

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

[V. Mittheilung.]

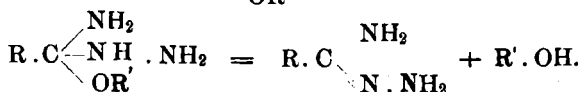
(Vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 10. Mai.)

Nachdem ich meine in mehreren Mittheilungen in diesen Berichten veröffentlichten¹⁾ Untersuchungen über die aus Hydrazin und Imidoäthern entstehenden Producte zum vorläufigen Abschluss gebracht habe und in zusammenhängender Form an anderer Stelle mitzutheilen im Begriffe bin, möchte ich die in den letzten Jahren hauptsächlich von einigen jüngeren Fachgenossen ausgeführten Studien in der Naphtalin- und Benzyl-Reihe nachträglich hier zu besprechen mir erlauben, hauptsächlich aber einige kleine Irrthümer berichtigen und die Gesammtheit der Reaction, wie letztere sich schliesslich offenbart hat, klarstellen. Die Aufklärung einzelner Theile der Reaction hat anfänglich Schwierigkeiten bereitet, weil nicht die Bedingungen ermittelt werden konnten, unter denen sich die einzelnen Stoffe ausschliesslich oder fast ausschliesslich bilden; denn wie bereits in der ersten Mittheilung auseinandergesetzt worden ist, entstehen bei der Einwirkung des Hydrazins gleichzeitig eine grosse Zahl von Reactionenproducten, die allmählich zum Theil als in secundären Reactionen gebildet erkannt wurden und bei denen die Bedingungen ihrer Entstehung nach und nach ermittelt werden mussten. So glaube ich jetzt, die verschiedenen neben- und nach einander verlaufenden Reactionen in einfacher Weise erklären zu können.

Fügt man Hydrazin zu einem Imidoäther, so entsteht zunächst stets das Monohydrazidin $R.C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N-NH}_2 \end{array}$, indem das Hydrazin sich

an den Imidoäther $R.C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OR}' \end{array}$ anlagert und aus diesem nicht fass-

baren Zwischenproduct $R.C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{OR}' \end{array}$, sich Alkohol abspaltet:



Dass die Monohydrazidine die Constitution $R.C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ und nicht $R.C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ besitzen, schliesse ich aus folgenden That-

sachen:

¹⁾ Diese Berichte 26, 2026; 27, 984; 3273; 28, 465.

1. Die Monohydrazidine sind im freien Zustande im Allgemeinen beständiger, als die freien Amidine, namentlich gehen sie nicht so leicht in die Säurederivate über. Die Verbindungen $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ verwandeln sich sehr leicht in $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ (Säureamid), dagegen die Hydrazidine nur schwer in Säurehydrazid.

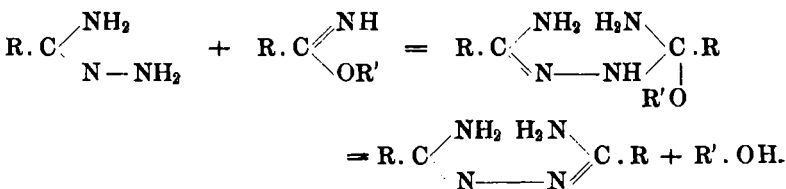
2. Die Verbindungen, welche die Hydrazo-Gruppe $NH \cdot NH$ enthalten, unterliegen ausserordentlich leicht der Oxydation und verwandeln sich in $-N=N-$ -(Azo)-Verbindungen. So gehen z. B. die von mir im Jahre 1883 dargestellten, als Hydrazidine bezeichneten Verbindungen $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ sehr schnell in Azidine $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup \text{N} = \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ über, welche jetzt gewöhnlich Formazyle genannt werden. Dagegen entstehen aus den Monohydrazidinen in keinem Fall Verbindungen der Form $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{N} = \text{NH} \end{array}$.

3. Mit Formaldehyd bilden die Monohydrazidine Verbindungen vom Typus $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup \text{N} : \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{N} - \text{N} : \text{CH}_2 \end{array}$; d. h. es treten 2 Mol. Formaldehyd in Wechselwirkung mit 1 Mol. Monohydrazidin. Eine solche Reaction ist aber bei Annahme einer Constitutionsformel $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ kaum möglich.

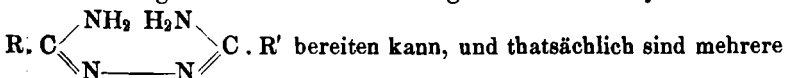
Aber die Monohydrazidine sind ihrerseits so reactionsfähig, dass bei ihrer Darstellung wenigstens ein Theil stets eine chemische Umwandlung erleidet. Die Leichtigkeit, mit welcher diese weitere Umwandlung erfolgt, ist naturgemäss in den verschiedenen Reihen sehr verschieden. Während man in der Naphtalinreihe das Monohydrazidin als Hauptproduct erhält und sehr leicht in reinem Zustande darstellen kann, ist es nicht möglich, in der Benzyl- oder Mandelsäure-Reihe das Vorhandensein des Monohydrazidins auch nur in der Lösung nachzuweisen.

Wie früher schon auseinandergesetzt, gehen die Monohydrazidine durch Imidoäther in Dihydrazidine über, so dass im rohen Reactionsproduct diese letzteren stets in mehr oder minder grosser Menge vorhanden sind. Auch hier vollzieht sich zunächst eine Addition des

Imidoäthers an das Monohydrazidin und darauf Abspaltung von Alkohol:



Man erkennt leicht, dass man bequem aus einem Monohydrazidin mit Hülfe irgend eines Imidoäthers gemischte Dihydrazidine

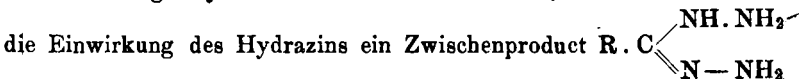


derartige, gemischte Dihydrazidine dargestellt worden. Auch hier verläuft die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb kurzer Zeit.

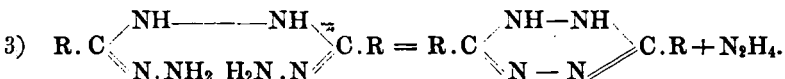
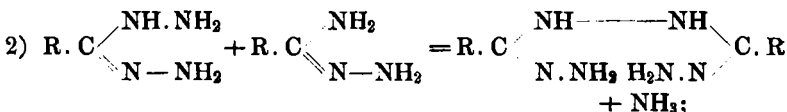
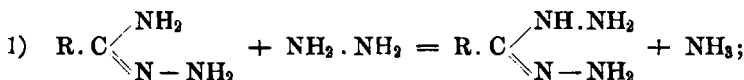
Bei Gegenwart einer geringen Menge von überschüssigem freiem Hydrazin verwandeln sich die Monohydrazidine in echte Hydrazo-



Der Process geht jedenfalls in der Weise vor sich, dass zunächst durch

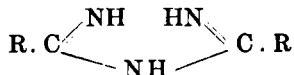


entsteht, welches sofort mit einem zweiten Molekül Monohydrazidin reagirt und durch ein nicht existenzfähiges Zwischenglied hindurch das Dihyrotetrazin liefert.

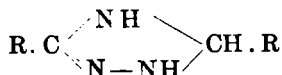


Wie man sieht, wird das Hydrazin in der Reaction immer wieder zurückgebildet, so dass schon eine geringe Menge freien Hydrazins zur Umwandlung grosser Mengen des Monohydrazidins befähigt ist. Wenn dagegen freie Kalilauge zugegen ist, so findet ganz allmählich eine von der erwähnten völlig verschiedene, freiwillige Zersetzung des

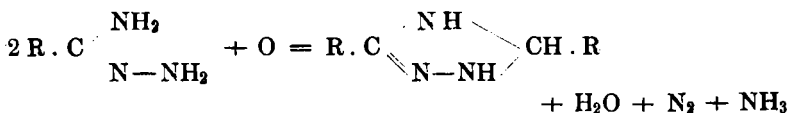
Monohydrazidins statt. Unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwicklung von Stickstoff verwandelt sich das Monohydrazidin in eine Verbindung $R_2C_2N_3H_3$. Diese Verbindungen, deren Constitution erst aufgeheilt wurde, als es gelungen war, die Bedingungen für ihr Entstehen zu ermitteln und sie in beliebiger Menge darzustellen, sind früher als Imidine bezeichnet; es wurde ihnen die Constitution



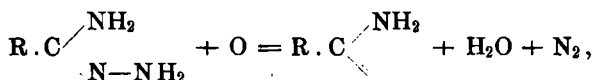
zugeschrieben. Es hat sich aber bei eingehendem Studium mit aller Sicherheit herausgestellt, dass sie die Constitution



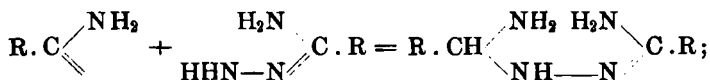
besitzen, dass sie also hydrirte Triazole und Aldehydderivate sind, sodass merkwürdiger Weise bei der durch Oxydation erfolgenden Zersetzung der Monohydrazidine eine Reduction des einen der beiden R. C erfolgt. Die Entstehung dieser Verbindungen vollzieht sich nach der Gleichung



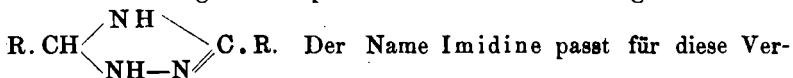
in folgenden Phasen. Durch den Sauerstoff wird je ein Mol. Monohydrazidin oxydirt zu einem nicht existenzfähigen Zwischenproduct



welches sich augenblicklich mit einem zweiten Mol. Monohydrazidin vereinigt:



diese Verbindung aber spaltet Ammoniak ab und geht über in



bindungsklasse nicht und muss daher wieder beseitigt werden. Ich will im Folgenden diese Verbindungen als Dihydrotriazole bezeichnen.

Der Nachweis ihrer Constitution konnte dadurch erbracht werden, dass sie beim Erhitzen mit Säuren zersetzt wurden und dabei neben der Säure $R. CO_2H$ den Aldehyd $R. CHO$ und das Hydrazinderivat

des Aldehyds $R.CH-N=N-CHR$ (vergl. Curtius, Journ. prakt. Chemie 39, 44) lieferten. Ferner konnten stets nur Diacetylderivate von ihnen erhalten werden.¹⁾

Man findet daher in den Rohproducten neben den Monohydraziden stets die Dihydrazidine, Dihydotetrazine und Dihydrotriazole. Aber auch die Dihydrazidine und die Dihydotetrazine sind zu unbeständig, um nicht auch ihre Zersetzungsproducte in der Reactionsmasse entstehen zu lassen. Die Dihydrazidine spalten sehr leicht

Ammoniak ab und gehen in die Triazole $R.C \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown N-N \end{array} C.R$ über. Die

Dihydotetrazine oxydiren sich als echte Hydrazoverbindungen sehr leicht und gehen in die Azoverbindungen, die Tetrazine,

$R.C \begin{array}{c} N=N \\ \diagdown N-N \end{array} C.R$ über. Ausserdem besitzen sie als Hydrazoverbindungen noch das Bestreben, sich in isomere Verbindungen umzulagern. Diesen Umlagerungsproducten habe ich die Constitution

$R.C \begin{array}{c} NH-N \\ \diagdown N-NH \end{array} C.R$ zugeschrieben²⁾ und sie als Isodihydotetrazine bezeichnet. Es sind deshalb in dem Reactionsgemisch meist auch die Triazole, Tetrazine und Isodihydotetrazine vorhanden, sodass man also bei der Aufarbeitung einer grösseren Menge des Reactionproducts

.....

.....

¹⁾ Das in den Berichten 27, 1008 als Triacetylderivat beschriebene Product ist thatsächlich eine Diacetylverbindung. Die damals erhaltene Verbindung war unrein, wie auch aus den Analysen hervorgeht.

²⁾ Von Herrn Jacobson bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Umlagerung der Hydrazoverbindungen $R.C \begin{array}{c} NH-NH \\ \diagdown N-N \end{array} C.R$ auch in der

Weise erfolgen könnte, dass $R.C \begin{array}{c} N(NH_2) \\ \diagdown N-N \end{array} C.R$ Amidotriazole entstehen.

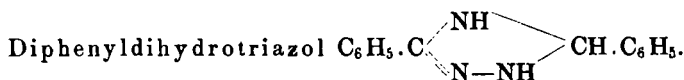
Ich habe zwar für die von mir bevorzugte Constitutionsformel der Umlagerungsproducte der Dihydotetrazine keine unwiderlegbaren Beweise, allein aus folgenden Gesichtspunkten halte ich diese Producte nicht für Amidotriazole. Da die Triazole bereits sehr schwach basische Eigenschaften besitzen, müssten die Amidotriazole sehr starke Basen sein. Das sind die Isodihydotetrazine aber nicht, vielmehr ist ihre Basicität nicht stärker, als die der Triazole oder der Dihydotetrazine. Ferner besitzt das Isodihydotetrazin der Benzylreihe geringe Beständigkeit, es spaltet leicht Hydrazin ab und geht zunächst in das Hydrazid, dann in Phenyllessigsäure über. Wenn dasselbe ein Amidotriazol wäre, so sollte auch das Triazol der Benzylreihe selbst unbeständig sein und bei gleicher Behandlung in Phenyllessigsäure übergehen. Das ist aber nicht der Fall.

zwischen Imidoäther und Hydrazin folgende Verbindungen neben einander zu isoliren vermag:

1. das Monohydrazidin $R.C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow N.NH_2 \end{array}$;
2. das Dihydrazidin $R.C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 H_2N \\ \searrow N - N \end{array} C.R;$
3. das Triazol $R.C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow N - N \end{array} C.R;$
4. das Dihydrotetrazin $R.C \begin{array}{l} \nearrow NH - NH \\ \searrow N - N \end{array} C.R;$
5. das Tetrazin $R.C \begin{array}{l} \nearrow N = N \\ \searrow N - N \end{array} C.R;$
6. das Isodihydrotetrazin $R.C \begin{array}{l} \nearrow NH - N \\ \searrow N - NH \end{array} C.R;$
7. das Dihydrotriazol $R.C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow N - NH \end{array} CH.R.$

Schliesslich möchte ich zu erwähnen nicht unterlassen, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf die Dihydrazidine nicht die Acetylderivate derselben entstehen, sondern stets Triazole, und dass man dabei meist ein Gemisch von Triazol und Acetyltriazol erhält, wenn man nicht mit grossem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat arbeitet und lange Zeit (4 bis 6 Stunden) kocht. Es sind also die früheren Angaben über die Darstellung von Diacetyldihydrazidinen zu berichtigen.

Im Folgenden seien die seit meiner letzten Veröffentlichung erhaltenen Resultate im Wesentlichen mitgetheilt.



Diese früher als Dibenzimidin bezeichnete Verbindung erhält man in folgender Weise. Man zieht die vom ausgeschiedenen Dihydrazidin etc. befreite Rohlösung des Einwirkungsproducts von $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazin auf 1 Mol. Benzimidoäther mit alkoholhaltigem Aether wiederholt aus, indem man der ätherischen Lösung die Base jedesmal durch Salzsäure entzieht. Die so gewonnenen, hydrazinfreien, salzsauren Lösungen werden, eventuell nach Verdünnung mit Wasser, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, ohne dass die Flüssigkeit getrübt wird, und in flacher Schale lose bedeckt stehen gelassen. Hierbei beobachtet man eine sehr geringe Gasentwicklung (Stickstoff), während

gleichzeitig in grossen, hellgraugelblichen Blättchen das Dihydrotriazol sich abscheidet. Nach etwa 8 Tagen filtrirt man, setzt zum Filtrat wieder etwas Lauge und lässt stehen, um nach 8 Tagen wiederum zu filtriren, und so fort, bis schliesslich die Abscheidung zu geringfügig wird, um noch mit Vortheil gesammelt werden zu können. Die ausgeschiedenen Krystalle werden je nach ihrer Reinheit entweder direct aus 40-procentigem Alkohol umkrystallisirt, oder erst in verdünnter Essigsäure gelöst und nach Ausfällung mit Kaliumcarbonat aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Diphenyldihydrotriazol ist leicht in Weingeist und Aceton, kaum in Wasser löslich, schmilzt bei 137° und besitzt ziemlich stark basische Eigenschaften. Sein Chlorhydrat und Nitrat sind schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$.

Procente: C 75.34, H 5.83, N 18.83.

Gef. » » 75.00, » 6.61, » 18.86.

Trägt man die Base in verdünnte (10-procentige) Salzsäure ein, so löst sie sich zunächst sehr reichlich auf, bald aber erstarrt die ganze Masse zu einem steifen Brei, der beim Erwärmen sich klar löst und beim Erkalten in körnigen Krystallen sich wieder ausscheidet. Die Krystalle sind das salzsaure Salz der Base $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Mit Platinchlorid giebt die Lösung einen hellgelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Cl 13.68.

Gef. » » 14.59.

Das Nitrat $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HNO_3$, durch Eintragen der Base in warme verdünnte Salpetersäure dargestellt, scheidet sich in weissen dünnen adeln aus.

Analyse: Ber. Procente: N 17.39.

Gef. » » 17.40.

Die Diacetylverbindung $C_{14}H_{11}N_3(C_2H_3O)_2$ erhält man beim mehrstündigen Kochen des Dihydrotriazols mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und nachherigem Zusatz von Wasser als weiche, allmählich erstarrende Harzmasse, die nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisirt wurde. So erhält man kleine, zu Warzen vereinigte, kurze, dicke, durchsichtige Prismen, die sehr leicht in Weingeist sich lösen, daraus aber als weiche Harzmasse zurückbleiben, sehr leicht auch in Aceton und Benzol, aber schwer in Ligroin löslich sind und bei 93° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3(C_2H_3O)_2$.

Procente: C 70.36, H 5.53, N 13.68.

Gef. » » 70.13, » 6.33, » 13.08, 14.26.

Erhitzt man das Diphenyldihydrotriazol mit 10–12-procentiger Salzsäure 10 Stunden auf 100° und dann noch einige Zeit auf 150° ,

so erhält man eine Flüssigkeit, auf deren Boden ein nur langsam erstarrendes Oel sich befindet, während in der sauren Lösung lediglich etwas unzersetzte Substanz vorhanden ist. Das Oel, welches stark nach Bittermandelöl riecht, wird in kaltem Alkohol gelöst und die Lösung vorsichtig mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt. Hierdurch scheiden sich gelbliche, lange, flache, dünne Prismen aus, welche bei 93° schmelzen. Aus dem Filtrat werden bei weiterem Zusatz von Wasser ölige, langsam erstarrende Niederschläge gefällt, welche aus einem Gemenge von Benzoësäure, etwas Benzaldehyd und der vorhergehenden Verbindung bestehen. Aus dem Filtrat endlich krystallisirt langsam ein Gemisch von Benzoësäure und der vorhergehenden Verbindung aus, welches leicht durch Schütteln mit Kaliumcarbonat in seine beiden Bestandtheile zerlegt werden kann. Die bei 93° schmelzende Verbindung erwies sich identisch mit der von Curtius als Benzalazin $C_6H_5.CH.N:N.CH.C_6H_5$ bezeichneten Substanz. Bekanntlich geht das Benzylidenhydrazin $C_6H_5.CH:N.NH_2$ äusserst leicht unter Hydrazinabspaltung in Benzalazin über.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$.

Procente: C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 80.02, » 6.07, » 13.43.

Ferner sei nachträglich noch das Verhalten des *p*-Tolenylhydrazidins gegenüber Essigsäureanhydrid und Formaldehyd erwähnt, weil diese beiden Reactionen grösseres Interesse darbieten.

Trägt man salzsaures Tolenylhydrazidin in eine vorher erhitzte Mischung von 2 Theilen Natriumacetat und 12 Theilen Essigsäureanhydrid ein und kocht noch etwa 1 Stunde lang, so erhält man beim Versetzen der erkalteten Masse mit Wasser und Neutralisiren mit Kaliumcarbonat eine Krystallmasse, welche aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 112° schmelzende, farblose, durchsichtige, in heissem Alkohol leicht lösliche Prismen bildet und acetylirtes

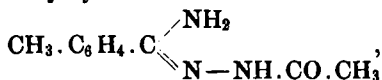
Methyl-*p*-tolyltriazol, $CH_3.C_6H_4.C \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5O) \\ \diagdown N \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown N \\ \diagup N \end{matrix} C.CH_3$, ist:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_3O$.

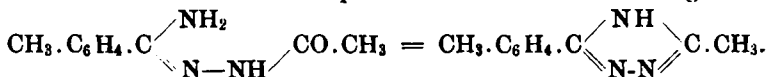
Procente: N 19.53.

Gef. » » 19.55.

Die Reaction erfolgt in der Weise, dass zunächst sich die Acetylverbindung des Tolenylhydrazidins bildet:



welche aber sofort Wasser abspaltet und in das Triazol übergeht:



Letzteres wird alsdann seinerseits acetylirt. Der leichte Uebergang der acetylirten Monohydrazidine in Triazole unter Abspaltung von Wasser ist für sämtliche Benzoylhydrazidine beobachtet worden.

Erhitzt man die salzsaure Lösung des Tolonylhydrazidins mit stark überschüssigem Formaldehyd etwa 10–15 Minuten zum Kochen, so scheiden sich nach dem Erkalten beim Stehen der Flüssigkeit allmählich lange, seidenglänzende, dünne Nadeln aus, welche nicht in Wasser, leicht in Alkohol sich lösen und bei 193° schmelzen. Sie sind Dimethylen-tolonylhydrazidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{N}-\text{N}=\text{CH}_2 \end{array}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3$.

Procente: C 69.36, H 6.36, N 24.28.

Gef. » » 68.36, » 6.74, » 23.86.

Derivate aus β -Naphthimidoäther (theilweise bearbeitet von Alfr. Salomon).

Setzt man zu mit 33-procentiger Kalilauge aus dem Sulfat freigemachtem Hydrazin ($1\frac{1}{2}$ Mol.) salzsauren β -Naphthimidoäther und so viel Spiritus, als man Wasser genommen hat, so erstarrt die Masse allmählich zu einem steifen Brei, den man nach etwa 24 Stunden absaugt. Er besteht, abgesehen von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid zum weit überwiegenden Theil aus Monohydrazidin. Man braucht ihn nur mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, den Auszug zur Entfernung geringer Mengen regenerirten Naphtonitrils mit Aether auszuschütteln und dann mit Kalilauge zu fällen.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung enthält noch reichliche Mengen des Monohydrazidins und kann entweder direct zur Darstellung einer Reihe von Derivaten des Monohydrazidins benutzt oder durch Zusatz von Kalilauge von dem grössten Theil der Base befreit werden.

Das β -Naphtenylhydrazidin, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$, bildet schwach gelbliche Blättchen, die sehr wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Säuren löslich sind und aus ihrer Lösung erst durch einen grösseren Ueberschuss von Lauge herausfallen. Beim Erwärmen zeigt die Substanz bei etwa 160° beginnende Schmelzung, wird aber sogleich wieder fest, röthet sich bei weiterem Erhitzen immer mehr, um bei etwa 230° unter Schmelzung sich völlig zu zersetzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$.

Procente: C 71.35, H 5.94, N 22.58.

Gef. » » 71.78, » 6.05, » 22.68.

Das Pikrat, $C_{11}H_{11}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur Rohlösung der Base als ein aus heissem Wasser in gelben Nadeln krystallisirender Niederschlag aus. Es ist in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 202° .

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_6O_7$.

Procente: C 49.38, H 3.38, N 20.29.

Gef. » » 49.72, » 3.13, » 20.34.

Erhitzt man die salzsaure Lösung des Hydrazidins mit Formaldehyd zum Kochen, so scheidet sich in schönen gelblichen Blättchen

das Dimethylen- β -Naphtenylhydrazidin, $C_{11}H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N : CH_2 \\ \diagdown N : N : CH_2 \end{array}$, aus. Es schmilzt bei 277° unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3$.

Procente: C 74.64, H 5.26, N 20.10.

Gef. » » 74.06, 73.90, » 5.00, 5.00, » 20.6, 20.3.

Benzyliden- β -Naphtenylhydrazidin, $C_{10}H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown N : N : CH \cdot C_6H_5 \end{array}$,

scheidet sich aus, wenn man die schwach angesäuerte Lösung des Hydrazidins mit Benzaldehyd schüttelt und dann mit Kaliumcarbonat alkalisch macht. Es bildet flache, gelbliche, bei 96° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$.

Procente: C 79.12, H 5.49, N 15.38.

Gef. » » 79.37, » 5.43, » 15.36, 14.98.

Das Pikrat, $C_{18}H_{15}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, aus der alkoholischen Lösung der vorigen Verbindung mit Pikrinsäure gefällt, krystallisirt in gelben verfilzten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 16.73.

Gef. » » 17.19.

Cinnamylen- β -Naphtenylhydrazidin, $C_{10}H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown N : N : CH \cdot C_6H_7 \end{array}$,

wie die Benzylidenverbindung mittels Zimmtaldehyd dargestellt, bildet flache, bei 170° schmelzende, gelbliche Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3$.

Procente: C 80.26, H 5.69, N 14.05,

Gef. » » 80.27, » 5.79, » 14.40.

Das Pikrat, $C_{20}H_{17}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in bei 180° schmelzenden Nadeln und ist in Alkohol, Aether, Benzol schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 15.91.

Gef. » » 16.33.

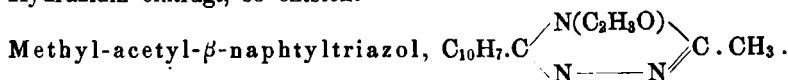
Erhitzt man das Monohydrazidin mit Essigsäureanhydrid, so geht es in Naphthoylhydrazid, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, über, welches bei 186° schmelzende Nadeln bildet.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O$.

Procente: C 70.97, H 5.38, N 15.05.

Gef. » » 70.51, » 5.39, » 15.11.

Wenn man hingegen in dem Essigsäureanhydrid zunächst frisch geschmolzenes Natriumacetat auflöst und in die heisse Lösung das Hydrazidin einträgt, so entsteht



Die Reaction erfolgt in der Weise, dass zunächst sich die Acetylverbindung des Hydrazidins bildet, $C_{10}H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown N \end{array} \begin{array}{l} \diagdown CO \cdot CH_3 \\ \diagup NH \end{array}$; diese spaltet aber bei der Reactionstemperatur Wasser ab und geht in Methyl- β -Naphthyltriazol, $C_{10}H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown N \end{array} \begin{array}{l} \diagdown C \cdot CH_3 \\ \diagup N \end{array}$, über, welches nun

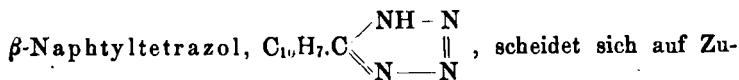
seinerseits allmählich acetyliert wird.

Man kocht etwa 2 Stunden, versetzt das Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt das ausgeschiedene Product aus Alkohol um. Es bildet farblose, bei 135° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente: C 71.7, H 5.2, N 16.7,

Gef. » » 71.5, » 5.4, » 17.16, 17.4.



satz von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung des Hydrazidins sofort aus. Durch Auflösen in Kaliumcarbonat und Fällen mit Salzsäure gereinigt, krystallisirt es aus etwas verdünntem Alkohol in farblosen, in Alkohol, Aether, Aceton leicht löslichen, bei 203° unter Zersetzung, aber nicht unter Rothfärbung, sondern zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9N_4$.

Procente: C 67.35, H 4.08, N 28.57.

Gef. » » 67.10, » 4.54, » 28.59.

Das Ammoniumsalz, $C_{11}H_7N_4 \cdot NH_4$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, bei 210° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: N 32.86.

Gef. » » 32.30.

Das Bleisalz, $(C_{11}H_7N_4)_2Pb$, fällt auf Zusatz von Bleiacetat zu einer nicht zu verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes und

krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkligen Tafeln.

Analyse: Ber. Procente: Pb 34.67.

Gef. » » 34.92.

Das Silbersalz, $C_{11}H_7N_4 \cdot Ag$, ist ein weisses, amorphes Pulver, wenig lichtempfindlich und beim Erhitzen schwach verpuffend.

Analyse: Ber. Procente: Ag 35.64.

Gef. » » 36.07.

Der Methyläther, $C_{11}H_7N_4 \cdot CH_3$, nach der von Lossen für Phenyltetrazol¹⁾ angegebenen Methode bereitet, krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei 112° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$.

Procente: C 68.57, H 4.76, N 26.67.

Gef. » » 68.68, » 5.29, » 27.24.

Der Aethyläther, $C_{11}H_7N_4 \cdot C_2H_5$, fällt als langsam erstarrendes Oel aus und krystallisirt aus Spiritus in glänzenden, bei 55° schmelzenden Blättchen, die ausser in Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4$.

Procente: C 69.64, H 5.36, N 25.00.

Gef. » » 69.02, » 5.43, » 24.99.

Dinaphtenylhydrazidin, $C_{10}H_7 \cdot C \begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{---} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \cdot C \cdot C_{10}H_7$,

entsteht als Hauptproduct, wenn man 1 Mol. Hydrazin auf etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Naphtimidoäther einwirken lässt. Man laugt nach 2—3-tägigem Stehen des Reactionsproducts den abgesaugten Niederschlag im Extractionsapparat mit Aceton aus, wäscht den Auszug mit etwas Aceton und krystallisirt ihn aus Anilin um. Er bildet gelbe, glänzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Blättchen, die bei 246° unter Zersetzung und Uebergang in das Triazol schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_4$.

Procente: C 78.10, H 5.33, N 16.57.

Gef. » » 78.24, » 5.98, » 16.3.

Dieses Dihydrazidin besitzt sehr geringe basische Eigenschaften. Setzt man zu der in Aceton aufgeschlammten Substanz concentrirte Salzsäure, so geht die gelbe Farbe sofort in Weiss über, indem sich das Chlorhydrat, $C_{22}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$, bildet. Durch Wasser wird dasselbe sofort wieder zu gelbem Hydrazidin zersetzt. Es wurde mit Aceton gewaschen und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$.

Procente: Cl 17.27.

Gef. » » 16.96.

¹⁾ Ann. d. Chem. 263. 101.

Das Nitrat, $C_{22}H_{18}N_4 \cdot 2HNO_3$, in gleicher Weise dargestellt, bildet ein weisses, bei 122° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzendes Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_4 \cdot 2HNO_3$.

Procente: N 18.10.

Gef. » » 18.67.

Durch Natriumnitrit und Salzsäure, ebenso durch Amylnitrit erleidet das Dihydrizidin keine Veränderung.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher in der β -Naphthylreihe das Monohydrizidin rein gewonnen werden konnte, lag es nahe, einige gemischte Dihydrizidine mit Hülfe von Benzimidoäther und Tolonylimidoäther daraus darzustellen.

Benzenyl-naphtenyl-hydrizidin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown N \end{array} \text{---} \begin{array}{l} H_2N \\ N \end{array} \diagup C \cdot C_{10}H_7$,

scheidet sich auf Zusatz von freiem Benzimidoäther zu einer alkoholischen Lösung von Naphtenylhydrizidin innerhalb 24 Stunden in gelben, stark glänzenden Blättchen aus. Zur Vollendung der Reaction lässt man zweckmässig die Mischung 8 Tage lang stehen. Die Base ist schwer in Alkohol und kaltem Aceton, leicht in heissem Aceton löslich, löst sich schwer in verdünnten Mineralsäuren, mit denen sie aber sofort Salze bildet, wie man mit Leichtigkeit aus dem schnellen Uebergang der gelben Farbe in weiss beobachten kann, löst sich leicht in Eisessig und wird beim Verdünnen der Lösung nicht gefällt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und schmilzt bei 217° , d. h. bei dem Schmelzpunkt ihres Triazols.

Analyse: Ber. Procente: N 19.44.

Gef. » » 19.27.

Kocht man die Base kurze Zeit mit Eisessig, so geht sie in

Phenyl-naphtyl-triazol, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown N-N \end{array} \diagup C \cdot C_{10}H_7$,

über, welches durch Verdünnen der Lösung gefällt, aus Alkohol in farblosen, bei 217° schmelzenden Prismen krystallisirt und wie alle Triazole mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag liefert.

Analyse: Ber. Procente: N 15.50.

Gef. » » 15.66.

p-Tolonyl- β -naphtenyl-hydrizidin,

$C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown N \end{array} \text{---} \begin{array}{l} H_2N \\ N \end{array} \diagup C \cdot C_{10}H_7$,

wie die Phenylverbindung dargestellt, schmilzt bei 202° .

Analyse: Ber. Procente: N 18.54.

Gef. » » 18.42.

Das in gleicher Weise wie die Phenylverbindung daraus dargestellte Tölyl-naphyl-triazol, $C_7H_7.C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown N-N \end{array} C.C_{10}H_7$, schmilzt bei 190° , ist ziemlich leicht in heissem Weingeist löslich und giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: N 14.74.
Gef. » » 14.34.

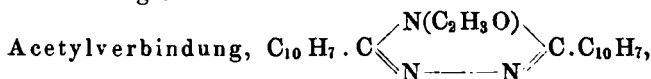
Dinaphyltriazol, $C_{10}H_7.C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown N-N \end{array} C.C_{10}H_7$, aus dem Dihydrazidin durch Kochen mit Eisessig dargestellt, bildet farblose, bei 222° schmelzende Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_3$.
Procente: C 82.24, H 4.67, N 13.09.
Gef. » » 82.73, » 5.27, » 12.90.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wurde das Silbersalz, $C_{22}H_{14}AgN_3.HNO_3$, als lichtbeständiger, krystallinischer Niederschlag erhalten.

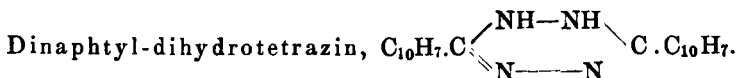
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_3Ag.HNO_3$.
Procente: Ag 22.0, N 11.42.
Gef. » » 22.11, » 11.27.

Die aus dem Triazol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte



krystallisirt nach dem Fällen mit Wasser aus Essigester in bei 187° schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{17}N_3O$.
Procente: C 79.34, H 4.68, N 11.57.
Gef. » » 79.56, » 4.66, » 11.88.



Die Darstellung dieser Verbindung in etwas grösserer Menge gelingt nur schwierig, weil das Naphtenylhydrazidin sich zum grössten Theil aus der Lösung ausscheidet und der Umwandlung entzieht. Am besten gelang die Bereitung des Dihydrotetrazins, als $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazinsulfat mit 4 Mol. 33-proc. Kalilauge zersetzt, dazu 1 Mol. salzsaurer Naphtimidoäther und unter starkem Umschütteln doppelt so viel Alkohol hinzugefügt wurde, als Wasser zur Bereitung der Lauge verwendet worden war, so dass eine etwa 55–60-proc. Spirituslösung resultirte. Nach etwa 2-tägigem Stehen saugt man den Niederschlag,

der reichliche Mengen Monohydrazidin enthält, ab, dampft das Filtrat wiederholt ein, indem man den Rückstand mit 50—60-proc. Spiritus wäscht und krystallisirt den ungelösten Theil aus Eisessig um.

Man erhält das Dihydotetrazin in langen, dünnen, orangefarbenen Nadeln, die sehr leicht sich oxydiren, bei 246°, dem Schmelzpunkt des Tetrazins, schmelzen, und kaum in Benzol, sehr schwer in Alkohol, leichter in Aceton und Eisessig löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_4$.

Procente: C 78.57, H 4.76, N 16.67.

Gef. » » 78.37, » 5.06, » 15.94.

Die Diacetylverbindung, $C_{22}H_{14}N_4(C_2H_3O)_2$, durch 4-stündiges Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, die ziemlich leicht in Alkohol sich lösen und bei 210° ohne Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{20}N_4O_2$.

Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.28.

Das Dihydotetrazin ist in Salzsäure unlöslich und wird durch Kochen damit anscheinend nicht verändert.

Dinaphtyltetrazin, $C_{10}H_7 \cdot C \begin{array}{c} \diagup N=N \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup \end{array} C \cdot C_{10}H_7$. Das Oxy-

dationsproduct der Dihydroverbindung wird am besten durch wiederholtes Verdunstenlassen einer Acetonlösung derselben an der Luft rein erhalten und bildet rothe, flache, breite Nadeln, die leicht in Aceton und Essigester, schwerer in Benzol löslich sind und bei 246° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_4$.

Procente: C 79.04, H 4.19, N 16.77.

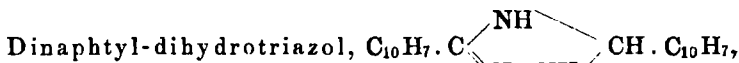
Gef. » » 78.75, » 4.45, » 17.19.

Kocht man das Tetrazin mit alkoholischer Kalilauge 5—6 Std. lang, so gehen die rothen Krystalle, ohne sich erheblich zu lösen, allmählich in gelbe Krystalle über. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtrirt und krystallisirt die Masse erst aus Alkohol, dann aus Eisessig um. Die Substanz stellt das β -Naphtyliden-Naphtoylhydrazid $C_{10}H_7 \cdot CH : N-N : C(OH) \cdot C_{10}H_7$ dar und ist in gleicher Weise wie in den anderen Reihen dadurch entstanden, dass N_2 sich abgespalten hat und HOH in das Molekül eingetreten ist.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_2O$.

Procente: N 8.64.

Gef. » » 9.03.



scheidet sich ganz allmählich innerhalb 6–8 Wochen ab, wenn man Naphtenylhydrazidin in Alkohol löst, dazu etwas Kalilauge setzt und stehen lässt, indem man von Zeit zu Zeit wieder etwas Lauge zusetzt, da die Bildung des Dihydrotriazols aufhört, sobald das Monohydrazidin durch Kohlensäureanziehung in Carbonat übergegangen ist. Es ist vortheilhaft, die ausgeschiedenen Krystalle etwa alle 8 Tage abzufiltriren.

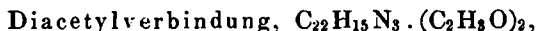
Es bildet grosse gelbe Blätter, welche so gut wie unlöslich sind in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, wässrigen Säuren und Alkalien, leicht löslich in heissem Eisessig und bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Es ist äusserst schwer verbrennlich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3$.

Procente: C 81.73, H 5.26, N 13.00.

Gef. » » 81.82, » 5.57, » 13.10.

Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflussrohr gekocht, liefert es die



welche, mit Wasser gefällt, aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisirt, bei 138° schmelzende körnige Krystalle bildet, die leicht in Alkohol sich lösen, daraus aber als harzige Masse zurückbleiben.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 76.67, H 5.16, N 10.32.

Gef. » » 76.07, » 6.22, » 10.43.

Erhitzt man das Dihydotetrazin mit Eisessig auf 150–160°, so wird es langsam zersetzt in β -Naphtoësäure und β -Naphtalazin, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, welches bei 162° schmelzende Körnchen bildet und in Alkohol, Aceton schwer, in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich ist.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

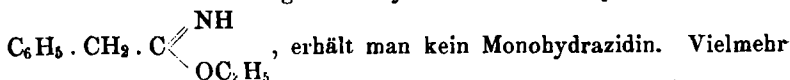
Procente: N 9.09.

Gef. » » 9.25.

Derivate aus Phenylacetimidoäther

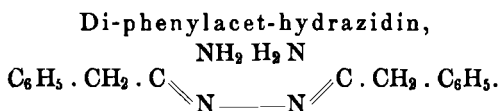
(bearbeitet von Hrn. Göbel).

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Phenylacetimidoäther,



verläuft der Uebergang desselben in das Dihydotetrazin bei Gegenwart von Imidoäther so schnell, dass selbst in der Lösung durch die

gebräuchlichen Fällungsmittel: Pikrinsäure, Benzoylchlorid, salpetrige Säure, das Vorhandensein von Monohydrazidin nicht nachzuweisen ist.



Man lässt die Mischung von 1 Mol. Hydrazin (das man durch Kalilauge aus dem Sulfat freigemacht hat), $1\frac{1}{2}$ Mol. salzsaurem Phenylacetimidoäther und so viel Alkohol, dass der freigewordene Imidoäther sich eben löst, 2 Tage stehen, saugt den Niederschlag ab und zieht ihn mit 2-proc. Essigsäure aus. Aus dem Filtrat wird die Base mit Natroulauge gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet gelbliche, bei 153° schmelzende Blättchen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$.

Procente: C 72.18, H 6.75, N 21.07.

Gef. » » 71.29, » 7.29, » 20.80.

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$, erhält man sofort als Niederschlag, wenn man zur essigsäuren Lösung der Base Salzsäure hinzufügt. Es bildet weisse kurze Nadeln, die ziemlich leicht in reinem Wasser, kaum in mässig starker Salzsäure sich lösen und bei 200° erweichen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$.

Procente: Cl 11.74, N 18.51.

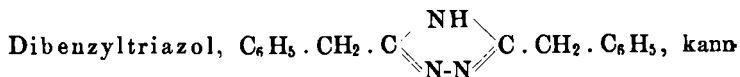
Gef. » » 13.74, » 18.20.

Das Nitrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$, fällt auf Zusatz von Salpetersäure zur essigsäuren Lösung der Base in weissen, körnigen Krystallen aus, die bei 115° unter Schmelzung sich zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: N 21.46.

Gef. » » 21.28.

Es ist bemerkenswerth, dass in den anderen Reihen die Dihydrazidine stets mit 2 Molekülen Salzsäure oder Salpetersäure verbunden sind. Hier scheint die geringe Löslichkeit der basischen Salze Veranlassung zur Bildung derselben zu sein.



durch kurzes Kochen des Dihydrazidins mit Eisessig dargestellt werden. Mit Wasser gefällt und aus verdünntem Spiritus umkrystallisirt bildet es farblose, bei 147° schmelzende Blätter, die leicht in Essigsäure, Alkohol, Benzol, schwer in Aether und Ligroin sich lösen und bei hoher Temperatur sublimiren.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3$.

Procente: C 77.11, H 6.03, N 16.86.

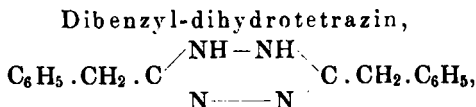
Gef. » » 77.88, » 6.79, » 16.65.

Auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung erhält man die Silberverbindung $C_{16}H_{14}AgN_3$ als kaum krystallinischen, lichtbeständigen, bei ca. 170^0 sich zersetzenden Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: N 11.8.

Gef. » » 11.7.

Eigenthümlicher Weise ist es nicht möglich gewesen, das Triazol zu acetyliren.



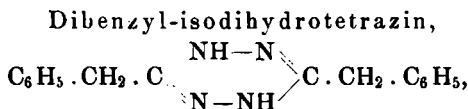
entsteht bei Anwendung stark überschüssigen Hydrazins und kann aus dem abgeschiedenen Rohproduct entweder durch heissen Weingeist oder durch Aceton ausgezogen werden. Aus mässig starkem Weingeist umkrystallisirt, bildet es schwach roth gefärbte Nadeln, die in frischem Zustande bei $158-160^0$ schmelzen, beim Aufbewahren aber in Folge des Ueberganges in das schon bei 74^0 schmelzende Tetrazin den Schmelzpunkt erniedrigen, und leicht in Aceton, weniger leicht in kaltem Alkohol sich lösen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$.

Procente: C 72.73, H 6.06, N 21.21.

Gef. » » 72.50, » 6.52, » 21.05.

Es geht sehr leicht in das Isodihydrotetrazin über; so dass man bei der Acetylirung nicht sein Acetylderivat erhält, sondern das der Isoverbindung.



erhält man beim kurzen Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit Salzsäure. Gleichzeitig entsteht aber stets in Folge weitergehender Zersetzung das Hydrazid der Phenylessigsäure, $(C_6H_5CH_2 \cdot CO)_2N_2H_2$. Zur Darstellung des Isodihydrotetrazins und seiner Trennung vom Hydrazin hat sich das folgende Verfahren als geeignet herausgestellt. Man erhitzt das Dihydrotetrazin mit 10 Theilen 25-procentiger Salzsäure nur eben zum Aufkochen, bis die röthliche Farbe in Weiss übergegangen, verdünnt mit der gleichen Menge heissen Wassers und filtrirt heiss. Hierbei geht die entstandene Isoverbindung in das Filtrat und kann daraus durch Kaliumcarbonat gefällt werden, während das Hydrazid, welches in Salzsäure unlöslich ist, im Rückstande sich befindet.

Es bildet farblose Krystallkörner, die leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether und Ligroin sich lösen und bei 162^0 schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.26.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}N_4 \cdot HCl$, scheidet sich theilweise aus dem oben erwähnten Filtrat beim Erkalten, ferner auf Zusatz von Salzsäure zu seiner wässrigen Lösung in weissen, körnigen Krystallen aus.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4 \cdot HCl$.

Procente: Cl 11.82, N 18.63.

Gef. » » 12.20, » 18.94.

Das Nitrat, $C_{16}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$, scheidet sich ab, wenn man zu in warmem Wasser vertheiltem Isodihyrotetrazin Salpetersäure bis zur klaren Lösung der Masse setzt und erkalten lässt. Es bildet derbe, bei 123° schmelzende, bei etwas höherer Temperatur sich zersetzende Prismen.

Analyse: Ber. Procente: N 21.41.

Gef. » » 21.67.

Die Diacetylverbindung, $C_{16}H_{14}N_4(C_2H_3O)_2$, entsteht sowohl beim Kochen des Dihyrotetrazins als auch des Isodihyrotetrazins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in etwas grau gefärbten, bei 93° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_4O_2$.

Procente: C 68.96, H 5.74, N 16.09.

Gef. » » 68.57, » 5.95, » 15.97.

Das neben dem Isodihyrotetrazin bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Dihyrotetrazin entstehende Diphenylacetylhydrazid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, krystallisirt aus Weingeist in weissen, bei 231° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 72.01, H 5.97, N 10.45.

Gef. » » 70.89, » 6.03, » 10.33.

Kocht man das Dibenzylidihyrotetrazin einige Zeit mit Salzsäure, so erhält man als Hauptproduct lediglich Phenylessigsäure.

Dibenzyltetrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N=N \\ \diagdown N=N \end{array} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, [das

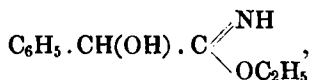
Oxydationsproduct des Dihyrotetrazins, erhält man stets als sehr langsam erstarrendes Oel, welches aus verdünntem Weingeist in langen, flachen, dünnen Prismen krystallisirt, leicht in Eisessig, Benzol, Aether, Alkohol, Aceton, schwer in Ligroin löslich ist und bei 74° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4$.

Procente: C 73.28, H 5.34, N 21.38.

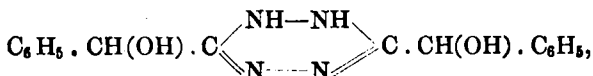
Gef. » » 72.45, » 6.24, » 21.26.

Der aus dem Mandelsäurenitril dargestellte Imidoäther,



liefert mit Hydrazin weder ein Mono- noch ein Di-Hydrazidin, sondern lediglich das Dihydrotetrazin, welches theilweise bei der Reaction zu leicht verharzendem und deshalb nicht in reinem Zustande dargestelltem Tetrazin sich oxydirt.

Di-oxybenzylidihydrotetrazin,



wird in der Weise rein gewonnen, dass der aus Hydrazinsulfat, Kalilauge und Phenylacetimidoäther nach 2-tägigem Stehen abgesetzene und gut abgesaugte Niederschlag mit Aceton ausgezogen, der Auszug nach Verjagung des Acetons zur Entfernung von harzigem Tetrazin mit Benzol gewaschen und aus Weingeist mehrmals umkrystallisirt wird. Es bildet gelbliche, bei 193° schmelzende, kaum in Wasser, Benzol und Aether, ziemlich leicht in heissem Alkohol lösliche Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: C 64.86, H 5.40, N 18.92.

Gef. » » 65.27, 65.24, » 6.00, 5.45, » 18.90, 18.94.

Durch Salzsäure wird es schon beim Aufkochen tiefgreifend so zersetzt, dass nur Bittermandelöl und salzsaures Hydrazin erhalten werden konnten, nach der Gleichung:



Das Isodihydrotetrazin konnte nicht erhalten werden. Beim Kochen des Dihydrotetrazins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht sogleich die

Tetraacetylverbindung, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$, welche, mit Wasser gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt, bei 203° schmelzende farblose, körnige Krystalle bildet.

Analyse: Ber. Procente: N 12.06.

Gef. » » 12.40.