

weiter rechts im Bereich der Strahlen von kürzerer Wellenlänge. Zum Vergleich sei in der folgenden Tabelle auch die Lage der Streifen von Fuchsin und Phenolphthaleinnatrium angegeben.

Farbstoff	Lösungs- mittel	starker Streifen zwischen	schwacher Streifen bei
<i>p</i> -Tolazoniumchlorid	Wasser	480—495 $\mu\mu$	455
<i>p</i> -Dichlortolazoniumchlorid	Alkohol	510—525 »	—
<i>p</i> -Anisazoniumchlorid	Wasser	520—530 »	490
Fuchsin	Wasser	540—560 »	485
Phenolphthaleinnatrium	Wasser	545—570 »	—

553. Heinrich Wieland:

Zur Kenntnis der aromatischen Tetrazene (V).

{Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.}

(Eingegangen am 3. Oktober 1908.)

Der primär erfolgende Übergang der Tetraarylhydrazine in die farbigen, chinoiden Hydrazoniumsalze ließ anfangs befürchten, daß infolge dieser Umlagerung der Verlauf der Spaltung verschleiert werde; klarer und übersichtlicher schienen die Verhältnisse bei den analog gebauten Tetrazenen¹⁾ $(Ar)_2N.N = N.N(Ar)_2$ zu liegen, wo die beiden typischen Stickstoffatome 1 und 4 durch die Azogruppe von einander getrennt sind, und wo eine Acidolyse, beispielsweise durch Salzsäure, neben dem entweichenden Stickstoffmolekül, Diarylamin und Diarylchloramin geben mußte:



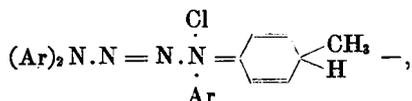
Daß im übrigen die Spaltungserscheinungen der beiden Reihen im Wesen einander ähnlich seien, darauf deuteten schon die Angaben E. Fischers²⁾, bei der Einwirkung von Säuren auf die von ihm entdeckten Tetrazene entstünden intensive (blaue) Färbungen.

Im Anschluß an die in der IV. Abhandlung mitgeteilte Bearbeitung der *p*-Tolyl- und *p*-Anisylreihe wurden auch hier zuerst die gleichzeitig substituierten Tetrazene untersucht, für deren Gewinnung zuerst ein praktikabler Weg gefunden werden mußte. Während die Tolylverbindung verhältnismäßig leicht zu erlangen war, bereitete die Oxy-

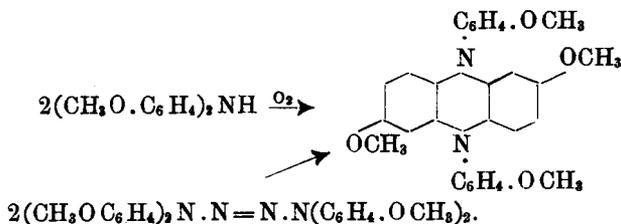
¹⁾ Im Interesse einer konsequenten Benennung der Stickstoffketten ziehe ich diese Bezeichnung dem von E. Fischer eingeführten Namen »Tetrazon« vor; auf das Triazan und Triazen folgen Tetrazan und Tetrazen.

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 170, 183.

dition des *p*-Dianisylhydrazins $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ unerwartete Schwierigkeiten, die erst spät durch Anwendung von Chinon als Oxydationsmittel überwunden wurden. Die Vorgänge der Säurespaltung erwiesen sich nun in der Tat beim Tetratolytetrazen als recht ähnlich denen beim Tetratolyhydrazin. Mit verdünnter ätherischer Salzsäure bemerkt man auch hier — ebenso in der Anisylreihe — bei starker Kühlung alsbald das Auftreten einer starken Violettfröbung — Bildung eines chinoiden Salzes



die sehr schnell unter Stickstoffentwicklung verschwindet. Schließlich hat man in der Lösung neben *p*-Ditolyamin Tolazonium- und Dichlor-tolazoniumchlorid, aus denen die Tolazine isoliert wurden. Es gehen also auch bei der Spaltung des Tetrazens die typischen Veränderungen des Ditolychloramins vor sich. Auch die Wirkung des Eisessigs und der Phenole ist schon bei ziemlich niedriger Temperatur die gleiche. Brom, in berechneter Menge zur Einwirkung gebracht, bringt ebenfalls den Azostickstoff alsbald zum Entweichen; die Lösung enthält Tolazoniumbromid. — Ebenso verläuft die Spaltung des Tetranisyltetrazens unter Bildung der Anisazoniumsalze; hier war mir von großer Wichtigkeit, nachzuweisen, daß die Säurespaltungen zu dem gleichen Körper führen, der, wie in der vorigen Arbeit erwähnt, durch direkte Oxydation von *p*-Dianisylamin gewonnen wurde. Man gelangt also auf zwei scheinbar grundverschiedenen Wegen zu dem nämlichen Produkt.



Bemerkenswert ist, daß die Säurespaltung dieses Tetrazens ganz erstaunlich leicht schon durch Eisessig vor sich geht; schon in der Kalte wird hierdurch die Substanz unter Aufbrausen in das schön rote Anisazoniumsalz verwandelt, ein sehr anschaulicher Demonstrationsversuch.

Die Rückkehr zum Tetraphenyltetrazen konnte erst über die an den substituierten Verbindungen gewonnenen Resultate erfolgen; die in Angriff genommene Bearbeitung der Stammsubstanz zeigte ganz

analoge Verhältnisse, indem bei der Chlorwasserstoff-Spaltung das schön krystallisierende Dichlor-pheno-perazin mit allen zu erwartenden Eigenschaften erhalten wurde. Da auch die Spaltung durch Eisessig genau so, wie in der substituierten Reihe zu verlaufen scheint, steht es schon jetzt außer Zweifel, daß auch die Ursache der Färbung bei der bekannten Diphenylamin-Reaktion zum Nachweis von Salpeter- und salpetriger Säure im letzten Ende in dem Auftreten des entsprechenden sauren Azoniumsulfats zu suchen ist.

Überblick.

Mit dem in den beiden Arbeiten vorgetragenen Material wird eine Reihe von Spaltungen aromatischer Stickstoffverbindungen, die durch Auftreten von typischen Färbungen ausgezeichnet sind, unter einen einheitlichen, erklärenden Gesichtspunkt gebracht. Sowohl bei den Hydrazinen, wie bei den Tetrazenen erwarten wir als Zwischenprodukte der Säurespaltungen Derivate des Diphenylhydroxylamins, die — die hervorstechende Eigentümlichkeit dieser Gruppe — spontan in die farbigen Salze ditertiärer Phenazine (Perazine) übergehen. Diese Perazoniumsalze gehören der Chinol-imoniumklasse an; sie sind durch große Beständigkeit und durch die Stärke der zugehörigen Farbbasen ausgezeichnet; durch Alkalien werden sie nicht glatt in die Azine zurückverwandelt.

Experimenteller Teil.

I. Über *p*-Tetratolyl-tetrazen.

p-Ditolyl-hydrazin ($\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$)₂N.NH₂ wurde im wesentlichen nach den Angaben von A. Lehne¹⁾ durch Reduktion des Nitrosamins gewonnen.

Dabei empfiehlt es sich, dem zur Lösung dienenden Alkohol die Hälfte seines Volumens an Äther zuzusetzen und keinen großen Überschuß an Eisessig zu verwenden. Wenn die Reduktion vorüber ist, bringt man auf dem Wasserbad zum Sieden, saugt heiß vom Zinkacetat ab, wäscht mit heißem Alkohol (+ wenig Äther), dampft das Filtrat auf dem Wasserbad ein und erhält so beim Erkalten eine reichliche Abscheidung des in breiten Blättern krystallisierenden Hydrazins; mit ausgeschiedenes Zinkacetat wird durch Wasser gewegewaschen. Durch Anspritzen der Lauge mit Wasser läßt sich noch eine zweite Krystallisation gewinnen, so daß die Ausbeute der Menge des angewandten Ditolylamins gleichkommt. Die Substanz ist stark lichtempfindlich, sie wird auch durch diffuses Licht sehr rasch an der Oberfläche gelb. Der Schmelzpunkt einer aus Alkohol umkrystallisierten Probe wurde

¹⁾ Diese Berichte 13, 1546 [1880].

bei 93° gefunden, während Lehne 171—172° angibt; auch kann ich die Angabe über die leichte Löslichkeit in Alkohol nicht bestätigen (etwa 1:25). In konzentrierter Schwefelsäure lost sich *p*-Ditolyhydrazin mit dunkelgrüner Farbe; durch Kochen mit Eisessig tritt keine Veränderung ein.

0.1826 g Sbst.: 21.2 ccm N (13°, 719 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.12.

p-Tetratolyl-tetrazen $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2 N \cdot N = N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$.

Die Oxydation des Hydrazins geht in der *p*-Reihe weit glatter vor sich als beim Diphenylhydrazin. Das Tetrazen entsteht beim Schütteln der Benzollösung mit Bleisuperoxyd oder Quecksilberoxyd, mit alkoholischer Eisenchloridlösung, mit der besten Ausbeute jedoch durch Permanganat. 20 g *p*-Ditolyhydrazin werden, in reinem Aceton gelöst, unter starker Kühlung mit einer gesättigten Permanganat-Aceton-Lösung tropfenweise versetzt, bis die Farbe stehen bleibt. Man läßt dann die bald beginnende Krystallisation während einiger Stunden sich vollenden, saugt scharf ab, wäscht mit kaltem Aceton und zerreibt den Niederschlag zur Lösung des Braunsteins in der Reibschale mit gekühlter, wäßriger, schweflicher Säure. Auf diese Weise wird das Tetrazen in guter Ausbeute (12 g) und ausgezeichneter Reinheit in flockigen, gelben Nadelchen erhalten. Zur Analyse wurde aus Benzol umkrystallisiert; dabei muß man, um Zersetzung zu vermeiden, den Körper in das heiße Lösungsmittel eintragen und rasch filtrieren. Beim Erkalten krystallisiert er in glänzenden, gelben¹⁾ Nadelchen vom Zersetzungspunkt 134°. Zweimal wiederholtes Umkrystallisieren veränderte weder Farbe noch Schmelzpunkt.

0.1265 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1675 g Sbst.: 0.4915 g CO₂, 0.1024 g H₂O. — 0.1089 g Sbst.: 13.7 ccm N (22°, 723 mm).

$C_{28}H_{28}N_4$. Ber. C 80.00, H 6.66, N 13.33.
Gef. » 80.24, 80.03, » 6.88, 6.79, » 13.54.

Die Verbindung ist kaum löslich in Äther, Alkohol, Gasolin, kaltem Aceton, Eisessig, leichter in Chloroform und heißem Benzol. Sie läßt sich auch aus siedendem Aceton umkrystallisieren und wird daraus in großen, feurig-gelben Nadeln erhalten. In konzentrierter

¹⁾ Tetraphenyltetrazen bildet nach den Angaben von E. Fischer (Ann. d. Chem. 190, 183) farblose Krystalle. Wie ich mich an einem durch wiederholte Krystallisation vollkommen gereinigten Präparat überzeugte, macht die krystallisierende Substanz, die starken Oberflächenglanz besitzt, allerdings den Eindruck der Farblosigkeit, zerrieben gibt sie jedoch ein deutlich gelbes Pulver, und auch die in der Kälte hergestellte Chloroformlösung ist deutlich gelb.

Schwefelsäure löst sie sich unter Aufbrausen mit dunkelblauer Farbe. Mit Jod in Benzollösung tritt auch beim Erwärmen keine Reaktion ein.

Spaltung durch Chlorwasserstoff. Versetzt man die Lösung von 1 g Tetratolyltetrazen in Chloroform unter starker Kühlung tropfenweise mit 10 ccm 4-prozentiger Salzsäure, so gewahrt man anfangs Violett färbung, die aber sofort unter Stickstoffentwicklung in Rot übergeht und zuletzt stark grünlich wird¹⁾. Man läßt einige Stunden stehen, dampft im Vakuum zur Trockne und schüttelt den Rückstand mit Wasser und Äther durch. Dabei wird das grüne Ditolyltolazoniumchlorid vom Wasser, *p*-Ditolyllamin vom Äther aufgenommen, während Dichlortolazin ungelöst abfiltriert werden kann. Die Ätherlösung läßt nach dem Eindampfen 0.7 g Ditolyllamin zurück, schwach verunreinigt durch Dichlortolazin. In der wäßrigen Lösung zerlegt man das Tolazoniumchlorid durch Natronlauge oder besser durch Zinkstaub, äthert die entfärbte Lösung aus und erhält nach der üblichen Behandlung 0.2 g krystallisiertes Ditolyltolazin, das, zweimal aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert, das charakteristische Aussehen, Schmp. 268°, und Reaktionen der in der vorhergehenden Abhandlung ausführlich beschriebenen Verbindung besitzt. Man sieht also, daß die Spaltung des Tetratolyltetrazens neben Stickstoff die gleichen Produkte — Dichlortolazin, Tolazin und *p*-Ditolyllamin — liefert, wie die des Tetratolyldiazins.

p-Tetratolyl-tetrazen und Eisessig reagieren bei gelindem Erwärmen mit einander. Man trägt bei 50—60° in 5 ccm Eisessig nach und nach 1 g der Substanz ein, bis unter jeweils heftiger Stickstoffentwicklung klare, tiefdunkelgrüne Lösung eingetreten ist. Durch Zusatz von Wasser wird das entstandene Ditolyllamin (0.5 g) in fast reinen Krystallen abgeschieden und aus der Lösung des Tolazoniumacetats das Tolazin durch Zinkstaub isoliert. Dabei muß der Äther von der mitgelösten Essigsäure durch Soda befreit werden, da das Tolazin schon bei schwachem Erwärmen leicht wieder in Tolazoniumacetat verwandelt wird.

p-Tetratolyl-tetrazen und Brom.

Setzt man Brom in Chloroform (0.18 g) zur Lösung des Tetrazens (0.6 g), so entsteht auch schnell vorübergehend die blauviolette Färbung eines primären Additionsprodukts, die aber alsbald einer braungrünen Platz macht. Nach einigem Stehen wurde mit Äther und Wasser durchgeschüttelt und aus der tiefgrünen, wäßrigen Lösung in der be-

¹⁾ Arbeitet man in Benzollösung, so krystallisiert nach einiger Zeit Dichlortolazoniumchlorid aus.

kannten Weise das Tolazin herausgeholt. Die stark fluorescierende Äther-Chloroform-Lösung enthielt neben dem nicht näher untersuchten Dibromtolazin wenig Ditolyllamin. Hier nimmt also jedes der Bromatome eine der beiden Molekülhälften in Beschlag; zwei Moleküle Bromamin werden zu Tolazoniumbromid. Ditolyllamin tritt nur in Korrespondenz mit dem ebenfalls nachgewiesenen bromsubstituierten Tolazin auf, nach der in der letzten Abhandlung gegebenen Reaktionsgleichung:



II. Über *p*-Tetranisyl-tetrazen.

p-Dianisyl-hydrazin ($\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$)₂N.NH₂.

15 g *p*-Dianisylamin¹⁾ werden in der nötigen Menge heißen Alkohols gelöst, in der Wärme mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und die klare Lösung unter Eiskühlung mit 6 g Natriumnitrit in wenig Wasser rasch versetzt; durch Zugabe von Wasser fällt man das Nitrosamin quantitativ aus. Leicht löslich in Alkohol, aus dem es bei genügender Konzentration in flachen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 79° krystallisiert. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schön grünblauer Farbe. Zur Reduktion wird das trockne Nitrosamin mit 250 ccm Alkohol und 150 ccm Äther übergossen, dann werden 20 g Zinkstaub und, unter Schütteln im Verlauf einer halben Stunde, 35 ccm Eisessig zugegeben; die Temperatur läßt man ruhig bis auf 36° steigen. Nach einer weiteren halben Stunde saugt man ab, wäscht zweimal mit Alkohol-Äther und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad bis auf ca. 80 ccm ein. Nach dem Erkalten krystallisiert der Rückstand zu einem dunkelgefärbten Brei breiter Krystallblätter, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und durch Wasser vom Zinkacetat befreit werden. Der Rückstand von der ersten Filtration wird mit warmem Benzol ausgezogen; im Vakuum eingedampft, hinterläßt diese Lösung auch reines Dianisylhydrazin. Ausbeute 12—15 g. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, beträchtlich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, in Eisessig, Gasolin, unlöslich in Wasser. Zur Krystallisation eignet sich am besten heißer Alkohol, aus dem man das Hydrazin in perlmutterglänzenden, breiten, zugespitzten, farblosen Nadeln vom Schmp. 111° erhält. Die Lichtempfindlichkeit ist ebenso groß, wie beim Ditolylylhydrazin. Das Chlorhydrat besitzt die charakteristische Schwerlöslichkeit in Wasser, die allen Hydrazinsalzen der asymmetrischen, aromatischen Reihe eigen ist. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grünblauer Farbe.

¹⁾ Vergl. S. 3493 der vorhergehenden Abhandlung.

0.1282 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 711 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 11.5. Gef. N 11.28.

p-Tetranisyl-tetrazen, $(CH_3O.C_6H_4)_2N.N = N.N(C_6H_4.OCH_3)_2$.

Eine rationelle Darstellung dieser Verbindung war nur durch Oxydation des Dianisylhydrazins mit Chinon möglich; zwar entsteht sie auch mit Eisenchlorid und, noch etwas besser, mit Permanganat, jedoch konnten auf diesem Wege nicht einmal die zur Analyse nötigen Substanzmengen beschafft werden. Mit Permanganat entsteht als Hauptprodukt das in der IV. Abhandlung beschriebene Dianisylanisazin.

Zur Oxydation mit Chinon läßt man zu der Lösung von jeweils 2 g Dianisylhydrazin in 150 ccm Alkohol bei -5° bis -10° die Lösung von 0.9 g Chinon in 30 ccm Alkohol tropfen. Beim Einfallen eines jeden Tropfens entsteht ein dunkelbrauner Fleck (Zwischenprodukt), der beim Umschütteln sofort wieder verschwindet. Das Reaktionsprodukt beginnt bald, in feingelben Nadelchen sich abzuscheiden, die nach halbstündigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Verfilzte Nadelchen vom Zersetzungspunkt 104° , die sich beim Reiben ungemein stark elektrisch laden. Ausbeute 0.6—0.8 g; die größere Menge der Substanz findet sich als *p*-Dianisylamin neben Hydrochinon in der Mutterlauge und kann daraus leicht wieder gewonnen werden. Zur Analyse krystallisiert man aus heißem Aceton um, aus dem die Substanz beim Erkalten in citronengelben, quadratischen Täfelchen mit sphärischer Begrenzung erscheint. Schmelzpunkt bei 117° unter heftiger Zersetzung. Durch Krystallisation aus Benzol wurde stets ein Präparat vom Schmp. 106° erhalten, das in länglichen Formen krystallisierte und anfangs für ein Stereoisomeres gehalten wurde, bis die Analyse dartat, daß geringe Zersetzung eingetreten war.

Analyse der reinen Verbindung. Schmp. 117° .

0.1051 g Sbst.: 0.2674 g CO_2 , 0.0569 g H_2O . — 0.0858 g Sbst.: 9.15 ccm N (22° , 721 mm). — 0.0939 g Sbst.: 10.6 ccm N (22° , 720 mm).

$C_{28}H_{28}O_4N_4$. Ber. C 69.43, H 5.79, N 11.57.

Gef. » 69.39, » 6.01, » 11.32, 12.00.

Die Löslichkeit ist beträchtlich in heißem Benzol und Chloroform, geringer in siedendem Aceton, minimal in Alkohol, Äther, Gasolin und Wasser. Schon bei mäßigem Erwärmen wird die Verbindung unter Stickstoffentwicklung und Dunkelfärbung leicht zersetzt. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, das sehr begehrte Tetranisylhydrazin dabei zu erhalten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Tetrazen unter heftigem Aufbrausen mit dunkelblauer Farbe.

Tetranisyl-tetrazen und Chlorwasserstoff.

1 g Substanz wird in der nötigen Menge reinen Chloroforms in Lösung gebracht und dazu unter starker Kühlung 10 ccm 4-proz. ätherischer Salzsäure tropfenweise gegeben. Die zuerst auftretende Blaufärbung¹⁾ geht unter Stickstoffentwicklung sofort in Grün über, das nach einigem Stehen dem rotvioletten Ton des Anisazoniumsalzes Platz macht. Es wurde nun nach dreistündigem Stehen im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Aceton aufgenommen und durch Zugabe von Benzol das Anisazoniumchlorid in Krystallen isoliert. Das Präparat besaß nahezu den normalen Chlorgehalt, was aber nach den Erfahrungen mit dem aus Anisazin dargestellten Salz (vergl. Abhandlung IV, S. 3495—3496) einer Verunreinigung zuzuschreiben sein dürfte.

0.0569 g Sbst.: 0.0154 g Ag Cl.

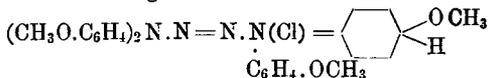
Ber. Cl 7.24. Gef. Cl 6.69.

Die Zerlegung mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung lieferte Anisazin, das nach zweimaliger Krystallisation aus Xylol bei 288° schmolz, die karmoisinrote Färbung mit Schwefelsäure und das violettrote Salz mit ätherischer Salzsäure gab. Das so gewonnene Anisazoniumchlorid wurde noch in das charakteristische Eisenchloriddoppelsalz übergeführt (Schmelzpunkt des Rohprodukts 203°) und mit diesem die untrügliche Oxydationsreaktion mit ihren auffallenden Farbänderungen vorgenommen. Auf diese Weise wurde der scharfe Nachweis geführt, daß man durch acidolytische Zerlegung des Tetranisyltetrazens zum gleichen Azin gelangt, das aus der direkten Oxydation von *p*-Dianisylamin hervorgeht.

In der Aceton-Benzol-Lösung war noch das mitentstandene Dianisylamin nachzuweisen. Man schüttelte nach Zugabe von Äther erst mit Wasser, bis alles noch gelöste Azoniumsalz mit roter Farbe entzogen war und erhielt so aus dem Äther *p*-Dianisylamin alsbald in Krystallen, die nach der Reinigung aus Alkohol leicht identifiziert werden konnten (Schmp. 103°). Gleichzeitig wird auch in der Anisylreihe ein schwer löslicher, orangegelber, chlorhaltiger Körper erhalten, allem Anschein nach Dianisyl-dichloranisazin.

Die Spaltung mit Eisessig geht mit überraschender Leichtigkeit vor sich. Das Tetrazen wird schon in der Kälte unter heftigem

¹⁾ Beim Arbeiten in Benzollösung fällt das primäre, äußerst unbeständige Salz als blauvioletter Niederschlag aus. Es ist kaum zweifelhaft, daß in ihm die Chinol-imoniumverbindung von der Konstitution



vorliegt.

Aufbrausen und intensiver Rotfärbung zersetzt. Die klare Lösung (1 g Tetrazen in 5 ccm Eisessig) läßt auf Wasserzusatz fast reines *p*-Dianisylamin (0.55 g) auskristallisieren. Aus der Lösung des Anisazoniumacetats wurde das Anisazin in der oben beschriebenen Weise isoliert und genau als solches nachgewiesen.

Auch mit Brom verläuft die Spaltung ganz in dem beim Tetratolyltetrazen beobachteten Sinn. Nach anfänglicher flüchtiger Blaufärbung nimmt die Chloroformlösung die beständige Farbe des Azoniumsalzes an. Auch hier wurde das Anisazin isoliert und durch Schmelzpunkt (288°) und Überführung in das Bromid der grünen Reihe (mit Brom in Chloroformlösung) sicher festgelegt. Bei der Spaltung durch Brom entsteht *p*-Dianisylamin nur in geringer Menge, zusammen mit dem nicht näher untersuchten, an der starken Fluorescenz und an seiner Schwerlöslichkeit kenntlichen Dibrom-anisazin.

A n h a n g.

p-Tetratolyl-hydrazin aus *p*-Tetratolyl-tetrazen.

Durch kurzes Erhitzen des Tetrazens in wenig Xylol wird unter stürmischer Stickstoffentwicklung glatt Tetratolyl-hydrazin gebildet:
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2 = \text{N}_2 + (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$.

Man braucht der kaum gefärbten Lösung nur die gleiche Menge Alkohol zuzusetzen, um beim Erkalten die großen glänzenden Prismen jener Verbindung zu erhalten. Diese Form der Tetrazenspaltung haben vor zwei Jahren H. Franzen und F. Zimmermann¹⁾ an gemischt substituierten Tetrazenen beschrieben, bei denen sie weit langsamer zu verlaufen scheint. Mit den zuletzt gefundenen Entstehungsweisen kennen wir jetzt vier Wege, die zum Tetratolyhydrazin führen, nämlich: 1. aus Ditolylaminnatrium und Jod, 2. direkte Oxydation von Ditolylamin (präparative Methode), 3. Oxydation von Ditolyhydrazin²⁾, 4. Spaltung von Tetratolyltetrazen.

Der Bayrischen Akademie der Wissenschaften, die mir aus den Zinsen der Adolf von Baeyer-Jubiläumsstiftung einen ansehnlichen Betrag zur Bestreitung der Materialkosten zur Verfügung gestellt hat, sei auch an dieser Stelle bester Dank gesagt.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2566 [1907].

²⁾ Aus der Länge von der Oxydation des Ditolyhydrazins zum Tetrazen (vgl. oben) kristallisiert auf vorsichtigen Wasserzusatz Tetratolyhydrazin in einer Menge von ca. 15% des angewandten Materials aus.