

derschlag ab, der mehrmals mit viel Wasser ausgewaschen wird. Er wird mit 25 ccm Dimethylformamid extrahiert, das beim Abkühlen ausgefallene Produkt abgetrennt und das Filtrat nochmals zur Extraktion verwendet. Man erhält zusammen 1.84 g (58% d. Th.) XI vom Schmp. 218–221°.

*2.6-Diphenyl-nicotinsäurenitril (XII)*: Ansatz: 1.45 g (10 mMol)  $\omega$ -Cyan-acetophenon, 2.13 g (10 mMol)  $\beta$ -Dimethylamino-propiofenon-hydrochlorid, 4 g Ammoniumacetat und 6 ccm Eisessig. Reaktionsdauer: 2 Stdn. Der äther. Auszug des Gemisches wird nach dem Abdampfen des Äthers in 6 ccm Methanol gelöst. Im Kühlschrank fallen 0.55 g (21% d. Th.) blaßgelber Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus 3 Tln. Pyridin + 7 Tln. Methanol farblos werden; Schmp. 147–149°.

$C_{18}H_{12}N_2$  (256.3) Ber. C 84.35 H 4.72 N 10.94 Gef. C 84.19 H 4.81 N 11.17

Aus Natriumnitrit/Eisessig wurde XII unverändert zu 96% d. Th. zurückgewonnen.

LEOPOLD HORNER und HANS FERNEKES<sup>1)</sup>

## Präparative Ergebnisse der Umsetzung von Hydrazinderivaten und Hydrazonen mit Peressigsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 3. Oktober 1960)

Monoacylierte Hydrazine werden zu symmetrischen Diacylhydrazinen und  $N_2$ , asymmetrisch substituierte Dialkylhydrazine zu Tetraalkyl-tetrazenen oxydiert. Aromatisch substituierte Hydrazone lassen sich durch Peressigsäure zu Diazoverbindungen dehydrieren. Semicarbazone und acylierte Hydrazone können schon bei niedrigen Temperaturen in guter Ausbeute in die Carbonylverbindung, das symmetrisch diacylierte Hydrazin und  $N_2$  gespalten werden. Durch Wahl des Acylrestes kann erreicht werden, daß selektiv aliphatische, nicht aber aromatisch substituierte Carbonylhydrazone abgebaut werden. Aus asymmetrischen Dialkylhydrazonen entstehen mit Peressigsäure die Carbonylverbindungen und Tetraalkyl-tetrazene. Die Problematik des Chemismus der oxydativen Spaltung wird erörtert.

Aus einer Zusammenfassung von D. SWERN<sup>2)</sup> geht hervor, daß Reaktionen von organischen Persäuren mit C=N-Bindungen bis zum Jahre 1949 noch unbekannt waren. Später berichten H. KRIMM und K. HAMANN<sup>3)</sup> erstmalig über definierte Umsetzungsprodukte, die sie bei der Einwirkung von Persäuren auf Schiffsche Basen erhalten hatten und die sie Isonitronen

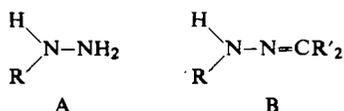
<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. H. FERNEKES, Univ. Mainz 1960.

<sup>2)</sup> Chem. Reviews **45**, 1 [1949].

<sup>3)</sup> H. KRIMM und K. HAMANN, Dtsch. Bundes-Pat. 952895; C. 1957, 5994; H. KRIMM, Chem. Ber. **91**, 1057 [1958].

nannten. Weitere Untersuchungen von W. D. EMMONS<sup>4)</sup> sowie von L. HORNER und E. JÜRGENS<sup>5)</sup> bestätigen die leichte Zugänglichkeit dieser Verbindungsklasse und deren hohe, durch den Oxaziran-Ring bedingte Reaktionsfähigkeit. Ein anderes Verhalten gegenüber Peressigsäuren zeigen Benzaldehyd-phenylhydrazon und dessen Kernsubstitutionsprodukte, die nach B. M. LYNCH und K. H. PAUSACKER<sup>6,7)</sup> sowie B. WITKOP und H. M. KISSMAN<sup>8)</sup> zu Azoxyverbindungen oxydiert werden. In allerjüngster Zeit haben wir zeigen können<sup>9)</sup>, daß Azine, die sich von aromatisch substituierten Aldehyden und Ketonen ableiten, mit Peressigsäure leicht und in guten Ausbeuten in die Azin-monooxide übergeführt werden können. Azin-bis-oxyle sind ebenfalls bekannt<sup>10)</sup> und werden z. Z. bei uns untersucht.

Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit dem Verhalten einiger Hydrazinderivate A bzw. der sich hiervon ableitenden Hydrazone B gegenüber Peressigsäure.

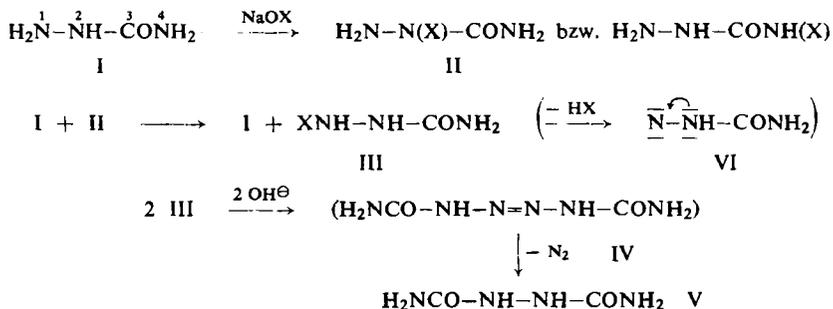


R = --CONH<sub>2</sub>, --CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, --COR'' (R'' = Alkyl oder Aryl)

R' = H, Alkyl, Aryl

#### MONOACYLIERTE HYDRAZINE

In diese Gruppe von Verbindungen gehört auch das vielfach verwendete Semicarbazid. A. DARAPSKY<sup>11)</sup>, R. STOLLÉ<sup>12)</sup> und P. F. WILEY<sup>13)</sup> zeigten, daß aus Semicarbazid und Natriumhypohalogenit Hydrazodicarbonamid V und N<sub>2</sub> entstehen. Nach WILEY soll primär die β-NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Halogen substituiert (III) und durch anschließende zweifache Halogenwasserstoffabspaltung das nicht isolierbare Tetrazenderivat IV gebildet werden, welches sich unter Abspaltung von N<sub>2</sub> zum diacylierten Hydrazin stabilisiert. Wahrscheinlich beginnt die Reaktion jedoch mit einer elektrophilen Substitution an der Säureamid-Gruppe zu II, von wo das positive



4) J. Amer. chem. Soc. **78**, 6208 [1956]; **79**, 5739 [1957].

5) Chem. Ber. **90**, 2184 [1957].

6) B. M. LYNCH und K. H. PAUSACKER, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2517.

7) J. chem. Soc. [London] **1954**, 1131. 8) J. Amer. chem. Soc. **75**, 1975 [1953].

9) L. HORNER, W. KIRMSE und H. FERNEKES, Chem. Ber. **94**, 279 [1961].

10) L. HORNER, L. HOCKENBERGER und W. KIRMSE, Chem. Ber. **94**, 290 [1961].

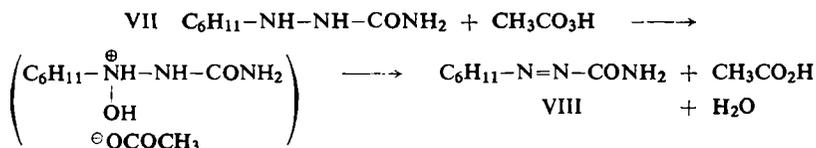
11) J. prakt. Chem. [2] **76**, 433 [1907].

12) Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 260 [1913].

13) J. Amer. chem. Soc. **76**, 5176 [1954].

Halogen an die N-Aminogruppe (III) weitergereicht wird. Inwieweit hierbei „Imene“ (z. B. VI) am Reaktionsgeschehen beteiligt sind, bedarf noch der Klärung<sup>14)</sup>.

Peressigsäure führt Semicarbazid, aber auch andere monoacylierte Hydrazine, in guter Ausbeute in symm. Diacylhydrazine über (Tab. I). Befindet sich ein Substituent am N-1 des Semicarbazids, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf; es entsteht eine Azoverbindung, z. B. VIII<sup>15)</sup>. Das liefert den Schlüssel zum Verständnis des Reaktionsverhaltens der Peressigsäure: Sie greift immer am Ort höchster Elektronendichte an. Diese ist im 1-Cyclohexyl-semicarbazid (VII) mit Sicherheit am N-1 zu suchen.



Diacylierte Hydrazine vom Typ V sind gegen den Angriff weiterer Persäure resistent. Die Peressigsäure ist dem früher schon von TH. CURTIUS<sup>16)</sup> als Oxydationsmittel verwendeten Jod bzw. gelben Quecksilberoxyd deutlich überlegen, mit welchen Carbonsäurehydrazide nur in mäßiger Ausbeute in die diacylierten Hydrazine übergeführt werden können. Die Darstellung gemischt aliphatisch-aromatisch acylierter Hydrazine durch gleichzeitige Oxydation eines äquivalenten Gemisches von Benzoe- und Essigsäurehydrazid mit Peressigsäure mißlang. Es konnten nur Dibenzoyl- bzw. Diacetylhydrazin isoliert werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieses Ergebnis durch Assoziationsvorgänge der Säurehydrazide bestimmt ist.

Malonsäure- und Bernsteinsäure-dihydrazid liefern mit Peressigsäure im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 polymere Malonyl- bzw. Succinylhydrazide. C. BÜLOW und C. BOZENHARDT<sup>17)</sup> erhielten ähnliche Produkte durch Erhitzen von Malonsäure-dihydrazid in Eisessig.

Im alkalischen Medium entsteht aus Benzoesäurehydrazid und Peressigsäure neben Benzoesäure Benzaldehyd-benzoylhydrazon. Über weitere Versuche zur Oxydation von Säurehydraziden im alkalischen Medium orientieren Arbeiten von A. DARAPSKY<sup>11)</sup>, E. MOHR<sup>18)</sup> sowie L. KALB und O. GROSS<sup>19)</sup>. Als mögliche Zwischenstufen werden Acyldiimine formuliert.

Diphenylphosphinsäurehydrazid wird durch überschüssige Peressigsäure quantitativ zu Diphenylphosphinsäure und N<sub>2</sub> abgebaut. Mit Benzolsulfonsäurehydrazid entsteht eine Verbindung noch unbekannter Struktur.

<sup>14)</sup> Vgl. hierzu Lit.-Stelle<sup>51)</sup> der Zusammenfassung von W. KIRMSE, *Angew. Chem.* **71**, 537 [1959]. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind z. Z. im Gange.

<sup>15)</sup> Dieser Verbindungstyp wird z. Z. bei uns untersucht.

<sup>16)</sup> TH. CURTIUS, *J. prakt. Chem.* [2] **50**, 275 [1894]; TH. CURTIUS und G. STRUVE, ebenda [2] **50**, 295 [1894]; TH. CURTIUS und E. BOETZELEN, ebenda [2] **64**, 314 [1901]; TH. CURTIUS und H. HILLE, ebenda [2] **64**, 401 [1901].

<sup>17)</sup> *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 4784 [1909].

<sup>18)</sup> *J. prakt. Chem.* **70**, 281 [1904].

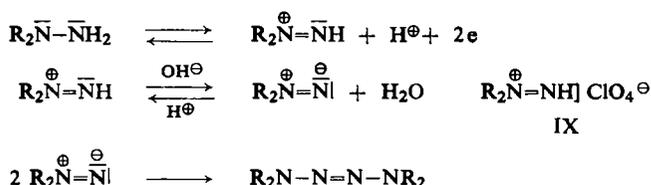
<sup>19)</sup> *Ber. dtsch. chem. Ges.* **59**, 727 [1926].

Tab. 1. Darstellung von symm. Diacyl-hydrazinen durch Oxydation prim. Monocarbonsäure-hydrazide mit Peressigsäure

Säurehydrazid	symm. sek. Säurehydrazid	Ausb. (% d. Th.)
Semicarbazid	Hydrazodicarbonamid	81.4
4-Phenyl-semicarbazid	Hydrazodicarbonanilid	59.7
Essigsäure-hydrazid	<i>N,N'</i> -Diacetyl-hydrazin	94.8
Propionsäure-hydrazid	<i>N,N'</i> -Dipropionyl-hydrazin	83.3
n-Buttersäure-hydrazid	<i>N,N'</i> -Dibutyryl-hydrazin	83.6
Phenyllessigsäure-hydrazid	<i>N,N'</i> -Diphenacetyl-hydrazin	89.5
Benzoesäure-hydrazid	<i>N,N'</i> -Dibenzoyl-hydrazin	96.7
Anissäure-hydrazid	<i>N,N'</i> -Dianisoyl-hydrazin	84.0
o-Nitrobenzoesäure-hydrazid	<i>N,N'</i> -Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin	75.8

#### ASYMMETRISCHE DIALKYL-HYDRAZINE

E. FISCHER<sup>20)</sup> sowie H. WIELAND und H. FRESSSEL<sup>21)</sup> oxydierten asymm. Diäthylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd und erhielten Tetraäthyl-tetrazen. W. R. McBRIDE und Mitarbb.<sup>22)</sup> kamen zu dem gleichen Ergebnis bei der Verwendung von Halogenen bzw. Alkalihalogenaten als Oxydationsmittel, konnten aber darüber hinaus das interessante, zweifach dehydrierte Zwischenprodukt als Perchlorat IX isolieren, das sich beim Neutralisieren zu Tetraalkyl-tetrazen dimerisiert. Sie geben für den Oxydationsvorgang folgende Formulierung:



Sie konnten spektroskopisch beweisen, daß im sauren Bereich kein Tetrazen vorhanden ist. Mit Zinn(II)-chlorid erhielten sie nahezu quantitativ asymm. Diäthylhydrazin; Tetraäthyl-tetrazen wird unter diesen Bedingungen von Zinn(II)-chlorid nicht reduziert.

Asymm. Diäthyl- und Di-n-propyl-hydrazin können mit Peressigsäure in Ausbeuten von 78 bzw. 70% leicht in die entsprechenden Tetrazene umgewandelt werden. Auch bei dieser Arbeitsweise liegt im sauren Bereich sehr wahrscheinlich das Kation von IX vor. Auch wir erhielten mit Zinn(II)-chlorid das asymm. Diäthyl-hydrazin wieder zurück.

Dieser Reaktionsverlauf stützt den von WILEY<sup>13)</sup> entworfenen Chemismus der Oxydation von Semicarbazid zum Hydrazodicarbonamid unter Abspaltung von N<sub>2</sub>. Die Zwischenstufen IV, aber auch VI gewinnen damit an Wahrscheinlichkeit.

<sup>20)</sup> Liebigs Ann. Chem. 199, 281 [1879].      <sup>21)</sup> Liebigs Ann. Chem. 392, 133 [1912].

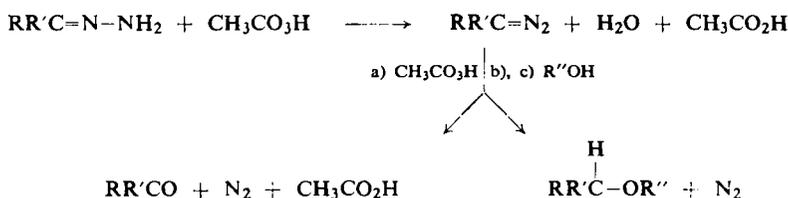
<sup>22)</sup> W. R. McBRIDE und H. W. KRUSE, J. Amer. chem. Soc. 79, 572 [1957]; W. R. McBRIDE und E. M. BENS, ebenda 81, 5546 [1959]; W. H. URRY, H. W. KRUSE und W. R. McBRIDE, J. Amer. chem. Soc. 79, 6568 [1957].

## HYDRAZONE

Hydrazone des Benzaldehyds, Acetophenons, Benzophenons und Fluorens werden bei Anwendung von 2 Moll. Peressigsäure quantitativ in die Carbonylverbindungen und  $N_2$  gespalten. Als Zwischenprodukt entstehen die Diazoverbindungen, die sich an ihrer Farbe zu erkennen geben und bei Anwendung eines Molverhältnisses 1:1 für Folgereaktionen ausgenutzt werden können.

Die Bildung der Carbonylverbindung und  $N_2$  bei einem Molverhältnis: 1 Hydraton: 2 Peressigsäure stimmt mit der Beobachtung von A. SCHÖNBERG<sup>23)</sup> überein, nach welcher aus 9-Diazo-fluoren und Perbenzoesäure quantitativ Fluoren und  $N_2$  entstehen.

Der Reaktionsverlauf und die mit naszierenden Diazoalkanen durchgeführten Umsetzungen sind dem nachstehenden Reaktionsschema zu entnehmen:



- a) Umsetzungen mit 2 Moll.  $CH_3CO_3H$  allein  
 b) mit 1 Mol.  $CH_3CO_3H$  in Ggw. von Säure  $R''OH$   
 c) mit 1 Mol.  $CH_3CO_3H$  in Ggw. von Äthanol bzw. Phenol

a	b	c
R	R''	R''
H	$COCH_3$	
$CH_3$	$COCH_3, COC_6H_5$	$C_2H_5, C_6H_5$
$C_6H_5$	$COCH_3$	

Nach H. STAUDINGER und Mitarbb.<sup>24)</sup> reagiert Diphenyldiazomethan mit Eisessig sehr lebhaft, mit Alkoholen dagegen nur recht träge. Diphenyldiazomethan, dargestellt aus Benzophenon-hydraton und 1 Mol. Peressigsäure, reagiert jedoch schneller (Säurekatalyse?) und liefert den Benzhydryläthyläther in besserer Ausbeute. Im Gegensatz zur Reaktion mit Diphenyldiazomethan bildet sich hierbei kein Benzophenonketazin. Peressigsäure ist gelbem Quecksilberoxyd als Oxydationsmittel für die Hydrazone überlegen. Man hat ferner den Vorteil, daß man in allen Lösungsmitteln arbeiten kann, welche die Reaktionspartner in ausreichender Menge lösen.

## SEMICARBAZONE UND ANDERE ACYLIERTE HYDRAZONE

Semicarbazone aliphatischer Carbonylverbindungen werden durch Peressigsäure sowohl in wäßriger Suspension als auch in Chloroformlösung in Hydrazodicarbon-

<sup>23)</sup> A. SCHÖNBERG, W. J. AWAD und N. LATIF, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1368.

<sup>24)</sup> H. STAUDINGER, E. ANTHES und F. PFENNINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1928 [1916].

amid, N<sub>2</sub> und die entsprechende Carbonylverbindung gespalten. Semicarbazone aromatisch substituierter Aldehyde und Ketone werden dagegen nicht angegriffen. Dieses unterschiedliche Verhalten kann sicher analytisch gelegentlich bedeutsam sein. Benzoylhydrazone zeigen diesen Unterschied nicht. In den Tab. 3 und 4 (S. 722 und 723) sind einige Spaltungsergebnisse zusammengestellt.

Das Aceton-acetylhydrazon reagiert mit Peressigsäure noch normal, d. h., N<sub>2</sub> wird quantitativ abgespalten unter Bildung von Aceton und symm. Diacetylhydrazin. Benzaldehyd-acetylhydrazon wird dagegen, gemessen an der N<sub>2</sub>-Entbindung, nur sehr langsam gespalten. Auch Benzaldehyd-phenacetylhydrazon ist unter energischeren Bedingungen gegenüber Peressigsäure weitgehend beständig.

Wir haben uns mit diesen wenigen Beispielen begnügt, da es uns in der vorliegenden Arbeit in erster Linie darum ging, einen Überblick über die oxydative Spaltbarkeit von Hydrazonen zu gewinnen.

#### ASYMM. DIALKYLHYDRAZONE

Vertreter dieser Verbindungsklasse werden bei Raumtemperatur durch Peressigsäure in unübersichtlicher Weise abgebaut. Arbeitet man jedoch unter guter Kühlung, so lassen sich, wie Tab. 6 (S. 724) zeigt, definierte Spaltprodukte gewinnen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die Förderung der vorliegenden Untersuchung, den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN HÖLLRIEGELSKREUTH für die Spende von Peressigsäure.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### *Umsetzung von Peressigsäure mit monoacylierten Hydrazinen*

*Hydrazodicarbonamid*: 11.1 g (0.1 Mol) *Semicarbazid-hydrochlorid* wurden in 100 ccm Wasser mit 4 g Natriumhydroxyd neutralisiert und unter Kühlung mit 19 g (0.1 Mol) 40-proz. *Peressigsäure* versetzt (bei Raumtemperatur und rascher Zugabe tritt eine Temperaturerhöhung um 60° ein). Die Lösung färbte sich vorübergehend gelb. Nach 12 Stdn. hatten sich 4.8 g (81.4% d. Th.) *Hydrazodicarbonamid* abgeschieden. Schmp. 255–256° (Mischprobe).

Ohne Neutralisation konnten, bei sonst gleichen Mengenverhältnissen, nur 2.4 g (40.7% d. Th.) *Hydrazodicarbonamid* abgetrennt werden. Im Rückstand der wäbr. Lösung befanden sich noch 5 g (45% d. Th.) unverändertes *Semicarbazid-hydrochlorid*.

*Hydrazodicarbonanilid*: Zu einer Lösung von 0.75 g (5 mMol) *4-Phenyl-semicarbazid* in 55 ccm CHCl<sub>3</sub> wurde 1 g 40-proz. *Peressigsäure* zugegeben. Nach eintägigem Stehenlassen wurde CHCl<sub>3</sub> abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (59.7% d. Th.), Schmp. 242–243° (Mischprobe).

*1-Cyclohexyl-semicarbazid (VII)*: Eine Lösung von 3.1 g (20 mMol) *Cyclohexanon-semicarbazon* in 200 ccm Essigester nahm im Laufe von 3 Stdn. in Gegenwart von 7 g Raney-Nickel ca. 450 ccm (20 mMol) H<sub>2</sub> auf. Ausb. 3.0 g (95.5% d. Th.) *VII*, Schmp. 179–180°.

*Cyclohexyl-azoameisensäureamid (VIII)*: Die Lösung von 0.78 g (5 mMol) *VII* in 75 ccm CHCl<sub>3</sub> färbte sich nach Zugabe von 1 g (5 mMol) 40-proz. *Peressigsäure* intensiv gelb. Nach Verdunsten des CHCl<sub>3</sub> ließen sich 0.7 g (89.7% d. Th.) *VIII* isolieren. Schmp. 119–120°

(Lit.: Schmp. 118–119°). Nach Zugabe einiger Tropfen Natronlauge zu einer alkohol. Lösung lagert sich die Azoverbindung quantitativ in Cyclohexanon-semicarbazon um<sup>25)</sup>. Schmp. 166° (Mischprobe).

*Einwirkung von Peressigsäure auf 1-Benzoyl-semicarbazid:* Je 5.4 g (30 mMol) 1-Benzoyl-semicarbazid (Schmp. 218°) wurden in 125 ccm heißem Eisessig gelöst und mit 5.7 g (30 mMol) bzw. 11.4 g (60 mMol) 40-proz. Peressigsäure versetzt und 48 Stdn. aufbewahrt. Nach Abdestillieren von Essigsäure wurden jeweils 5.2 g unverändertes Ausgangsprodukt (Mischprobe) zurückgewonnen. Auch mehrstündiges Kochen der Suspension mit  $\text{CHCl}_3$  führte zu dem gleichen Ergebnis. Analog verhält sich das Hydrazodicarbonamid.

*Darstellung der Monocarbonsäure-hydrazide:* Die Säure-methylester bzw. Säure-äthylester wurden mit 92-proz. Hydrazinhydrat (10% Überschuß) 5–6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. *o*- und *p*-Nitro- sowie *p*-Methoxy-benzoesäure-hydrazid wurden in Alkohol als Lösungsmittel dargestellt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxydation von primären Carbonsäure-hydraziden mit Peressigsäure:* Zu einer Lösung von 0.1 Mol des Säurehydrazids in Wasser wurde unter Kühlung langsam 0.1 Mol 40-proz. Peressigsäure zugegeben, wobei sich  $\text{N}_2$  entwickelte (ohne Kühlung stark exotherme Reaktion).  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  und Benzol sind ebenfalls geeignete Lösungsmittel. Die aliphatischen Diacylhydrazide erhielt man nach dem Abdestillieren von Wasser und Essigsäure; Diaroylhydrazine und Diphenacylhydrazin schieden sich schon während der Reaktion ab. Angaben über Mengenverhältnisse und Ausbeuten bringt Tab. 2.

Mit *N,N'*-Diacetyl-, *N,N'*-Dibenzoyl- und *N,N'*-Diphenacyl-hydrazin, nach anderen Verfahren dargestellt, ergaben sich keine Schmp.-Depressionen.

Aus einer Lösung von je 20 mMol des Säurehydrazids in 150 ccm Wasser wurden nach Zugabe von 3.8 g (20 mMol) 40-proz. Peressigsäure 220–230 ccm  $\text{N}_2$  in 10–30 Min. entwickelt. Die gleiche  $\text{N}_2$ -Menge wurde auch von 20 mMol *p*-Nitro- bzw. *p*-Amino-benzoesäure-hydrazid entbunden. *N,N'*-Bis-[4-amino-benzoyl]-hydrazin konnte nicht in reiner Form isoliert werden (Dunkelfärbung zwischen 230 und 355°).

Tab. 2. Oxydation prim. Monocarbonsäure-hydrazide mit Peressigsäure zu symm. diacylierten Hydrazinen

Säurehydrazid der	0.1 Mol in g	Schmp. °C	gelöst in ccm Wasser	Diacylhydrazid		Schmp. °C	Schmp. nach Lit. °C
				Ausb. (% d. Th.)	umkrist. aus		
Essigsäure	7.4	64	100	5.5 (94.8)	verd. Äthanol	138	139
Propionsäure	8.8	40	100	6.0 (83.3)	Aceton	135	136
n-Buttersäure	10.2	45	300	7.2 (83.6)	verd. Äthanol	168	167
Phenyllessigsäure	15.0	114	250	12.0 (89.5)	Methanol	234	236–237
Benzoesäure	13.6	116	150	11.6 (96.7)	Äthanol od. Benzol	236	237
Anissäure	16.6	136	400	12.6 (84.0)	Äthanol	223	224
<i>o</i> -Nitrobenzoe- säure	18.1	121	700	12.5 (75.8)	Nitrobenzol	297	298

<sup>25)</sup> G. VAVON und P. ANZIANI, Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1080 [1937].

*Einwirkung von überschüssiger Peressigsäure: Benzoessäure- und Phenyllessigsäure-hydrazid* wurden mit dem dreifachen Überschuß an Peressigsäure mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht (in  $\text{CHCl}_3$  bzw. Wasser). Es waren nur Dibenzoylhydrazin (95,8% d. Th.) bzw. Diphenacetylhydrazin (89,5% d. Th.) entstanden.

12 g (50 mMol) *N,N'*-Dibenzoyl-hydrazin wurden in der Siedehitze in 150 ccm  $\text{CHCl}_3$  gelöst und mit 19 g (0,1 Mol) 40-proz. Peressigsäure 4—5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung konnten 11,5 g unverändertes (Mischprobe) Ausgangsprodukt isoliert werden.

*Umsetzung von Peressigsäure mit einem Gemisch von Benzo- und Essigsäure-hydrazid 1:1:* Zu einer Lösung von 13,6 g (0,1 Mol) Benzoessäure-hydrazid und 7,4 g (0,1 Mol) Essigsäure-hydrazid in 600 ccm Wasser wurden 38 g (0,2 Mol) 40-proz. Peressigsäure langsam zugegeben. Ausb. 8,9 g (74,2% d. Th.) *Dibenzoylhydrazin* (Mischprobe); nach Abdestillieren von Wasser 4,8 g (82,8% d. Th.) *Diacetylhydrazin*.

*Einwirkung von Peressigsäure auf eine alkalische Lösung von Benzoessäure-hydrazid:* Eine Lösung von 6,8 g (50 mMol) Benzoessäure-hydrazid in 200 ccm 2*n* NaOH wurde tropfenweise mit 9,5 g (50 mMol) 40-proz. Peressigsäure versetzt. Nach 24 Stdn. wurden 1,2 g (21,4%) *Benzaldehyd-benzoylhydrazon* abfiltriert, Schmp. 205—206° (Mischprobe). Nach dem Ansäuern des Filtrats mit Schwefelsäure schieden sich 2,9 g (47,5%) *Benzoessäure* ab. Schmp. 122° (Mischprobe).

Aus einer Lösung von 2,7 g (20 mMol) Benzoessäure-hydrazid in 100 ccm 2*n* NaOH oder in Natriumcarbonatlösung wurden nach Zugabe von 3,8 g 40-proz. Peressigsäure ca. 200 ccm  $\text{N}_2$  entbunden. Bei der Umsetzung in Natriumcarbonatlösung konnte nur *Benzoessäure* isoliert werden. Dibenzoylhydrazin entstand nicht. *Benzaldehyd* wurde nur qualitativ nachgewiesen.

*Einwirkung von Peressigsäure auf Malonsäure- und Bernsteinsäure-dihydrazid:* Aus einer Lösung von 2,64 g (20 mMol) Malonsäure-dihydrazid in 100 ccm Wasser wurden nach Zugabe von 3,8 g (20 mMol) 40-proz. Peressigsäure in 30 Minuten 230 ccm  $\text{N}_2$  (10 mMol) entbunden. 23 g (10 mMol) 8,35-proz. wasserfreie Peressigsäure machten aus einer Suspension von 1,32 g (10 mMol) Malonsäure-dihydrazid in 150 ccm  $\text{CHCl}_3$  110 ccm  $\text{N}_2$  (5 mMol) frei. Überschüssige Peressigsäure bewirkte keine zusätzliche  $\text{N}_2$ -Entwicklung (entsprechendes gilt für Bernsteinsäure-dihydrazid).

Einer Lösung von 13,2 g (0,1 Mol) *Malonsäure-dihydrazid* (Schmp. 153°) in 300 ccm Wasser wurden bei Raumtemperatur 19 g (0,1 Mol) 40-proz. *Peressigsäure* zugefügt. Mit der sofort einsetzenden  $\text{N}_2$ -Entwicklung begann sich ein Niederschlag abzuscheiden; die Temperatur stieg dabei um 30° an. Ausb. 9 g, Schmp. 268—271°. Bei der Zugabe von 38 g (0,2 Mol) 40-proz. Peressigsäure ließen sich, bei sonst gleichen Bedingungen, 8,5 g derselben Verbindung isolieren (Mischprobe); aus Lösungen in Ammoniak oder 2*n* NaOH kann das Oxydationsprodukt mit Säuren wieder ausgefällt werden; es wird durch 50-proz. Schwefelsäure quantitativ in Malonsäure und Hydrazinsulfat gespalten<sup>26)</sup>.

$(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_n$  (100,1)<sub>n</sub> Ber. C 36,00 H 4,03 N 27,99 Gef. C 33,97 H 4,72 N 22,78

Bei der Umsetzung von Peressigsäure mit *Bernsteinsäure-dihydrazid* wurde unter entsprechenden Bedingungen eine Verbindung erhalten, die bei 258—260° schmilzt.

$(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_n$  (114,1)<sub>n</sub> Ber. C 42,00 H 5,3 N 24,55 Gef. C 39,79 H 5,74 N 23,38

*Einwirkung von Peressigsäure auf Diphenylphosphinsäure-hydrazid:* 1,16 g (5 mMol) *Diphenylphosphinsäure-hydrazid* (Schmp. 205—207°) wurden in der Wärme in 100 ccm  $\text{CHCl}_3$

<sup>26)</sup> Die Analysenergebnisse weisen darauf hin, daß endständige Säurehydrazidgruppen in Carbonylgruppen umgewandelt worden sind.

gelöst und mit 1.9 g (10 mMol) 40-proz. Peressigsäure versetzt. Unmittelbar nach der Persäurezugabe entwickelten sich 100 ccm  $N_2$  (ca. 5 mMol). Nach Abdestillieren von  $CHCl_3$  blieben 0.75 g (68.8% d. Th.) *Diphenylphosphinsäure* zurück. Schmp. 194–195° (Mischprobe).

*Einwirkung von Peressigsäure auf Benzolsulfonsäure-hydrazid:* 6.9 g (40 mMol) Benzolsulfonsäure-hydrazid (Schmp. 104–105°) wurden in der Wärme in 150 ccm  $CHCl_3$  gelöst und mit 7.6 g (40 mMol) 40-proz. Peressigsäure versetzt. Hierbei wurden ca. 20 mMol  $N_2$  entwickelt. Alsbald schieden sich fein verfilzte, farblose Nadelchen ab. Ausb. 6 g, Schmp. 176°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Äthanol schmolz die Verbindung bei 178.5–179° (Zers.). Sie ist in Wasser und Dimethylformamid gut löslich, in  $CHCl_3$ , Benzol, Äther und Cyclohexan auch in der Wärme schlecht löslich.

Bei mehrtägigem Stehenlassen in Tetrahydrofuran zersetzte sich die Verbindung; die wäßrige Lösung reagiert sauer. Es wurden folgende Analysenwerte gefunden:

C 43.96 H 4.35 N 8.60

Die Verbindung ist weder mit *N,N'*-Dibenzolsulfonyl-hydrazin noch mit anderen bislang bekannten Oxydationsprodukten von Benzolsulfonsäure-hydrazid identisch.

#### *Umsetzung von asymm. Diäthylhydrazin mit Peressigsäure*

Zu einer Lösung von 8.8 g (0.1 Mol) asymm. Diäthylhydrazin in 150 ccm 50-proz. Essigsäure wurden unter Rühren und Kühlung mit einem Eis/Kochsalz-Gemisch im Laufe von 3 Stdn. 19 g 40-proz. Peressigsäure zugegeben. Der Ansatz blieb sodann 24 Stdn. im Kühlschrank stehen. Mit Natronlauge wurde unter Kühlung sorgfältig neutralisiert und das *Tetraäthyl-tetrazen* mit Äther in einem Perforator extrahiert. Sdp.<sub>14</sub> 59–61°; Ausb. 6.7 g (77.9% d. Th.). Im Verhalten gegen Säuren und Methyljodid zeigte die Verbindung die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften<sup>21</sup>). Wird bei der Zugabe der Persäure und auch beim Neutralisieren nicht gekühlt, so lassen sich nur geringe Mengen Tetrazen (10–15%) isolieren.

In einem Parallelversuch mit 3.5 g (40 mMol) asymm. Diäthylhydrazin zeigte sich, daß unter den angewandten Bedingungen kein Gas entwickelt wird. Ohne Kühlung wurden dagegen 100–140 ccm Gas entbunden.

3.5 g (40 mMol) *N,N*-Diäthyl-hydrazin wurden in 50 ccm 6*n* HCl gelöst und unter Kühlung mit der äquiv. Menge Peressigsäure, nach 6 Stdn. mit überschüssigem Zinn(II)-chlorid versetzt. Nach Zugabe von Natronlauge wurde ausgeäthert und die Hälfte des Destillats, 3.2 g, Sdp. 97–100°, mit Oxalsäure versetzt. 3.1 g asymm. Diäthylhydrazin-oxalat (87.1% d. Th.), Schmp. 137–139° (Mischprobe).

11.6 g (0.1 Mol) *N,N*-Di-*n*-propyl-hydrazin (Sdp.<sub>16</sub> 44–46°) wurden unter analogen Bedingungen mit *Peressigsäure* umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 8 g *Tetra-n-propyl-tetrazen* (70.2% d. Th.), Sdp.<sub>16</sub> 82–84°.

#### *Umsetzung von Peressigsäure mit Hydrazonen*

##### a) *Oxydation von Hydrazonen mit Peressigsäure zu Carbonylverbindungen und N<sub>2</sub>*

Einer Lösung von 9.8 g (50 mMol) *Benzophenon-hydrazon* (Schmp. 98°) in 180 ccm  $CHCl_3$  ließ man im Laufe von 3 Stdn. 136 g (0.1 Mol) 5.6-proz. wasserfreie *Peressigsäure* zutropfen. Schon nach Zugabe einiger Tropfen Peressigsäure trat eine intensive Rotfärbung auf, die verschwand, wenn man die Zugabe unterbrach. Dieser Farbumschlag von Rot zu Farblos wiederholte sich bis zur beendeten Reaktion. Die Essigsäure wurde mit Natriumcarbonatlösung ausgewaschen und das getrocknete Lösungsmittel abdestilliert. *Benzophenon*: Ausb. 8.3 g (91.2% d. Th.), Schmp. 46–48° (Mischprobe). Die Umsetzung führte mit Benzol als

Lösungsmittel und einer Benzol-Lösung wasserfreier Peressigsäure zu dem gleichen Ergebnis.

Unter den gleichen Bedingungen wurden aus einem 10-mMol-Ansatz 215 ccm N<sub>2</sub> (ca. 10 mMol) entbunden.

Einer Lösung von 3.9 g (20 mMol) *Fluorenon-hydrazon* (Schmp. 148°) in 100 ccm CHCl<sub>3</sub> wurden langsam 54.2 g (40 mMol) 5.6-proz. wasserfreie *Peressigsäure* zugefügt. Nach Entfernung der Essigsäure mit Natriumcarbonatlösung und Abdestillieren von CHCl<sub>3</sub> konnten 3.1 g (86.1 % d. Th.) *Fluorenon* isoliert werden. Misch-Schmp. 82–83°.

Nach Zugabe von 20 mMol (19 g) 8.2-proz. *Peressigsäure* zu einer Lösung von je 10 mMol *Acetophenon-hydrazon* (1.3 g, Sdp.<sub>18</sub> 150–152°) bzw. *Benzaldehyd-hydrazon* (1.2 g, Sdp.<sub>16</sub> 144°) in 100 ccm CHCl<sub>3</sub> wurden 220–230 ccm N<sub>2</sub> (ca. 10 mMol) entbunden. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und die Carbonylverbindungen qualitativ nachgewiesen. *Acetophenon-semicarbazon*: Misch-Schmp. 199°, *Benzaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*: Schmp. 234° (Mischprobe).

b) *Einwirkung von Peressigsäure auf Hydrazone in Gegenwart von Essigsäure bzw. Benzoesäure*

*9-Acetoxy-fluoren*: Einer Suspension von 3.9 g (20 mMol) *Fluorenon-hydrazon* (Schmp. 150°) in 75 ccm Eisessig wurden 3.8 g (20 mMol) 40-proz. *Peressigsäure* zugefügt und hierbei so gekühlt, daß die Temperatur nicht über +10° anstieg. Parallel mit der mehrstündigen Gasentwicklung trat zunehmende Lösung ein. Nach 24stdg. Aufbewahren wurden 0.3 g (8.4%) *Fluorenonazin* abfiltriert (Misch-Schmp. 262°), die Essigsäure i. Vak. abgezogen und aus dem Rückstand 3.7 g (82.6% d. Th.) *9-Acetoxy-fluoren* vom Schmp. 70–72° (Mischprobe) isoliert.

*Benzhydrylacetat*: Unter den gleichen Bedingungen wurden 3.9 g (20 mMol) *Benzophenon-hydrazon* in 50 ccm Eisessig mit 20 mMol *Peressigsäure* umgesetzt. Die Essigsäure wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit wenig Petroläther versetzt. Ausb. 3.9 g *Benzhydrylacetat* (86.3% d. Th.), Schmp. 39–40° (Mischprobe). *Benzophenonazin* wurde bei der Aufarbeitung nicht gefunden.

*Benzylacetat*: Die Umsetzung von 3.6 g (30 mMol) *Benzaldehyd-hydrazon* mit 30 mMol 40-proz. *Peressigsäure* in 50 ccm Eisessig ergab 3.2 g (71.7% d. Th.) *Benzylacetat* vom Sdp.<sub>17</sub> 104–106°, identifiziert als Essigsäure-hydrazid, Schmp. 62–64° (durch Kochen des Esters mit Hydrazinhydrat unter Rückfluß).

*Benzoessäure-benzhydrylester*: 10 g (ca. 100 mMol) *Benzoessäure* und 3.9 g (20 mMol) *Benzophenon-hydrazon* wurden in 150 ccm Äther gelöst. Unmittelbar nach der Zugabe von 3.8 g (20 mMol) 40-proz. *Peressigsäure* färbte sich die Lösung intensiv rot. Die N<sub>2</sub>-Entwicklung war nach ca. 3 Stdn. beendet. Aus der nunmehr gelben Lösung wurden mit Natriumcarbonatlösung Essigsäure und überschüssige Benzoessäure ausgeschüttelt, der Äther abgezogen und der feste Rückstand aus tiefsiedendem Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3.9 g *Benzoessäure-benzhydrylester* (67.7% d. Th.), Schmp. 88–89° (Mischprobe).

c) *Einwirkung von Peressigsäure auf Hydrazone in Gegenwart von Äthanol bzw. Phenol*

*Äthyl-benzhydryl-äther*: Nach Zugabe von 4.0 g (21 mMol) 40-proz. *Peressigsäure* zu einer Suspension von 3.9 g (20 mMol) *Benzophenon-hydrazon* in 90 ccm *Äthanol* färbte sich die Lösung unter N<sub>2</sub>-Entwicklung, Temperaturerhöhung (um 20°) intensiv rot. Die Rotfärbung war etwa 1 Stde. sichtbar. Äthanol und Essigsäure wurden i. Vak. abgezogen. 3.4 g *Äthyl-benzhydryl-äther* (80.2% d. Th.) gingen bei 165–167°/18 Torr über.

*Phenyl-benzhydryl-äther*: Nach Zugabe von 3.8 g (20 mMol) 40-proz. *Peressigsäure* zu einer Lösung von 5 g *Phenol* und 3.9 g (20 mMol) *Benzophenon-hydrazon* in 100 ccm Äther trat

intensive Rotfärbung und Gasentwicklung auf; durch gelegentliches Einstellen in ein Eisbad wurde die Temperatur unter 10° gehalten. Nach 2—3 Stdn. war die Lösung nur noch schwach rot gefärbt. Mit 2*n* NaOH wurde ausgeschüttelt und das Lösungsmittel nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt. Der Rückstand wurde mit etwas Äthanol aufgenommen und in die Tiefkühltruhe gestellt. Nach mehreren Tagen fielen 0.9 g *Benzophenonazin* (25% d. Th.), Schmp. 163°, an und aus dem Filtrat nach Zugabe von Wasser und Petroläther 3.2 g *Benzhydriyl-phenyl-äther* (62.5% d. Th.), Schmp. 54°.

#### Umsetzung von Semicarbazonen mit Peressigsäure

Zu einer Suspension von je 0.1 Mol des Semicarbazons in 150 ccm Wasser wurden bei Raumtemperatur 19 g (0.1 Mol) 40-proz. Peressigsäure zugegeben. Es trat eine Temperaturerhöhung um ca. 50° auf. Gelbfärbung und Gasentwicklung ließen nach mehrstündigem Stehenlassen nach. Das in Wasser unlösliche Hydrazodicarbonamid wurde abgetrennt. Schmp. 256° (Mischprobe). Ein aliquoter Teil (<sup>1</sup>/<sub>10</sub>) der wäßr. Lösung diente zur quantitativen Bestimmung der Carbonylverbindungen (als 2.4-Dinitrophenylhydrazone; die jeweiligen Mischproben zeigten keine Depression). Nähere Angaben bringt Tab. 3.

Tab. 3. Umsetzung von Semicarbazonen mit Peressigsäure zu Hydrazodicarbonamid, Carbonylverbindungen und N<sub>2</sub>

Semicarbazon von	0.1 Mol in g	Schmp. °C	Hydrazodicarbonamid Ausb. in g (% d. Th.)	Carbonylverb. (als 2.4-Dinitrophenylhydrazon) Schmp. °C	Ausb. in g (% d. Th.)
Aceton	11.5	188	3.4 (57.6)	126	1.6 (67.2)
Diäthylketon	14.3	136	3.9 (66.1)	154	2.07 (77.8)
Cyclohexanon	15.5	166	2.5 (42.4)	146	2.2 (79.1)
n-Butyraldehyd	12.9	105	4.2 (71.2)	122	2.0 (79.4)

Eine Lösung von 0.1 Mol *Cyclohexanon-* bzw. *Diäthylketon-semicarbazon* in 300 ccm CHCl<sub>3</sub> wurde tropfenweise mit 77.5 g (0.1 Mol) wasserfreier *Peressigsäure* versetzt. Nach 12stdg. Aufbewahren wurden 2.8 g (47.5% d. Th.) *Hydrazodicarbonamid* abfiltriert, die Essigsäure mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und die Chloroformlösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. *Cyclohexanon* ging bei 154—156° über, Ausb. 8.6 g (85.7% d. Th.), *Diäthylketon* (Abtrennung von CHCl<sub>3</sub> über eine Füllkörperkolonne): Sdp. 98—101°, Ausb. 4.8 g (55.8% d. Th.).

Acetophenon-semicarbazon ließ sich nahezu quantitativ wieder zurückgewinnen, nachdem es in CHCl<sub>3</sub> mit dreifachem Persäureüberschuß 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht worden war.

Aus Benzaldehyd-semicarbazon (in CHCl<sub>3</sub> oder Wasser) wurde nach der Persäurezugabe auch nach 48 Stdn. noch kein N<sub>2</sub> freigemacht.

#### Umsetzung von Benzoyl- und Acylhydrazonen mit Peressigsäure

*Darstellung von Benzoyl-, Acetyl- und Phenacetyl-hydrazonen:* Eine alkoholische Lösung von Benzoessäure-hydrazid bzw. Phenylessigsäure-hydrazid wurde mit einem 10-proz. Überschuß der jeweiligen Carbonylverbindung versetzt und 5—6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Acetylhydrazone wurden in entsprechender Weise, nur ohne Lösungsmittel, dargestellt (Ausb. ca. 70—80% d. Th.).

### Umsetzungen

*Peressigsäure:* Die Lösung des Benzoylhydrazons in  $\text{CHCl}_3$  wurde unter Kühlung tropfenweise mit der äquiv. Menge 40-proz. Peressigsäure versetzt und 24 Stdn. stehengelassen. Dann wurde das unlösliche Dibenzoylhydrazin abgetrennt, die restlichen Mengen ließen sich nach Entfernung von  $\text{CHCl}_3$ , dem zuvor die Essigsäure mit Natriumcarbonatlösung entzogen worden war, isolieren. Schmp. 234–235° (Mischprobe). Die Carbonylverbindungen wurden destilliert und als 2.4-Dinitrophenylhydrazone (Mischproben) identifiziert. Nähere Angaben sind Tab. 4 zu entnehmen.

Tab. 4. Umsetzung von Peressigsäure mit Benzoylhydrazonen zu Dibenzoylhydrazin, Carbonylverbindungen und  $\text{N}_2$

Benzoylhydrazon von	Schmp. °C	mMol in g	gelöst in $\text{CHCl}_3$ ccm	Dibenzoylhydrazin Ausb. in g (% d. Th.)	Carbonylverb. Ausb. in g (% d. Th.)
Acetophenon	153	100 23.8	450	10.7 (89.2)	11.2 (93.3)
Aceton	143	100 17.6	200	9.0 (75.0)	—
Diäthylketon	96	50 10.2	150	4.8 (80.0)	3.5 (81.4)
Cyclohexanon	164	10 2.16	100	0.8 (66.7)	0.8 (81.6)
Benzaldehyd	204	10 2.24	230	0.6 (50.0)	0.8 (75.5)

Arbeitet man bei Raumtemperatur, so erwärmen sich die Reaktionslösungen stark; die Ausbeuten an Dibenzoylhydrazin werden um ca. 20% geringer.

### Andere Acylhydrazone

Zu einer Lösung von 11.4 g (0.1 Mol) *Aceton-acetylhydrazon* (Schmp. 134°) in 75 ccm  $\text{CHCl}_3$  wurden bei Raumtemperatur 19 g (0.1 Mol) 40-proz. *Peressigsäure* gegeben, wobei heftige Gasentwicklung und Aufsieden eintraten.  $\text{CHCl}_3$  wurde i. Vak. abgezogen. Aus dem Rückstand ließen sich nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol 7.5 g (65.8% d. Th.) *symm. Diacetylhydrazin* isolieren. Schmp. 137° (Mischprobe).

9.5 g (40 mMol) *Benzaldehyd-phenacetylhydrazon* (Schmp. 154°) wurden in 200 ccm  $\text{CHCl}_3$  mit 35 g (40 mMol) 8.76-proz. *Peressigsäure* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 24 Stdn. hatten sich 0.6 g (11.2% d. Th.) *Diphenacetylhydrazin* (Mischprobe) abgeschieden.  $\text{CHCl}_3$  wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand bestand aus 5.5 g (57.8% d. Th.) unverändertem Ausgangsprodukt (Mischprobe).

3.2 g (20 mMol) *Benzaldehyd-acetylhydrazon* (Schmp. 136°) wurden in 50 ccm  $\text{CHCl}_3$  gelöst und mit 3.8 g (20 mMol) 40-proz. *Peressigsäure* versetzt. In 20 Stdn. hatten sich erst 60 ccm Gas entwickelt (ca. 15%).

### Umsetzung von *N,N*-Dialkylhydrazonen mit Peressigsäure

*Darstellung der N,N-Dialkylhydrazone:* Je 0.2 Mol der Carbonylverbindung werden ohne Lösungsmittel mit 0.22 Mol *asymm. Dialkylhydrazin* 5–6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Kondensationswasser wird abgetrennt und das Hydrazon mit Äther aufgenommen, der mehrmals mit Natriumhydrogensulfidlösung, sodann mit Wasser, mit verd. Salzsäure und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt wird. Die Ätherlösung wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Die Hydrazone wurden i. Vak. (mit Ausnahme von Diäthylketon-diäthylhydrazon) zweifach dreimal über Natriumhydroxyd destilliert. Bei Normaldruck zersetzten sich 20–30%.

Die Dialkylhydrazone von Benzophenon und Acetophenon ließen sich nicht darstellen. Die *N,N*-Dialkylhydrazone können im Dunkeln wochenlang unverändert aufbewahrt werden; sie sind gegen verd. Mineralsäuren beständig.

Tab. 5 enthält die dargestellten *N,N*-Dialkylhydrazone.

Tab. 5. Analysenwerte und Siedepunkte von *N,N*-Dialkylhydrazonen

<i>N,N</i> -Dialkylhydrazon	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Sdp. °C/Torr
Benzaldehyd-diäthylhydrazon	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (176.2)	Ber. 74.95 Gef. 75.02	9.15 9.28	15.91 15.37	136°/21
Benzaldehyd-di-n-propylhydrazon	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (204.3)	Ber. 76.42 Gef. 76.34	9.87 10.13	13.71 13.39	119°/0.5
<i>p</i> -Chlorbenzaldehyd-diäthylhydrazon	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (210.7)	Ber. 62.7 Gef. 62.77	7.18 7.30	13.3 12.07	139°/1
Diäthylketon-diäthylhydrazon	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (156.3)	Ber. 69.17 Gef. 68.88	12.9 12.82	17.93 18.17	157°/760

*Umsetzungen mit Peressigsäure:* Einer Lösung von je 50 mMol des *N,N*-Dialkylhydrazons in 150 ccm CHCl<sub>3</sub> wurden unter Kühlung mit einem Eis/Kochsalz-Gemisch und Rühren im Laufe von ca. 4 Stdn. 50 mMol wasserfreie Peressigsäure zugefügt. Anschließend wurde noch 3–4 Stdn. gekühlt und nach weiteren 12 Stdn. aufgearbeitet. Die Essigsäure wurde mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Äther versetzt. Die Carbonylverbindungen wurden mit konz. Natriumhydrogensulfatlösung ausgeschüttelt (quantitative Bestimmung als 2,4-Dinitrophenylhydrazone aus 1/5 der Auszüge; die Werte der Tab. 5 sind umgerechnet), die Tetraalkyl-tetrazen i. Vak. destilliert. Nähere Angaben sind aus Tab. 6 zu ersehen.

Tab. 6. Oxydation von *N,N*-Dialkylhydrazonen mit Peressigsäure zu Tetraalkyl-tetrazenen und Carbonylverbindungen

<i>N,N</i> -Dialkylhydrazon	50 mMol in g	Tetraalkyl-tetrazen	Ausb. in g (% d. Th.)	Carbonyl-verb.	Ausb. in g (% d. Th.)
Benzaldehyd-diäthylhydrazon	8.8	Tetraäthyl-tetrazen	2.8 (65)	Benzaldehyd	4.0 (75.5)
Benzaldehyd-di-n-propylhydrazon	10.2	Tetra-n-propyl-tetrazen	4.3 (75)	Benzaldehyd	3.8 (71.2)
<i>p</i> -Chlorbenzaldehyd-diäthylhydrazon	10.5	Tetraäthyl-tetrazen	3.6 (84)	<i>p</i> -Chlorbenzaldehyd	4.5 (64.3)
Diäthylketon-diäthylhydrazon	7.8	Tetraäthyl-tetrazen	2.8 (65)	Diäthylketon	—

Aus 10-mMol-Ansätzen wurde bei Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen kein N<sub>2</sub> entbunden. Die IR-Spektren von Tetramethyl-tetrazen und Tetraäthyl-tetrazen sind weitgehend ähnlich; die für das erstere angegebenen Banden bei 3.0, 6.8, 7.8, 8.8 und 9.9 μ finden sich auch beim Tetraäthyl-tetrazen.

Die Umsetzungen der *N,N*-Dialkylhydrazone mit Peressigsäure verlaufen bei Raumtemperatur stark exotherm. Es werden aus 10-mMol-Ansätzen 50–60 ccm Gas entbunden. Einheitliche Verbindungen konnten nicht isoliert werden.