

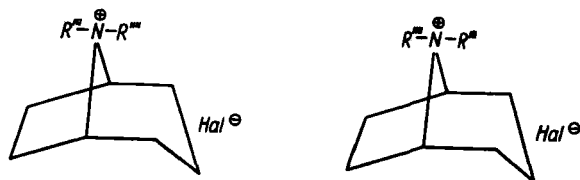
152. Karl Zeile und Werner Schulz: Über stereoisomere quartäre Ammoniumderivate des Tropins und Pseudotropins mit pseudoasymmetrischem Stickstoffatom

[Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein]

(Eingegangen am 30. März 1955)

Eine homologe Reihe von quartären *N*-Nortropinsalzen mit pseudoasymmetrischem Stickstoffatom wurde aufgebaut; die Infrarotspektren wurden gemessen, aus denen sich unter Bezugnahme auf die Beweisführung von Fodor Aussagen über die Substituentenanordnung am quartären Stickstoffatom machen lassen. Auch bei den quartären *N*-Norpseudotropin-Salzen ließen sich analoge Befunde erheben.

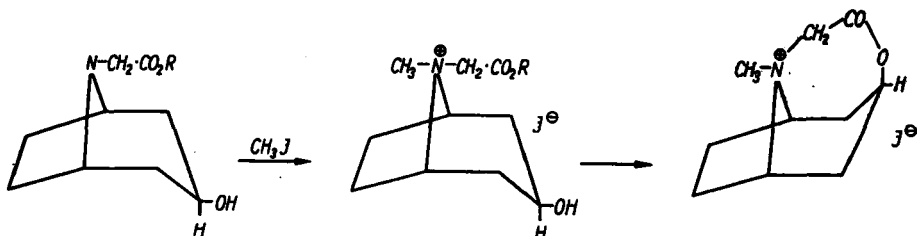
Nach den geltenden Vorstellungen von der Substituentenanordnung am N-Atom ist beim Übergang eines tertiären N-Atoms in den vierbindigen Zustand im Tropangerüst die Entstehung eines Isomerenpaares im Sinn des folgenden Schemas denkbar:



Das quartäre N-Atom ist in Verbindungen, bei denen sich eine Symmetrieebene durch die Molekel legen läßt, pseudoasymmetrisch.

Wir haben bei zahlreichen Reaktionen an Tropanderivaten, bei denen tertiäre Stickstoffatome quartär wurden, niemals das Auftreten von Isomeren wahrgenommen, ebensowenig wie sich Hinweise im Schrifttum finden.

Wenn jedoch die Reihenfolge der Angliederung des dritten und vierten Substituenten an ein sekundäres Tropan-N-Atom vertauscht wird, sind isomere quartäre Verbindungen faßbar. Darüber berichtete St. P. Findlay¹⁾,



der bei der Umsetzung von *N*-Äthyl-nortropin mit *n*-Propyljodid und von *N*-*n*-Propyl-nortropin mit Äthyljodid verschiedene quartäre Ammoniumsalze erhalten hatte. Ein anderes Beispiel bilden die Versuche von G. F. Fodor

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 3204 [1953].

und Mitarbb.²⁾, in denen einerseits Pseudotropin mit Jodessigester umgesetzt wurde und andererseits *N*-Carbäthoxy-methyl-norpseudotropin (aus *N*-Norpseudotropin und Tosylglykolsäureester) mit Methyljodid.

Aus der Tatsache, daß in der letztgenannten Verbindung sich leicht eine Lactonbrücke zur *syn*-ständigen Oxygruppe am C³-Atom schlagen läßt, ergibt sich die Stellung der Substituenten am quartären N-Atom und weiterhin die Folgerung, daß der ursprünglich vorhandene Substituent sich am tertiären Tropan-N-Atom in einer, in Bezug auf den Piperidinring axialen Stellung befindet, während das freie Elektronenpaar dem Pyrrolidinring zugewandt ist³⁾.

Inzwischen wurde auch von A. Stoll⁴⁾ über einige Isomerenpaare von Tropinestern berichtet.

An der obengenannten Mitteilung von Findlay fällt auf, daß im Gegensatz zu dem beim äthyl-propyl-substituierten Tropan-N-Atom möglichen Isomerenpaar auf analog vertauschten Reaktionswegen nur ein einziges methyl-äthyl-substituiertes quartäres Salz zugänglich ist. Die Identifizierung beschränkt sich allerdings auf die Feststellung übereinstimmender Schmelzpunkte bei den entsprechenden Bromiden und Jodiden und das Fehlen einer Schmelzpunktsdepression. Findlay umschreibt das nach seiner Meinung verschiedene Verhalten des Methyl-äthyl-Derivates und des Äthyl-propyl-Derivates damit, daß „beim ersten Reaktionspaar in jedem Fall das thermodynamisch bevorzugte Reaktionsprodukt, beim zweiten das kinetisch bevorzugte erhalten wird.“

Wir haben die Methyl-äthyl-Substitution mit vertauschter Reihenfolge nachgeprüft und konnten auch hier eine Isomerie feststellen. Zwar fanden auch wir bei den entsprechenden Bromiden und Jodiden annähernd bzw. gut übereinstimmende Schmelzpunkte und Misch-Schmelzpunkte ohne Depression (vergl. Tafel 1); jedoch bewiesen die IR-Spektren einwandfrei die Verschiedenheit der durch verschiedene Substitutionsreihenfolgen erhaltenen Verbindungen (siehe Diskussion S. 1080).

Tafel 1.

	Schmelzpunkte nach Findlay (im evaku- ierten Röhrchen)	Schmelzpunkte nach Verff. (im Metallblock u. offenen Röhrchen)
Tropin-jod-äthylat	320° (Zers.)	333° (Zers.)
<i>N</i> -Äthyl-nortropin-jod-methylat	318.5° (Zers.)	333° (Zers.)
Tropin-brom-äthylat	316.5° (Zers.)	330° (Zers.)
<i>N</i> -Äthyl-nortropin-brom-methylat	316° (Zers.) sintern b. 311°	336° (Zers.)

Die Differenzen bei den Schmelzpunkten dürften auf die verschiedene Art bei der Schmelzpunktsbestimmung zurückzuführen sein. Wir heizten den Metallblock auf 20° unterhalb des Schmelzpunktes vor.

Da die Temperatur bei unseren Reaktionen zur Bildung quartärer Salze höher lag (Sdp. des Acetonitrils 81°), als bei denen von Findlay (60° in absol.

²⁾ G. Fodor, K. Koczka u. J. Lestyan, Magyar Kémiai Folyóirat [Ungar. Z. Chem.] 59, 242 [1953]; C. A. 48, Nr. 17, 10029 [1954].

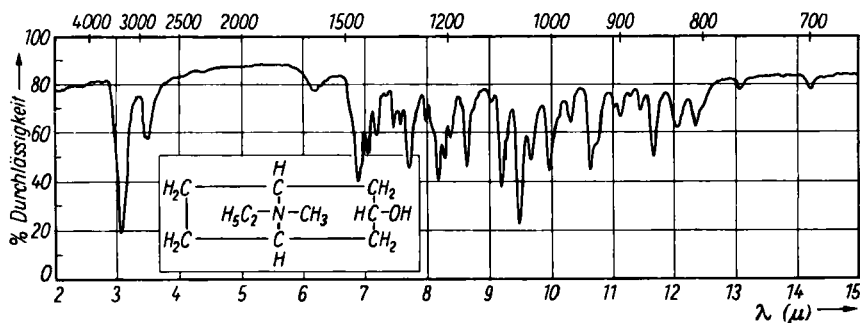
³⁾ Siehe hierzu A. Heusner, „Die Stereochemie der Tropanalkaloide“, Arzneimittel-Forsch., im Druck. ⁴⁾ A. Stoll u. E. Jucker, Angew. Chem. 66, 376 [1954].

Alkohol) entfällt auch die oben angeführte Deutungsmöglichkeit für die angebliche Nichtexistenz einer Isomerie unter den Findlay'schen Reaktionsbedingungen*).

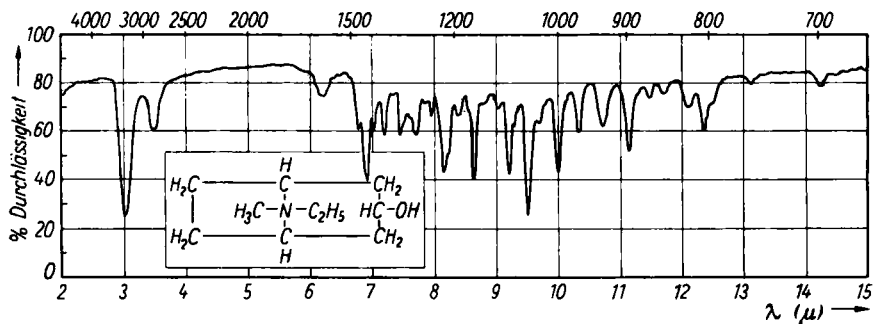
Zur Vervollständigung haben wir eine homologe Reihe von quartären *N*-Alkyl-nortropinsalzen aufgebaut und spektroskopisch untersucht. Die Substanzen sind in Tafel 2 zusammengestellt.

Diskussion der Infrarotspektren

Die IR-Spektren vom Tropin-brom-äthylat (2 N 1) und *N*-Äthyl-nortropin-brom-methylat (1 N 2) sind in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben, die



Abbild. 1. IR-Spektrum von Tropin-brom-äthylat (2 N 1)



Abbild. 2. IR-Spektrum von *N*-Äthyl-nortropin-brom-methylat (1 N 2)

deutliche Unterschiede erkennen lassen. Im Bereich der CH_2 - und CH_3 -Spreizschwingungen ist beim (1 N 2) eine Absorption bei 6.74μ (1482 cm^{-1}) erkennbar, die im (2 N 1) dagegen nur als Schulter angedeutet ist. Dieser Unterschied

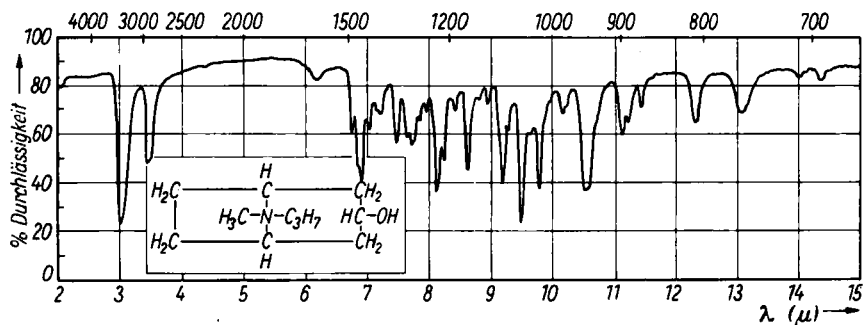
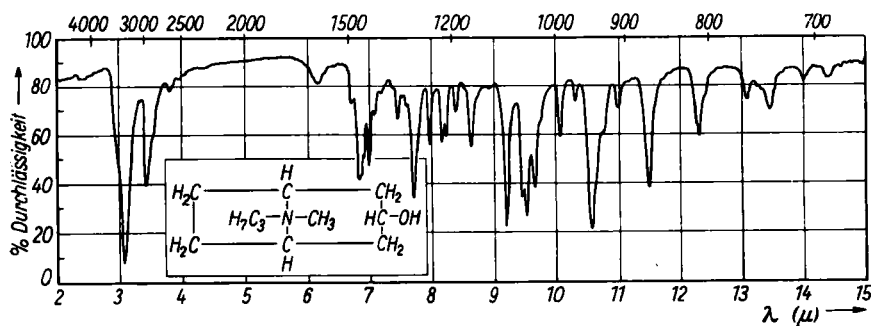
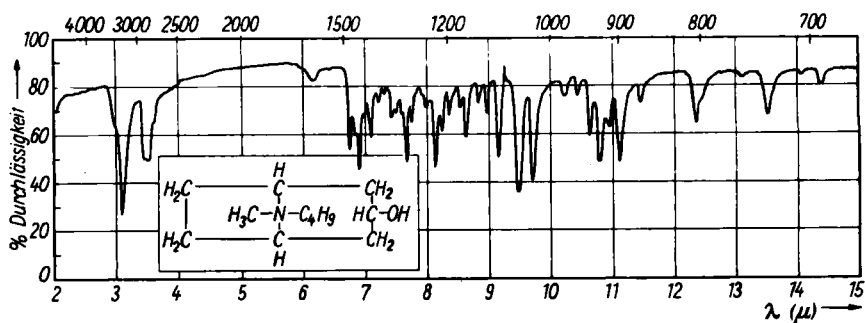
*) Inzwischen wurden uns die Arbeiten von Fodor, Acta chim. Acad. Sci. hung. 5, 379 [1954], Experientia [Basel] 11, 129 [1955], bekannt, in welchen er den Befund von Findlay als zutreffend betrachtet. Allerdings kommt er selbst unter abgeänderten Versuchsbedingungen, nämlich unter Einhaltung einer Temperatur von 25° , zu den stereoisomeren Methyl-äthyl-Verbindungen. Für den vermeintlichen Unterschied bei verschiedenen Reaktionstemperaturen versucht Fodor eine Erklärung im Sinne der Findlay'schen Vorstellung. Demnach würde eine mäßige Temperaturerhöhung bei der Reaktion ausreichen, um eine Isomerie aufzuheben. Nach unseren Befunden ist diese Deutung gegenstandslos geworden.

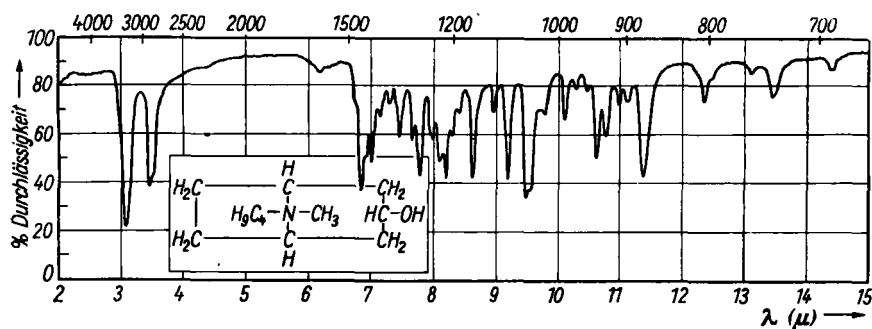
Tafel 2. Quartäre Salze der *N*-Alkyl-nortropine

Derivate von	CH ₃ Br	C ₂ H ₅ Br	n-C ₃ H ₇ Br	n-C ₄ H ₉ Br
Tropin	Tropin-brom-methylat Schmp. 346–347° (Zers.) $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$	Tropin-brom-äthylat Schmp. 330° (Zers.) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{CH}_3$ Tropin-jod-äthylat Schmp. 333° (Zers.) (2N1)	Tropin-brom- <i>n</i> -propylat Schmp. 210–211° $\text{C}_3\text{H}_7-\text{N}-\text{CH}_3$	Tropin-brom- <i>n</i> -butylat Schmp. 222–223° $\text{C}_4\text{H}_9-\text{N}-\text{CH}_3$
<i>N</i> -Äthyl-nortropin	<i>N</i> -Äthyl-nortropin-brom-methylat Schmp. 336° (Zers.) $\text{CH}_3-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ <i>N</i> -Äthyl-nortropin-jod-methylat Schmp. 333° (Zers.) (1N2)	<i>N</i> -Äthyl-nortropin-brom-äthylat Schmp. 291° (Zers.) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$	<i>N</i> -Äthyl-nortropin-brom- <i>n</i> -propylat Schmp. 218° $\text{C}_3\text{H}_7-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$	<i>N</i> -Äthyl-nortropin-brom- <i>n</i> -butylat Schmp. 166–169° $\text{C}_4\text{H}_9-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$
<i>N</i> - <i>n</i> -Propyl-nortropin	<i>N</i> - <i>n</i> -Propyl-nortropin-brom-methylat Schmp. 206–208° $\text{CH}_3-\text{N}-\text{C}_3\text{H}_7$ (1N3)	<i>N</i> - <i>n</i> -Propyl-nortropin-brom-äthylat Schmp. 224–225° $\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{C}_3\text{H}_7$ (2N2) (2N3)	<i>N</i> - <i>n</i> -Propyl-nortropin-brom- <i>n</i> -propylat Schmp. 190–191° $\text{C}_3\text{H}_7-\text{N}-\text{C}_3\text{H}_7$ (3N2) (3N3)	<i>N</i> - <i>n</i> -Propyl-nortropin-brom- <i>n</i> -butylat Schmp. 178–179° $\text{C}_4\text{H}_9-\text{N}-\text{C}_3\text{H}_7$ (4N2) (4N3)
<i>N</i> - <i>n</i> -Butyl-nortropin	<i>N</i> - <i>n</i> -Butyl-nortropin-brom-methylat Schmp. 212–214° $\text{CH}_3-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$ (1N4)	<i>N</i> - <i>n</i> -Butyl-nortropin-brom-äthylat Schmp. 184–188° $\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$ (2N4)	<i>N</i> - <i>n</i> -Butyl-nortropin-brom- <i>n</i> -propylat Schmp. 214–215° $\text{C}_3\text{H}_7-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$ (3N4)	<i>N</i> - <i>n</i> -Butyl-nortropin-brom- <i>n</i> -butylat Schmp. 209–210° $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$ (4N4)

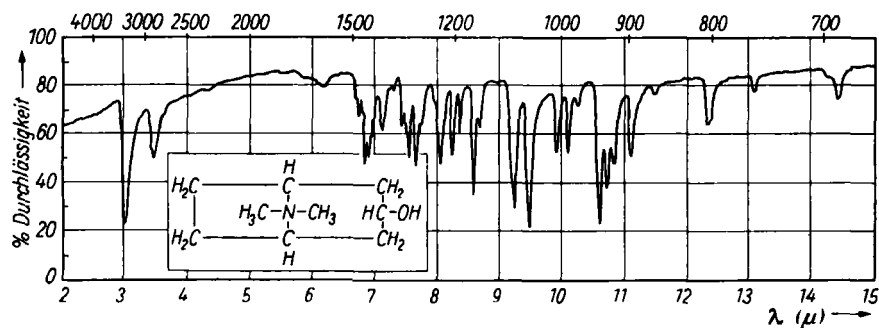
Die Bezeichnung (1N1), (1N2) usw. gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkyle am Stickstoff an.

tritt nicht nur bei dem vorliegenden Isomerenpaar auf, sondern auch bei allen übrigen bisher von uns untersuchten homologen Verbindungen. Die Intensität dieser Absorptionsbande nimmt bei den höheren Homologen des *N*-Alkyl-nortropins stetig zu, wie aus den Aufnahmen in den Abbild. 3–7 ersichtlich ist. Auch bei dem Isomerenpaar aus der Pseudotropinreihe tritt dieser Unterschied auf (Abbild. 8 und 9).

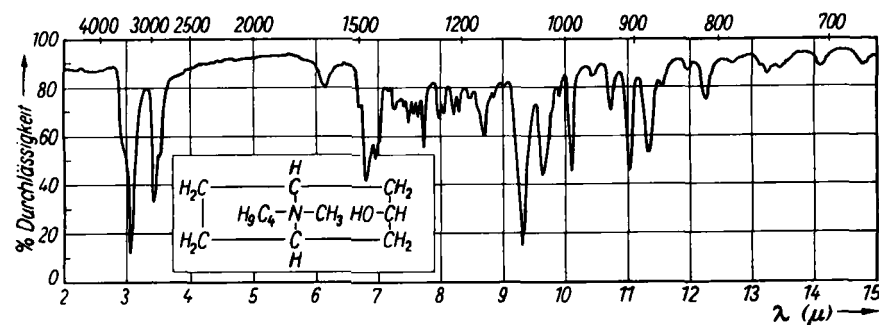
Abbild. 3. IR-Spektrum von *N*-n-Propyl-nortropin-brom-methylat (1N3)Abbild. 4. IR-Spektrum von Tropin-brom-*n*-propylat (3N1)Abbild. 5. IR-Spektrum von *N*-n-Butyl-nortropin-brom-methylat (1N4)



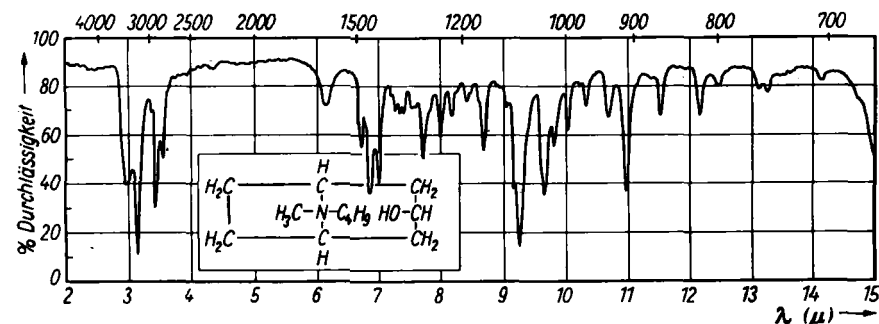
Abbild. 6. IR-Spektrum von Tropin-brom-n-butylat (4N1)



Abbild. 7. IR-Spektrum von Tropin-brom-methylat (1N1)



Abbild. 8. IR-Spektrum von Pseudotropin-brom-n-butylat



Abbild. 9. IR-Spektrum von N-n-Butyl-norpseudotropin-brom-methylat

Neben einigen weiteren Banden, die vor allem in den Propyl- und Butylgliedern eine deutliche Regelmäßigkeit erkennen lassen, ist besonders die Absorptionsbande mittlerer Intensität im Bereich von 11.10 bis 11.70 μ (900 bis 855 cm^{-1}) von Interesse, da ihre Lage abhängig ist von der Größe und Stellung der Substituenten. In (1 N 1) und der Reihe (1 N 2), (1 N 3), (1 N 4) liegt sie konstant bei 11.14 μ (897 cm^{-1}). In (2 N 1) ist sie langwellig verschoben nach 11.68 μ (856 cm^{-1}) und wandert mit zunehmender Kettenlänge wieder zu kürzeren Wellenlängen hin: (3 N 1) 11.51 μ (869 cm^{-1}), (4 N 1) 11.40 μ (877 cm^{-1}).

Bei den Derivaten des *N*-Äthyl-nortropin-brom-äthylats, des *N*-Propyl-nortropin-brom-*n*-propylats und des *N*-*n*-Butyl-nortropin-brom-*n*-butylats lassen sich solche Regelmäßigkeiten nicht mehr ohne weiteres aufzeigen. Es bestätigt sich jedoch die Beobachtung, daß die letztgenannte Bande in erster Linie von dem über dem Pyrrolidinring stehenden Substituenten abhängig ist.

Da alle vorliegenden Verbindungen unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, besteht kein Zweifel, daß die einzelnen Paare strukturell verschieden sind.

Hrn. Dr. H. Vogel danken wir für die Diskussion und Fr. D. Rösner für die Aufnahmen der Infrarotspektren, ebenfalls gilt unser Dank Fr. I. Klingebiel und Hrn. H. Wolf für technische Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche *)

Die Darstellung der quartären Salze der *N*-Alkyl-nortropine erfolgte immer nach der gleichen Methode. Wir beschreiben die Synthese an dem Isomerenpaar Nr. 6 – *N*-Äthyl-nortropin-brom-*n*-butylat (4N2) – *N*-*n*-Butyl-nortropin-brom-äthylat (2N4). Die *N*-Alkyl-nortropine wurden, analog der Kondensation von Tropin nach Robinson-Schöpf⁵⁾, aus Acetondicarbonsäure⁶⁾, Succindialdehyd⁷⁾ und den entsprechenden Alkylaminen hergestellt.

N-Äthyl-nortropin-brom-*n*-butylat (4N2): 1.55 g ($1/_{100}$ Mol) *N*-Äthyl-nortropin vom Schmp. 78–79° und 2.8 g ($2/_{100}$ Mol) *n*-Butylbromid wurden in 30 ccm Acetonitril gelöst und 15 Stdn. unter Rückfluß im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt, das Filtrat zur weiteren Kristallisation eingeeengt und die Kristallfraktionen zusammen aus *n*-Propanol-Äther umgelöst. Weiße Nadeln vom Schmp. 166–169°; Ausb. 2.48 g (85.0% d.Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{ONBr}$ (292.3) Ber. C 53.42 H 8.97 N 4.79 Br 27.35

Gef. C 53.38 H 8.99 N 4.88 Br 27.00

N-*n*-Butyl-nortropin-brom-äthylat (2N4): 1.83 g ($1/_{100}$ Mol) *N*-*n*-Butyl-nortropin vom Sdp.₁₃ 138–141° und 2.18 g ($2/_{100}$ Mol) Äthylbromid wurden in 30 ccm Acetonitril gelöst und 20 Stdn. unter Rückfluß im gelinden Sieden gehalten. Die gebildeten

*) Alle Schmelzpunkte unkorrigiert, Mikroanalysen von A. Bernhardt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, W. Lüttgens, Org.-Chem. Institut der Universität Mainz.

⁵⁾ R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 111, 762 [1917]; C. Schöpf u. G. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. 518, 1 [1935]; vergl. auch LeRoy, C. Keagle u. W. H. Hartung, J. Amer. chem. Soc. 68, 1608 [1946].

⁶⁾ C. K. Ingold u. L. C. Nickolls, J. chem. Soc. [London] 121, 1642; Org. Syntheses Coll., Vol. I, 9.

⁷⁾ N. Claesson-Kaas u. Mitarbb., Acta chem. scand. 2, 109 [1948]; J. Fakstorp u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 72, 869 [1950]; D. L. Hufford, D. S. Tarbell u. T. R. Koszalka, J. Amer. chem. Soc. 74, 3014 [1952].

Nr.	Isomerenpaar	Bezeichnung	Schmp. °	Misch-Schmp. °	Ausb. % d.Th.	Ansehen, Analyse
1	Tropin-brom-äthylat	2N1	330 (Zera.)	336—339 keine Depression	97.8	weiße Kristalle (aus absol. Äthanol)
	N-Äthyl-nortropin-brom-methylat	1N2	336 (Zera.)		91.3	weiße Kristalle (aus absol. Äthanol)
2	Tropin-jod-äthylat	2N1	333 (Zera.)	333—334 (Zera.) keine Depression	88.5	weiße Kristalle (aus absol. Äthanol)
	N-Äthyl-nortropin-jod-methylat	1N2	333 (Zera.)		89.6	weiße Kristalle (aus absol. Äthanol)
3	Tropin-brom-n-propylat ..	3N1	210—211	189—190 Depression	65.3	weiße Kristalle (aus Acetonitril)
	N-n-Propyl-nortropin-brom-methylat	1N3	206—208		78.5	weiße Kristalle (aus Äthanol-Isopropyl-Äther)
4	Tropin-brom-n-butylat ...	4N1	222—223	194—196 Depression	68.5	weiße verfilzte Kristalle (aus Acetonitril) Analyse: $C_{12}H_{19}ONBr$ (278.3) Ber. C 51.90 H 8.70 N 5.03 Br 28.72 Gef. C 51.54 H 8.66 N 5.09 Br 28.51
	N-n-Butyl-nortropin-brom-methylat	1N4	213—214		87.7	weiße feine Nadelchen (aus Acetonitril oder n-Propanol). Analyse: $C_{12}H_{19}ONBr$ (278.3) Ber. C 51.90 H 8.70 N 5.03 Br 28.72 Gef. C 51.92 H 8.60 N 5.12 Br 28.73
5	N-Äthyl-nortropin-brom-n-propylat	3N2	218	207—208 Depression	62.3	weiße Kristalle (aus Acetonitril) Analyse: $C_{12}H_{19}ONBr$ (278.3) Ber. C 51.90 H 8.70 N 5.03 Br 28.72 Gef. C 52.02 H 8.90 N 5.41 Br 29.89
	N-n-Propyl-nortropin-brom-äthylat	2N3	224—225		63.4	weiße Kristalle (aus Acetonitril oder absol. Äthanol-Äther)
7	N-n-Propyl-nortropin-brom-n-butylat	4N3	178—179	178—183 keine Depression	55.5	weiße Kristalle (aus Aceton) Analyse: $C_{14}H_{21}ONBr$ (306.3) Ber. C 54.90 H 9.22 N 4.57 Br 26.09 Gef. C 55.06 H 9.20 N 4.69 Br 26.36
	N-n-Butyl-nortropin-brom-n-propylat	3N4	214—215 (Zera.)		52.8	weiße Kristalle (aus Aceton)

Isomerenpaar aus der Pseudotropinreihe

Pseudotropin-brom-n-butylat		216—217 (Zera.)	195—197 Depression	98	weiße Kristalle (aus Acetonitril) Analyse: $C_{12}H_{19}ONBr$ (278.3) Ber. C 51.90 H 8.70 N 5.03 Br 28.72 Gef. C 51.72 H 8.78 N 4.98 Br 29.02
N-n-Butyl-norpseudotropin-brom-methylat		216—218 (Zera.)		79.5	weiße Kristalle (aus Acetonitril) Analyse: $C_{12}H_{19}ONBr$ (278.3) Ber. C 51.90 H 8.70 N 5.03 Br 28.72 Gef. C 51.66 H 8.70 N 5.00 Br 28.89
Tropin-brom-methylat ...	1N1	346—347 (Zera.)		96.3	weiße Kristalle (aus Äthanol) Analyse: $C_8H_{13}ONBr$ (236.1) Ber. C 45.77 H 7.69 N 5.93 Br 33.84 Gef. C 45.72 H 7.95 N 5.92 Br 33.50
Tropin-jod-methylat	1N1	354 (Zera.)		95.5	weiße Kristalle (aus Äthanol)
N-Äthyl-nortropin-brom-äthylat	2N2	291 (Zera.)		78.8	weiße Kristalle (aus Acetonitril)
N-n-Propyl-nortropin-brom-n-propylat	3N3	190—191		48.8	weiße Kristalle (aus Methanol-Äther) Analyse: $C_{10}H_{15}ONBr$ (292.3) Ber. C 55.42 H 8.97 N 4.79 Br 27.34 Gef. C 55.36 H 9.01 N 4.63 Br 27.50
N-n-Butyl-nortropin-brom-n-butylat	4N4	209—210		57.5	weiße Kristalle (aus Aceton)

Kristalle wurden nach dem Erkalten abgesaugt und mit dem zur Kristallisation gebrachten Filtrat aus *n*-Propanol/Äther umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 184 bis 188°; Ausb. 2.40 g (82.2% d.Th.).

$C_{13}H_{26}ONBr$ (292.3) Ber. C 53.42 H 8.97 N 4.79 Br 27.35

Gef. C 53.43 H 9.22 N 4.92 Br 27.10

Misch-Schmp. zwischen (2N4) und (4N2) zeigte starke Depression auf 133–135°.

Bei den niederen Homologen erfolgte sofort nach dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten in Acetonitril die Ausfällung der quartären Salze.

Auf Seite 1085 beschreiben wir die einzelnen Substanzen nach Isomerenpaaren geordnet.

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurden die Substanzen in Kaliumbromid gepreßt. Da die Möglichkeit bestand, daß die Verschiedenheit der Spektren auf kristallographischen Unterschieden beruht, wurde ein Teil der Substanzen zusammen mit Kaliumbromid der Gefriertrocknung unterworfen und dann gepreßt. Diese Spektren waren jedoch mit den ersteren identisch.

Die Messungen wurden durchgeführt mit dem registrierenden Doppelstrahlspektrophotometer, Modell 21 der Firma Perkin & Elmer, Corp. Spaltprogramm: 927.

Sämtliche Substanzen zeigten auf den Papierchromatogrammen scharf umrissene Flecke.

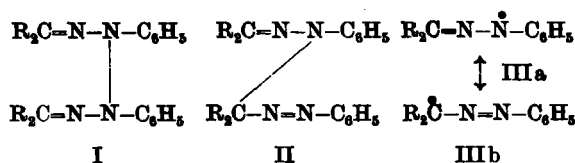
153. Walter Theilacker und Hans Joachim Tomuschat: Die Dehydrierungsprodukte der Keton-phenylhydrazone und ihr Zerfall

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]

(Eingegangen am 31. März 1955)

Die durch Dehydrierung der Keton-phenylhydrazone entstehenden „Tetrazane“ erleiden mit wäßrigem Isopropanol bzw. verd. Salzsäure in der Hitze eine Hydrolyse zu Keton-phenylhydrazon und einer Oxyazoverbindung, von denen die letztere sofort unter Abspaltung von Stickstoff in Keton und Benzol zerfällt. Die für die entsprechenden Aldehydderivate von P. Grammaticakis angenommene unsymmetrische Formel wird damit auch für die Ketonabkömmlinge bestätigt.

In einer gelegentlich erhaltenen Substanz wurde auf Grund der analytischen Zusammensetzung das Tetrazan I ($R = C_6H_5$) vermutet. Bei der Durchsicht der Literatur konnte nur eine einzige derartige Verbindung (I, $R = CH_3$) aufgefunden werden, die von G. T. Whyburn und R. J. Bailey¹⁾ durch Dehydrierung von Aceton-phenylhydrazon mit Kaliumpermanganat als gelbe kristalline Verbindung erhalten worden war. In analoger Weise läßt sich I, $R = C_6H_5$,



aus Benzophenon-phenylhydrazon als gelbe kristallisierte Substanz darstellen, die wesentlich zersetzlicher als I, $R = CH_3$, ist. Von einem Tetrazan I sollte man

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 50, 911 [1928].