

dass die Zersetzung des Reductionsproductes ganz ebenso verläuft, wie die der Sulfosäure. Es scheint daher, als ob die Kette  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  im Gegensatz zu dem so beständigen Hydrazin überhaupt nicht darzustellen sein wird. Wir gedenken unsere Versuche im Einverständnis mit Hrn. Prof. Hantzsch auch auf das Diazoamidobenzol auszudehnen.

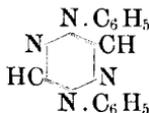
505. S. Ruhemann: Ueber die Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 1. December.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Elliott<sup>1)</sup> habe ich vor einer Reihe von Jahren über eine bei dieser Reaction entstehende Verbindung berichtet, welche Anfangs als Carbophenylhydrazin,



angesehen wurde, die sich jedoch bei näherem Studium als ein ringförmiges Gebilde von der Formel:



erwies, das ich mit dem Namen Diphenyltetrazin belegte. Eine analoge Constitution besitzen die aus dem *o*- und *p*-Tolyhydrazin in derselben Weise sich bildenden Körper<sup>2)</sup>. Die Bezeichnung »Tetrazine« wählte ich für diese Klasse von Substanzen, weil dieselben zu jener Zeit die einzigen Basen waren, die sich von einem aus 4 Stickstoff- und 2 Kohlenstoff-Atomen bestehenden Ringe ableiten. Diese Benennung musste eine Aenderung erfahren, seitdem Pinner Abkömmlinge des um zwei Wasserstoff-Atome ärmeren Typus aufgefunden hatte, welche durch Einwirkung von Hydrazin auf die Imidoäther entstehen. Die aus den Hydrazinen unter dem Einflusse von Chloroform und alkoholischem Kali von mir dargestellten Verbindungen mussten daher als dihydrierte Tetrazine betrachtet werden<sup>3)</sup>.

Wie aus meinen Mittheilungen über diese Basen hervorgeht, erhält man bei jener Reaction neben denselben die Formylderivate der Hydrazine. Diese Thatsache führte zu der Annahme, dass letztere als primäre Producte der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf die Hydrazine zu betrachten seien und dass dieselben sich alsdann unter Verlust von Wasser zu den heterocyclischen Verbindungen

<sup>1)</sup> Ruhemann und Elliott, Journ. Chem. Soc. **53**, 850.

<sup>2)</sup> Ruhemann, ebenda **55**, 242; **57**, 50.

<sup>3)</sup> cf. Pinner, diese Berichte **27**, 987.

condensirten. In der That lässt sich, wie Pellizzari<sup>1)</sup> und Bamberger<sup>2)</sup> kürzlich gezeigt haben, das Formylphenylhydrazin durch Erhitzen in das Dihydrodiphenyltetrazin überführen. Der erstere Forscher empfiehlt für dasselbe die Benennung Diphenyltetrazolin, welche auch Bamberger gebraucht und die auch mir zweckentsprechend erscheint.

Zu diesen Angaben sehe ich mich genöthigt in Folge einer in dem letzten Hefte dieses Journals erschienenen Notiz von Brunner und Leins<sup>3)</sup>. Dieselben haben die Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Phenylhydrazin wiederholt, ohne dass es ihnen gelang, die dabei entstehende Verbindung zu erhalten. Der Umstand, dass sie dieselbe als Carbophenylhydrazin bezeichnen, führt zu dem Schlusse, dass ihnen meine weiteren, über diesen Gegenstand in der englischen Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten nicht bekannt sind. Aus denselben würden sie ersehen haben, dass die auf dem angegebenen Wege gewonnenen Körper, besonders das Diphenyltetrazolin, zu einer eingehenderen Untersuchung gedient haben.

Da ich das Studium der Tetrazoline nicht fortzusetzen beabsichtige, möchte ich diese Gelegenheit benutzen, über einen vor längerer Zeit angestellten Versuch zu berichten, welcher die Reduction des Nitrodiphenyltetrazolins betrifft. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Diphenyltetrazolin entstehen, wie ich gezeigt habe<sup>4)</sup>, zwei Nitro-Derivate, die sich gegen Lösungsmittel und in den Schmelzpunkten scharf unterscheiden. Das in Eisessig sehr schwer lösliche, über 300° schmelzende Nitrodiphenyltetrazolin (dasselbe führte früher den Namen Nitrodiphenyltetrazin) wurde der Reduction unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe längere Zeit mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür gekocht; die gelbe Farbe der Nitroverbindung verschwand, und es schied sich ein Zinndoppelsalz des Amidodiphenyltetrazolins ab, welches aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirte. Dasselbe wurde mittels Schwefelwasserstoff zersetzt; aus der entzintten und concentrirten Lösung setzte sich das salzsaure Amidodiphenyltetrazolin in farblosen Nadeln ab. Die Formel:  $C_{14}H_{11}(NH_2)N_4, HCl$  wurde durch die Analyse bestätigt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.34, N 24.34.

Gef. » » 12.37, » 23.92.

Auf Zusatz von Ammoniak zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fiel die Base krystallinisch aus. Das Amidodiphenyl-

<sup>1)</sup> Pellizzari, Chem. Centralbl. 1897, 58.

<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte 30, 1263.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2587.

<sup>4)</sup> Ruhemann und Elliott, Journ. Chem Soc. 53, 852; Ruhemann, ebenda 57, 51.

tetrazolin wird von Alkohol leicht aufgenommen und scheidet sich aus verdünntem Weingeist in farblosen, bei 188° schmelzenden Nadeln ab.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}(NH_2)_4$ .

Procente: C 66.93, H 5.18, N 27.88.

Gef. » » 66.63, » 5.51, » 27.79.

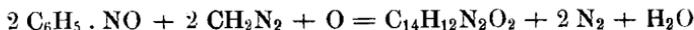
Cambridge, Gonville & Caius College.

506. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol<sup>1)</sup>.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen 22. November.)

Während Diazomethan auf Verbindungen mit sauren Wasserstoffatomen methylirend wirkt und an gewisse Doppelbindungen addirt wird, zeigt es gegen aromatische Nitrosokörper ein davon abweichendes Verhalten. Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol, den Repräsentanten der ganzen Gruppe, habe ich kürzlich mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass dabei eine Verbindung von der Formel  $C_{14}H_{12}N_2O_2$  entsteht. Daraus folgt, dass sich je 2 Mol. Nitrosobenzol und Diazomethan vereinigen, während gleichzeitig nicht nur der Gesamtstickstoff des letzteren, sondern auch die Hälfte des Wasserstoffs, wohl in Folge eines Oxydationsprocesses, abgespalten wird — ein Vorgang, welcher durch die Gleichung:



veranschaulicht werden kann.

Auf die Constitution der neuen Verbindung, für welche anfänglich keine festen Anhaltspunkte gewonnen werden konnten, fiel mit einem Male Licht, als unter den Spaltungsproducten derselben Glyoxal aufgefunden wurde; nachdem vorher schon das gleichzeitige Auftreten von Phenylhydroxylamin constatirt worden war, lag es am

nächsten, sie als Glyoxim-*N*-phenyläther,  $\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , aufzu-

<sup>1)</sup> 7. Mittheilung über Diazomethan.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2461.