

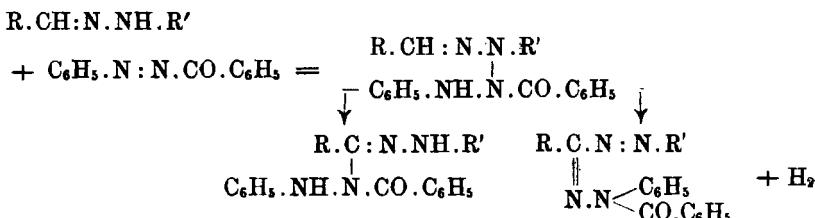
Die Substanz ist bimolekular; sie gibt keine Liebermannsche Reaktion und lässt sich mit Zink und Salzsäure nur schwer reduzieren. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure bildet sich in geringer Menge eine chlorhaltige Substanz.

## 240. M. Busch, Helmut Müller und Eugen Schwarz: Über Tetrazone aus Hydrazonen und Azoverbindungen.

[Aus d. Institut für Angew. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. April 1923.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Herm. Kunder<sup>1)</sup> berichtet, daß Benzaldehyd-phenyl-hydrazone sich leicht mit Benzolazo-benzoyl vereinigen und hierbei Additionsprodukte, Tetrazan-Derivate, entstehen, in denen wir sehr labile Gebilde vor uns haben; je nach den Versuchsbedingungen werden sie in stabile Hydrazino-hydrazone oder unter weitgehender intramolekularer Umgruppierung in Formazyl-Abkömmlinge übergeführt, Vorgänge, die durch folgende Formelbilder veranschaulicht werden:



Während ich mit den H.Hrn. Müller und Schwarz die neue Reaktion verfolgte und meiner Erwartung entsprechend sich gezeigt hatte, daß Acylazo-Verbindungen das fragliche Additionsvermögen allgemein zukommt, erschienen die Mitteilungen von O. Diels<sup>2)</sup> über die Reaktion zwischen Azodicarbonsäure-ester und Aminen oder Enolen. Wie aus der inzwischen von Diels in den Annalen<sup>3)</sup> veröffentlichten Zusammenfassung seiner schönen Untersuchungen hervorgeht, erfolgt dort wie hier die Addition der Acylazoderivate an solche Moleküle, die labilen Wasserstoff besitzen. Allerdings haben wir ebenso wie Diels feststellen müssen, daß auch bei den Hydrazonen die Verhältnisse sich an Hand unserer heutigen Strukturformeln noch nicht klar überblicken lassen. Während wir einerseits einen Beweis für unsere Ansicht, daß der Imid-Wasserstoff des Hydrazons die Reaktion vermittelt, in der Tatsache sehen, daß Hydrazone aus sekundären Hydrazinen,  $R.CH:N.NR_2$ , nicht addieren, vermögen wir andererseits keine Erklärung dafür zu finden, daß auch Keton-hydrazone,  $R_2C:N.NH.R$ , sich meist unzugänglich erweisen, obwohl in ihnen die gleichen Verhältnisse bzgl. der Imidgruppe obzuwalten scheinen.

Wie bereits angedeutet, zeigen Azobenzol und seine Abkömlinge keine Neigung zur Addition an Hydrazone, dagegen haben wir außer dem eingangs erwähnten Benzolazo-benzoyl Phenylazo-carbonsäure-ester, Phenylazo-carbon-amid und -anilid, Phenyl-

<sup>1)</sup> B. 49, 2347 [1916].

<sup>2)</sup> B. 54, 213 [1921]; 55, 1524, 2443 [1922].

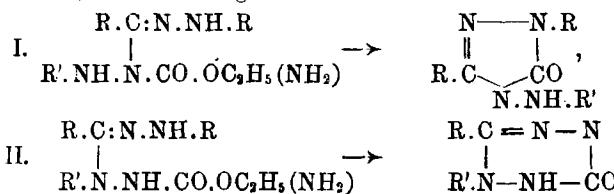
3) A. 429. 1.

azo-acetaldoxim, Azodibenzoyl und Azodicarbonsäure-ester mit Erfolg zur Reaktion heranziehen können, wobei die letztergenannte Verbindung sich durchweg als die reaktionsfähigste erwiesen hat. Die Komponenten vereinigen sich meist schon bei gewöhnlicher Temperatur in alkohol. Lösung, wobei der Reaktionsverlauf durch die Gegenwart von Wasserstoff-Ionen in günstigem Sinne beeinflußt wird, oder beim direkten Zusammenschmelzen. Bemerkenswert ist, daß die beiden -- wahrscheinlich stereoisomeren -- Formen des Acetaldehyd-phenylhydrazons unter geeigneten Bedingungen auch zu zwei isomeren Tetrazenen führen, die räumliche Anordnung in der Hydrazon-Molekel also erhalten bleibt; auch ließ sich eine Form in die andere überführen.

Die neuerdings gewonnenen Tetrazane zeigen alle die labile Natur der zuerst aus Phenylazo-benzoyl erhaltenen Derivate, allerdings konnte die bei letzteren unter dem Einfluß von Pyridin oder Ammoniak sich so leicht vollziehende Oxydation und Umlagerung in die roten Formazyl-Verbindungen nur in bestimmten Fällen wieder beobachtet werden. Der Eintritt dieser Reaktion ist am besten in alkalisch-alkoholischer Lösung zu erkennen, und zwar zeigte sich, daß die einer monoacylierten Azoverbindung entstammenden Tetrazane unter dieser Bedingung eine dunkelrote Lösung gaben, also Formazyl-Verbindungen entstehen, wobei jedoch manchmal ein größerer oder geringerer Teil des Tetrazens auch dem gleich zu erörternden anderen Prozeß anheimfällt. Die gelben alkohol. Lösungen der diacylierten Tetrazane,  $R.CH:N.NR.N(CO.R).NH.CO.R$ , werden dagegen auf Zusatz von Lauge mehr oder weniger leicht entfärbt<sup>4)</sup>; hier vollzieht sich die Umlagerung der Molekel im gleichen Sinne wie unter der Einwirkung von Säure oder vielfach auch schon in Schmelzfluß, d. h. es erfolgt eine Wanderung der Azogruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff (Carbonyl) des Hydrazons:



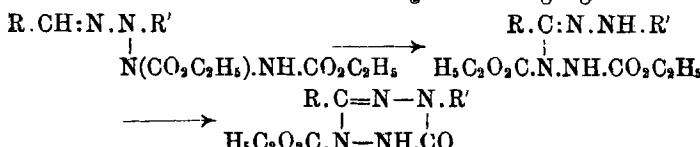
Es entstehen Hydrazino-hydrazone, die ihrerseits spontan eine innere Kondensation erfahren, wenn der Säurerest der Azogruppe hierzu die Möglichkeit bietet, d. h. wenn eine Carboxyl- oder Carbonamidgruppe als solche oder alkyliert in der Molekel vorhanden. Unter Austritt von Alkohol, Ammoniak oder Amin erfolgt Ringkondensation, die je nach der Konstitution des Hydrazino-hydratons zu einem Triazol oder einem Tetrazin führen kann, wie aus folgenden Formeln ersichtlich:



Die Entscheidung zwischen beiden Formeln müßte sich nach dem Verhalten des Kondensationsproduktes ohne weiteres treffen lassen; denn

<sup>4)</sup> Der Grund für das verschiedene Verhalten der Tetrazane ist darin zu suchen, daß die Diacylverbindungen zu Formazyl-Derivaten führen würden, die 2 Acylreste am gleichen Stickstoff tragen, eine bekannt ungünstige Gruppierung.

ein Triazol-Abkömmling nach I kann im Gegensatz zum Tetrazin keine sauren Eigenschaften besitzen, sollte auch zur Bildung eines Nitrosamins befähigt sein. Die Untersuchung ergab, daß je nach der Natur der eingebrachten Azoverbindung die eine oder die andere Form sich einstellt, und zwar erfolgt bei monacyliertem Azokörper die Umlagerung des Tetrazans zum Hydrazino-hydrazon derart, daß der das Acyl tragende Stickstoff sich an den Carbonyl-Kohlenstoff des Hydrazons legt (nach I). Trägt die Azogruppe beiderseits Acyl, ist also in den obigen Formeln R' durch Acyl vertreten, so erscheint System II bevorzugt. So haben wir bei den Tetrazanen aus Azodicarbonsäure-ester folgenden Vorgang:



Die erhaltenen Keto-tetrahydrotetrazin-carbonsäure-ester, denen natürlich auch die tautomere Enolform zukommen kann, besitzen deutlich saure Eigenschaften und zeigen keine Neigung zur Bildung von Nitrosaminen. Während die zur Ringkondensation führende Hydrolyse des Tetrazanesters sich spielend leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, setzt der Tetrazin-carbonsäure-ester verseifenden Agenzien den größten Widerstand entgegen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß der Azodicarbonsäure-ester sich in manchen Fällen als ausgezeichnetes Dehydrierungsmittel erweist; so wird z. B. asymm. sekundären Hydrazinen glatt der Wasserstoff entzogen, wobei je nach den Reaktionsbedingungen Tetrazen,  $\text{R}_2\text{N}.\text{N}:\text{N}.\text{NR}_2$  oder quaternäre Hydrazine,  $\text{R}_2\text{N}.\text{NR}_2$ , entstehen. Über diese mit Hrn. Pechtold ausgeführten Versuche soll in einer weiteren Abhandlung demnächst berichtet werden.

#### Beschreibung der Versuche<sup>5).</sup>

Benzolazo-benzoyl wird von Aceton-, Acetophenon- und Benzophenon-phenylhydrazen weder in Lösung noch beim Zusammenschmelzen der Komponenten addiert; in Lösung setzt bei Zimmertemperatur langsam eine Reduktion der Azoverbindung zu Benzoyl-phenyl-hydrizin ein.

#### Versuche mit Azodibenzoyl.

1-Benzal-2-phenyl-3,4-dibenzoyl-tetrazan,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{N.N}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{N}(\text{CO.C}_6\text{H}_5).\text{NH.CO.C}_6\text{H}_5$ , aus Azodibenzoyl<sup>6)</sup> und Benzaldehyd-phenylhydrazen. Äquimolekulare Mengen der Komponenten wurden in Ätherlösung zusammengebracht. Die dunkelrote Lösung begann sich nach einiger Zeit aufzuhellen und war nach Verlauf einiger Stunden rein gelb, während sich zugleich eine geringe Menge feiner, langer Nadeln ausgeschieden hatte, die als Dibenzoyl-hydrizin erkannt wurden; nachdem diese abfiltriert, wurde die Lösung der Verdunstung überlassen, wobei glänzende, schön gelbe Nadeln zur Abscheidung kamen, die sich nach einmaligem Umkristallisieren als einheitlich erwiesen und ziemlich scharf bei  $139^\circ$  schmolzen. Ausbeute

<sup>5)</sup> Die Versuche mit Benzolazo-benzoyl, Azodibenzoyl, Benzolazo-carbonsäure-ester und Phenyl-acetaldoxim wurden von Hrn. Müller, die übrigen von Hrn. Schwarz ausgeführt.

<sup>6)</sup> Mohr, J. pr. [2] 70, 286.

ca 70% der theoretischen. Das Tetrazan ist leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und kaum löslich in Petroläther.

0.1355 g Sbst.: 0.3695 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1101 g Sbst.: 12.6 ccm N (17.5°, 742 mm).

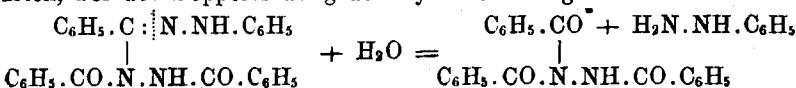
C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 74.6, H 5.06, N 12.92.  
Gef. » 74.4, » 4.90, » 12.95.

Durch nascierenden Wasserstoff wird das Tetrazan-Derivat leicht in Benzaldehyd-phenylhydrazone und Dibenzoyl-hydrazin zerlegt. Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Zinkstaub, so wird die gelbe Flüssigkeit bald entfärbt, und nach Entfernung des Zinkstaubs fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser zunächst das genannte Hydrazon aus, dann folgt bei weiterem Verdünnen mit Wasser das Hydrazin in farblosen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den in der Literatur angegebenen Schmp. 238° zeigten. Wird das Tetrazan einige Grade über seinen Schmp. erhitzt, so erstarrt das rotgelbe Öl bald zu einer farblosen Masse, die bei weiterem Erhitzen erst über 180° wieder zum Schmelzen kommt. Der Vorgang ist nicht mit Gewichtsverlust verbunden; er beruht vielmehr auf der intramolekularen Umlagerung des Tetrazans zum C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.N.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> Dibenzoylhydrazino-benzal-phenylhydrazone, das sich auch sehr leicht bildet, wenn die alkohol. Lösung des Tetrazans mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt wird, wobei die gelbe Farbe der Lösung bald verschwindet. Durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Ammoniak, fällt das Umlagerungsprodukt als weißer, krystalliner Niederschlag aus. Aus konz. alkohol. Lösung schießt das Produkt in farblosen Nadeln vom Schmp. 192° an. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, weniger leicht in Äther und Chloroform.

0.1219 g Sbst.: 0.3321 g CO<sub>2</sub>, 0.0541 g H<sub>2</sub>O. — 0.086 g Sbst.: 10 ccm N (14°, 741 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 74.6, H 5.06, N 12.92.  
Gef. » 74.29, » 4.96, » 13.31.

Diese Umlagerung des Tetrazans vollzieht sich auch in essigsaurer Lösung, selbst bei längerem Sieden in Benzol tritt sie ein. Die oben angegebene Konstitution des Hydrazino-hydrazons ergibt sich einwandfrei aus dem Verlauf der hydrolytischen Spaltung mittels Mineralsäure. Wird nämlich die alkohol. Lösung nach Zusatz von verd. Schwefelsäure längere Zeit gekocht und der Alkohol größtenteils dann abdestilliert, so erhält man beim Erkalten der Lösung ein krystallines Produkt, das sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als reines Tribenzoyl-hydrazin<sup>7)</sup> erwies, während aus der sauren Reaktionsflüssigkeit beim Übersättigen mit Lauge Phenyl-hydrazin abgeschieden wurde. Die Spaltung hat also, wie zu erwarten, bei der Doppelbindung des Hydrazons eingesetzt:



Ammoniak und Pyridin lassen das vorliegende Tetrazan im Gegensatz zum Benzal-diphenyl-benzoyl-tetrazan<sup>8)</sup> unverändert.

Bei der Einwirkung von Azodibenzoyl auf Benzaldehyd-p-bromphenylhydrazone geht, auch wenn bei der Reaktion jede Erwär-

<sup>7)</sup> Stollé und Benrath, J. pr. [2] 70, 274.

<sup>8)</sup> B. 49, 2347 [1916].

mung vermieden wird, das sicherlich zunächst entstehende Tetrazan sofort in Dibenzoylhydrazino-benzaldehyd- $C_6H_5.C:N.NH.C_6H_4.Br$  bromphenylhydrazon über. Die Komponenten wurden in Äther zusammengebracht, die  $C_6H_5.CO.N.NH.CO.C_6H_5$ , ätherische Lösung des Azokörpers entfärbt sich bei Zusatz des Hydrazons in wenigen Augenblicken, alsdann beginnen die farblosen Krystallnadeln des Hydrazino-hydrazons sich abzuscheiden. Schmp. 200°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

0.1431 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 734 mm).

$C_{27}H_{21}O_2N_4Br$ . Ber. N 10.9. Gef. N 10.65.

Die hydrolytische Spaltung mit verd. Schwefelsäure verläuft analog wie bei der bromfreien Verbindung, (siehe oben); sie führt zu Tribenzoylhydrazin und *p*-Bromphenyl-hydrazin.

Äthyliden-phenyl-dibenzoyl-tetrazan,  
 $CH_3CH:N.N(C_6H_5).N(CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$ .

1.  $\beta$ -Form aus  $\beta$ -Acetaldehyd-phenylhydrazon<sup>9)</sup> und Azodibenzoyl. Aus der ätherischen Lösung der Komponenten scheidet sich das Tetrazan nach einigen Stunden in schönen, glänzenden, gelben Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 158° aufweisen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas schwerer in Benzol, wenig löslich in Äther.

0.0918 g Sbst.: 11.8 ccm N (19.5°, 738 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_4$ . Ber. N 15.05. Gef. N 14.64.

2. Die  $\alpha$ -Form wurde in der gleichen Weise aus  $\alpha$ -Acetaldehyd-phenylhydrazon gewonnen. Aus der ätherischen Reaktionsflüssigkeit hatten sich über Nacht große, gelbe Krystalldrusen abgesetzt. Beim Umkristallisieren aus Alkohol fielen gelbe Nadeln an, die bei 144—145° schmolzen; im Gegensatz zu den Hydrazon-Isomeren zeigt also hier die  $\alpha$ -Form den niedrigeren Schmelzpunkt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei dem Isomeren.

0.0795 g Sbst.: 10.3 ccm N (18.5°, 743 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_4$ . Ber. N 15.05. Gef. N 14.8.

Unter dem Einfluß von Ammoniak lagert sich die  $\beta$ -Form in alkohol. Lösung leicht in das Isomere um, während durch Salzsäure beide Formen in ein und dasselbe Dibenzoylhydrazino- $CH_3.C:N.NH.C_6H_5$  acetaldehyd-phenylhydrazon überge- $C_6H_5.CO.N.NH.CO.C_6H_5$  führt werden. Fügt man zur alkohol. Lösung des einen oder des anderen Tetrazans einige Tropfen konz. Salzsäure, so entfärben sich die Lösungen, und beim Verdünnen mit Wasser fällt das Hydrazino-hydrazon in Nadelchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 178—179° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol in der Wärme, schwerer in Eisessig, wenig löslich in Äther und Ligroin.

0.1431 g Sbst.: 18.3 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_4$ . Ber. N 15.05. Gef. N 14.65.

Acetophenon- und Benzophenon-phenylhydrazon legen sich mit Azodibenzoyl nicht zusammen, auch nicht bei Gegenwart von Säure; wir konnten lediglich feststellen, daß — sonderlich beim Acetophenon-hydrazon — ein erheblicher Teil der Azoverbindung zum Dibenzoyl-hydrazin reduziert wird, wenn die Komponenten längere Zeit in Lösung verweilen. Ebensowenig führten Versuche mit Benzalazin und Benzaldehyd-methylphenylhydrazon zu einem positiven Ergebnis.

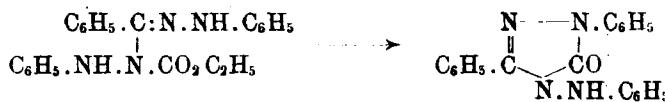
Während Azodibenzoyl in Alkohol oder Äther leicht an Hydrazone sich anlegt, gelangt man beim Phenylazo-carbonsäure-äthylester nur unter Zuhilfenahme der katalytischen Wirkung von Wasserstoff-Ion zum Ziel; in Alkohol bei Gegenwart einer Spur Salzsäure oder auch in Eisessig geht die Tetrazan-Bildung vonstatten.

1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazan-3-carbonsäure-äthylester,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus Benzaldehyd-phenylhydrazone und Phenylazo-carbonsäure-ester in Eisessig-Lösung. Aus der Reaktionsflüssigkeit hatten sich nach einigen Tagen große, schöne, gelbe Nadeln abgeschieden, die bei  $124-125^\circ$  unter schwachem Blasenwerfen zu einem braunroten Öl schmolzen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol änderte sich der Schmp. nicht wesentlich. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther.

0.0979 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ . Ber. N 14.97. Gef. N 14.99.

Das vorliegende Tetrazan nimmt in Eisessig-Zinkstaub in normaler Weise leicht Wasserstoff auf, wobei es in Phenylhydrazin-carbonsäure-äthylester und Benzaldehyd-phenylhydrazone zerlegt wird; die beiden Reduktionsprodukte lassen sich aus der vom Zinkstaub abfiltrierten Eisessig-Lösung durch fraktioniertes Fällen mit Wasser ohne Mühe erhalten, wobei zuerst vorwiegend das Hydrazon zur Abscheidung kommt. Gegenüber den meisten anderen Tetrazan-Derivaten ist das zuletzt beschriebene auffallend beständig gegen Salzsäure, d. h. die normale Umlagerung zum entsprechenden Hydrazino-hydrazone lässt sich auf diesem Wege schlecht erreichen; versetzt man dagegen die alkohol. Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge, so nimmt die gelbe Flüssigkeit unter vorübergehender Entfärbung einen schwach rötlichen Ton an, und durch Zusatz von Wasser lassen sich nun farblose Nadelchen ausfällen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man glänzende Nadeln, die bei  $175^\circ$  zu einem farblosen Öl schmelzen. Löslich in Äther und siedendem Alkohol, leicht löslich in Benzol. Die Verbindung zeigt weder saure noch basische Eigenschaften. Der Analyse zufolge hat das intermediär gebildete Hydrazino-hydrazone ein Molekül Alkohol abgegeben, wobei unter Ringkondensation Diphenyl-anilino-triazolon folgendermaßen entstanden ist:



0.1003 g Sbst.: 15 ccm N (13°, 732 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_4$ . Ber. N 17.07. Gef. N 17.20.

Äthyliden-diphenyl-tetrazan-carbonsäure-äthylester,  $CH_3CH \cdot N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus Acetaldehyd-phenylhydrazone und Phenylazo-carbonsäure-ester. Die Reaktion vollzieht sich nur in Gegenwart von Wasserstoff-Ion, und zwar arbeitet man am besten in alkohol. Lösung, der man einen Tropfen Salzsäure hinzufügt; unter dieser Bedingung scheidet sich das Additionsprodukt innerhalb einiger Stunden in gelben Nadeln ab, die bereits vollkommen rein sind und bei  $105-106^\circ$  zu einem braunroten Öl schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin, kaum in Petroläther. Die aus der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Form des Hydrazons gewonnenen Produkte erwiesen sich als identisch, was nicht verwundern kann, da bei Gegenwart von Salzsäure

nur die  $\beta$ -Form existiert, von der sich deshalb auch das neue Tetrazan ableiten dürfte.

0.0849 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{17}H_{20}O_3N_4$ . Ber. N 17.94. Gef. N 17.8.

Während sich das vorliegende Tetrazan gleich dem entsprechenden Benzalderivat als ziemlich beständig gegen Mineralsäure erweist, wirkt Ätzlauge leicht ein; die schwach erwärmte alkohol. Lösung verliert auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge alsbald ihre Gelbfärbung, die einer bald tief dunkelroten Platz macht. Durch Wasser wird aus der alkalischen Flüssigkeit ein rotes Öl gefällt, in dem seiner Färbung nach ein Formazyl-Derivat vorliegen dürfte; auch die Farbe in konz. Schwefelsäure — grünblau — spricht für diese Annahme<sup>10)</sup>. Da das Produkt keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, haben wir von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen. — Mit Keton-hydrazenen war der Phenylazo-carbonsäure-ester nicht in Reaktion zu bringen.

Von allen bisher untersuchten Acylazoverbindungen zeigt das Phenyl-azo-acetaldehydioxim<sup>11)</sup> die geringste Neigung, sich mit Hydrazonen zu vereinigen, nur mit Acetaldehyd-phenylhydrazen vollzieht sich die Tetrazan-Synthese ziemlich glatt, sofern man in sauren Medien arbeitet.

$\text{\AA}thyliden-diphenyl-tetrazan-acetaldoxim$ ,  $CH_3.CH:N.N(C_6H_5).N(C[CH_3]:NOH).NH.C_6H_5$ :  $\beta$ -Acetaldehyd-phenylhydrazen und Phenylazo-acetaldoxim wurden in Äther unter Zusatz von einem Tropfen Eisessig zusammengebracht. Bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels hatte sich das Tetrazan nach 24 Stdn. fast quantitativ in orangegelben Nadelchen abgeschieden, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren ließen und bei 83° zu einem rotbraunen Öl schmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, auch löslich in Ligroin.

0.1638 g Sbst.: 33.3 ccm N (15.8°, 747 mm).

$C_{16}H_{19}ON_5$ . Ber. N 23.57. Gef. N 23.44.

Die  $\alpha$ -Form des Acetaldehyd-phenylhydrazons nahm die Azoverbindung unter den gleichen Bedingungen nicht auf, doch ging in Eisessig die Tetrazan-Synthese ziemlich glatt vonstatten. Das entstandene Tetrazan erwies sich identisch mit dem aus der  $\beta$ -Form erhaltenen.

Beim Phenylazo-carbonamid ist die Neigung, sich mit Hydrazonen zu verbinden, ebenfalls wenig ausgeprägt, auch hier erfolgte die Additionsreaktion einigermaßen glatt nur mit Acetaldehyd-phenylhydrazen, sie führt zum  $\text{\AA}thyliden-diphenyl-tetrazan-carbonamid$ ,  $CH_3.CH:N.N(C_6H_5).N(CO.NH_2).NH.C_6H_5$ : Während  $\beta$ -Acetaldehyd-phenylhydrazen in neutraler, alkohol. Lösung mit Phenylazo-carbonamid reagiert, ist bei der  $\alpha$ -Verbindung die Gegenwart einer Spur Salzsäure erforderlich; hier zeigt sich wieder die für die Addition günstigere Einstellung der  $\beta$ -Form. Das Tetrazan krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei 164° zu einem roten Öl schmelzen und bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung sich zersetzen. Die Verbindung ist löslich in siedendem Alkohol, leichter in Aceton, schwer in Äther und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

0.1058 g Sbst.: 22.9 ccm N (15°, 740 mm).

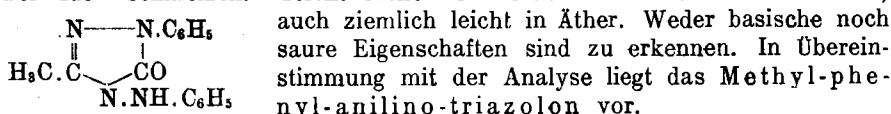
$C_{15}H_{17}ON_5$ . Ber. N 24.73. Gef. N 24.71.

Versetzt man das vorstehende Tetrazan in warmer alkohol. Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge, so wird die gelbe Lösung nach vorübergehender Entfärbung bald tief rot, durch Wasser wird nun ein rotes Produkt ge-

<sup>10)</sup> vergl. B. 49, 2853 [1916].

<sup>11)</sup> E. Bamberger, B. 36, 86 [1903].

fällt, in dem wir, da es sich auch in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löste, zunächst ein Formazyl-Derivat vermuteten; nach wiederholtem Umkristallisieren wurde es jedoch nahezu farblos und erwies sich identisch mit dem unten beschriebenen, unter dem Einfluß von Mineralsäure entstehenden Triazolon. Der Prozeß verläuft also nach 2 Richtungen, denn an der partiellen Bildung des Formazyl-Derivats ist nach dem Verhalten des Reaktionsprodukts nicht zu zweifeln. Kocht man die alkohol. Lösung des Tetrazans unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure auf, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung bald; beim Verdünnen mit Wasser fallen nun farblose Nadelchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 148° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, auch ziemlich leicht in Äther. Weder basische noch saure Eigenschaften sind zu erkennen. In Übereinstimmung mit der Analyse liegt das **Methyl-phenyl-anilino-triazolon** vor.



0.0578 g Sbst.: 10.6 ccm N (12°, 734 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_4$ . Ber. N 21.05. Gef. N 21.12.

Fügt man zu einer mit Salzsäure angesäuerten alkohol. Lösung des Triazolons überschüssiges Natriumnitrit, so fällt das nach obiger Formel zu erwartende Nitrosamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_4\text{NO}$ , bald in gelblichen Nadelchen aus, die nach dem Reinigen aus Alkohol bei 68° schmelzen; es gibt die Liebermannsche Reaktion.

0.075 g Sbst.: 15.8 ccm N (12°, 722 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$ . Ber. N 23.73. Gef. N 23.94.

**Äthyliden-diphenyl-tetrazen-carbanilid**,  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{N}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5)\text{NH.C}_6\text{H}_5)$ , aus Acetaldehyd-phenylhydrazon und Phenylazo-carbonanilid. Die beste Ausbeute an Tetrazen erhält man durch Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten im siedenden Wasserbad, bis ein klarer Schmelzfluß entstanden (ca.  $1/4$  Stde.). Aus der alkohol. Lösung der Schmelze schießt das Reaktionsprodukt in glänzenden, gelben Nadelchen an, die bei 158° zu einem roten Öl schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, weniger in Äther. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich blauviolett. Ausbeute 80—90% der theoretischen.

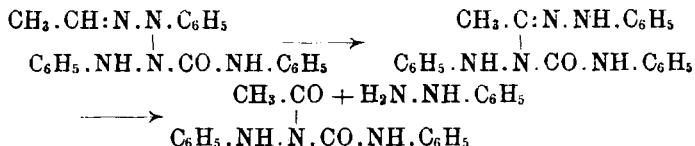
0.0912 g Sbst.: 0.2348 g  $\text{CO}_2$ , 0.050 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.117 g Sbst.: 20.2 ccm N (17°, 747 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$ . Ber. C 70.20, H 5.85, N 19.50.

Gef. » 70.22, » 6.13, » 19.74.

Die alkohol. Lösung färbt sich auf Zusatz von Ätzlauge — namentlich in der Wärme — schön dunkelrot. Gegen Salzsäure ist das Tetrazen relativ beständig, beim Kochen der salzauren alkohol. Lösung findet jedoch eine Spaltung statt derart, daß nach der Umlagerung in das entsprechende Hydrazin-hydrazon letzteres in Phenyl-hydrazin und Acetyl-diphenyl-semicarbazid zerlegt wird. Diese Acetylverbindung krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 179—180°; da sie sich nicht identisch erwies mit 1-Acetyl-1.4-diphenyl-semicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO.CH}_3)\text{NH.CO.NH.C}_6\text{H}_5$ , vom Schmp. 192°<sup>12)</sup>, so muß ihm die Formel des 2-Acetyl-1.4-diphenyl-semicarbazids zukommen; mit diesem Ergebnis ist die Konstitution des Hydrazino-hydrazons festgelegt. Unter dem Einfluß der Salzsäure hat sich also folgender Vorgang abgespielt:

<sup>12)</sup> vergl. Busch und Frey, B. 36, 1369 [1903].



0.0687 g Sbst.: 9.4 ccm N (9°, 725 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. N 15.61. Gef. N 15.80.

Benzal-diphenyl-tetrazen-carbonanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Benzaldehyd-phenylhydrazen und Phenyl-azo-carbonanilid. Die Komponenten wurden in Eisessig bei Wasserbad-Temperatur kurze Zeit erwärmt, bis der Farbenumschlag von rot nach gelbbraun eingetreten; aus der Lösung kamen nach längerer Zeit in einer Ausbeute von nur 25% Krystalle zur Abscheidung. Durch Reinigen aus Alkohol wurden gelbe Nadelchen erhalten, die bei 133° unter Blasenwerfen zu einem dunkelroten Öl schmolzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und warmem Benzol, schwerer in Äther. Von konz. Schwefelsäure werden sie mit schön violettblauer Farbe aufgenommen.

0.0412 g Sbst.: 6 ccm N (17°, 746 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_5$ . Ber. N 16.62. Gef. N 16.57.

Dies Tetrazen wird ebenfalls von Salzsäure erst bei längerem Erwärmen angegriffen; da das Reaktionsprodukt (farblose Nadeln vom Schimp. 193°) nur in sehr geringer Menge ausfiel, verzichteten wir auf die weitere Untersuchung. — Mit Ätzlauge färbt sich die alkohol. Lösung des Tetrazens schön dunkelrot, und auf Zusatz von Wasser fallen ebenso gefärbte Krystalle aus, die sich als Gemenge aus einem roten und einem farblosen Körper erwiesen; letzterer läßt sich durch häufiges Umkristallisieren aus Alkohol rein gewinnen, während der rote in den Lösungen bleibt und aus diesen immer wieder im Gemisch mit dem farblosen anfällt. Da dieses braunrote Produkt in konz. Schwefelsäure sich grünblau löst, so ist anzunehmen, daß in ihm die entsprechende Formazyl-Verbindung enthalten ist. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 175—176° und erwiesen sich, wie zu erwarten stand, identisch mit dem aus Benzal-diphenyl-tetrazen-carbonsäure-ester resultierenden Diphenyl-anilino-triazolonen (siehe oben S. 1605), sind also entstanden durch intermediäre Umlagerung

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  des eben beschriebenen Tetrazens zum Hydrazino-hydrazen und Ringkondensation des letzteren unter Abspaltung von Anilin.

Während bei den bisherigen Versuchen aus Keton-hydrazonen Tetrazane nicht zu erhalten waren, gelang es, bei der Einwirkung von Phenylazo-carbonanilid auf Aceton-phenylhydrazen — allerdings nur in geringer Menge — ein Produkt zu isolieren, das die Eigenschaften des zu erwartenen Isopropyliden-diphenyl-tetrazen-carbonanilids,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , trug. Phenyl-hydrazin wurde in wenig Alkohol mit überschüssigem Aceton versetzt und dazu die dem Hydrazin äquimolekulare Menge Phenylazo-carbonanilid und einige Tropfen alkohol. Salzsäure gegeben. Am nächsten Tage hatte sich eine geringe Menge farbloser Krystalle abgesetzt, die entfernt wurden, nach weiteren 24 Stdn. war eine gelbliche Masse ausgeschieden, der sich mit absol. Alkohol ein gelbes Produkt entziehen ließ, das aus dem Auszug in gelben Nadelchen anfiel;

es schmolz bei 150° unter Rotfärbung und Zersetzung, von konz. Schwefelsäure wurde es mit schön violetter Farbe aufgenommen. Die Ausbeute war sehr gering.

0.050 g Sbst.: 8.4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{22}H_{23}ON_5$ . Ber. N 18.76. Gef. N 19.06.

#### Versuche mit Azodicarbonsäure-äthylester.

1-Benzal-2-phenyl-tetrazan-3,4-dicarbonsäure-äthylester,  $C_6H_5\cdot CH\cdot N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CO_2C_2H_5)\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5$ , aus Benzaldehyd-phenylhydrazon und Azodicarbonsäure-ester. Die Vereinigung geht sowohl in Lösung wie im Schmelzfluß leicht und glatt vonstatten, namentlich durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Wasserbad erhält man das Tetrazan in sehr guter Ausbeute. Aus der alkohol. Lösung der Schmelze schießen hell-citronengelbe, glänzende Nadeln an, die bei 106° zu einem gelben Öl schmelzen; sie werden von Alkohol und Benzol in der Wärme leicht aufgenommen, weniger leicht von Äther und Ligroin, schwer von Petroläther. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz zunächst grün, dann schlägt die Farbe über gelb in mißfarbig braunviolett um. Basische Eigenschaften sind hier wie bei den anderen Tetrazanen nicht zu erkennen; löst man das Tetrazan in Äther und gibt alkohol. Salzsäure hinzu, so bleibt die Lösung klar, entfärbt sich aber in wenigen Augenblicken, und dann krystallisiert bei genügender Konzentration der unten beschriebene Diphenyl-tetrazin-carbonsäure-ester in farblosen Nadeln aus.

0.1192 g Sbst.: 16 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{19}H_{22}O_4N_4$ . Ber. N 15.13. Gef. N 15.18.

Sowohl durch Ätzlauge wie durch Mineralsäure wird das eben beschriebene Tetrazan leicht und glatt unter Austritt von  $C_6H_5\cdot C=N-N\cdot C_6H_5$  Alkohol zu Diphenyl-keto-tetrahydro-tetrazin-carbonsäure-äthylester kondensiert. Zweckmäßig verfährt man derart, daß man zu der noch warmen konz. alkohol. Lösung des Tetrazans tropfenweise Kalilauge bis zur Entfärbung gibt, dann mit reichlich Wasser verdünnt, bei etwa auftretender geringer Trübung filtriert und nun ansäuer. Der hierbei anfallende weiße Niederschlag liefert aus Alkohol je nach der Konzentration der Lösung farblose, glänzende Blätter oder zu Drusen vereinigte, derbe Krystalle, die bei 149—150° zu einem wasserhellen Öl schmelzen. Löslich in Äther und siedendem Alkohol, leicht löslich in Benzol und schwer in Petroläther. Aus Benzol-Petroläther kommt der Ester in haarfeinen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln zur Abscheidung. Von wäßriger Lauge wird er langsam aufgenommen, in sehr fein verteilten Zustand auch von wäßrigem Ammoniak. Basische Eigenschaften sind nicht vorhanden.

0.1079 g Sbst.: 0.2502 g  $CO_2$ , 0.0504 g  $H_2O$ . — 0.1274 g Sbst.: 19.9 ccm N (15°, 740 mm). — 0.1236 g Sbst.: 18.5 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_4$ . Ber. C 62.97, H 4.94, N 17.29.

Gef. » 63.29, » 5.22, » 17.78, 17.39.

Der Tetrazin-carbonsäure-ester verhält sich gegen salpetrige Säure indifferent, bildet also kein Nitrosamin. Auffallend schwer ist der Ester der Verseifung zugängig, sowohl bei längerem Kochen in Kalilauge, wie in stark salzsaurer alkohol. Lösung blieb er unverändert. Erwärmst man ihn mit konz. Schwefelsäure, so macht sich über 130° eine lebhafte Kohlensäure-Entwicklung bemerkbar, ein Zeichen, daß die Carboxylgruppe jetzt angegriffen wird. Nachdem die Gasentwicklung beendet, kann man durch vorsichtigen Zusatz von Wasser — etwa das gleiche Volumen —

das Reaktionsprodukt zur Abscheidung bringen, bei weiterem Verdünnen mit Wasser geht es wieder in Lösung. Die Substanz erwies sich ihrem ganzen Verhalten nach als eine Sulfinsäure, gekennzeichnet durch ein aus siedendem Wasser schön krystallisierendes Bariumsalz. Die weitere Untersuchung steht noch aus.

1-*m*-Nitrobenzal-2-phenyl-tetrazen-3,4-dicarbonsäure-äthylester aus *m*-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon und Azodicarbonsäure-ester am besten durch Zusammenschmelzen im Wasserbad. Gelbe Prismen aus Alkohol. Löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, kaum in Petroläther. Die Substanz schmilzt bei 159—160° unter lebhaftem Aufschäumen und gleichzeitiger Entfärbung; die Untersuchung der farblosen Schmelze ergab, daß unter intermediärer Umlagerung des Tetrazens zum Hydrazino-hydrazon Alkohol ausgetreten und das unten beschriebene Tetrazin vom Schmp. 179—180° entstanden, das übrigens auch schon bei dem Aufbau des Tetrazens in ganz geringer Menge auftritt.

0.1393 g Sbst.: 0.2802 g CO<sub>2</sub>, 0.067 g H<sub>2</sub>O. — 0.1329 g Sbst.: 20.4 ccm N (19°, 740 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.9, H 5.06, N 16.87.  
Gef. » 54.86, » 5.38, » 17.24.

Erwärmt man die salzsaure alkohol. Lösung des Tetrazens bis zum Verschwinden der Gelbfärbung und verdünnt alsdann mit Wasser, so wird der *m*-Nitrophenyl-phenyl-keto-tetra-O<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C = N—N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> hydro-tetrazen-carbonsäure-äthyl-ester als weißer Niederschlag gefällt, der H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C.N—NH—CO, aus Alkohol in Nadeln oder sechsseitigen Blättchen krystallisiert. Schmp. 179—180°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther. Das Tetrazin entsteht auch leicht und glatt aus dem Tetrazen, wenn man dessen alkohol. Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt; die sich sofort entfärbende Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar, da der Tetrazin-ester ein in Wasser beständiges Alkalosalz bildet; beim Ansäuern erfolgt dann die Fällung des Esters.

0.1242 g Sbst.: 0.253 g CO<sub>2</sub>, 0.0496 g H<sub>2</sub>O. — 0.1129 g Sbst.: 19 ccm N (15°, 740 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 55.29, H 4.06, N 18.97.  
Gef. » 55.56, » 4.47, » 19.22.

1-*o*-Oxybenzal-2-phenyl-tetrazen-3,4-dicarbonsäure-äthylester aus Salicylaldehyd-phenylhydrazon und Azodicarbonsäure-ester in alkohol. Lösung. Das in hellgelben, derben Krystallen anfallende Tetrazen schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es, ebenso wie in Benzol, in der Wärme leicht löslich, bei 147—148°. Der Schmp. wird je nach der Schnelligkeit des Erhitzen verschieden hoch gefunden, da der Körper bei der Schnelltemperatur sich bereits in das Tetrazin umwandelt. Das entstandene gelbe Öl wird unter Blasenwerfen farblos, erstarrt wieder und schmilzt nun gegen 150°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungeb., beim Erwärmen vorübergehend grün, dann mißfarbig. Versucht man, das Tetrazen durch Zusammenschmelzen der Komponenten darzustellen, so erhält man fast ausschließl. HO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C = N—N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> lich *o*-Oxyphenyl-phenyl-keto-tetra-O<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C = N—N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> hydro-tetrazen-carbonsäure-äthyl-ester, der aus Alkohol in zu klumpigen Aggregaten vereinigten Nadelchen zur Abscheidung kommt, andererseits auch aus dem Tetrazen in bekannter Weise mittels Salzsäure oder Ätzlauge gewonnen werden kann. Schmp. 184—185°.

0.0895 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_4$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.43.

1-Athyliden-2-phenyl-tetrazen-3,4-dicarbonsäure-äthylester wurde aus der alkohol. Lösung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Acetaldehyd-phenylhydrazon und Azodicarbonsäure-ester als rotes dickflüssiges Öl gewonnen, das unter der Einwirkung von Salzsäure in bekannter Weise in Methyl-phenylketo-tetrahydrotetrazin-carbonsäure-äthylester übergeführt wird. Der in verd. Laugen lösliche Ester kommt aus Alkohol in sehr kleinen, zu Drusen vereinigten Prismen zur Abscheidung, aus Benzol, von dem er wie von Alkohol bei Siedetemperatur reichlich aufgenommen wird, krystallisiert er in farblosen Nadelchen. Schmp. 112°.

0.0985 g Sbst.: 18.6 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{12}H_{14}O_3N_4$ . Ber. N 21.38. Gef. N 21.38.

Auch der Azodicarbonsäure-ester zeigt keine Neigung, sich mit Ketonhydrazen zu vereinigen, wir konnten bei den diesbezüglichen Versuchen nur eine partielle Reduktion der Azoverbindung feststellen. Schließlich wurden noch einige *o*-Tolyl-hydrazone zur Untersuchung herangezogen, um zu prüfen, ob der *o*-Substituent hier einen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion zeige; tatsächlich ergab sich, daß selbst beim Azodicarbonsäure-ester als der reaktionsfähigsten der Acylazoverbindungen in Alkohol der Prozeß zeitlich und quantitativ ungünstig beeinflußt ist, während beim direkten Zusammenschmelzen der Komponenten ein Unterschied nicht zum Ausdruck kommt.

1-Benzal-2-*o*-tolyl-tetrazen-3,4-dicarbonsäure-äthylester aus Benzaldehyd-*o*-tolylhydrazon und Azodicarbonsäure-ester durch Zusammenschmelzen bei Wasserbadtemperatur. Aus der konz. Lösung der Schmelze in Benzol fallen schwach gelb gefärbte Prismen an, die 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, das beim Erhitzen leicht abgegeben wird; deshalb ergeben sich bei der Schmp.-Bestimmung je nach der Art des Erhitzens erhebliche Differenzen. Taucht man die Substanz in Schwefelsäure, die auf 110° vorgewärmt, so schmilzt sie bei 112—113°, wird dann wieder fest und verflüssigt sich nun wieder gegen 140—141°. Krystallisiert man nochmals aus Alkohol um, so erhält man ein benzolfreies Präparat in gelben Prismen oder Tafeln, die bei 145° schmelzen. Analyse des benzol-haltigen Körpers:

0.1441 g Sbst.: 15.2 ccm N (14°, 742 mm).

$C_{20}H_{24}O_4N_4 + C_6H_6$ . Ber. N 12.12. Gef. N 12.22.

0.2159 g Sbst. verloren bei 2-stündigem Erhitzen (bei 100—110°) 0.0366 g.  
 $C_6H_6$ . Ber. 16.88. Gef. 16.95.

Durch Lauge oder Salzsäure wird das Tetrazen in alkohol. Lösung glatt in Phenyl-*o*-tolyl-keto-tetrahydrotetrazin-carbonsäure-äthylester kondensiert, der von siedendem Alkohol leicht aufgenommen wird und daraus in glänzenden, farblosen Nadelchen ansießt, deren Schmp. wenig scharf lag; sie begannen bereits unter 90° zu sintern und schmolzen bei 93—94°.

0.050 g Sbst.: 7.1 ccm N (12°, 739 mm).

$C_{18}H_{18}O_3N_4$ . Ber. N 16.57. Gef. N 16.42.

1-*o*-Oxybenzal-2-*o*-tolyl-tetrazen-3,4-dicarbonsäure-äthylester wird in der gleichen Weise wie das eben beschriebene Tetrazen-Derivat aus Salicylaldehyd-tolylhydrazon und Azodicarbonsäure-ester ge-

wonnen. Die Schmelze wurde zunächst aus Benzol, dann nochmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei ein aus kleinen Prismen bestehendes, gelbes Krystallpulver gewonnen wird. Leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, auch in Äther. Schmp. 104—106°. Von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit brauner Farbe aufgenommen, die bald in schmutzig violett übergeht.

0,1511 g Sbst.: 19,1 ccm N (15°, 729 mm).

$C_{20}H_{24}O_5N_4$ . Ber. N 14,00. Gef. N 14,33.

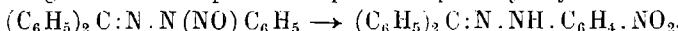
Auch dieses Tetrazan läßt sich in normaler Weise in das entsprechende Tetrazin, den *o*-Oxyphenyl-*o*-tolyl-keto-tetrahydrotetrazin-carbonsäure-äthylester überführen, der aus Alkohol, von dem er leicht aufgenommen wird, in farblosen Nadeln vom Schmp. 178° anfällt. Fügt man zur wäßrigen Suspension des Esters einige Tropfen Kalilauge, so wird er glatt gelöst.

#### 241. M. Busch und S. Schäffner: Über Nitroso-hydrazone (II.).

[Aus d. Institut für Angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. April 1923.)

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß in den Nitroso-hydrazenen entgegen der damaligen Anschauung<sup>2)</sup> Nitrosamine vorliegen und ihre Umwandlung in Nitro-aldehydrazone, R.C(NO<sub>2</sub>):N.NH.R, durch eine Wanderung der Nitrosogruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff bedingt ist. Ferner wurde gefunden, daß auch in den Nitroso-keton-hydrazenen die NO-Gruppe in ähnlicher Weise das Bestreben zeigt, unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff ihren Platz in der Molekel zu vertauschen, daß aber hierbei eine Kern-Nitrierung erfolgt; so geht Nitroso-benzophenon-phenylhydrazon schon bei längerem Verweilen in Äther- oder Benzol-Lösung in Benzophenon-*p*-nitrophenylhydrazon über:



Die Reaktion führt also nicht zu dem damals von uns erwarteten Benzolazo-nitro-diphenyl-methan,  $(C_6H_5)_2C(NO_2).N:N.C_6H_5$ , das von Bamberger, Schmidt und Levinstein<sup>3)</sup> auf anderen Wegen bereits erhalten worden war; die dort beschriebenen Eigenschaften sind aber denen des Benzophenon-nitrophenyl-hydrazons so ähnlich, daß wir beide für identisch hielten, oder mit anderen Worten: da die Konstitution unseres Reaktionsproduktes als *p*-Nitro-phenylhydrazon hinlänglich sichergestellt war, mußten wir die Existenz der fraglichen Nitro-azoverbindung bezweifeln.

Die schon damals geäußerte Absicht, den Nachweis der Identität der beiden Verbindungen noch zu erbringen, wurde zur Pflicht, nachdem Hr. Prof. Bamberger privat mir gegenüber den Wunsch geäußert, seine früheren Versuche zu wiederholen, da er selbst nicht mehr dazu in der Lage sei, und endgültig festzustellen, ob bei der Einwirkung von Benzoldiazotat auf Iso-nitro-methan-natrium, bzw. von Diazoniumsalz auf Diphenyl-nitro-methan anstatt des vermeintlichen Nitro-azokörpers wirklich das Nitro-phenylhydrazon entstehe, ein Vorgang, der um so auffallender sei, als er eine Kern-Nitrierung in stark alkalischer Lösung in sich schließen würde.

<sup>1)</sup> Busch und Kunder, B. 49, 317 [1916].

<sup>2)</sup> Bamberger und Pemsel, B. 26, 57, 347 u. 359 [1893].

<sup>3)</sup> B. 33, 2055 [1900].