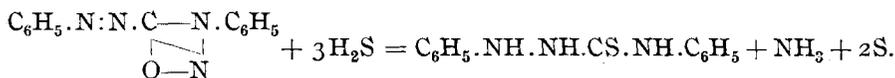
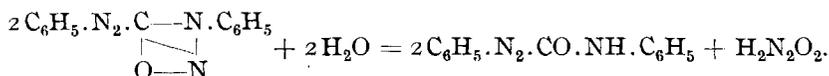


Während Schwefelammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, zu Diphenyl-semicarbazid führt, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff wie von Ammonium-sulfhydrat 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid:



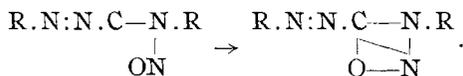
Eine derartige Schwefelung ist sonst bei Semicarbaziden oder Azocarbonamiden nicht zu beobachten; man kann deshalb in diesem Vorgang ein Zeugnis für die eigenartige Bindung der NO-Gruppe in unserem Azokörper erblicken.

2. Bei der hydrolytischen Spaltung durch Mineralsäure entsteht Phenylazo-carbonanilid; danach wäre anzunehmen, daß der eliminierte Stickstoff als untersalpETRIGE Säure austritt, die in der heißen Mineralsäure in Stickoxydul übergehen würde:



Tatsächlich trat aber nicht N_2O aus, sondern das entweichende Gas erwies sich als elementarer Stickstoff. Der Widerspruch wird dadurch aufgeklärt, daß der Spaltungsprozeß ein recht komplizierter Vorgang ist, wie man schon an der Bildung erheblicher Mengen eines harzigen Produktes erkennt, und Phenylazo-carbonanilid, wie der austretende Stickstoff ihre Entstehung einer Reaktion verdanken, bei der anderen Molekeln des Endoxy-hydrazomethylens Wasserstoff entnommen wird. Fügen wir auf der linken Seite obiger Gleichung 2 Atome Wasserstoff ein, so resultieren eben außer Azocarbonanilid Stickstoff und Wasser.

Was den Mechanismus der Bildung der Endoxy-hydrazomethylene anbetrifft, so ist anzunehmen, daß bei der Einwirkung der salpETRIGEN Säure intermediär ein Entschwefelungsprodukt des Thiosemicarbazids der Form $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsteht, dieses die Nitrosogruppe aufnimmt, oxydiert wird und dann die Ringbildung erfolgt:



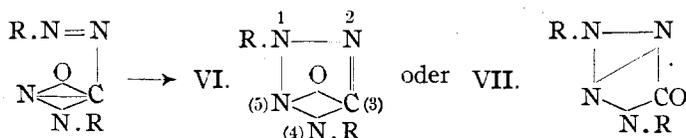
Dieses Ringgebilde, das gleichsam eine Kombination des Hydrazomethylen- und des Isoxim-Ringes darstellt, wird sich in einem gewissen Spannungszustande befinden; dies kommt darin zum Ausdruck, daß die Substanzen beim Erhitzen auf dem Spatel verpuffen. Auch die leicht erfolgende Aufspaltung des Ringes durch Säuren entspricht dem Verhalten der bisher bekannten Hydrazomethylene⁴⁾.

Es ist auch gelungen, die einfache Verbindung V aus 1-Phenyl-thio- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{N} \end{array}$ semicarbazid zu gewinnen; sie ist gelb, wenig beständig und zeigt amphoteren Charakter: wir konnten V. sie sowohl in Form des Kaliumsalzes wie des salzsauren Salzes — beide farblos und haltbar — isolieren.

In alkalisch-alkoholischer Lösung erfahren die Endoxy-hydrazomethylene leicht und glatt eine Umwandlung in farblose Verbindungen,

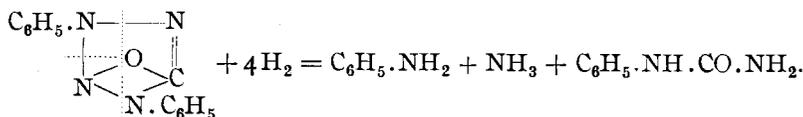
⁴⁾ vergl. Rassow, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 249.

die basische Eigenschaften nicht mehr besitzen, die gleiche prozentische Zusammensetzung und das gleiche Molekulargewicht wie das Ausgangsmaterial aufweisen. Die nächstliegende Vermutung, daß eine Ortho-Kondensation unter Eingriff der Stickstoff-Kohlenstoff-Kette, bzw. des Hydrazo-methylen-Ringes in einen der beiden Benzolkerne stattgefunden habe⁵⁾, schien eine Stütze in der Beobachtung zu finden, daß Derivate, die ein Alkyl in 4-Stellung tragen, die fragliche Umlagerung nicht erleiden; sie erwies sich jedoch als irrig, nachdem wir feststellen konnten, daß Diarylderivate, deren Ortho-Stellungen durch Methyl besetzt sind, keinen Unterschied in ihrem Verhalten gegenüber den nicht substituierten Arylverbindungen erkennen lassen. Die weitere Untersuchung läßt nun kaum einen Zweifel über den Vorgang, es liegt eine intramolekulare Umlagerung folgender Art vor:



Eine Entscheidung zwischen VI und VII ist schwer zu treffen; wir ziehen VI vor, da einerseits der Umlagerungsprozeß hinsichtlich der Neuorientierung in den Valenzbindungen hier einfacher erscheint, andererseits es auch nicht gelang, die Gegenwart einer CO-Gruppe nachzuweisen. Die neuen Verbindungen sind demgemäß als 1,4-Dialkyl-3,5-endoxy-tetrazole zu bezeichnen.

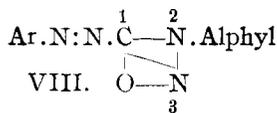
Das neue Ringsystem erweist sich als sehr beständig. Dem Angriff von konz. Salzsäure trotzte z. B. die Diphenylverbindung bis zu einer Temperatur von 220°, darüber hinaus trat allem Anschein nach ein momentaner Zerfall der Molekel ein, bei dem das Einschlußrohr regelmäßig zertrümmert wurde. Bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensglas destilliert das Diphenyl-endoxy-tetrazol als farbloses Öl über, das alsbald wieder kristallin erstarrt; jedoch erfolgt beim Überhitzen explosions-artige Zersetzung unter Feuererscheinung. Nascierender Wasserstoff greift schwer an; die durch längeres Kochen mit Zink und Salzsäure schließlich erreichte Hydrierung führte zur Aufspaltung des Ringes; bei der als Bruchstücke Ammoniak, Anilin, Monophenyl-harnstoff und geringe Mengen Phenyl-hydrazin aufgefunden wurden. Der Spaltungsprozeß geht danach im wesentlichen folgendermaßen vor sich:



In dem Ergebnis dieser Ringspaltung ist ein weiterer, und zwar untrüglicher Beweis zu erblicken, daß bei der Umlagerung der Arylazo-aryl-endoxy-hydrazomethylene die beiden Benzolkerne intakt bleiben, wodurch zugleich die angegebene Konstitution der Umlagerungsprodukte als Tetrazol-Derivate gesichert erscheint.

⁵⁾ vergl. F. Arndt und B. Eistert, B. **60**, 2598 [1927].

Sowohl das Phenylazo-endoxy-hydrazomethylen aus 1-Phenyl-thiosemicarbazid, wie die aus 1-Aryl-4-aphyl-thiosemicarbaziden resultierenden Derivate VIII sind merkwürdigerweise der Umlagerung in Endoxy-tetrazole nicht fähig; sie erleiden in alkalisch-alkoholischer Lösung eine tiefergreifende Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak. Die isomeren Alphylazo-Abkömmlinge lassen sich nicht gewinnen, da die als Ausgangsmaterial erforderlichen 1-Alphyl-4-alkyl-thiosemicarbazide auf dem bekannten Wege nicht zugänglich sind⁶⁾.



Beschreibung der Versuche.

(Unter Mitwirkung von Paul Bohrisch und Otto Lusch.)

1-Phenylazo-2-phenyl-1.3-endoxy-hydrazomethylen (III).

Die Darstellung aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid wurde bereits früher⁷⁾ angegeben; hier sei noch darauf hingewiesen, daß man die salzsaure alkoholische Flüssigkeit, nach dem das Nitrit eingebracht, zweckmäßig noch mehrere Stunden in Eiswasser stehen läßt, da dann der bei der Reaktion entstandene Schwefel restlos zur Abscheidung kommt, während es sonst wiederholten Umkrystallisierens bedarf, bis der Azokörper vom Schwefel befreit ist.

Salzsaures Salz: Wird das früher (l. c.) beschriebene citronengelbe Salz, das man aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von konz. Salzsäure bequem gewinnen kann, aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, so erhält man ein Salz in farblosen Nadelbüscheln; dieses zerfällt in Wasser sofort unter Zurücklassung der roten kryst. Base. Im Gegensatz zu dem gelben Salz, dessen Chlor-Gehalt wiederholt zwischen dem eines Mono- und Dichlorids gefunden wurde, weist das farblose Salz die Zusammensetzung des Monochlorids auf.

0.150 g Sbst.: 0.080 g AgCl. — C₁₃H₁₀ON₄, HCl. Ber. Cl 12.93. Gef. Cl 13.20.

Hydrolytische Spaltung der Azoverbindung: Erwärmt man das Produkt — wir nahmen das Chlorid — in verd. Schwefelsäure (auf 1 g Salz ca. 20 ccm Säure) auf dem Wasserbade, so macht sich der Beginn der Zersetzung alsbald durch Abscheidung eines dunklen, dickflüssigen Öles bemerkbar. Der Spaltungsprozeß ist beendet, sobald die Flüssigkeit ihre intensiv gelbe Farbe verloren, was nach ca. 1¹/₂ Stdn. der Fall. Nun gießt man von dem Öl ab und läßt erkalten; dabei erfüllt sich die Flüssigkeit mit einem Filz von feinen gelblichen Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in langen, glasglänzenden Nadeln erhalten werden. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und kaltem Wasser. Schmp. 85°. Die Verbindung besitzt weder basische noch saure Eigenschaften; wir haben einstweilen auf die weitere Untersuchung verzichtet, da die Substanz nur in minimaler Menge (1–2%) anfällt und sie ihre Entstehung offenbar einer Nebenreaktion verdankt.

Das dunkel braunrote Öl enthält neben viel harzigen Bestandteilen Azocarbonanilid; die mit Kohle behandelte, alkoholische Lösung scheidet zunächst noch ölige Produkte ab, dann folgen prächtige gelbrote Blätter oder derbe, spießige Krystalle, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 121° des Phenyl-azocarbonanilids zeigen.

⁶⁾ Busch, B. 42, 4596 [1909].

⁷⁾ B. 29, 1689 [1896].

Das bei dem Spaltungsprozeß entweichende Gas erwies sich als Stickstoff, und zwar in einer dem Austritt von 1 N entsprechenden Menge:

0.4459 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{13}H_{10}ON_4$. Ber. für 1 N 4.79, gef. 5.10.

Bei dem komplizierten Verlauf des Spaltungsprozesses läßt dieses Ergebnis übrigens keine Schlußfolgerung zu. Nitrose entstand nur in Spuren. Da die Abspaltung untersalpetriger Säure zu vermuten war, die unter den Bedingungen der Reaktion Stickoxydul hätte liefern müssen, haben wir bei einem weiteren Versuch das Gas, mit Wasserstoff gemischt, durch ein hochoerhitztes Rohr und dann durch ein $CaCl_2$ -Rohr geleitet. Es fand nicht die geringste Gewichtszunahme statt; bei Gegenwart von N_2O hätte bekanntlich Wasser entstehen müssen.

Reduktion: a) mit Aluminium: Läßt man aktiviertes Aluminium in Griesform auf eine Lösung des Azokörpers in verd. Alkohol einwirken, bis die dunkelrote Farbe der Flüssigkeit einem bräunlichen Orange gewichen ist, so kann man auf vorsichtigen Zusatz von Wasser zunächst ein Produkt in gelblichen Nadelchen fällen, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als 1.4-Diphenyl-semicarbazid vom Schmp. 176° zu erkennen gab. Das ursprüngliche Filtrat lieferte beim weiteren Verdünnen mit Wasser bräunliche, orangefarbene Blättchen, die, mittels Alkohols gereinigt, bei 121° schmolzen und sich identisch erwiesen mit Phenylazo-carbonanilid.

b) mit Na-Amalgam in Alkohol entsteht unter dem Einfluß des Alkalis durch intramolekulare Umlagerung Diphenyl-endoxy-tetrazol.

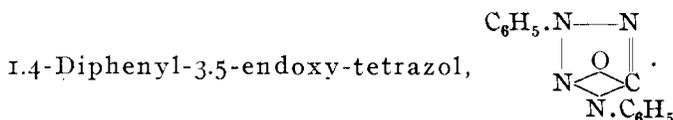
c) mit Schwefelammonium: Trägt man in eine ca. 5-proz. Lösung von $(NH_4)_2S$ den Azokörper allmählich unter Kühlung ein und wartet, bis die dunkelrote Lösung hell rotgelb geworden, so kann man mit Wasser das Reduktionsprodukt in gelblichen Nadelchen fällen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden sie durch Misch-Schmelzpunkt als reines 1.4-Diphenyl-semicarbazid erkannt.

d) Leitet man dagegen Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung der Azoverbindung, bis die Lösung hell rotgelb geworden ist, und verdünnt dann mit Wasser, so kommt ein schwefelhaltiges Produkt zur Abscheidung. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose, glasglänzende Nadeln erhalten, Schmp. 176°, die durch den Misch-Schmelzpunkt als identisch mit 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid erkannt wurden. Die Schmelzpunkte von Diphenyl-semicarbazid und Diphenyl-thiosemicarbazid liegen beide nahezu gleich bei 176°; doch schmilzt die schwefel-freie Verbindung zu einem farblosen, die andere unter Blasenwerfen zu einem gelben Öl. Die Depression beim Misch-Schmelzpunkt betrug bis zu 20°.

Auch in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten alkoholisch-ammoniakalischen Lösung führt die Reduktion zum Thiosemicarbazid.

e) in Eisessig mit Zinkstaub: Fügt man Zinkstaub zu der Lösung der Azoverbindung in Eisessig, so macht sich trotz Kühlung eine lebhaft Gasentwicklung bemerkbar; aus der bald sich entfärbenden Flüssigkeit wird durch Wasser ein farbloses, krystallines Produkt zur Abscheidung gebracht,

das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 176° anfällt und wiederum identisch mit Diphenyl-semicarbazid ist.



Versetzt man die alkoholische Lösung des Phenylazo-phenyl-endoxy-hydrazomethylens in der Wärme mit Ätzlauge, so hellt sich die dunkelrote Lösung bald in rötlich gelb auf; jetzt kann das Umlagerungsprodukt durch Wasser in flimmernden Blättchen gefällt werden; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man lebhaft glänzende, farblose Blätter, die bei 156° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, auch löslich in Benzol und Alkohol in der Wärme, ziemlich schwer löslich in Äther. Die ätherische Lösung zeigt wie die aller Endoxy-tetrazole eine schwache violettblaue Fluorescenz. Die Substanz destilliert unzersetzt, doch verpufft sie beim Überhitzen unter Feuer-Erscheinung. Basische Eigenschaften sind nicht zu erkennen.

0.147 g Sbst.: 0.3523 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.2414 g Sbst.: 49.8 ccm N (14°, 739 mm). — Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefriermethode in Phenol: 0.179 g Sbst. in 20 g Phenol: Δ = 0.028°.

C₁₃H₁₀ON₄. Ber. C 65.55, H 4.20, N 23.53, M.-G. 238.
Gef. „ 65.36, „ 4.50, „ 23.59, „ 236.

Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr blieb das Tetrazol bis zu einer Temperatur von 220° unverändert, darüber hinaus wurde das Rohr jedesmal zersprengt, indem zweifellos momentaner Zerfall der Molekel unter reichlicher Gasentwicklung eintrat.

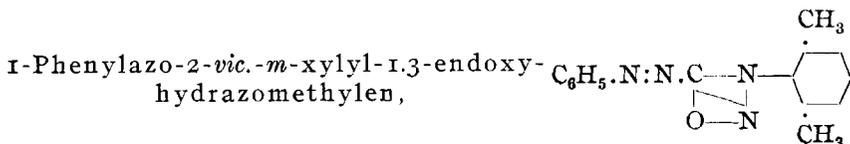
Reduktion: Als wir die alkohol. Lösung des Tetrazols mit konz. Salzsäure und Zinn-Granalien in der Wärme behandelten, war erst nach 4—5 Stdn. Ausgangsmaterial in der Flüssigkeit nicht mehr nachzuweisen (Ausfällen mit Wasser). Nunmehr wurde mit reichlich Lauge übersättigt und das Reduktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Die mit Ätzkali getrocknete Lösung lieferte mit alkohol. Salzsäure ein Salz, das im wesentlichen aus salzsaurem Phenyl-hydrazin bestand (identifiziert als Benzal-phenyl-hydrazon), während das ätherische Filtrat ein braunes, schmieriges Produkt hinterließ.

Etwas anders gestaltet sich der gleiche Versuch, wenn man Zink statt Zinn anwendet; hier war schon nach 1 Stde. die reduktive Spaltung vollständig. Der ätherische Extrakt der vom Alkohol befreiten und mit überschüssiger Lauge versetzten Reaktionsflüssigkeit lieferte mit alkohol. Salzsäure ein Salz vom Schmp. 198°, das sich als salzsaures Anilin erwies. Aus dem ätherischen Filtrat bekamen wir beim Abdestillieren des Solvens ein gelb- bis braunrotes Öl, das nach wochenlangem Stehen teilweise zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrte. Durch Digerieren mit Benzol konnte sie von dunklen, harzigen Bestandteilen befreit werden und lieferte nun beim Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther farblose Nadelchen vom Schmp. 146—147°, in denen wir Monophenyl-harnstoff erkannten.

0.041 mg Sbst.: 1.083 ccm N (18°, 748 mm).

C₇H₈ON₂. Ber. N 20.58. Gef. N 20.28.

Die folgenden Arylazo-endoxy-hydrazomethylene wurden aus den entsprechenden Thio-semicarbaziden durch Einwirkung von salpetriger Säure in der bei der Diphenylverbindung angegebenen Weise gewonnen und aus dem eingangs dargelegten Grund auf ihre Umlagerungsfähigkeit geprüft.



aus 1-Phenyl-4-*vic.-m*-xylyl-thiosemicarbazid⁸⁾. Die als langsam erstarrendes, gelbrotcs Öl anfallende Azoverbindung kam aus Alkohol stets ölig zur Abscheidung. Beim Ausziehen der Substanz mit Petroläther blieben Verunreinigungen zurück, während der Auszug nach dem Verdunsten des Solvens orangefarbene Nadeln abschied, die sich nunmehr aus verd. Alkohol gut umkrystallisieren ließen. Schmp. 101°.

0.0676 g Subst.: 12.85 ccm N (24°, 738 mm).

C₁₅H₁₄ON₄. Ber. N 21.42. Gef. N 21.21.

Die Umlagerung in

1-Phenyl-4-*vic.-m*-xylyl-3,5-endoxy-tetrazol

vollzog sich beim Erwärmen in 5-proz. alkohol. Kali. Sobald die rote Lösung bis auf schwach gelblich aufgehellt war, konnte das Tetrazol durch Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen gefällt werden; es krystallisiert aus absol. Alkohol in Nadeln vom Schmp. 174°, aus verd. Alkohol in Blättern. Ausbeute fast quantitativ.

0.161 g Subst.: 0.398 g CO₂, 0.08 g H₂O.

C₁₅H₁₄ON₄. Ber. C 67.66, H 5.26. Gef. C 67.42, H 5.51.

1-*vic.-m*-Xylylazo-2-phenyl-1,3-endoxy-hydrazomethylen

aus 1-*vic.-m*-Xylyl-4-phenyl-thiosemicarbazid. Die als rotes Öl anfallende Azobase wurde mit Äther aufgenommen und aus diesem als HCl-Salz gefällt, dieses durch Wasser zerlegt und die Base in möglichst wenig Alkohol gelöst. Diese Lösung erstarrte mit der Zeit zu einem Brei verfilzter, orangeroter Nadeln, die bei 91–92° schmolzen. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther.

Aus einer ätherisch-essigsäuren Lösung der Base, die einige Zeit gestanden, hatten sich lange, glänzende, braunrote Nadeln abgesetzt, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren ließen und den Schmp. 124.5° aufwiesen. Diese Substanz, die keine Basizität mehr besaß und in alkohol. Kali intakt blieb, erwies sich als *vic.-m*-Xylylazo-carbonanilid, C₈H₉.N:N.CO.NH.C₆H₅.

0.1956 g Subst.: 27.8 ccm N (11°, 748 mm).

C₁₅H₁₅ON₃. Ber. N 16.60. Gef. N 16.81.

⁸⁾ Gelegentlich der Darstellung des erforderlichen *vic.-m*-Xylylsenföls machten wir übrigens die Beobachtung, daß der aus diesem Senföl mit Anilin entstehende Phenyl-xylyl-thioharnstoff bei 186–187° schmilzt (nicht bei 204°, wie B. 32, 1011 irrtümlich angegeben).

Die Aufspaltung des Endoxy-hydrazomethylen-Ringes geht hier also sehr leicht, d. h. schon in Gegenwart von Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur, vor sich.

Die orangerote Azobase geht beim Erwärmen in alkohol. Kali glatt in

1-*vic.*-*m*-Xylyl-4-phenyl-3,5-endoxy-tetrazol

über, das in den gebräuchlichen Solvenzien sehr leicht löslich ist. Aus Petroläther konnte es in farblosen, langen, glasglänzenden, sehr spröden Nadeln vom Schmp. 122—123° gewonnen werden.

0.152 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₁₃H₁₄ON₄. Ber. C 67.67, H 5.26. Gef. C 68.32, H 5.49.

1-Phenylazo-1,3-endoxy-hydrazomethylen.

2 g 1-Phenyl-thiosemicarbazid werden in 75 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 10 g 20-proz. alkohol. Salzsäure versetzt und bei -5° 4 g Amylnitrit langsam eingetropt. Zur vollständigen Abscheidung des bei der Reaktion ausgeschiedenen Schwefels läßt man über Nacht im Eisschrank stehen, filtriert und fällt nun das salzsaure Salz der Azoverbindung durch allmähliche Zugabe von Äther aus; man erhält das Salz auf diese Weise gleich rein in farblosen Nadeln. Schmp. 189—190°.

0.5319 g Sbst.: 0.4263 g AgCl. — C₇H₆ON₄, HCl. Ber. Cl 17.84. Gef. Cl 19.8.

Das Salz hat also einen höheren Cl-Gehalt als dem Monochlorid entspricht, vermutlich infolge eines gewissen Gehaltes an Dichlorid, eine Erscheinung, die bei vielen dieser Salze, soweit sie aus Lösungen mit überschüssiger Säure gewonnen wurden, zu beobachten war. — Die Darstellung mittels Amylnitrits kann auch bei den übrigen Azo-endoxy-hydrazomethylenen Anwendung finden; sie hat sogar den Vorteil, daß man die Salze gleich rein gewinnt. — Löst man das beschriebene Salz in wenig Wasser und versetzt mit konz. Ammoniak-Flüssigkeit, so kommt die Base bei guter Kühlung in gelben Blättchen zur Abscheidung; sie ist sehr empfindlicher Natur und läßt sich nur wenige Stunden unzersetzt aufbewahren. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen, auch in Wasser ist sie löslich. Beim Lösen ist Erwärmen zu vermeiden, da andernfalls Zerfall unter Gasentwicklung einsetzt, der scheinbar nie ganz zu vermeiden ist, denn ein vorsichtig aus Benzol-Petroläther umkrystallisiertes Präparat schmolz bereits bei 52°, während das mit Eiswasser gewaschene Rohprodukt erst bei 60—62° unter Gasentwicklung verflüssigt wurde.

4.8992 mg Sbst.: 1.524 ccm N (25°, 735 mm).

C₇H₆ON₄. Ber. N 34.56. Gef. N 34.46.

Leitet man in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung der Azoverbindung H₂S bis zur Übersättigung ein, so wird durch Wasser ein gelbliches Produkt gefällt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol derbe Krystalle vom Schmp. 198° lieferte. Das Reduktionsprodukt war 1-Phenyl-thiosemicarbazid; wir haben also den analogen Vorgang wie beim Diphenylkörper.

Die Benzoylverbindung erhält man ohne Mühe, indem man die Base in wäßrigem Pyridin mit Benzoylchlorid behandelt. Glänzende, farblose Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 166°. Beim Umkrystallisieren

ist längeres Erwärmen zu vermeiden, da sonst partielle Zersetzung unter Braunfärbung eintritt.

4.5266 mg Sbst.: 0.8546 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_4$. Ber. N 21.05. Gef. N 21.32.

Kaliumsalz: Fügt man zur Lösung der Base in wenig Alkohol vorsichtig 10-proz. alkohol. Kali, so fällt das Kaliumsalz in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen beginnt es gegen 110° sich zu bräunen und schmilzt bei 185–190° unt. Zers.

0.283 g Sbst.: 0.1363 g K_2SO_4 . — $C_7H_5ON_4K$. Ber. K 19.5. Gef. K 21.6.

Der etwas zu hohe Wert für K ist darauf zurückzuführen, daß das Salz aus stark alkalischer Lösung ausgefallen ist; auch durch Umfällen mit Alkohol-Äther wird das überschüssige Alkali nicht hinlänglich entfernt.

Mit Benzoylchlorid lieferte das Kaliumsalz eine Benzoylverbindung, die sich mit der oben beschriebenen identisch erwies. Beim Kochen in Alkohol bleibt das Kaliumsalz unverändert, während in alkoholischem Kali eine Zersetzung unter Austritt von NH_3 und Rotfärbung der Flüssigkeit sich geltend macht. — Schließlich seien hier noch die Eigenschaften einiger im Laufe der Untersuchungen gewonnenen Endoxy-hydrazomethylene und ihrer Umlagerungsprodukte zusammengestellt.

	$R.N:N.C \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \\ \text{O}-N \end{array} R'$	$R.N \begin{array}{l} \text{---} N \\ \quad \quad \\ N \quad \quad C \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad N \quad R' \end{array}$
R = <i>p</i> -Tolyl R' = Phenyl	Blutrote Blätter, Schmp. 127°; Salze citronengelb	Derbe, farblose Blätter. Schmp. 158°.
R = <i>o</i> -Tolyl R' = Phenyl	Granatrote, derbe Krystalle. Schmp. 99°.	Blättchen. Schmp. 117°.
R = <i>o</i> -Tolyl R' = <i>o</i> -Tolyl	Dunkelbraunrote Drusen (Nadeln). Schmp. 62°.	Feine farblose Nadeln. Schmp. 128°.
R = Phenyl R' = α -Naphthyl	Rotbraune Nadeln. Schmp. 125°.	Schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 160°.
R = α -Naphthyl R' = Phenyl	Rote Blättchen, Schmp. 90°; HCl-Salz ockergelb	Feine Nadeln. Schmp. 177–178°.
R = Phenyl R' = β -Naphthyl	Rotbraune Blättchen. Schmp. 89–90°	Gelbliche Nadeln. Schmp. 213–214°.
R = Phenyl R' = Äthyl	Hellgelbe Blättchen, Schmp. 45°; HCl-Salz farblos	—
R = Phenyl R' = Allyl	Zitronengelbe Blättchen, Schmp. 43°; HCl-Salz farblose Nadeln	—
R = <i>p</i> -Tolyl R' = Allyl	Grünlichgelbe Blättchen, Schmp. 59°; HCl-Salz farblose Nadeln	—