

Ob man das Erdmann'sche oder das hier vorgeschlagene Reagens in Anwendung bringen will, davor muss man sich jedenfalls hüten, ein falsches Sicherheitsgefühl, das verhängnissvolle Folgen haben könnte, hervorzurufen. Man darf nicht verschweigen, dass selbst gänzliche Abwesenheit von Nitriten die Unschädlichkeit eines Wassers nicht garantirt.

Berlin, Privatlaboratorium.

98. H. v. Pechmann und Wilhelm Bauer:

Ueber das benachbarte Dihydrotetrazin (Osotetrazin).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Vor längerer Zeit hat H. v. Pechmann¹⁾ gezeigt, dass Diphenylosazone durch Oxydation die beiden Imidwasserstoffatome verlieren und in gefärbte Verbindungen übergehen, welche einen ringförmigen Complex von zwei Kohlenstoff- und vier benachbarten Stickstoff-Atomen enthalten, z. B.



Diese ringförmigen Oxydationsproducte wurden damals als Osotetrazone bezeichnet, wofür Brühl in seinem Handbuch der Heterosechringe (Roscoe-Schorlemer's Ausführl. Lehrb. d. Chemie, Bd. 7) den Namen Osotetrazine vorschlägt, den wir adoptiren. Durch die Entdeckung dieser Verbindungen war gleichzeitig das Problem gestellt, ihre Muttersubstanzen, das einfachste Osotetrazin oder benachbarte Dihydrotetrazin und das benachbarte Tetrazin:



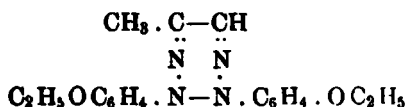
zu isoliren.

Auf Veranlassung des Einen von uns hat daher vor vier Jahren Hr. Dr. Harold Auden²⁾ versucht, phenylirte Osotetrazine, welche in den Phenylen Hydroxylgruppen enthalten, durch Wegoxydation der Benzolringe zum einfachsten Osotetrazin abzubauen. Zu diesem

¹⁾ Diese Berichte 21, 2157.

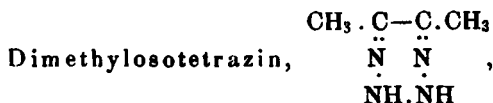
²⁾ Ueber einige neue Osazone, Dissertation, Tübingen 1897.

Zweck wurde zuerst das leichtzugängliche Methyl-di-*p*-äthoxydiphenylosotetrazin,

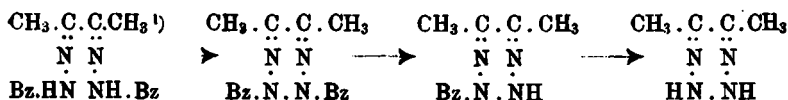


(bordeauxrothe Nadeln, Schmp. 116°), dargestellt, welches aber durch Oxydationsmittel nicht in der gewünschten Weise verändert wurde. Dann wurden durch Einwirkung von 1.2.5-Hydrazinsalicylsäure auf Methylglyoxal und Acetylpropionyl Methylglyoxal-salicylsäureosazon (gelbes Krystallpulver, Schmp. 192°) und Acetylpropionyl-salicylsäureosazon (gelbes Pulver, Schmp. 202°) dargestellt, aus welchen indessen die entsprechenden Osotetrazine ebenfalls nicht gewonnen werden konnten.

Vor Kurzem haben wir die Versuche zur Darstellung einfacher, nicht aromatisch substituierter Dihyrotetrazine wieder aufgenommen. Zuerst stellten wir das *p*-Dioxydiphenylosazon des Diacetyls (farblose Blättchen, Schmp. 178°) dar, um es in Dimethyldioxydiphenylosotetrazin zu verwandeln und dieses zu Dimethylosotetrazin abzubauen. Wir gaben diese Versuche wieder auf, als die Darstellung des Osotetrazins Schwierigkeiten bereitete. Dagegen gelang es, einen anderen Weg ausfindig zu machen, welcher zu den gesuchten Verbindungen führen wird, und auf dem wir einstweilen das



erhalten haben. Wir gingen dabei vom Dibenzoylosazon des Diacetyls aus, welches farblose Blättchen vom Schmp. 286–287° bildet. Durch Oxydation in alkalischer Lösung mittels Ferricyanalkium entsteht daraus Dimethyldibenzoylosotetrazin, welches in weissen Nadeln vom Schmp. 140° krystallisiert, und durch successive Abspaltung der Benzoylgruppen mittels Salzsäure zuerst in Dimethylbenzoylosotetrazin (weisse Warzen, Schmp. 95°) und endlich in Dimethylosotetrazin übergeht:



Das aus seinem schön krystallisierten salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschiedene freie Dimethylosotetrazin krystallisiert aus Benzol auf Zusatz von Ligroin in farblosen Blättern, welche bei 95°

¹⁾ Bz = C₆H₅CO.

schmelzen und bei raschem Erhitzen im Reagirrohr verpuffen. Der Dampf der Verbindung riecht schwach alkaloïdartig. Beim Schütteln mit Sodalösung und Benzoylchlorid wird das Dibenzoylderivat regeneriert.

$C_4H_8N_4$. Ber. C 42.9, H 7.1, N 50.0.

Gef. » 42.9, » 7.5, » 49.8.

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr leicht in Wasser. Diese Lösung reagirt neutral. Quecksilberchlorid fällt einen weissen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in Nadelchen krystallisirt, Schmp. 146—147°. Silbernitrat liefert nach einiger Zeit farblose Nadeln. Ferrichlorid färbt die Lösung gelbroth. Fehling'sche Lösung und alkalische Silberlösung werden beim Kochen reducirt. Dichromat und Schwefelsäure oxydiren in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung. Auffallend ist die relative Beständigkeit gegen Säuren im Vergleich zu der Leichtigkeit, mit welcher z. B. das *N*-Diphenylosotetrazin dadurch unter Austritt von C_6H_5N in einen Fünfring, das Phenylosotriazol verwandelt wird¹⁾.

Die weitere Untersuchung der sehr reactionsfähigen Verbindung ist im Gang, ferner sind wir damit beschäftigt, das Dihydotetrazin selbst herzustellen und zum *v*-Tetrazin zu oxydiren.

99. Hjalmar Wikander: Ueber einige neue Derivate des *o-p-ana*-Trimethylchinolins.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Das *o-p-ana*-Trimethylchinolin — schon von Berend²⁾ dargestellt — wird auf gewöhnlichem Wege vermittelt der Skraup'schen Chinolinsynthese aus *s*-Pseudocumidin gewonnen. Da aber in diesem Falle die Reaction nicht so sehr glatt vor sich geht, empfiehlt es sich, etwas mehr Schwefelsäure in Reaction zu nehmen, da sonst immer eine beträchtliche Menge des Amins unverändert bleibt. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, mischt man in einem Mörser 55 g Pseudocumidin, 25 g Nitrobenzol und 120 g Glycerin, bringt das Gemisch in einen Kolben und lässt unter stetem Schütteln 150 g concentrirte Schwefelsäure langsam zuliessen. Dann erwärmt man die Reaktionsmasse am Rückflusskühler bis zur eintretenden Reaction, nimmt dann die Flamme weg und erhitzt noch 8 Stunden. Die

¹⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 21, 2756. A. Jonas und H. v. Pechmann, Ann. d. Chem. 262, 291.

²⁾ Diese Berichte 18, 376.