

58. A. Junghahn: Neue Methode zur Darstellung von Tetrazinderivaten.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Abkömmlinge des Tetrazins, $C_2H_2N_4$, sind von A. Pinner¹⁾ durch Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther in grosser Anzahl dargestellt worden.

Zu den gleichen Körpern gelangte ich in bequemer Weise auch durch Einwirkung von Hydrazin auf Thiamide.

Die Reaction verläuft in der Hauptsache nach folgender Gleichung:

$$2R \cdot CS.NH_2 + 2N_2H_4 = 2H_2S + 2NH_3 + R \cdot C \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad \quad N \end{array} C \cdot R.$$

Diphenyldihydrotetrazin.

2 g Thiobenzamid wurden in 10–12 ccm 96-procentigem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 3.5 ccm einer 6.5-fach normalen, wässrigen Hydrazinlösung 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisirte in reichlicher Menge Diphenyldihydrotetrazin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad \quad N \end{array} C \cdot C_6H_5$, aus.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den von Pinner²⁾ angegebenen Schmp. 192° unter vorhergehender Rothfärbung. Zur sicheren Charakterisirung wurde der Körper nach der Pinner'schen Methode³⁾ in das Diacetylderivat übergeführt, welches den richtigen Schmp. $228-229^\circ$ zeigte. Ausserdem wurde die Dihydroverbindung durch Digeriren mit schwach erwärmter Salpetersäure zu Diphenyltetrazin oxydirt. Das Aussehen dieses Körpers (bläulich-rothe, glänzende Prismen), sein Schmp. 192° , sowie seine Löslichkeitsverhältnisse stimmten mit den Angaben von Pinner genau überein.

Dibenzylidihydrotetrazin.

In ganz analoger Weise gelang es mir durch Einwirkung von Hydrazin auf Phenyllessigsäurethiamid Dibenzylidihydrotetrazin zu erhalten, welches Pinner⁴⁾ kürzlich aus dem Phenylacetimidoäther und Hydrazin dargestellt hat. Der Körper krystallisirt in weissen Nadeln, die an der Luft, sowie beim Umkrystallisiren, sich leicht röthlich färben.

$C_{16}H_{16}N_4$. Ber. C 72.72, H 6.02.
Gef. » 72.24, » 5.91.

¹⁾ Diese Berichte **26**, 2126; **27**, 984, 3273; **28**, 465; **30**, 1871.

²⁾ Diese Berichte **26**, 2132. ³⁾ Diese Berichte **26**, 2133

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 1888.

Durch Oxydation mit Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln geht dieser Körper leicht in Dibenzyltetrazin über, welches aus Aceton in rothvioletten Blättchen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt der Substanz war 76° und lag 2° höher, als bei dem von Pinner erhaltenen Präparat.

Ber. N 21.3, Gef. N 20.9.

Die bei der Reaction noch entstehenden Nebenproducte sollen baldigst näher untersucht werden.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

59. N. Menschutkin: Ueber die Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Februar.)

Meine Abhandlung unter diesem Titel ¹⁾ hat eine Notiz von Alex. Naumann ²⁾ hervorgerufen, in welcher er sagt, dass die Regelmässigkeiten, auf die ich die Aufmerksamkeit gelenkt habe, »im Wesentlichen« bereits im Jahre 1874 von ihm hervorgehoben waren. Ich möchte den Sachverhalt dieser Aeusserung prüfen.

Die Abhandlungen, auf die Alex. Naumann hinweist, sind folgendermaassen betitelt: 1) Zur Erklärung der Siedepunktverschiedenheiten metamerer Körper, und 2) Ueber den Einfluss der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt. Metamere Körper nennt der Verfasser nicht nur Verbindungen gleicher Zusammensetzung mit heteroatomnen Ketten, sondern zählt zu solchen Körpern auch die nach dem Kohlenstoffskellet isomeren Verbindungen. Um die Siedepunktverschiedenheiten dieser ungleichartigen Körper unter einem Gesichtspunkte aufzufassen, wird folgende Hypothese zu Grunde gelegt: »Je mehr bei metameren gasförmigen Körpern die Atomgruppierung von der Stangenform abweicht und der Kugelform sich nähert, um so weniger fest werden die Gasmoleküle in der Gruppe des Flüssigkeitsmoleküls aneinander haften und um so niedriger wird der Siedepunkt liegen.« Aus dieser Hypothese werden die in der Notiz gegebenen Regeln der Siedepunkte gefolgert und an den Structurformeln der Metameren geprüft, wobei die letzteren so geschrieben werden, dass in der am niedrigst siedenden Verbindung die Hydroxylgruppen, das zweifach gebundene Sauerstoffatom und die Seitenketten möglichst in die Mitte der Formeln gesetzt werden, um dieselben mehr oder weniger einer Kugel ähnlich zu machen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2784.

²⁾ Diese Berichte 31, 30.