Die wässrige Lösung dieses Salzes liefert auf Zusatz von Kaliumcarbonat Benzoylbenzenylhydrazidin.

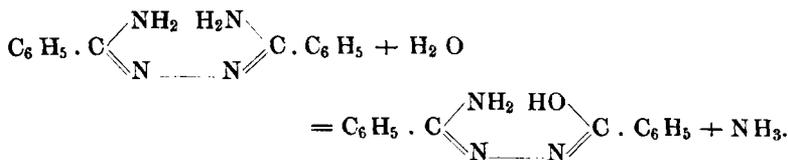
Zum Nachweis, dass thatsächlich in dieser Verbindung nichts anderes als das salzsaure Salz des Benzoylbenzenylhydrazidins vorliegt, wurde Benzoylbenzenylhydrazidin in das salzsaure Salz übergeführt, indem die fein gepulverte Base mit concentrirter Salzsäure geschüttelt und nach Filtration in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt wurde. Der Niederschlag verhielt sich wie die aus Dibenzonylhydrazidin mittels salpetriger Säure entstandene Substanz.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O \cdot 2HCl$

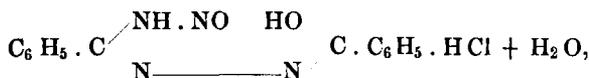
Procente: Cl 22.75.

Gef. » » 21.79.

Es sei hier die auffallende Thatsache hervorgehoben, dass das Benzoylhydrazidin selbst eine einsäurige Base ist und dass die Benzoylverbindung desselben mit 2 HCl sich verbindet. Die Umwandlung des Dibenzoylhydrazidins in Benzoylbenzenylhydrazidin ist sehr leicht zu erklären:



3. Setzt man dagegen zu in 5 Mol. verdünnter Salzsäure gelöstem Dibenzoylhydrazidin 4 Mol. Natriumnitrit und lässt über Nacht stehen, so scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab, welche in Alkohol gelöst und mit Aether bis zur Trübung versetzt, langsam weisse Prismen liefert, welche leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether, schwer in Wasser, noch schwerer in Salzlösung, wenig in Benzol sich lösen und bei 110° unter Verpuffung schmelzen. Diese Substanz hat die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}$., jedenfalls



wie folgende Analyse zeigt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3\text{Cl}$.

Procente: C 52.09, H 3.71, N 17.39, Cl 11.09.

Gef. » » 52.24, » 4.29, » 17.81, » 11.90.

Sie ist durch die Liebermann'sche Reaction als Nitrosoverbindung constatirt worden.

Wird diese Verbindung mit Wasser erhitzt, so geht sie unter Gasentwicklung und unter Abscheidung von etwas Harz in Lösung und aus der Lösung wird durch Kaliumcarbonat das bei 188° schmelzende Benzoylbenzenylhydrazidin $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ abgeschieden:

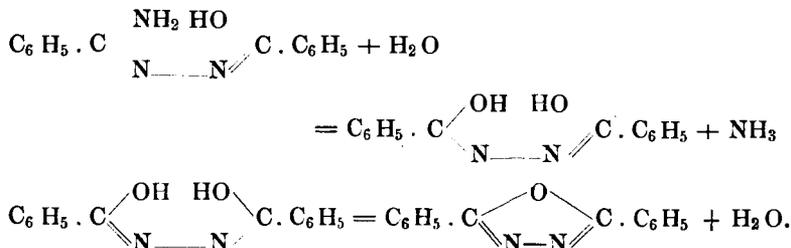
Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$,

Procente: C 70.29, H 5.4, N 17.5.

Gef. » » 69.84, » 5.6, » 17.9.

4. Lässt man endlich die mit 4 Mol. Natriumnitrit versetzte Lösung von Dibenzoylhydrazidin in 5 Mol. Salzsäure längere Zeit stehen, etwa 4—8 Tage, so löst sich die abgeschiedene Krystallmasse zum Theil wieder auf und es besteht sowohl die ausgeschiedene als auch die gelöste und durch Kaliumcarbonat fällbare Krystallmasse aus einem Gemisch von Benzoylbenzenylhydrazidin $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ und von $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, welches nichts anderes ist als $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, und zwar scheint die zweite Verbindung bei längerer Dauer der Ein-

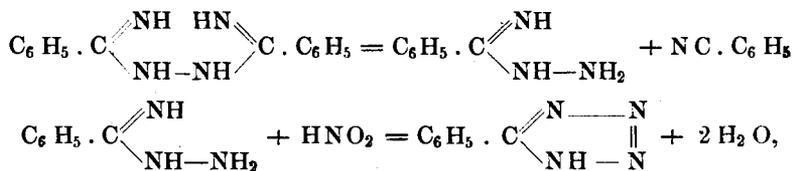
wirkung der salpetrige Säure enthaltenden Lösung in grösserer Menge zu entstehen:



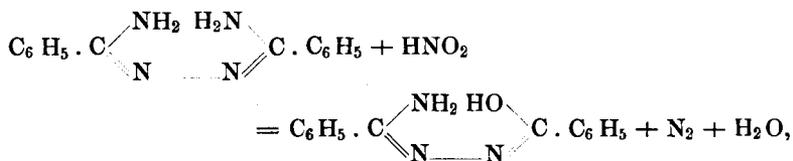
Dieses letzte Product $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ist nur zufällig bei dem ersten Versuch, welcher in der früheren Mittheilung erwähnt ist, gefasst worden.

Aber auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Salzsäure gelöstes Dibenzylhydrazidin entsteht fast immer, wenn auch meist in nur geringer Menge, Phenyltetrazotsäure.

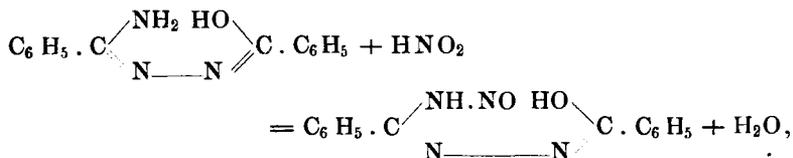
Die Reaction verläuft demnach in zwei verschiedenen Richtungen. Entweder wird das Dibenzylhydrazidin in Benzylhydrazidin und Benzonitril gespalten und ersteres in Phenyltetrazotsäure übergeführt:



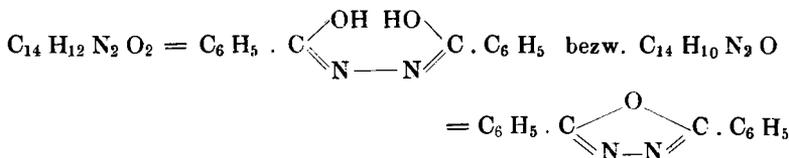
oder es wird aus dem Dibenzylhydrazidin in seiner tautomeren Form zunächst das eine NH_2 in OH verwandelt:



alsdann wird bei Anwesenheit überschüssiger salpetriger Säure das so entstandene Product in die Isonitroverbindung übergeführt:

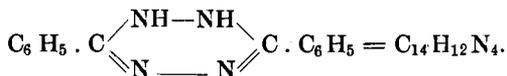


welche durch Wasser wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt wird, allmählich aber in

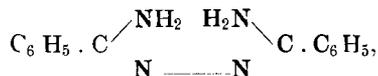


übergeht.

Diphenyldihydrotetrazin,



Diese Verbindung entsteht als Hauptproduct, wenn man bei der Einwirkung von Hydrazin auf den Benzimidoäther die Menge des anzuwendenden Hydrazins vermehrt, am besten etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazinsulfat auf 1 Mol. Benzimidoäther nimmt. Man braucht alsdann nur das Reactionsproduct über Nacht stehen zu lassen, vom ausgeschiedenen Dibenzylhydrazidin (und Kaliumsulfat) abzusaugen und das Filtrat abzdampfen. Durch das Erwärmen scheidet sich nach kurzer Zeit das Diphenyldihydrotetrazin in langen, feinen, gelblichen, verfilzten Nadeln aus, welche die gesammte Masse, in einen steifen Brei verwandeln. Saugt man ab und dampft das Filtrat weiter ein, so wiederholt sich die Abscheidung des Dihydrotetrazins noch mehrere Male, so dass es augenscheinlich ist, dass es sich beim Abdampfen allmählich bildet. Seine Entstehung ist noch nicht mit aller Sicherheit aufgeklärt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass es sich, wie man von vornherein anzunehmen geneigt sein muss, aus fertigem Dibenzylhydrazidin bildet. Denn dieses ist in Wasser kaum, in Alkohol wenig löslich und würde sich jedenfalls gleichzeitig mit dem Dihydrotetrazin abscheiden. Auch ergab ein Versuch, durch Stehenlassen oder durch Erwärmen eines Gemisches von Dibenzylhydrazidin und Hydrazin Diphenyldihydrotetrazin zu gewinnen, ein negatives Resultat. Vielmehr ist es fast sicher, dass es sich aus dem Monobenzylhydrazidin bei Gegenwart von Hydrazin bildet. Wie aber in diesem Falle die Reaction verläuft, hat nicht mit Sicherheit ermittelt werden können. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Annahme, dass das fertig gebildete Dibenzylhydrazidin deshalb nicht mehr durch Hydrazin verändert wird, weil es zwei Amidogruppen enthält:



dass dagegen das im ersten Moment oder neben diesem sich bildende

tautomere Dibenzylhydrazidin $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH-NH \end{array} \begin{array}{l} HN \\ \diagdown C \cdot C_6H_5 \end{array}$ sehr leicht mit Hydrazin zu dem Diphenyldihydrotetrazin sich umsetzt.

Es ist bereits in der früheren Mittheilung erwähnt, dass das Diphenyldihydrotetrazin schon durch den Sauerstoff der Luft zu rothem Diphenyltetrazin sich oxydirt. Es wird deshalb zur Reinigung das Product zunächst mit Benzol gewaschen, worin das Tetrazin sehr leicht, die Dihydroverbindung sehr schwer löslich ist, und dann aus Aceton umkrystallisirt. Ueber seine wesentlichen Eigenschaften und eine Diacetylverbindung ist bereits berichtet.

Wird das Diphenyldihydrotetrazin in Eisessig gelöst, Zinkstaub hinzugefügt und etwa 1—2 Stunden damit zum Kochen erhitzt, so geht es in Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3$, über. Man braucht nur die heisse Flüssigkeit vom unverändert gebliebenen Zink abzufiltriren und das Filtrat mit Wasser zu verdünnen, um das Diphenyltriazol als weissen Niederschlag zu erhalten. Durch Neutralisiren der Mutterlauge erhält man noch eine geringe Menge. Zur Analyse wurde zwar eine nicht völlig vom Krystallwasser befreite Substanz verwendet, aber der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften lassen keinen Zweifel über die Natur der Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$.

Procente: C 76.01, H 4.91, N 19.0.

Gef. » » 74.94, » 5.26, » 17.73.

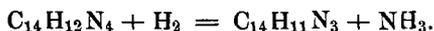
Dieselbe Verbindung $C_{14}H_{11}N_3$ entsteht, wenn Diphenyldihydrotetrazin in heissem Alkohol gelöst mit Natrium behandelt wird, bis beim Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Luft keine Rothfärbung mehr eintritt, d. h. bis alles Dihydrotetrazin zersetzt ist. Dampft man die Flüssigkeit ein, neutralisirt den Rückstand mit Essigsäure oder Salzsäure und krystallisirt das Ungelöste aus Spiritus um, so erhält man die bei 188° schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$.

Procente: N 19.0.

Gef. » » 18.55.

In beiden Fällen verläuft die Reaction in der Weise, dass Ammoniak sich bildet:



Mit Jodmethyl vereinigt sich das Diphenyldihydrotetrazin zu einem Jodmethylat. 1 g Dihydrotetrazin wurde mit 2 g Jodmethyl und 4 g Methylalkohol im geschlossenen Rohr 10 Stunden lang auf 100° erhitzt, das Reactionsproduct im Vacuum verdunstet und der harzig gefärbte Rückstand mit schwefliger Säure entfärbt, nach dem Trocknen in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt.

Das Jodmethylat, $C_{14}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$, bildet farblose Prismen, die wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich sind und bei 128° unter Zersetzung schmelzen.

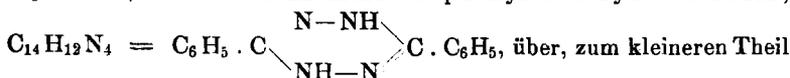
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$.

Procente: N 14.81, J 33.60.

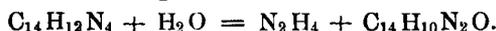
Gef. » » 14.49, » 34.44.

Einwirkung von Säuren auf Diphenyldihydotetrazin.

In hohem Maasse interessant ist die Veränderung, welche das Diphenyldihydotetrazin durch Säuren erleidet. Zum grösseren Theil geht es hierbei in das isomere, nicht mehr zum Tetrazin sich oxydirende, bei 258° schmelzende Diphenylisodihydotetrazin,



werden die beiden Imidgruppen durch Sauerstoff ersetzt und die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O$ erzeugt:



Da diese Reaction nur beim Kochen sich vollzieht, so wird das in derselben entstehende Hydrazin weiter zersetzt.

Diphenylisodihydotetrazin. Kocht man das Diphenyldihydotetrazin mit etwa 10–12 Th. 25procentiger Salzsäure 15 Minuten lang, so löst sich der grössere Theil zu einer farblosen Flüssigkeit, während ein kleinerer, durch etwas Diphenyltetrazin roth gefärbter Theil ungelöst bleibt. Man verdünnt mit etwa der doppelten Menge Wasser, filtrirt heiss und kocht den Rückstand wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus.

Aus der salzsauren Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat des Diphenylisodihydotetrazins in weissen Prismen aus, aber dieses Chlorhydrat verliert schon beim Trocknen die Salzsäure und lässt die freie Base zurück.

Das Diphenylisodihydotetrazin ist bereits in der früheren Mittheilung unter dem Namen Benzenyliminonitril beschrieben worden, weil damals vermuthet wurde, dass die Moleculargrösse desselben halb so gross sei, als sie thatsächlich ist. Der Name Benzenyliminonitril ist deshalb zu streichen.

Das Diphenylisodihydotetrazin besitzt die in der vorigen Mittheilung erwähnten Eigenschaften. Es schmilzt bei 258° , löst sich zwar in etwas concentrirter Salzsäure, auch in heisser verdünnter Salzsäure, aus welcher es sich beim Erkalten abscheidet, besitzt jedoch nur sehr geringe basische Eigenschaften. So zersetzt sich, wie eben erwähnt, das aus heisser verdünnter Salzsäure beim Erkalten sich abscheidende Chlorhydrat schon beim Trocknen unter Verlust sämtlicher Salzsäure, so dass lediglich die freie Base zurückbleibt.

ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether, schwer in Essigäther löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O_2$.

Procente: N 17.50.

Gef. » » 17.75.

Löst man das Diphenylisodihydrotetrazin in Salzsäure auf und fügt Natriumnitritlösung hinzu, so entweicht ein farbloses Gas (Stickstoff?) und es scheidet sich ein schnell zu farblosen Prismen erstarrendes Oel ab. Diese Verbindung, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erwies sich als Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3$ (Schmp. 188°).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$.

Procente: C 76.01, H 4.98, N 19.00.

Gef. » » 76.38, » 5.23, » 19.30.

Durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° konnte aus dem Diphenylisodihydrotetrazin in derselben Weise wie aus der isomeren Verbindung ein Jodmethylat gewonnen werden, welches auf $C_{14}H_{12}N_4$ ein Mol. Methyljodid enthält, also $C_{14}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$ zusammengesetzt ist. Es bildet schwach gefärbte derbe Prismen, welche wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol sich lösen und bei 150° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$.

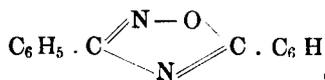
Procente: N 14.81, J 33.60.

Gef. » » 14.17, » 33.46.

Aus den erwähnten verschiedenen Umsetzungen ist die Moleculargröße des Diphenylisodihydrotetrazins mit Sicherheit als $C_{14}H_{12}N_4$ erwiesen und da es nicht leicht oxydirbar ist, kann seine Constitution nur die oben angegebene sein. Es ist isomer dem von Ruhemann a. a. O. beschriebenen als *n*-Diphenylisodihydrotetrazin zu bezeichnenden

Product $HC \begin{array}{l} \diagup NC_6H_5 - N \\ \diagdown N - NC_6H_5 \end{array} CH$, welches durch Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin entsteht.

Beim Kochen von Diphenyldihydrotetrazin mit concentrirter Salzsäure entsteht, wie oben erwähnt, neben dem Diphenylisodihydrotetrazin auch die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O$ oder $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown N - N \end{array} C \cdot C_6H_5$, welche dem Dibenzenylazoxim von Tiemann



isomer ist und deshalb als Dibenzenylisazoxim oder Diphenylbiazoxol bezeichnet werden mag. Dieselbe Verbindung entsteht bei

der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzoylbenzenylhydrazidin, $C_{14}H_{13}N_3O$, und auf Dibenzonylhydrazidin, $C_{14}H_{14}N_4$. Aus dem Diphenyldihydrotetrazin erhält man dieselbe durch etwas beigemengtes Diphenyltetrazin roth gefärbt. Um sie rein und farblos zu erhalten, wird sie aus Alkohol, dem ein wenig Kaliumhydrat zugesetzt ist, umkrystallisirt. Aus der heissen Lösung scheidet sie sich in grossen, stark glänzenden, schön irisirenden Blättchen aus, beim Stehen und Verdunsten der Lösung dagegen in feinen Nadeln. Die Blättchen stellen die wasserfreie, die Nadeln die wasserhaltige Verbindung, $C_{14}H_{10}N_2O + H_2O$, dar. Doch ist es meist sehr schwer, die wasserhaltige Verbindung, welche sehr leicht das Wasser verliert, in reinem unverwitterten Zustande zu fassen. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 80° , die wasserfreie schmilzt glatt bei 140° und destillirt in hoher Temperatur (oberhalb 360°) ohne Zersetzung. Sie ist ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Ligroin löslich. In Wasser, in Säuren und in Alkalien ist sie so gut wie unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O$.

| | | | | | |
|-------------|---------------|---|-------------|---|--------|
| Procente: C | 75.68, | H | 4.50, | N | 12.61. |
| Gef. » » | 75.97, 75.67, | » | 4.81, 4.83, | » | 12.72. |

Die alkoholische Lösung des Dibenzonylisazoxims giebt mit Silbernitratlösung sofort einen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in langen seidenglänzenden, wenig lichtempfindlichen Nadeln krystallisirt, bei 275° unter Zersetzung schmilzt und auf einer Porzellanplatte erhitzt schwach verpufft. Es ist eine Verbindung von Silbernitrat mit Dibenzonylisazoxim von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O \cdot AgNO_3$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O \cdot AgNO_3$.

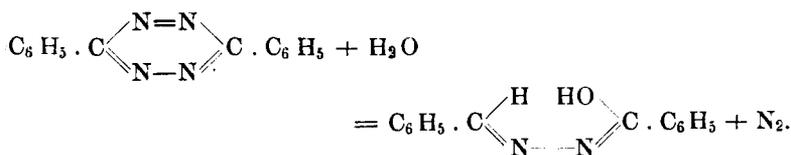
| | | | | | |
|-------------|--------|---|-------|----|--------|
| Procente: C | 42.85, | H | 2.55, | Ag | 27.55. |
| Gef. » » | 42.32, | » | 4.00, | » | 27.53. |

Diese Silbernitrat-Verbindung ist charakteristisch für das Isazoxim.

Durch Natronlauge wird das Diphenyldihydrotetrazin sehr schwer verändert und liefert hierbei in geringer Menge das Diphenylisodihydrotetrazin.

Im Gegensatz hierzu wird sein Oxydationsproduct, das Diphenyltetrazin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$, durch Kochen mit Säuren so gut wie garnicht verändert, wohl aber sehr leicht durch alkoholische Kalilauge. Kocht man das Tetrazin mit alkoholischer Kalilauge, so entweicht Stickstoff, und beim Erkalten scheidet sich auf Zusatz von Wasser und verdünnter Salzsäure eine farblose Verbindung aus,

welche aus Spiritus in derben, stark glänzenden farblosen Prismen krystallisirt, bei 206° schmilzt, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, etwas in Alkalien, nicht in Säuren sich löst. Sie hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O$, und muss ihrer Entstehung nach constituirt sein $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : C(OH) \cdot C_6H_5$:

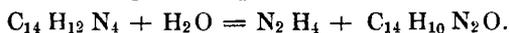


Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Procente: C 75.0, H 5.36, N 12.50.

Gef. » » 75.25, » 6.14, » 12.98.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass bei analoger Reaction die Verbindung $C_{14}H_{12}N_4$ eine um 2 H ärmere Verbindung liefert, als die Verbindung $C_{14}H_{10}N_4$, weil in dem ersten Fall Hydrazin, im zweiten Fall Stickstoff gleichzeitig entstehen:



Endlich ist noch das Dibenzimidin, $C_{14}H_{13}N_3$, zu erwähnen. Dasselbe scheint aus dem Benzenylhydrazidin, $C_7H_9N_3$, zu entstehen, doch ist seine Bildungsweise nicht völlig sichergestellt. Da es sich in der Tolyreihe leichter zu bilden scheint, wird hoffentlich später Klarheit darüber erlangt werden können. Es ist nur in geringer Menge erhalten worden, deshalb möchte ich auch die folgenden Angaben vorläufig nur mit Vorbehalt machen.

Bei der Acetylirung entsteht aus der Verbindung ein Triacetylderivat, $C_{14}H_{10}N_3(C_2H_3O)_3$, daneben scheint ein Monacetylderivat noch sich zu bilden. Kocht man nämlich das Dibenzimidin mit ca. 10—12 Th. Essigsäureanhydrid und 2—3 Th. essigsäurem Natrium 4—5 Stunden am Rückflussrohr, so erhält man beim Verdünnen des Reactionsproducts mit Wasser und Neutralisiren mit Natronlauge neben einem am Glase haftenden Harze auch Flocken in geringer Menge.

In warmem Petroleumäther löste sich das Harz ziemlich leicht, während die Flocken ungelöst blieben, und beim Erkalten schied sich eine weiche, allmählich zu Prismen erstarrende Masse aus. Dieselbe ist das Triacetyldibenzimidin, $C_{14}H_{10}N_3 \cdot (C_2H_3O)_3$, sie schmilzt bei 94°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_3(C_2H_3O)_3$.

Procente: C 69.06, H 5.50, N 12.03.

Gef. » » 69.43, 68.68, » 5.90, 5.88, » 13.08.

Die Flocken reichten nur zu einer Stickstoffbestimmung und gaben 15.59 pCt. Stickstoff, berechnet für $C_{14}H_{12}N_3 \cdot C_2H_5O : N = 15.85$ pCt.

Das Dibenzimidin ist in concentrirter Salzsäure und in concentrirter Natronlauge löslich und giebt in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid ein Goldsalz, $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HAuCl_4$, welches bei 145° schmilzt.

Bei Ausführung dieser Untersuchung bin ich von Hrn. N. Caro in geschickter und sehr dankenswerther Weise unterstützt worden.

193. A. Schufftan: Ueber Reductions- und Condensationsversuche bei Thiazolen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. April.)

In seiner Abhandlung »zur Kenntniss der Thiazole«¹⁾ giebt Schatzmann an, es sei ihm nicht gelungen, Thiazole in alkoholischer Lösung durch Natrium in Thiazoline überzuführen. Seine Versuche ergaben, dass Phenylmethylthiazol bei diesem Prozesse vollständig unverändert bleibt, während Dimethylthiazol in Aethylamin und Propylmercaptan gespalten wird. Die Art und Weise, in welcher der Forscher bei diesen Untersuchungen vorgegangen war, sowie die von ihm hierbei erzielten Resultate, liessen mich darauf schliessen, dass die Spaltung der Thiazolkörper vielleicht eine bei weitem vollständigere sein würde, wenn man behufs Addition von Wasserstoff die Ladenburg'sche Reductionsmethode mit der Modificirung anwende, dass man die erwärmte alkoholische Lösung der Base auf das im Kolben befindliche Natrium giebt. Während Schatzmann erst das Ende der Reaction durch Erwärmen unterstützt, führte ich bei Anwendung der 4 fachen theoretischen Menge von Natrium die ganze Operation von vornherein auf dem Wasserbade aus, und destillirte nach Beendigung der Einwirkung den Alkohol ab. Das Destillat, welches intensiv alkalisch reagirte und den für flüchtige Aminbasen charakteristischen Geruch zeigte, wurde nun mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol abermals abdestillirt. Durch Zusatz von überschüssigem Kali wurde nun die Base als farbloses Oel abgeschieden, durch den Scheidetrichter getrennt, wiederholt über geschmolzenem kohlsauren Kali getrocknet und fractionirt. Hierbei ging constant

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 6; Diese Berichte, 91, Ref. 31.