

durch Kali gefällt wird. Diese alkalistabilen Lösungen enthalten also jedenfalls Salze der Silbersulfonsäure, $(Ag \cdot SO_3)Me$, genau wie nach Barth ¹⁾ die sogen. quecksilberschwefligsauren Salze in Wirklichkeit quecksilbersulfonsaure Salze, $Hg(SO_3 Me)_2$, sind. Auf diese sehr wichtige Arbeit werde ich bei Widerlegung der soeben erschienenen Bemerkungen Bamberger's über die isomeren benzoldiazosulfonsauren Salze ²⁾ ausführlich Bezug nehmen.

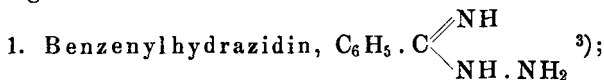
Hrn. Dr. H. Wislicenus, dessen vortrefflicher Mitwirkung ich mich bei den obigen Versuchen erfreuen konnte, stattete ich auch hierdurch meinen besten Dank ab; desgleichen Hr. Dr. C. Philipp für die von ihm ausgeführte Untersuchung des Barytsalzes.

Würzburg, im November 1894.

599. A. Pinner und N. Caro: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

(III. Mittheilung; vorgetragen von Hr. A. Pinner.)

In zwei früheren Mittheilungen (diese Berichte 26, 2126; 27, 984) sind die mannigfachen und zum Theil unerwarteten Producte beschrieben worden, welche bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther entstehen. Es ist dort gezeigt worden, dass je nach den Mengenverhältnissen und der Dauer der bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Reaction der beiden Stoffe die drei Verbindungen entstehen:



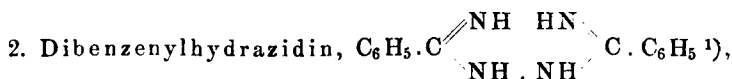
¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 9, 176. ²⁾ Diese Berichte 27, 2930.

³⁾ Ich möchte mir an dieser Stelle die Bemerkung gestatten, dass ich bereits vor 10 Jahren Glieder der beiden Körperklassen: $R \cdot C \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{NH} \cdot NHC_6H_5 \end{array}$

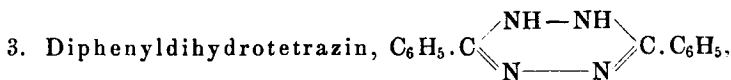
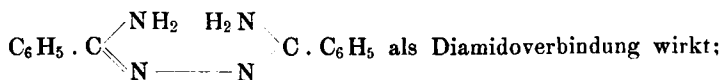
bzw. $R \cdot C \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} \cdot NHC_6H_5 \end{array}$ und $R \cdot C \begin{array}{l} \text{=N} \cdot NHC_6H_5 \\ \text{NH} \cdot NHC_6H_5 \end{array}$ dargestellt und den

Vorschlag gemacht habe, dieselben als Azidine zu bezeichnen (vergl. diese Berichte 17, 183, 2002). Dann habe ich in meiner Monographie über Imidoäther (S. 205) diese Verbindungen als Hydrazidine und die aus den letzteren durch Oxydation sehr leicht entstehenden Verbindungen $R \cdot C \begin{array}{l} \text{=N} \cdot NHC_6H_5 \\ \text{N} : NC_6H_5 \end{array}$ als Azidine zu bezeichnen vorgeschlagen.

Später haben H. v. Pechmann und E. Bamberger unabhängig von einander auf verschiedenen Wegen eine grosse Anzahl von »Azidinen« bereitet und unter dem Namen »Formazyilverbindungen« beschrieben. Da ich die »Azidine«

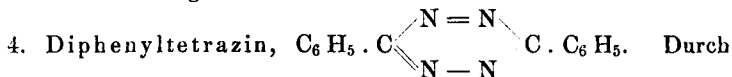


welches in seinen meisten Reactionen in der tautomeren Form



dass aber diese Verbindungen sehr leicht sich weiter umwandeln, so dass mehrere der aus ihnen in secundärer Reaction sich bildenden Substanzen mit Leichtigkeit aus dem Rohproduct direct isolirt werden konnten.

So oxydirt sich das Diphenyldihydrotetrazin schon durch den Luftsauerstoff zu tiefgefärbtem



Kochen mit Säuren verwandelt es sich zu

nur beiläufig erwähnt hatte, ausserdem die Bezeichnung »Formazyle« vielleicht kürzer und bequemer erscheinen mochte, so habe ich auf die Namensänderung nicht weiter reagirt.

Allein neuerdings hat Hr. Bamberger ausserdem vorgeschlagen (diese Berichte 26, 2389), die Verbindungen $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown N \cdot NHC_6H_5 \end{array}$ als »Amidrazone«

zu bezeichnen. Ich glaube kaum, dass dieser Name schöner und leichter zu behalten ist als die dem Wort »Amidin« nachgebildete Bezeichnung »Hydrazidin« und möchte bitten, den älteren Namen beizubehalten.

¹⁾ Vor Kurzem hat Hr. Th. Curtius im Journ. für prakt. Chem. 50, 255 etc. mehrere Verbindungen beschrieben, welche er und Dedichen durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit verschiedenen Nitrilen auf 150° erhalten und als »Hydrazincarbinime« bezeichnet haben. Diesen Verbindungen schreiben

die Darsteller die Zusammensetzung $R \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \quad NH \diagdown \\ \diagdown NH-NH \diagup \end{array} C \cdot R$ zu. Das beschriebene »Phenylhydrazincarbinim« $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \quad HN \diagdown \\ \diagdown NH-NH \diagup \end{array} C \cdot C_6H_5$ müsste

identisch sein mit dem Dibenzénylhydrazidin, allein aus der Beschreibung der Eigenschaften dieser Verbindung ist zu erkennen, dass es Diphenylisodihydrotetrazin ist und 2 H weniger enthält, als die Verfasser ihm zuschreiben. Thatsächlich haben sie auch weniger Wasserstoff gefunden, als die Theorie verlangt. Auch das aus Acetonitril und Hydrazinhydrat gewonnene Product dürfte kaum ein Hydrazidin sein, während das aus dem Cyan bei gewöhnlicher Temperatur entstehende Product alle Eigenschaften eines echten Hydrazidins besitzt.

5. Diphenylisodihyrotetrazin, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-NH \\ \diagdown NH-N \end{array} C \cdot C_6H_5$
und

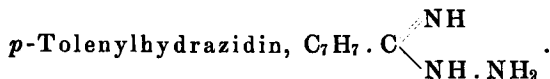
6. Diphenylbiazoxol, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-N \\ \diagdown O \end{array} C \cdot C_6H_5$. Das Di-
benzenylhydrazidin geht äusserst leicht, schon bei gewöhnlicher Tem-
peratur, durch schwache Säuren unter Abspaltung von Ammoniak
über in

7. Diphenyltriazol, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N-NH \end{array} C \cdot C_6H_5$, welchem
ein aus dem Dihyrotetrazin entstehendes, wahrscheinlich isomeres
Triazol, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown N-N \end{array} C \cdot C_6H_5$, entspricht.

• Endlich entsteht aus dem Benzenylhydrazidin durch salpetrige
Säure augenblicklich die

8. Diphenyltetrazotsäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} N-N \\ \diagdown NH-N \end{array} \parallel$. Ausser die-
sen Verbindungen sind dann noch zahlreiche Derivate derselben dar-
gestellt und beschrieben worden.

Wir haben jetzt in gleicher Weise die bei der Einwirkung von
Hydrazin auf Paratolenylimidoäther, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown O C_2H_5 \end{array}$, ent-
stehenden Producte untersucht. Nach Kenntniss der beim Benzimido-
äther sich vollziehenden Reactionen bot die Darstellung und Isolirung
der entsprechenden Tolylyverbindungen keine Schwierigkeit, zumal die
letzteren weit leichter in reinem Zustande gewonnen werden können
als jene.



Fein zerriebenes Hydrazinsulfat (16.5 g) wird in 33proc. Kali-
lauge (63 g) eingetragen und nach dem Erkalten gepulverter salzsaurer
Tolenylimidoäther (25 g)¹⁾ unter kräftigem Umschütteln hinzugefügt.
Es scheidet sich zunächst freier Tolenylimidoäther als Oel ab. Nach

¹⁾ Es mag hier beiläufig erwähnt werden, dass das zur Gewinnung des
Imidoäthers in grösserer Menge dargestellte Tolylycyanid, welches nach der
Sandmeyer'schen Methode aus Paratoluidin bereitet worden war, nicht, wie
in der Literatur angegeben ist, erst in der Kältemischung erstarrt, sondern
sofort nach der Destillation zu einer bei 38° schmelzenden Krystallmasse
gesteht.

einigen Minuten setzt man ca. 10 g Spiritus hinzu, wodurch der Imidoäther theilweise in Lösung geht, und schüttelt abermals gut durch. Die Mischung erwärmt sich etwas und in dem Oel bilden sich krystallinische Massen von Ditolenylhydrazidin, während Tolonylhydrazidin in Lösung bleibt. Man lässt über Nacht stehen, saugt den aus Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und Ditolenylhydrazidin bestehenden Niederschlag ab, setzt zum Filtrat noch etwas Kalilauge und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über festem Kali getrocknet und dann mit Kohlensäure gesättigt. Hierdurch wird das Tolonylhydrazidin als Carbonat in weissen Krusten aus dem Aether ausgeschieden. Man löst das abfiltrirte Carbonat in wenig Wasser, setzt concentrirte Kalilauge hinzu, wodurch das Hydrazidin sich als Oel ausscheidet, und lässt gut verschlossen einige Zeit stehen. Im Laufe einiger Tage erstarrt das Oel zu zolllangen durchsichtigen Nadeln.

p-Tolonylhydrazidin $C_7H_7C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH.NH_2 \end{matrix}$ bildet lange, bei

75—77° unter Aufschäumen schmelzende Prismen, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol sich lösen, stark basisch reagiren, aus der Luft Kohlensäure anziehen und stark reducirend wirken. Es giebt mit Silbersalzen einen Silberspiegel, reducirt Gold- und Platinsalze; alkalische Kupferlösung beim Erwärmen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3$.

Procente: C 64.40, H 7.40, N 28.20.

Gef. » » 64.52, » 8.24, » 28.53.

Das Carbonat $(C_8H_{11}N_3)_2 \cdot H_2CO_3$ fällt als krystallinischer Niederschlag beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung der freien Base, und bildet leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, nicht in Benzol und Aether lösliche Prismen, die bei 100° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 23.34.

Gef. » » 23.94.

Das Pikrat $C_8H_{11}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ fällt auf Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der Base als schnell erstarrendes Oel nieder und krystallisirt aus Wasser in gelben, bei 162° schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden, sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslichen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.22.

Das Nitrat $C_8H_{11}N_3 \cdot HNO_3$ lässt sich auf gewöhnlichem Wege, durch Eindampfen der Base in salpetersaurer Lösung, nicht gewinnen. Man erhält es, indem man eine Lösung des Carbonats in Alko-

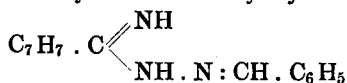
mit der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure versetzt und dann Aether bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt.

Allmählich scheiden sich kleine durchsichtige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen aus, die bei 106° unter explosionsartigem Aufschäumen sich zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: N 26.42.

Gef. » » 26.51.

Mit Aldehyden verbindet sich das Tolonylhydrazidin leicht unter Wasserabspaltung, wenn man die saure Lösung desselben mit einem Aldehyd erwärmt. Erhitzt man z. B. eine mit 1 Mol. Benzaldehyd versetzte salzsaure Lösung des Hydrazidins zum Kochen und filtrirt die etwas trübe Flüssigkeit, so krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz des Benzyliden-Tolonylhydrazidins



zum Theil heraus. Man übersättigt die noch heisse Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat und krystallisirt den Niederschlag aus Spiritus um. So erhält man das Benzyliden-Tolonylhydrazidin in weissen Blättchen, die unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus und viel Aether sind, bei 154° schmelzen und beim Erwärmen Kupfersalze reduciren.

Analyse: Ber. Procente: N 17.72.

Gef. » » 17.55.

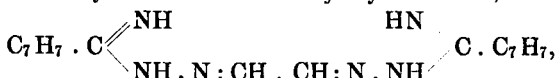
Setzt man hingegen Benzaldehyd zu der mit etwas Natronlauge versetzten Lösung von Tolonylhydrazidincarbonat und erwärmt schwach, so scheiden sich weisse Prismen aus, die bei 244° schmelzen und nichts anderes als

Benzoësaures Tolonylhydrazidin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, sind.

Analyse: Ber. Procente: C 64.26, H 6.57, N 15.60.

Gef. » » 64.55, » 6.19, » 15.89.

Glyoxalen-di-tolonylhydrazidin,



entsteht als Chlorhydrat beim Kochen einer sauren salzsauren Hydrazidinlösung mit einer Glyoxal-Natriumbisulfidlösung. Man filtrirt heiss, übersättigt mit Kaliumcarbonat und krystallisirt den Niederschlag entweder aus grossen Mengen Holzgeist oder aus kochendem Dimethylanilin um. Es bildet gelbe Blättchen, die leicht in Säuren, schwer oder gar nicht in indifferenten Lösungsmitteln sich lösen und bei 252° nach vorhergehendem Erweichen schmelzen¹⁾.

Analyse: Ber. Procente: N 26.25.

Gef. » » 26.21.

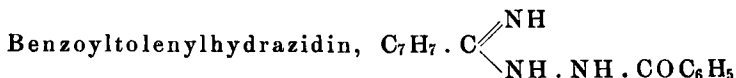
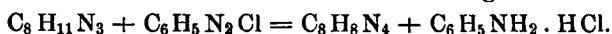
¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 995.

Tetrazotsäure, die vollkommen identisch mit der durch salpetrige Säure erhaltenen ist.

Analyse: Ber. Procente: N 35.0.

Gef. » » 34.88.

Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



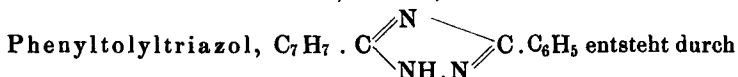
entsteht leicht beim Schütteln einer mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Lösung von Tolenylhydrazidincarbonat mit Benzoylchlorid. Die Lösung bleibt klar, nur wenig einer weichen Masse (Benzoësäureanhydrid) scheidet sich ab. Man filtrirt und sättigt mit Kohlensäure, wodurch das Benzoyltolenylhydrazidin neben Dibenzoylhydrazin gefällt wird. Zur Trennung der beiden Verbindungen von einander wird der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Jetzt löst sich das Benzoyltolenylhydrazidin wieder auf und kann aus dem Filtrat durch Kaliumcarbonat wieder gefällt werden, während das Dibenzoylhydrazin ungelöst bleibt.

Das Benzoyltolenylhydrazidin bildet aus Spiritus umkrystallisirt, farblose Blätter, die nicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Spiritus löslich sind und bei 170° schmelzen. Es ist sowohl in Mineralsäuren, als auch in Alkalien leicht löslich, wirkt reducirend wie das Hydrazin selbst, verliert aber beim Erhitzen auf 120° 1 Mol. Wasser und geht in das nicht basische, nicht reducirende Phenyltolyltriazol über, so dass der Schmelzpunkt von 170° thatsächlich nicht der Benzoylverbindung, sondern dem aus ihm sich bildenden Zeretzungsproduct zukommt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 71.19, H 5.88, N 16.60.

Gef. » » 70.90, » 6.03, » 16.72.



Erhitzen der vorhergehenden Verbindung auf über 120° und unterscheidet sich von derselben durch seine nicht basischen Eigenschaften (es ist unlöslich in verdünnter Salzsäure) und durch den Mangel an Reductionsvermögen.

Es krystallisirt aus Spiritus in weissen Blättchen, die nicht in Wasser, schwer in Alkohol sich lösen, bei 170° schmelzen und mit Silbernitrat die charakteristische Fällung des Silbersalzes der Triazole geben.

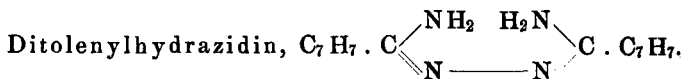
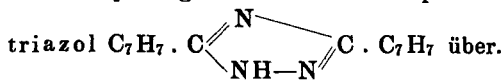
Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$.

Procente: C 76.56, H 5.53, N 17.88.

Gef. » » 76.23, » 5.57, » 18.02.



erhält man genau in derselben Weise wie die Benzoylverbindung durch die Einwirkung von *p*-Toluychlorid auf Tolenylhydrazidin. Es löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien und geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser in das später zu beschreibende Ditolyl-



Es ist oben erwähnt worden, dass bei der Darstellung des Tolenylhydrazidins neben diesem auch Ditolenylhydrazidin sich bildet und in dem abfiltrirten Niederschlag neben Kaliumsalzen enthalten ist. Von den anorganischen Salzen ist es leicht durch Ausziehen mittels Aceton in einem Extractionsapparat zu trennen. Das Ditolenylhydrazidin entsteht auch leicht aus bereits fertig gebildetem Tolenylhydrazidin und Tolenylimidoäther. Schüttelt man nämlich eine mit der berechneten Menge Kalilauge versetzte Lösung von Tolenylhydrazidincarbonat mit der äquivalenten Menge salzsaurem Tolenylimidoäther, so scheiden sich nach kurzer Zeit die charakteristischen gelblichen Blättchen des Ditolenylhydrazidins ab. Will man deshalb das Ditolenylhydrazidin als Hauptproduct der Reaction gewinnen, so verfährt man am besten in der Weise, dass man 1 Mol. Hydrazinsulfat durch die äquivalente Menge 30procentiger Kalilauge zersetzt, dazu 1 Mol. salzsauren Imidoäther und dann noch 1 Mol. Kalilauge und etwa 10 pCt. Spiritus fügt, gut durchschüttelt, über Nacht stehen lässt und nun noch ein Mol. mit der nöthigen Menge Kaliumcarbonat versetzten salzsauren Imidoäther hinzusetzt und unter häufigerem Schütteln einen Tag stehen lässt. Wie leicht ersichtlich entsteht

hierbei zunächst $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{array} \cdot NH_2$, welches durch den Zusatz des

zweiten Mol. Imidoäthers in das Ditolenylproduct übergeführt wird. Die ausgeschiedene Masse wird abgesaugt, mit Aceton ausgezogen, der Acetonauszug vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand zur Reinigung in 2—3procentiger kalter Essigsäure gelöst, die Lösung möglichst rasch filtrirt und mit Kaliumcarbonat gefällt.

Das Rohhydrazidin enthält nämlich stets Beimengungen von dem später zu beschreibenden Dihydotetrazin etc., welche in verdünnter Essigsäure unlöslich sind. Es selbst aber wird durch die Säure sehr leicht zu Triazol zersetzt.

Das Ditolenylhydrazidin krystallisirt aus Spiritus oder Aceton in hellgelben Blättern und ist nicht in Wasser, sehr schwer auch in heissem Spiritus oder Aceton löslich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4$.

Procente: C 72.18, H 6.77, N 21.05.

Gef. » » 71.75, » 7.09, » 20.90.

Gegen Alkalien ist die Verbindung recht beständig, wenigstens wird sie durch zweistündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder Natriumalkoholat nicht verändert. Dagegen zersetzt sie sich leicht durch Säuren, indem sie Ammoniak abspaltet und in Ditolyl-triazol übergeht. Da sie stark basische Eigenschaften besitzt, das Triazol dagegen äusserst geringe, so löst sie sich leicht in den verdünntesten und schwächsten Säuren auf, diese Lösung trübt sich aber schon beim Stehen innerhalb 24 Stunden und lässt Triazolkrystalle sich abscheiden. Deshalb können auch ihre Salze nicht durch Verdampfen ihrer Lösung in irgend einer Säure bereitet werden.

Der leichte Uebergang des Hydrazidins in das Triazol erfolgt auch schon beim Erhitzen. Das Ditolenylhydrazidin schmilzt nämlich unter Zersetzung bei 196° , erstarrt dann nach kurzer Zeit wieder, um erst bei 248° , dem Schmelzpunkt des Triazols, wieder zu schmelzen.

Das Chlorhydrat $C_{16}H_{18}N_4 \cdot 2 HCl$ erhält man durch Zusammenreiben von Ditolenylhydrazidin mit concentrirter Salzsäure in einer Reibschale, bis die gelbe Farbe des Hydrazidins verschwunden ist. Man saugt die Krystallmasse schnell ab, trocknet auf Thon, löst in kaltem Spiritus und setzt Aether bis zur Trübung der Lösung hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Chlorhydrat in durchsichtigen Nadelsternen ab. Es ist schwer in Wasser, leichter in Spiritus löslich und schmilzt noch nicht bei 300° . Die wässrige Lösung scheidet allmählich Triazol ab.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4 \cdot 2 HCl$.

Procente: Cl 20.95.

Gef. » » 20.93.

Das Platindoppelsalz $C_{16}H_{18}N_4 \cdot H_2PtCl_6$ erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung des Hydrazidins in kalter verdünnter Salzsäure. Nach etwa halbstündigem Stehen der Lösung scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten kurzen gelbrothen Prismen ab, die wenig in Wasser, leichter in Spiritus sich lösen, beim Erwärmen ihrer Lösung sich zersetzen und beim Erhitzen sich dunkel färben und oberhalb 300° vollständig sich zersetzen.

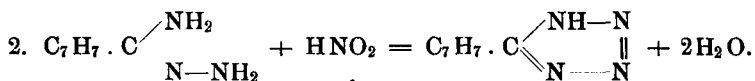
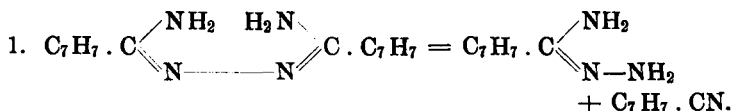
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 28.79.

Gef. » » 29.71.

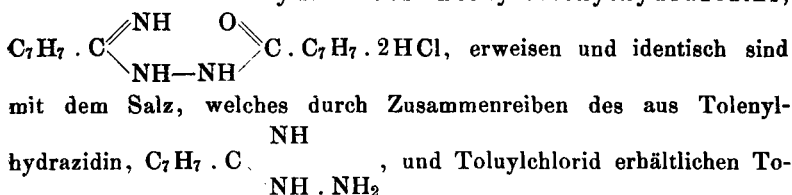
Das Golddoppelsalz, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot 2HAuCl_4$, scheidet sich sofort als krystallinischer Niederschlag ab, wenn zu einer Lösung des Hydra-

hydrazidin sich spaltet in Tolonylhydrazidin und Tolunitril, und ersteres mit der salpetrigen Säure Tolyltetrazotsäure liefert:



2. Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man nicht mit essigsauren, sondern mit salzsauren Lösungen operirt.

Löst man 1 Mol. fein zerriebenes Ditolonylhydrazidin in 5 Mol. etwa 3 procentiger Salzsäure und versetzt mit 1 Mol. Natriumnitrit, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung von Krystallen, die in kaltem Spiritus gelöst und mit Aether aus der Lösung gefällt sich als das Chlorhydrat des Toluyltolonylhydrazidins,



Es bildet farblose Prismen, ist schwer in Wasser, noch schwerer in Salzlösungen, ziemlich leicht in Spiritus löslich, unlöslich in Aether und Benzol, reducirt beim Kochen Kupfersalze und schmilzt unter Aufschäumen bei 203°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O} \cdot 2\text{HCl}$.

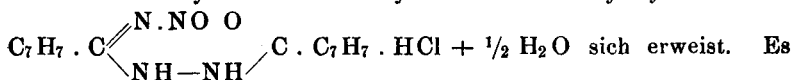
Procente: Cl 20.88, N 12.35.

Gef. » » 20.85, » 12.37.

Durch Kaliumcarbonat erhält man aus dem Salz die gleich zu beschreibende freie Base.

Neben diesem Chlorhydrat entsteht in geringer Menge Tolyltetrazotsäure, die durch ihre Löslichkeit in Kaliumcarbonat und die Rothfärbung beim Erhitzen leicht erkannt werden kann.

3) Setzt man hingegen zu einer Lösung von Ditolonylhydrazidin in 5 Mol. verdünnter Salzsäure 4 Mol. Natriumnitrit, so scheidet sich eine Krystallmasse ab, die in Spiritus gelöst und mit Aether gefällt als das Chlorhydrat des Toluyl-Nitrosotolonylhydrazidins



sich erweist. Es bildet farblose Prismen, ist schwer in Wasser, leichter in Spiritus,

nicht in Aether löslich, schmilzt unter Verpuffung bei 119°, zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und spaltet beim Kochen mit Wasser salpetrige Säure ab (durch Jodkalium nachweisbar) und geht in Toluyltolenylhydrazidin über.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_3 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: C = 56.22, H = 5.27, N = 16.38, Cl = 10.40.

Gef. » C = 56.89, H = 5.79, N = 16.50, Cl = 10.65.

Aus diesem Chlorhydrat die freie Base darzustellen gelingt nicht, da schon in der Kälte durch Alkalien die Nitrosogruppe abgespalten und Toluyltolenylhydrazidin erzeugt wird.

Das früher bereits erwähnte Toluyltolenylhydrazidin,

$C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot NH \cdot CO C_7H_7 \end{array}$, entsteht also nicht nur durch Ein-

wirkung von *p*-Toluychlorid, C_7H_7COCl , auf Tolenylhydrazidin, sondern bequemer noch als Chlorhydrat durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine salzsaure Lösung von Ditolenylhydrazidin. Die freie Base krystallisirt aus Spiritus in farblosen, derben, kurzen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus, ist leicht löslich in verdünnten Säuren, löst sich aber auch in concentrirter Natronlauge und reducirt Kupfersalze beim Kochen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O$.

Procente: C = 71.91, H = 6.74, N = 15.73.

Gef. » C = 71.81, H = 6.41, N = 16.00.

Beim Erhitzen schmilzt die Base bei 248°. Aber schon bei 120° spaltet sie Wasser ab und geht in Ditolyltriazol über. Der Schmelzpunkt 248° kommt deshalb nicht dem Toluyltolenylhydrazidin zu, sondern dessen Zersetzungsproduct, dem Ditolyltriazol. Beim Erwärmen auf 120° bis zur Gewichtskonstanz verliert nämlich die Base 6.64 pCt. H_2O , berechnet für H_2O — 6.50 pCt.

Ditolyltriazol, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown NH-N \\ \diagup C \cdot C_7H_7 \end{array}$, entsteht also

sehr leicht sowohl aus dem Ditolenylhydrazidin durch Abspaltung von Ammoniak, als auch aus dem Toluyltolenylhydrazidin durch Abspaltung von Wasser. Zu seiner Darstellung erhitzt man am besten das Ditolenylhydrazidin mit etwa der 10fachen Menge Eisessig am Rückflusskühler und giesst nach etwa 10 Minuten langem Kochen das Reactionsproduct in Wasser.

Es krystallisirt aus Spiritus in farblosen Prismen, ist unlöslich in Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren, löst sich in heissem Eisessig, scheidet sich aber beim Erkalten wieder unverändert ab, löst sich in concentrirter Natronlauge, schmilzt bei 248°, sublimirt bei höherem Erhitzen in feinen wolligen Nadeln und reducirt nicht Kupfersalze.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3$.

Procente: C = 77.10, H = 6.02, N = 16.88.

Gef. » C = 77.04, H = 6.09, N = 17.11.

Ditolyltriazolsilber, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}Ag-N \end{array} C \cdot C_7H_7$, entsteht

auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung zu einer alkoholischen Lösung des Triazols als Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt, kleine, weisse, in feuchtem Zustande sehr lichtempfindliche Nadeln bildet, kaum in kaltem Wasser und in Spiritus, schwer in heissem Wasser, leicht in Ammoniak löslich ist und bei etwa 240° sich zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_3Ag$.

Procente: Ag = 30.33.

Gef. » Ag = 29.95.

Acetylditolyltriazol, $C_{16}H_{14}N_3 \cdot C_2H_3O$, wird durch Kochen des Triazols mit trockenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, Eintragen des Reactionsproducts in Wasser und Umkrystallisiren des ungelösten Theils aus Spiritus in reinem Zustande erhalten. Es bildet weisse, bei $129-130^{\circ}$ schmelzende Prismen.

Analyse: Ber. Procente: N = 14.43.

Gef. » N = 14.83.

Ditolylidihydotetrazin, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \text{N} \cdots \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \end{array} C \cdot C_7H_7$.

Diese Verbindung entsteht neben dem Ditolenylhydrazidin in untergeordneter Menge und wird von demselben durch verdünnte Essigsäure, worin sie unlöslich ist, getrennt. Als Hauptproduct der Reaction zwischen Tolenyylimidoäther und Hydrazin entsteht sie, wenn man einen Ueberschuss von Hydrazin anwendet, etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazinsulfat auf jedes Mol. salzsauren Imidoäther.

13 Th. Hydrazinsulfat werden durch 34 Th. 30procentiger Kalilauge zersetzt und unter kräftigem Umschütteln das aus 20 Th. salzsaurem Tolenyylimidoäther und 17 Th. Kalilauge bereitete Gemisch nach und nach hinzugefügt. Nach etwa halbstündigem Stehen setzt man 20 Th. Spiritus und noch 13 Th. fein zerriebenes Hydrazinsulfat hinzu, lässt einige Stunden stehen und fügt dann 16 Th. Kalilauge und nach etwa 12 Stunden nochmals 16—17 Th. Lauge zu. Die bei dem Zusatz der Lauge eintretende Erwärmung beschleunigt die Reaction. Es scheidet sich die Dihydotetrazinverbindung in langen, gelben, feinen, charakteristischen Nadeln ab, die die ganze Masse in einen dicken Brei verwandeln. Man saugt den Brei scharf ab, trocknet das ausgeschiedene Gemenge, zieht im Extractionsapparat mit Aceton aus, um die anorganischen Salze zu entfernen, verdampft

die extrahirte Masse, schüttelt sie mit 2 procentiger Salzsäure, um die kleine Menge nebenher entstandenen Ditolenylhydrazidins zu entfernen, und krystallisirt den ungelösten Theil aus Spiritus um, dem man zur Reduction von etwas entstandenem Tetrazin etwas Essigsäure und Zinkstaub zusetzt.

Das beim Absaugen des Breies gewonnene Filtrat enthält, wie man leicht mittels Pikrinsäure oder salpetriger Säure erkennen kann,

noch beträchtliche Mengen von Tolenylhydrazidin, $C_7H_7C \begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ NH.NH_2 \end{matrix}$, neben unverändertem Hydrazin. Wird diese Lösung eingedampft, so scheiden sich noch grosse Mengen von Dihydotetrazin aus. Man verdampft deshalb das gesammte Filtrat zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aceton u. s. w. gerade so, wie die zuerst ausgeschiedene Krystallmasse.

Das Ditolyldihydotetrazin bildet lange, dünne, gelbe Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Spiritus, Aceton, Benzol sind und bei 235° unter Rothfärbung und Oxydation zum Tetrazin schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$.

Procente: C 72.72, H 6.06, N 21.22.

Gef. » » 72.50, » 6.29, » 21.09.

Das Ditolyldihydotetrazin oxydirt sich in feuchtem Zustande sehr leicht schon durch den Luftsauerstoff, indem es 2 H abspaltet und sich in das bläulich-roth gefärbte Ditolyltetrazin, $C_{16}H_{14}N_4$, verwandelt. Deshalb enthält an der Luft getrocknetes Dihydotetrazin stets etwas Tetrazin beigemengt, was man durch die Färbung desselben leicht erkennen kann. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure, salpetrige Säure wird es sofort in das Tetrazin übergeführt. Andererseits entsteht es sehr leicht aus dem Tetrazin beim Erwärmen des Letzteren mit Zinkstaub und Eisessig. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wird es jedoch seinerseits weiter zersetzt, indem es Ammoniak abspaltet und in eine $C_{16}H_{14}N_3$ zusammengesetzte Verbindung übergeht, von der noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, ob sie mit Ditolyltriazo

identisch oder nur isomer ist. Denn da dem Ditolyltriazo nach seinen verschiedenen Entstehungsweisen die unsymmetrische Constitution $C_7H_7.C \begin{matrix} N \\ \diagdown \\ NH-N \end{matrix} C.C_7H_7$ zukommen muss, so ist leicht

zu verstehen, dass das aus dem Dihydotetrazin sich bildende Triazol,

$C_7H_7.C \begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ N-N \end{matrix} C.C_7H_7$, symmetrisch constituirt und mit jenem

isomer sein kann. Die gefundenen Unterschiede sind aber so gering,

dass nach den bisher vorliegenden Erfahrungen eine Entscheidung darüber, ob Identität und Tautomerie, oder Isomerie vorliegt, nicht getroffen werden kann.

Das aus dem Dihydrotetrazin erhaltene Ditolyltriazol schmolz bei 241° (das auf anderem Wege bereitete schmilzt bei 248°), sublimirte ebenfalls bei stärkerem Erhitzen in wolligen Nadeln und verhielt sich Lösungsmitteln u. s. w. gegenüber wie das Ditolyltriazol. Es müssen weitere Versuche zur Entscheidung der Frage der Identität oder Isomerie unternommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3$.

Procente: N 16.86.

Gef. » » 16.43.

Dieselbe Zersetzung in Ammoniak und in Triazol erleidet das Ditolyl-dihydrotetrazin, wenn man zu seiner warmen alkoholischen Lösung so lange Natrium hinzugefügt, bis die Flüssigkeit beim Schütteln mit Luft sich nicht mehr roth färbt.

Kocht man das Ditolyl-dihydrotetrazin mit Salzsäure, so erleidet es eine Veränderung nach zwei Richtungen. Zum Theil wird es in eine stärker basische isomere Verbindung, das Ditolylisodihydrotetrazin, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \text{N} - \text{NH} \\ \text{NH} - \text{N} \end{array} \cdot C_7H_7$, zum Theil unter Ab-

spaltung von Hydrazin (oder dessen Zersetzungsproducten) in Ditolylbiazoxol, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} - \text{N} \end{array} \cdot C_7H_7$, umgewandelt.

Ditolylisodihydrotetrazin, $C_7H_7 \cdot C \begin{array}{l} \text{N} - \text{NH} \\ \text{NH} - \text{N} \end{array} \cdot C_7H_7$.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man am besten das Ditolyl-dihydrotetrazin mit etwa der 20fachen Menge rauchender Salzsäure so lange, bis eine Probe beim Schütteln mit Luft sich nicht mehr röthet. Das Dihydrotetrazin löst sich zuerst klar auf, bald aber scheidet sich ein Theil als weisse Krystallmasse ab. Nach beendigter Reaction verdünnt man mit Wasser, filtrirt heiss und kocht den ungelösten Theil (das Biazoxol) wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus. Die vereinigten Filtrate wurden mit Kaliumcarbonat ausgefällt und der Niederschlag aus Spiritus umkrystallisirt.

Das Ditolylisodihydrotetrazin krystallisirt in weissen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Spiritus und Aceton, schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 295° und wird durch Oxydationsmittel nicht roth.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$.

Procente: C 72.72, H 6.02, N 21.26.

Gef. » » 72.39, » 6.07, » 20.94.

Das Ditolylbiazoxol bildet stark glänzende farblose flache Nadeln, ist unlöslich in Wasser, in Säuren und Alkalien, schwer löslich in Spiritus und Aceton und bildet leicht übersättigte Lösungen. Es schmilzt bei 233—234°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O$.

Procente: C 76.80, H 5.60, N 11.20.

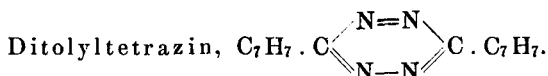
Gef. » » 76.91, » 5.53, » 11.91.

Das Biazoxol giebt mit Silbernitrat eine charakteristische Verbindung. Setzt man zu einer heissen alkoholischen Lösung des Biazoxols alkoholische Silbernitratlösung, so scheidet sich beim Erkalten das Ditolylbiazoxol-Silbernitrat, $C_{16}H_{14}N_2O \cdot AgNO_3$, in weissen Nadeln aus. Die Verbindung ist kaum löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, ist sehr wenig lichtempfindlich und verpufft oberhalb 280°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O \cdot AgNO_3$.

Procente: Ag 25.71.

Gef. » » 25.34.



Das Tetrazin entsteht aus der Dihydroverbindung sowohl durch den Sauerstoff der Luft, als auch durch Oxydationsmittel. Zur Darstellung kann man das rohe Ditolyl-dihydrotetrazin, wie es aus Hydrazin und Imidoäther erhalten wird, benutzen. Man löst das Rohproduct in Alkohol, fügt Eisenchlorid hinzu, lässt einige Zeit stehen, verdampft die Flüssigkeit, trocknet den Rückstand und zieht ihn mit wenig Benzol aus. Das Tetrazin löst sich, während unverändertes Dihydrotetrazin ebenso wie seine Beimengungen ungelöst bleiben. Die filtrirte Benzollösung wird verdampft und der Rückstand aus Aceton umkrystallisirt.

Das Ditolyltetrazin bildet dunkelrothe, blauschiebige, flache Nadeln oder Blätter, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr leicht löslich in Benzol. Es schmilzt bei 233°, d. h. bei derselben Temperatur, bei welcher das Dihydrotetrazin schmilzt, weil beim Erhitzen das Dihydrotetrazin in Tetrazin übergeht. Durch Kochen mit Säuren wird das Tetrazin nicht angegriffen, dagegen wird es beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht unter Abspaltung von Stickstoff zu $C_{16}H_{16}N_2O$ zersetzt. (Diese Zersetzung, welche genau wie bei dem Diphenyltetrazin eintritt, ist nicht weiter verfolgt worden.)

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4$.

Procente: C 73.28, H 5.34, N 21.38.

Gef. » » 73.21, » 5.41, » 21.41.

Im Anfang der Untersuchung, als der Verlauf der Reaction noch nicht aufgeklärt war, wurde ein etwas anderes Verfahren zur Darstellung und Aufarbeitung der Reactionsproducte eingeschlagen und hierbei noch eine Verbindung, das Ditolenylimidin $C_{17}H_{17}N_3$ erhalten. Fein zerriebenes Hydrazinsulfat (30 g) wurde in die äquivalente Menge 30procentiger Kalilauge eingetragen, nach dem Erkalten salzsaurer Tolonylimidoäther (35 g) hinzugefügt und tüchtig geschüttelt. Nach 12 Stunden wurde noch halb so viel Kalilauge, als bereits angewendet worden war, hinzugefügt und unter häufigem Schütteln 14 Tage stehen gelassen. Darauf wurde die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt, mit Aceton extrahirt, die Acetonlösung verdampft, der Rückstand mit 5procentiger Salzsäure geschüttelt, worin sich das Ditolenylhydrazidin löste, und der ungelöste Theil mit Benzol gewaschen, wodurch das Ditolyltetrazin entfernt wurde, und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Dieser Theil erwies sich der Hauptsache nach als das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche salzsaure Salz des Ditolenylimidins. Das Salz wurde in kochendem Wasser gelöst und mittels Kaliumcarbonat das Ditolenylimidin in Freiheit gesetzt und niedergeschlagen. Es krystallisirt aus Spiritus in langen derben Nadeln, schmilzt glatt bei 161° , ist wenig in Wasser, leichter in Spiritus löslich und zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit seines salzsauren und namentlich seines salpetersauren Salzes (Schmp. 155°) aus. Bei den späteren Darstellungen der Hydrazidine etc. ist diese Verbindung nicht wieder aufgefunden worden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3$.

Procente: C 76.48, H 6.77, N 16.74.

Gef. » » 76.00, » 6.81, » 17.32.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{17}N_3 \cdot HCl + H_2O$ bildet feine weisse Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden und bei 252° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3 \cdot HCl + H_2O$.

Procente: Cl 11.62.

Gef. » » 11.42.

Das Golddoppelsalz, $C_{16}H_{17}N_2 \cdot HAuCl_3$ scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid zu der salzsauren Lösung der Base in gelben, sehr leicht sich zersetzenden Schüppchen ab. Es schmilzt unter völliger Zersetzung bei 148° .

Analyse: Ber. Procente: Au 33.32.

Gef. » » 34.04.

Triacetyl-Ditolenylimidin, $C_{16}H_{14}N_3 \cdot (C_2H_3O)_3$ entsteht beim Kochen des Imidins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Man trägt das Reactionsproduct in Wasser ein, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, zieht mit Aether aus und krystallisirt den beim Ver-

dunden der ätherischen Lösung bleibenden Rückstand aus Essigäther um. Es bildet farblose, bei 117° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{23}N_3O_3$.

Procente: N 11.14.

Gef. » » 11.73.

600. Wilhelm Traube: Ueber Isonitramine. II.

[Vorläufige Mittheilung aus dem ersten Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November.)

Nach einer kürzlich erschienenen Mittheilung ¹⁾ haben die HH. Mac Donald und Masson durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Natrium in Aethylalkohol ein Salz von der Formel $H_2CN_4O_4Na_2$ erhalten.

Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von mir beschriebenen Natriumsalze des Methylendiisonitramins, welches ich durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine mit Natriumäthylat oder alkoholischem Natron versetzte Lösung von Aceton in Alkohol erhalten habe ²⁾.

Im weiteren Verfolg meiner Untersuchungen über die Fähigkeit verschiedener Körper, sich bei Gegenwart von Alkalien mit Stickoxyd zu verbinden, war es mir nicht entgangen, dass Stickoxyd bei längerem Durchleiten auch schon in einer Lösung von Natriumäthylat in Alkohol allein einen Niederschlag hervorbringt. Derselbe ist aber äusserst geringfügig im Vergleich zu der schnell eintretenden und sich stetig und stark vermehrenden Fällung, welche erfolgt, sobald man Aceton zu einer solchen Lösung zufügt.

Ich habe jenen Niederschlag, der nach Mac Donald und Masson das Natriumsalz des Methylendiisonitramins ist, bei den von mir gewählten Versuchsbedingungen nie in einer zur weiteren Untersuchung auch nur einigermaassen hinreichenden Menge erhalten können. Seine Bildung habe ich auf das Vorhandensein von Verunreinigungen im Alkohol zurückgeführt.

Da in der citirten Publication von Mac Donald und Masson die Darstellungsweise der Verbindung nicht genauer angegeben ist, so bleibt es zunächst unentschieden, ob die von ihnen erhaltenen Resultate durch anders gewählte Versuchsbedingungen erzielt oder durch Anwendung weniger reinen Alkohols beeinflusst worden sind.

¹⁾ Proceedings of the Chemical Soc., Sitzung vom 1. November 1894.

²⁾ Diese Berichte 27, 1507. Es entsteht aus dem Aceton unter Abspaltung von Essigsäure, und kann auch aus Acetophenon gewonnen werden in welchem Falle sich Benzoësäure aus dem Keton abspaltet.