

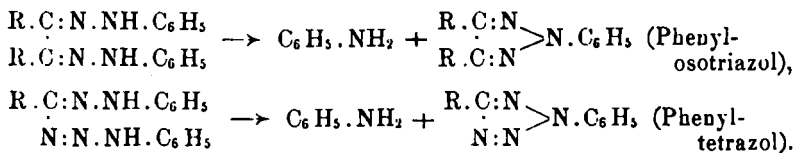
ab und fällt aus dem Filtrat die 1-Phenyl-tetrazol-4-carbonsäure,  $C_6H_5.N.N:N.N.C(CO_2H):N$ , mit Salzsäure aus. Die Ausbeute beträgt 70 % der Theorie. Die Säure erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit der von Bladin<sup>1)</sup>, Wedekind<sup>2)</sup>, sowie Dimroth und Dienstbach<sup>3)</sup> beschriebenen Substanz.

Versuche, das intermediär entstehende Tribrombenzol-azo-oxalsäure-phenylhydrazidin zu fassen, schlugen fehl. Unterbricht man die Reaktion vor der Vollendung, so erhält man eine Fällung, die aus einem Gemenge von unverändertem Tribromphenylazid, von Tribromanilin und aus roten Krystallen besteht, welche letztere zweifellos das gesuchte Zwischenprodukt sind. Sie sind aber so veränderlich und zerfallen so leicht in Tribromanilin und das Natriumsalz der Phenyltetrazolcarbonsäure, daß man sie nicht in reiner Form isolieren kann.

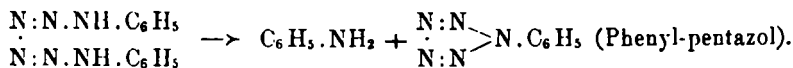
#### 460. Otto Dimroth und Guillaume de Montmollin: Zur Kenntnis der Diazohydraside.

(Eingeg. am 17. Oktober 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. E. Benary.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Synthese von Derivaten des 1.2.3.5-Tetrazols ist ein Analogon der v. Pechmannschen Synthese von Osotriazolen aus Osazonen. In beiden Fällen schließt sich der Fünfring zusammen, indem aus der offenen Kette Anilin abgespalten wird:



Es schien verlockend, auf diesem Pfad noch den letzten Schritt weiter zu gehen und zu versuchen, die Kette von 6 Stickstoffatomen zu synthetisieren und dann durch Abspaltung von Anilin zu Abkömmlingen des Pentazols<sup>4)</sup> zu gelangen:

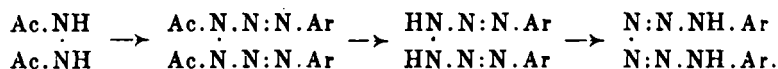


<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2908 [1885].

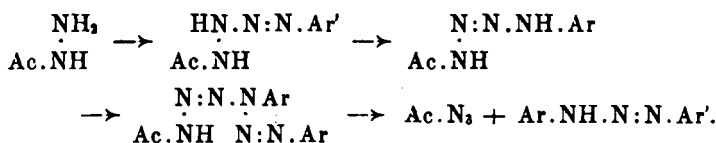
<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 947 [1898]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 41, 4066 [1908].

<sup>4)</sup> Frühere Versuche zur Darstellung von Pentazol: Hantzsch, diese Berichte 36, 2056 [1903].

Zu diesem Zweck kuppelten wir Mono-acyl- und symmetrische Diacyl-hydrazide mit Diazoniumsalzen in der Hoffnung, zu Bisdiazohydraziden zu gelangen, aus welchen durch Abspaltung der Säurereste und Verschiebung von Wasserstoffatomen die als Zwischenprodukte erforderlichen Hexazodiene entstehen konnten:



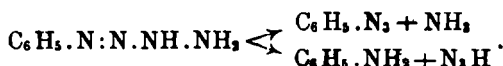
Das Experiment ergab Folgendes: Sowohl Mono- wie Di-acyl-hydrazide kuppeln leicht mit einem Molekül einer Diazoverbindung zu Diazohydraziden. Nur monoacylierte Diazohydrazide sind imstande, mit einem zweiten Molekül eines Diazoniumsalzes weiter zu reagieren; diese zweite Reaktionsstufe verläuft aber nicht in der gewünschten Richtung. Das Diazohydrazid lagerte sich nämlich tautomer um, und die neu eintretende Azogruppe begibt sich an das Stickstoffatom, das mit dem aromatischen Rest verknüpft ist. Dies Kupplungsprodukt zerfällt spontan in Diazoamidoverbindung und Säureazid, beziehungsweise Stickstoffwasserstoffsäure und Carbonsäure. Nur diese Bruchstücke lassen sich isolieren:



Wenn somit das erstrebte Ziel nicht erreicht wurde, so möchten wir doch ausdrücklich bemerken, daß dies negative Resultat nichts gegen die Existenzfähigkeit des Pentazols und seiner Derivate aussagt.

Der Gang dieser Untersuchung führte mit Notwendigkeit dazu, die Klasse der Diazohydrazide genauer zu studieren. Es muß zunächst kurz erwähnt werden, was an Arbeiten anderer Forscher auf diesem Gebiete vorliegt.

Benzoldiazoniumsalze reagieren mit Hydrazin unter Bildung von Diazobenzolimid und Ammoniak, nebenher entstehen in geringer Menge Stickstoffwasserstoffsäure und Anilin. Als Zwischenprodukt ist dabei das nicht isolierbare Diazobenzolhydrazid anzunehmen<sup>1)</sup>:

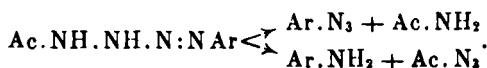


Diazohydrazide aus Monoacyl-hydraziden sind mehrfach dargestellt worden, zuerst von Curtius das Benzolazo-hippurylhydrazid und das Benzolazo-benzoylhydrazid. Für solche Substanzen sind zwei

<sup>1)</sup> Curtius, diese Berichte **26**, 1263 [1898].

Konstitutionsformeln möglich, da sich die Azogruppe mit dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stickstoffatom verknüpfen kann. Curtius<sup>1)</sup> formulierte sie als  $\beta$ -Diazohydrazide.

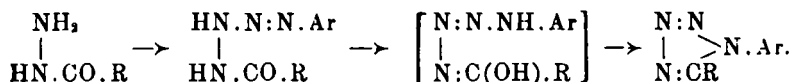
Sie sind sehr zersetzlich und zerfallen mit großer Leichtigkeit nach zwei Richtungen:



Die Hauptreaktion verläuft im Sinne des nach oben gerichteten Pfeiles.

Wohl<sup>2)</sup> studierte später die Einwirkung von Diazoverbindungen auf primäre aromatische und aliphatische Hydrazine und wies mit Sicherheit nach, daß bei diesen die Azogruppe das  $\alpha$ -Stickstoffatom besetzt. Das Diazobenzol-phenylhydrazid besitzt beispielsweise die Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_5. \text{N: N. N(NH}_2). \text{C}_6\text{H}_5$ . Wohl scheint geneigt zu sein, dies Resultat zu verallgemeinern. Das ist jedoch nicht statthaft; die Formel der Acyldiazohydrazide von Curtius besteht zu Recht.

Wir fanden nämlich, daß die aus Monoacylhydraziden gewonnenen Diazohydrazide sich bei der Berührung mit Alkalien unter Abspaltung von Wasser zu 1.2.3.4-Tetrazolen (Pyrro-*a, b, b'*-triazolen) kondensieren, eine Synthese, welche die Formulierung als  $\alpha$ -Diazohydrazide ausschließt:



Demnach hängt die Stelle, an welche die Azogruppe in ein monosubstituiertes Hydrazin eintritt, von der Natur dieses Substituenten ab.

Das erinnert an die Art, wie Phenylsenföl auf Hydrazine einwirkt: bei Alkyl- und Arylhydrazinen tritt der Harnstoffrest an die  $\alpha$ -Stelle<sup>3)</sup>, bei Acylhydraziden dagegen an das  $\beta$ -Stickstoffatom.

Wanderungen von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Stellung, wie sie bei den Semicarbaziden und Thiosemicarbaziden vorkommen, wurden bei den Diazohydraziden nicht aufgefunden. Diese labilen Substanzen sind auch kein geeignetes Material zur Beobachtung solcher Umlagerungen.

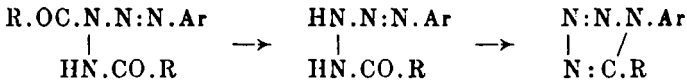
Die Kupplungsprodukte aus Diacylhydraziden sind nicht weniger zersetzlich als die Derivate der monoacylierten Hydrazine. Sie zerfallen mit größter Leichtigkeit in ihre Komponenten. Mit Na-

<sup>1)</sup> Ebenda; ferner *p*-Nitrobenzoloazo-benzhydrazid: v. Pechmann, diese Berichte **29**, 2168 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 1587 [1893]; **33**, 2741 [1900].

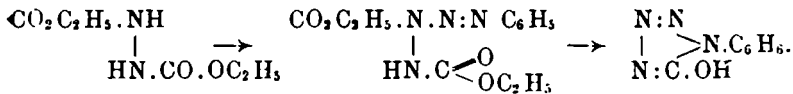
<sup>3)</sup> Busch, diese Berichte **42**, 4596 [1909].

tronlauge erhält man ebenfalls Tetrazole, indem sich zunächst ein Säurerest löst:



Zur Darstellung der Tetrazole sind in vielen Fällen die Diacylhydrazide als Ausgangsmaterial vorzuziehen.

Die Synthese ist bequem auszuführen und sehr verallgemeinerungsfähig. Als Beispiel sei hier die Bildung des bisher schwer zugänglichen 1-Phenyl-5-oxy-tetrazols herausgegriffen, das aus Benzoldiazoniumchlorid und Hydrazin-dicarbonssäureester leicht gewonnen werden kann:

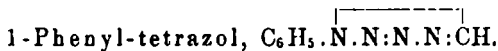


## Experimenteller Teil.

### A. Diazoniumsalze und Diacylhydrazide.

#### 1. Diformylhydrazin.

Diacylhydrazide kuppeln in mineral-saurer oder essigsaurer Lösung nicht mit Diazoniumsalzen, leicht aber bei Gegenwart von Natriumcarbonat. Die Diazohydrazide fallen als weiße oder gelbliche, meist flockige Niederschläge aus. In den meisten Fällen haben wir auf die Isolierung und Reindarstellung verzichtet und dieselben sofort durch Zusatz von Natronlauge in die Tetrazole umgewandelt. Nur einige stabilere Exemplare wurden analysiert und näher untersucht. Die Arbeitsmethode war im allgemeinen die gleiche. Zu der wäßrigen Lösung der Diazohydrazide gab man einen kleinen Überschuß von Sodalösung und dann langsam unter beständigem Rühren ein Äquivalent neutralisierter Diazoniumchloridlösung. Die Temperatur blieb stets etwa  $-10^\circ$ . Um das Ausfrieren zu verhindern, sättigte man die Lösungen annähernd mit Kochsalz. Die Diazohydrazide aus Diformylhydrazin sind besonders zersetzlich, wir arbeiteten deshalb sofort auf die Gewinnung der Tetrazole hin.



1.8 g Diformylhydrazin werden in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 20 ccm 5-fachnormaler Natronlauge gelöst und mit der Lösung von Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Die Lösung wird bald milchig und scheidet klebrige Flocken aus. Am folgenden Tag extrahiert man

mit Äther, verdampft die Ätherlösung und kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus. Beim Neutralisieren erfüllt sich langsam die Flüssigkeit mit schönen, meist schwach gefärbten Nadeln, die man dann nochmals aus verdünntem Methylalkohol oder Äther umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 40% der Theorie.

0.1895 g Sbst.: 66.2 ccm N (16°, 713 mm).

$C_7H_6N_4$ . Ber. N 33.35. Gef. N 37.95.

Der Schmp. 66° sowie die sonstigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Freund und Paradies<sup>1)</sup>, welche diese Substanz zuerst beschrieben haben, überein.

1-*p*-Tolyl-tetrazol,  $C_7H_7(N_4CH)$ , gleicht dem Phenyl-tetrazol in allen Eigenschaften. Weiße Nadeln vom Schmp. 96°. Ausbeute 60% der Theorie.

0.1290 g Sbst.: 0.2840 g  $CO_2$ , 0.0605 g  $H_2O$ . — 0.1250 g Sbst.: 40.8 ccm N (20°, 714.5 mm).

$C_8H_8N_4$ . Ber. C 59.95, H 5.03, N 35.0.  
Gef. » 60.02, » 5.21, » 34.93.

1-*p*-Nitrophenyl-tetrazol, von Freund und Paradies beschrieben, bildet sich aus *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 4-Diformylhydrazin in mäßiger Ausbeute.

## 2. Diacetyl-hydrazin.

1-Phenyl-5-methyl-tetrazol,  $C_6H_5.N.N:N.N:C.CH_3$ .

2.3 g Diacetylhydrazin werden in 20 ccm Wasser und 10 ccm doppeltnormaler Sodalösung gelöst, dazu gibt man die äquivalente Menge Benzoldiazoniumchlorid. Das Diazohydrazid fällt sofort flockig aus; ohne zu filtrieren, setzt man nun 40 ccm 5-fachnormaler Natronlauge zu. Die Flocken verschwinden fast augenblicklich, an ihre Stelle treten kleine, flache Krystalle des Tetrazols, vermischt mit Öltröpfchen von Diazobenzolimid. Man filtriert, trocknet im Exsiccator und kristallisiert aus Äther-Gasolin um. Aus konzentrierter Salzsäure kristallisiert das Phenylmethyltetrazol in farblosen Spießeln vom Schmp. 97.5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Essigester, schwer in Ligroin und Wasser.

0.2000 g Sbst.: 0.4413 g  $CO_2$ , 0.0932 g  $H_2O$ . — 0.1510 g Sbst.: 48.6 ccm N (20°, 719 mm).

$C_8H_8N_4$ . Ber. C 59.95, H 5.03, N 35.0.  
Gef. » 60.15, » 5.18, » 35.13.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 3120 [1901].

*p*-Toluolazo-diacetyl-hydrazin,  $C_7H_7N_2 \cdot N(COCH_3) \cdot NH \cdot COCH_3$ .

Etwas beständiger als das Phenylderivat. Die Flocken wurden bei niederer Temperatur abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und aus Ather-Gasolin umkrystallisiert. Schwach bräunlich gefärbte Kryställchen, die bei  $60^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Läßt man die Ätherlösung dieser Substanz mehrere Stunden stehen, so krystallisiert allmählich Diacetylhydrazin aus, die Lösung enthält eine rote, schmierige Substanz, die nach den Zersetzungsprodukten von Diazoverbindungen riecht. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von  $\beta$ -Naphthol neben Diacetylhydrazin Toluolazo- $\beta$ -naphthol aus, das Diazohydrazid wird also glatt in seine Komponenten zerlegt. Übergießt man es mit verdünnter Natronlauge, so geht es erst in Lösung, die sich dunkel färbt und nach Tolylazid riecht; bald krystallisiert in einer Ausbeute von 60% 1-*p*-Tolyl-5-methyl-tetrazol,  $C_7H_7 \cdot N \cdot N : N : N : C \cdot CH_3$ , aus. Bestes Krystallisationsmittel ist heiße, rauchende Salzsäure. Schmp.  $106^\circ$ .

0.2348 g Sbst.: 0.5358 g  $CO_2$ , 0.1254 g  $H_2O$ . — 0.2043 g Sbst.: 61.0 ccm N ( $20^\circ$ , 717 mm).

$C_9H_{10}N_4$ . Ber. C 61.97, H 5.79, N 32.22.  
Gef. » 62.23, » 5.93, » 32.05.

*p*-Nitrobenzolazo-diacetyl-hydrazin,  
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N(COCH_3) \cdot NH \cdot COCH_3$ .

Fällt als feines Pulver aus, das sich in absolutem Äther leicht löst. Nach kurzer Zeit krystallisiert aus der Lösung ohne Zersetzung das Diazohydrazid in weißen, glänzenden Krystallen. Auch aus kaltem Essigester-Gasolin-Gemisch läßt sich diese Substanz umkrystallisieren. Sie schmilzt bei  $107^\circ$  unter Gasentwicklung.

0.1585 g Sbst.: 0.2518 g  $CO_2$ , 0.0647 g  $H_2O$ . — 0.1430 g Sbst.: 35.4 ccm N ( $20^\circ$ , 721.5 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_5$ . Ber. C 45.26, H 4.18, N 26.42.  
Gef. » 44.73, » 4.67, » 26.49.

Dies Diazohydrazid ist in trockenem Zustand monatelang ohne sichtbare Änderung haltbar, in ätherischer Lösung wurde keine Abscheidung von Diacetylhydrazin bemerkt. Mit alkoholischer  $\beta$ -Naphthol-lösung wird es gespalten.

1-*p*-Nitrophenyl-5-methyl-tetrazol,

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : N : N : C \cdot CH_3$ ,

bildet sich in einer Ausbeute von 90% der Theorie beim Verreiben des Diazohydrazids mit verdünnter Natronlauge. Es krystallisiert aus Salzsäure in schwach gelblichen Platten, die bei  $129^\circ$  schmelzen.

0.1599 g Sbst.: 0.2749 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648 g Sbst.: 51.4 ccm N (18°, 721.5 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 46.80, H 3.44, N 34.15.

Gef. » 46.87, » 3.57, » 34.04.

### 3. Dibenzoyl-hydrazin.

Die Diazohydraside aus Dibenzoylhydrazin sind noch unbeständiger als die Abkömmlinge des Diacetylhydrazins. Wegen der Schwerlöslichkeit des Dibenzoylhydrazins ist es zweckmäßig, die Substanz mit Alkohol zu befeuchten und dann mit etwas mehr als 2 Äquivalenten verdünnter Natronlauge gelinde zu erwärmen. Unter Salzbildung löst sich alsdann das Dibenzoylhydrazin und kuppelt leicht mit Diazoverbindungen. Benzolazo-dibenzoyl-hydrazin fällt als dicker, flockiger, weißer Niederschlag aus, der sich bei Krystallisationsversuchen sehr rasch unter Abscheidung von Dibenzhydrazid zersetzt.

### 4. Hydrazin-dicarbon säure ester.

1-Phenyl-5-oxy-tetrazol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N.N:N.N:C.OH. Hydrazindicarbon säure ester, durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser fein verteilt, reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung. Das Diazohydrazid, das sich als weißer, flockiger Niederschlag abscheidet, ist sehr zersetzlich und kann kaum isoliert werden. Fügt man 3—4 Mol. Alkali zu, so tritt augenblicklich Azidgeruch auf. Man turbiniert längere Zeit, bis die Lösung klar geworden ist und mit β-Naphthol nicht mehr kuppelt. Man schüttelt dann die alkalische Lösung mit Äther aus, um Harze zu entfernen, säuert an und nimmt das Tetrazol mit Äther auf. Es läßt sich aus verdünntem Alkohol oder aus viel heißem Wasser umkrystallisieren. Schmp. 187°.

Die Substanz ist identisch mit dem Phenyloxytetrazol von Freund und Hempel<sup>1)</sup>. Die Ausbeute beträgt etwa 30%.

0.1745 g Sbst.: 0.3333 g CO<sub>2</sub>, 0.0618 g H<sub>2</sub>O. — 0.1746 g Sbst.: 54.8 ccm N (17°, 706 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 51.82, H 3.73, N 34.54.

Gef. » 52.06, » 3.93, » 34.46.

Tribrombenzolazo-hydrazin-dicarbon säure ester,

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.N(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).NH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Tribrom-benzoldiazoniumsalze kuppeln schon in schwach saurer Lösung mit Hydrazindicarbon säure ester, doch langsam und unvoll-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 80 [1895].

kommen; man gibt deshalb zu der Mischung tropfenweise ein Mol. Natriumacetat und einige Tropfen Natriumcarbonatlösung. Der flockige Niederschlag wird auf Zusatz von Kochsalz leichter filtrierbar. Man trocknet, löst bei Zimmertemperatur in Essigester, versetzt mit Petroläther bis zur Trübung und kühlt in einer Kältemischung ab. Das Diazohydrazid bildet weiße Nadelchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 111—115° verpuffen. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Substanz läßt sich unverändert aufbewahren, am Licht färbt sie sich allmählich oberflächlich braun.

0.2088 g Sbst.: 0.2125 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.1971 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 720 mm). — 0.1813 g Sbst.: 0.1995 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 27.97, H 2.54, N 10.49, Br 46.59.  
Gef. » 27.74, » 2.71, » 10.43, » 48.81.

Tribrombenzolazo-hydrazindicarbonsäureester wird von kalter, rauchender Salzsäure nur wenig angegriffen, jedenfalls wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz und des einen Spaltstückes. Ätherische Salzsäure zerlegt das Diazohydrazid glatt in seine Komponenten: Tribrombenzoldiazoniumchlorid, das auskristallisiert und in der Form des Tribrombenzol-azo-β-naphthols identifiziert wurde, und in Hydrazindicarbonsäureester, der beim Verdunsten der Ätherlösung gewonnen wird. Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure zerlegt das Diazohydrazid in demselben Sinn — Tribromphenylhydrazin, das teilweise entbromt wird, und Hydrazindicarbonsäureester.

Es gelang nicht, durch Einwirkung von Natronlauge das Tetrazol darzustellen, die Substanz geht unter Zersetzung und Gasentwicklung zugrunde. Dies Verhalten hängt wohl mit der Alkaliempfindlichkeit des Diazokomponenten zusammen.

## B. Diazoniumsalze und Monacyl-hydrazide.

### 1. Acethydrazid

Im Gegensatz zu den Diacylhydraziden lassen sich die Monacyl-hydrazide nicht nur in alkalischer, sondern schon in essigsaurer Lösung mit Diazoniumverbindungen kuppeln. Die meisten dieser Diazohydrazide sind zu labil, als daß man sie umkristallisieren und zur Analyse bringen könnte.

Benzolazo- und *p*-Toluolazo-acethydrazid wurden wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher untersucht. Weiße Fällungen, die von Natronlauge sehr rasch in Tetrazole umgewandelt werden. Man erhält auf diese Weise das schon oben beschriebene 1-Phenyl-5-methyl- und Tolyl-methyl-tetrazol in einer Ausbeute von 50—60%. Nebenher geht stets die Spaltung in Acetamid und Phenyl- bzw. Tolylazid.



*p*-Nitrobenzolazo-acethydrazid,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ .

Man kuppelt bei sehr niedriger Temperatur unter Zusatz von Natriumacetat. Das Diazohydrazid fällt als schleimiger, schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Man wäscht ihn mit Wasser, trocknet im Exsiccator und behandelt ihn mit kaltem Petroläther, um *p*-Nitrophenylazid, das sich als Nebenprodukt bildet, zu entfernen. Das Diazohydrazid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, beim Erwärmen der Lösungen wird es in *p*-Nitrophenylazid und Acetamid gespalten. Es ließ sich nicht umkrystallisieren und wurde aus diesem Grunde nicht analysiert. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit intensiv blauerer Farbe, die nach und nach verschwindet, indem sich 1-*p*-Nitrophenyl-5-methyl-tetrazol ausscheidet. Diese Reaktion ist aber nicht so glatt, wie die Synthese derselben Substanz aus Diacetylhydrazin.

Kuppelt man das Nitrobenzolazo-acethydrazid in ätzalkalischer Lösung mit *p*-Toluoldiazoniumchlorid, so schlägt die Farbe in rotbraun um, es tritt Geruch nach *p*-Tolylazid auf und *p*-Nitro-diazaminotoluol<sup>1)</sup>,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , vom Schmp. 159–161° krystallisiert in reichlicher Menge aus. Das Filtrat enthält viel Stickstoffwasserstoffsäure.

Benzolsulfosäure-azo-acethydrazid,  
 $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ .

Man löst 3 g Acethydrazid in wenig Wasser, gibt 7.6 g Diazobenzolsulfosäure und schließlich 40 ccm doppeltnormaler Natriumcarbonatlösung zu. Die Diazosulfanilsäure geht rasch in Lösung; alsbald fallen weiße glänzende Krystalle aus, deren Menge durch Zusatz von Kochsalz noch vermehrt wird. Sie bestehen aus dem Natriumsalz des Diazohydrazids. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die neue Substanz ist in trockenem Zustand sehr beständig; sie verpufft an der Flamme. Zur Analyse wurde sie in wenig Natronlauge gelöst, filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Es fällt nicht die freie Säure, sondern wiederum das Natriumsalz aus, allerdings unter erheblichem Verlust an Material. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1659 g Sbst.: 0.1870 g  $\text{CO}_2$ , 0.0634 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1944 g Sbst.: 0.2181 g  $\text{CO}_2$ , 0.0777 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1755 g Sbst.: 28.4 ccm N (18°, 707.5 mm). — 0.3125 g Sbst.: 0.2328 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3063 g Sbst.: 0.0662 g  $\text{NaSO}_4$ .

<sup>1)</sup> E. Bamberger, diese Berichte 28, 839 [1895].



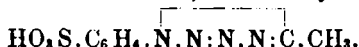
Ber. C 30.36, H 4.17, N 17.70, S 10.14, Na 7.27.

Gef. » 30.73, 30.61, » 4.25, 4.45, » 17.34, » 10.26, » 7.04.

Dies Natriumsalz, an sich in Wasser schwer löslich, geht nach einiger Zeit unter Zersetzung in Lösung. Dabei entsteht eine reichliche Menge Stickstoffwasserstoffsäure und sulfanilsaures Natrium. Die Zerlegung des Diazohydrazids erfolgt also in anderer Richtung als bei den anderen Vertretern dieser Körperklasse. Bei diesen entstand Säureamid und Arylazid, hier aber umgekehrt Säureazid, das sofort in Essigsäure und Stickstoffwasserstoffsäure zerfällt, und Arylamin<sup>1)</sup>.

Mit *p*-Toluoldiazoniumchlorid kuppelt das Diazohydrazid nur bei Gegenwart von Natronlauge weiter. Als Reaktionsprodukt erhält man Stickstoffwasserstoffsäure und *p*-toluoldiazoamido-benzol-sulfosaures Natrium,  $C_7H_7.N_2H.C_6H_4.SO_2Na$ <sup>2)</sup>, das durch Vergleich mit einem aus Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin bereitgestellten Präparat identifiziert wurde.

#### Sulfosäure des 1-Phenyl-5-methyl-tetrazols,



Löst man das Diazohydrazid in wenig Natronlauge, so tritt rasch die Kondensation zum Tetrazol ein. Die zuerst citronengelbe Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei, der aus dem Natriumsalz der Tetrazol-sulfosäure besteht. Zur Analyse gelangte das Silbersalz, das aus heißem Wasser in stark glänzenden, flachen Prismen krystallisiert. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser. Am Sonnenlicht färbt es sich bald dunkel.

0.1778 g Subst.: 0.1795 g CO<sub>2</sub>, 0.0359 g H<sub>2</sub>O. — 0.1708 g Subst.: 25.2 ccm N (16°, 766 mm). — 0.2320 g Subst.: 0.0953 g AgCl.

$C_8H_7O_3N_4SAg$ . Ber. C 27.67, H 2.04, N 16.14, Ag 31.10.

Gef. » 27.50, » 2.23, » 16.05, » 31.15.

#### 2. Benzhydrazid.

##### 1.5-Diphenyl-tetrazol, $C_6H_5.N.N:N.N:C.C_6H_5$ .

Läßt man das von Curtius<sup>3)</sup> beschriebene Benzolazo-benzhydrazid,  $C_6H_5.N_2.NH.NH.CO.C_6H_5$ , mit verdünnter Natronlauge

<sup>1)</sup> Bei quantitativer Durchführung dieser Spaltung mit großen Substanzmengen würde sich wohl ergeben, daß in allen Fällen die Zerlegung nach beiden Richtungen vor sich geht. Die Natur des aromatischen Radikals hat aber starken Einfluß auf den quantitativen Verlauf.

<sup>2)</sup> Schraube und Fritsch, diese Berichte **29**, 292 [1896].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **26**, 1268 [1893].

stehen, so wird es zuerst ölig, erstarrt aber nach einiger Zeit wieder zu Krystallen des 1.5-Diphenyltetrazols. Man saugt sie ab, trocknet im Exsiccator, wäscht mit wenig Äther und krystallisiert aus Alkohol um. Die Substanz ist identisch mit dem von Schröter<sup>1)</sup> aus Benzophenonchlorid, sowie aus Benzenylphenylimidchlorid und Natriumazid erhaltenen Diphenyltetrazol und stimmt im Schmelzpunkt mit demselben überein.

0.2346 g Subst.: 54.2 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{12}H_{10}N_4$ . Ber. N 25.23. Gef. N 25.06.

1-*p*-Nitrophenyl-5-phenyl-tetrazol,  $O_2N.C_6H_4.N.N:N.N:C_6H_5$ , entsteht aus dem von v. Pechmann<sup>2)</sup> zuerst isolierten *p*-Nitrobenzolazo-benzhydrazid. Dies löst sich in Natronlauge mit intensiv blauerer Farbe. Beim Stehen, rascher bei gelindem Erwärmen entfärbt sich die Lösung unter Bildung eines tiefgefärbten Niederschlags. Die Farbe desselben rührt von kleinen Mengen eines kanthariden-grünen Natriumsalzes her, das nicht näher untersucht wurde. Der Hauptsache nach besteht die Fällung aus *p*-Nitrophenyl-5-phenyl-tetrazol und *p*-Nitrophenylazid. Letzteres wird durch Waschen mit Gasolin entfernt; das Tetrazol alsdann aus Essigester und absolutem Alkohol unkrystallisiert. Gelbliche Prismen, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Essigester. Schmp. 149°.

0.1991 g Subst.: 0.4248 g  $CO_2$ , 0.0629 g  $H_2O$ . — 0.1637 g Subst.: 39.6 ccm N (16°, 712 mm).

$C_{15}H_9O_2N_5$ . Ber. C 58.39, H 3.37, N 26.22.

Gef. » 58.16, » 3.51, » 26.33.

Schröter erhielt aus *p*-Nitrobenzophenonchlorid mit Stickstoffsilber ein bei 177—178° schmelzendes Nitrophenyl-phenyl-tetrazol, für welches zwei Strukturmöglichkeiten vorlagen. Da dasselbe mit unserer Substanz isomer ist, kann es nur die Konstitution  $C_6H_5.N.N:N.N:C_6H_4.NO_2$  besitzen.

### 3. Semicarbazid.

Semicarbazid reagiert in essigsaurer Lösung mit Benzol- und *p*-Toluol-diazoniumchlorid unter Abscheidung krystallinischer Diazohydrazide. Das etwas beständigere Toluolderivat wurde untersucht. Es bildet flache, glänzende, weiße Blättchen, die sich nach kurzer Zeit rosa

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2342, 3360 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **29**, 2168 [1896].

färben und auch in trockenem Zustande sehr rasch der Zersetzung anheimfallen. Löst man die frisch hergestellte Substanz in Äther und läßt die Lösung in der Kältemischung stehen, so fallen farblose Kristalle aus, die bei 97° schmelzen und alle Eigenschaften des Carbaminsäureazids zeigen. Aus dem Filtrat läßt sich *p*-Toluidin isolieren. Diese Spaltung ist charakteristisch für Diazohydrazide.

Man durfte erwarten, durch alkalische Kondensation das 1-*p*-Tolyl-5-amino-tetrazol,  $C_7H_7.N.N:N.N:C.NH_2$ , zu erhalten. Das Toluolazosemicarbazid zerfällt jedoch in anderer Richtung.

Mit wäßriger Natronlauge bilden sich reichlich harzige Stoffe; bei der Einwirkung kalter alkoholischer Natriumäthylatlösung konnten wir Natriumazid, Diazoamidotoluol, *p*-Toluidin und Natriumcarbonat isolieren. Diese recht komplizierte Art der Spaltung und vor allem das Fehlen der Tetrazolbildung legt die Vermutung nahe, daß die Azogruppe nicht am  $\beta$ -Stickstoffatom, sondern in  $\alpha$ -Stellung eingreift. Die Konstitution dieses Diazohydrazids ist also vielleicht  $C_7H_7.N_2.N(NH_2).CO.NH_2$  und nicht  $C_7H_7.N_2.NH.NH.CO.NH_2$ .

#### 461. M. Zsuffa: Über einige Derivate des Acenaphthenchinons.

(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Bei Versuchen, Naphthalsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid zu kondensieren, fand ich zu meinem Erstaunen, daß hier, ganz abweichend von dem Verhalten des Phthalsäureanhydrids, die Friedel-Craftssche Reaktion versagt und Naphthalsäureanhydrid stets unverändert zurückerhalten wird.

Die Carboxyle in 1.8-Stellung des Naphthalins verhalten sich demnach doch recht abweichend von den in 1.2-Stellung befindlichen der Phthalsäure, vielleicht weil sich beim Naphthalsäureanhydrid ein ganz anderer Ring (I) bildet als beim Phthalsäureanhydrid.

Um so auffallender ist die Leichtigkeit, mit welcher im Acenaphthenchinon ein Sauerstoffatom durch verschiedene Gruppen ersetzt wird. Acenaphthenchinon kondensiert sich leicht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei an Stelle des einen Sauerstoffatoms zwei Aryle treten und Verbindungen vom Typus II. entstehen. Die Reaktion verläuft