

oder Methylalkohol geht das Farbstoffgemisch beim Ausschütteln mit Petroläther so gut wie vollständig in den letzteren über (normale Kraussche Reaktion). Bei Auflösung in wenig Alkohol und langsamer Abdunstung im Uhrglas beobachtete ich mitunter undeutliche mikrokristallinische, bläulich schimmernde, schwarze Aggregate, ähnlich denjenigen, welche ich vor 10 Jahren unter nicht sehr abweichenden Bedingungen aus Lösungen von α -Chlorophyllin erhielt¹⁾.

Den Lösungsverhältnissen nach zu urteilen, ist die eingangs erwähnte, von Willstätter und Hug erhaltene Substanz mit der hiernach viel früher von mir isolierten identisch. Hat sie sich, den Angaben Willstätters gemäß, als phytolhaltig erwiesen, so ist eine neue, wohl entscheidende Stütze für die Anschauungen Willstätters gewonnen. Man wird jedoch nicht weiter ignorieren können, wie es die Züricher Schule noch tut, daß »das Chlorophyll« eigentlich nicht existiert und einem Gemische zweier Farbstoffe entspricht, welche ich, unstreitbaren Prioritätsgründen zufolge²⁾, als Chlorophylline α und β seit 1900 bezeichnet und in optisch reinem Zustande zuerst isoliert und untersucht habe. Die chemischen Konsequenzen dieser Tatsachen brauchen hier nicht betont zu werden.

Botan. Institut des Polytechnikums in Warschau, d. 4. April 1911.

152. R. Stollé und J. Laux: Über eine neue Art der Darstellung von Azoverbindungen.

(Eingegangen am 11. April 1911.)

Für die Halogenabspaltung aus Bis-Diphenyl-chloracetylhydrazidchlorid,



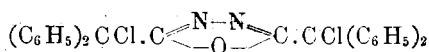
sind, von einer Zusammenlagerung zweier Moleküle abgesehen, zwei Möglichkeiten gegeben, Bildung einer den Iminen entsprechenden chlorfreien Verbindung oder Abspaltung von Halogen in 1.6-Stellung und Verschiebung der Doppelbindungen zu dem noch chlorhaltigen Azokörper:



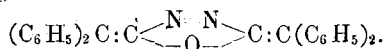
¹⁾ Tswett, Arb. d. Naturf.-Ges. in Kasan 35, 95 [1901] u. C. r. 181, 842 [1900].

²⁾ Tswett, Bio. Z. 5, 9 [1907]; 10, 427 [1908].

im Sinne der Regel, die J. Thiele¹⁾ für die entsprechende Kohlenstoffkette aufgestellt hat. Der Versuch entschied im letzteren Sinne. Entsprechend lieferte die ringförmige Verbindung



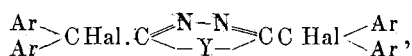
die Azoverbindung



Die Verallgemeinerungsfähigkeit der Reaktion auf Körper der Zusammensetzung



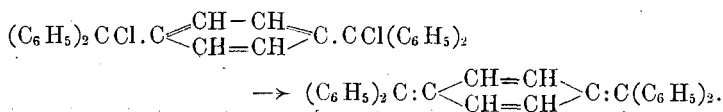
und



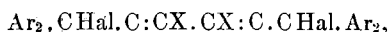
wobei Y S, NH, N, R, N:N bedeuten kann, ist von dem einen von uns mit seinen Mitarbeitern in einer Reihe von Fällen schon erwiesen.

Die Bildung der Azo-diacylverbindungen aus den Salzen der sekundären Säurehydrazide durch Metallentziehung,

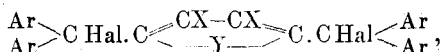
$\text{R} \cdot \text{C}(\text{OMe}) : \text{N} : \text{N} : \text{C}(\text{OMe}) : \text{R} + 2\text{Hal} = \text{R} \cdot \text{CO} : \text{N} : \text{N} : \text{CO} \cdot \text{R} + 2\text{MeHal}$, stellt wohl eine entsprechende Reaktion dar. Für carbocyclische Verbindungen ist eine solche von Thiele und Balhorn²⁾ und von Tschitschibabin³⁾ festgestellt worden:



Versuche zur Übertragung auf die Kohlenstoffkette

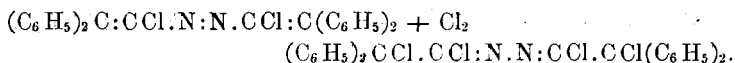


wie auch auf cyclische Verbindungen,



stehen noch aus.

Die so gewonnenen Azoverbindungen lagern Halogen wieder in 1,6-Stellung unter Rückwärtsverschiebung der Doppelbindungen an:



¹⁾ A. 306, 109 [1899].

²⁾ B. 37, 1810 [1904]; vgl. auch W. Madelung, »Über Tetraphenyl-*p*-xylylen. Diss., Straßburg 1905.

³⁾ B. 40, 1810 [1907]; B. 41, 2770 [1908].

Die cyclischen Azoverbindungen entsprechen in ihren Anlagerungsreaktionen dem Diphenyl-*p*-xylylen und zeigen wie dieses auch Neigung zur Polymerisation.

Eine Anlagerung in 1.4-Stellung an Aldazine und Ketazine unter Bildung von Azoverbindungen erscheint bei der von J. Thiele¹⁾ schon für die Atomgruppierung N:N.CH betonten Neigung, in das System NH.N:C überzugehen, unwahrscheinlich, während andererseits Azoverbindungen von der Zusammensetzung R₂.CHal.N:N.CHal.R₂, soweit überhaupt darstellbar, leicht in Ketazine übergehen dürften. Auch in dieser Hinsicht soll die Verallgemeinerungsfähigkeit der Reaktion geprüft werden.

Die Abspaltung des Halogens wurde mit Quecksilber durchgeführt; die Anwendung desselben hat den Vorzug, daß äther- und benzolunlösliche Quecksilberoxydulverbindungen entstehen, was wohl auch in anderen Fällen, so bei der Ketendarstellung unter Umständen die langsamere Einwirkung aufwiegt. Zinkwolle und Kupferbronze wirken bei Zusatz von etwas Quecksilberchlorid entsprechend, doch ist bei Anwendung von Zink die Lösung durch Chlorzink verunreinigt.

Experimenteller Teil.

Sekundäres Diphenyl-essigsäure-hydrazid,
 $(C_6H_5)_2CH.CO.NH.NH.CO.CH(C_6H_5)_2$.

Die ätherische Lösung von 100 g Diphenylessigsäurechlorid wird unter Rühren zu einer gekühlten wäßrigen Lösung von 11 g Hydrazinhydrat und 125 g Krystallsoda tropfenweise zugegeben. Das Hydrazid wird abgesaugt und durch Auskochen mit Wasser und Alkohol gereinigt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, kristallisiert es aus Nitrobenzol in feinen Nadelchen vom Schmp. 297°. Löslich in konzentrierter Natronlauge. Die Lösung in alkoholischer Natronlauge zeigt auf Zusatz verdünnter Chlorkalklösung vorübergehend Violettfärbung.

0.2774 g Sbst.: 16.45 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{26}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 6.66. Gef. N 6.78.

Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid,
 $(C_6H_5)_2CH.CCl:N:N:CCH(C_6H_5)_2$.

30 g sekundärer Diphenylessigsäurehydrazid werden mit 100 g Phosphorpentachlorid in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff 2 Stunden gekocht. Die Lösung wird auf Eis gegossen, das sich abscheidende Hydrazidchlorid abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Kleinere

¹⁾ A. 306, 118 [1899].

Mengen lassen sich noch aus der Tetrachlorkohlenstofflösung gewinnen. Gesamtausbeute bis zu 80%. Feine, farblose Nadelchen, leicht in Benzol, Eisessig, Essigester, weniger in Äther und Alkohol löslich. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Hydrazidchlorid blaugrün. Die alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat erst in der Wärme Abscheidung von Chlorsilber.

0.3022 g Subst.: 16.3 ccm N (17°, 742 mm). — 0.2115 g Subst.: 0.1333 g AgCl.

$C_{28}H_{22}N_2Cl_2$. Ber. N 6.13, Cl 15.53.
Gef. » 6.08, » 15.59.

Bis-diphenylchloracet-hydrazidchlorid,
(C_6H_5)₂CCl.CCl:N.N:CCl.CCl(C_6H_5)₂.

10 g Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid und 15 g Phosphorpentachlorid werden bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung auf 120—130° erhitzt und nach dem Erkalten unter Zugabe von Äther mit Eis zersetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich zum größten Teil fest ab. Der Rest findet sich in der ätherischen Lösung. Ausbeute fast quantitativ. Bis-diphenylchloracet-hydrazidchlorid scheidet sich aus heißem Essigester in farblosen Krystallblättchen vom Schmp. 164° aus. Leicht in heißem Benzol und Eisessig, weniger in Äther und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung trübt sich mit alkoholischer Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Abscheidung von Chlorsilber.

0.3497 g Subst.: 16.4 ccm N (17°, 749 mm). — 0.2289 g Subst.: 0.2466 g AgCl.

$C_{28}H_{20}N_2Cl_4$. Ber. N 5.32, Cl 26.97.
Gef. » 5.34, » 26.64.

Bis-diphenyl-chlorvinyl-diimid
(Azo-diphenylchloräthylen).
(C_6H_5)₂C:C(Cl).N:N.CCl:C(C_6H_5)₂.

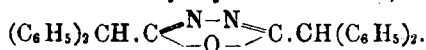
4 g Bis-diphenylchloracet-hydrazidchlorid werden in benzolischer Lösung mit Quecksilber mehrere Tage geschüttelt. Das intensiv rot gefärbte Filtrat, sowie die benzolischen Auszüge des Rückstandes werden im Vakuum eingedunstet und die Azoverbindung aus Benzol umkrystallisiert. Leuchtend ziegelrote Krystalle. Schmp. 236°. Leicht in heißem, weniger in kaltem Benzol, Alkohol und Äther löslich. Alkoholische Silbernitratlösung ist auch in der Hitze ohne Einwirkung. Chlor entfärbt die benzolische Lösung unter Bildung von Bis-diphenylchloracet-hydrazidchlorid. Brom lagert sich an die Azoverbindung unter Bildung von Bis-diphenylbromacet-hydrazidchlorid vom Schmp.

175° an. Chlorwasserstoff liefert ein entsprechendes Anlagerungsprodukt vom Schmp. 145°, welches sich beim Schmelzen oder Erhitzen mit Chinolin ziegelrot färbt.

0.2039 g Sbst.: 11.1 ccm N (11°, 751 mm). — 0.2338 g Sbst.: 0.1471 g AgCl.

$C_{23}H_{20}N_2Cl_2$. Ber. N 6.15, Cl 15.62.
Gef. » 6.38, » 15.55.

Bis-benzhydryl-furodiazol,

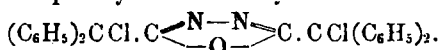


50 g sekundäres Diphenylessigsäure-hydrazid werden mit 150 g Phosphoroxchlorid in 500 ccm Benzol mehrere Tage bis zur Auflösung gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Eis zersetzt, wobei die Hauptmenge des gebildeten Furodiazols ausfällt. Weitere Anteile lassen sich aus der benzolischen Lösung gewinnen. Ausbeute etwa 90%. Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 162°.

0.2094 g Sbst.: 12.4 ccm N (10°, 754 mm).

$C_{28}H_{22}N_2O$. Ber. N 6.96. Gef. N 7.00.

Bis-diphenylchlormethyl-furodiazol,

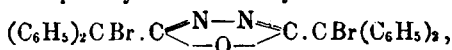


10 g Bis-benzhydryl-furodiazol in 100 ccm Benzol werden mit 25 g Phosphorpentachlorid 2 Tage gekocht. Die bei Zersetzung der Lösung mit Eis entstehende Ausscheidung und das beim Einengen der benzolischen Schicht gewonnene Produkt werden durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Derbe, oktaedrische Krystalle, die bei 165° schmelzen und sich dabei nach kurzer Zeit rot färben. Leicht in Benzol, Essigester, Eisessig, Aceton, Chloroform und in heißem, schwerer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Äther und Alkohol löslich. Quecksilber, Zinkwolle und Kupferbronze (letztere nach Zusatz von etwas Quecksilberchlorid) färben die benzolische oder ätherische Lösung des gechlorten Furodiazols unter Halogenabspaltung intensiv blutrot. Die alkoholische Lösung zeigt, mit Alkalien, Pyridin oder Anilin gekocht, eine ähnliche Erscheinung, trübt sich jedoch ohne Färbung mit alkoholischer Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Abscheidung von Chlorsilber.

0.2548 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 757 mm). — 0.2965 g Sbst.: 0.1413 g AgCl.

$C_{28}H_{20}N_2OCl_2$. Ber. N 5.94, Cl 15.05.
Gef. » 5.97, » 15.43.

Bis-diphenylbrommethyl-furodiazol,



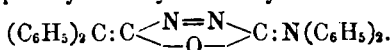
wird durch Bromierung des Furodiazols in wenig Schwefelkohlenstoff in der Hitze unter Zusatz von etwas Phosphorpentabromid erhalten. Aus Essigester oder Tetrachlorkohlenstoff glänzende farblose Krystalle. Schmp. 179°. Leicht in heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, wenig in Alkohol und Äther löslich. Wird durch halogenentziehende Mittel in die Azoverbindung übergeführt.

0.3282 g Sbst.: 14.6 ccm N (11°, 753 mm). — 0.2012 g Sbst.: 0.1356 g AgBr.

$C_{28}H_{20}N_2OBr_2$. Ber. N 5.00, Br 28.57.

Gef. » 5.23, » 28.68.

Bis-diphenylmethylen-dihydro-furodiazol,



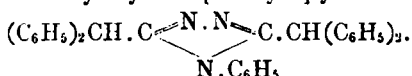
5 g Bis-diphenylchloromethyl-furodiazol werden mehrere Tage in Benzollösung mit überschüssigem Quecksilber geschüttelt. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, der tiefrote Rückstand in Benzol gelöst und das beigemengte, nicht gefärbte Neben- (wohl Polymerisations-) produkt mit Äther ausgefällt. Die tiefrote, benzolisch-ätherische Lösung scheidet beim Einengen dunkelbraunrote, grünlich fluoreszierende Krystalle ab, die durch Krystallisation aus Benzol rein und bei 174° schmelzend erhalten werden. Leicht in heißem Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol und Äther löslich. Chlor und Brom lagern sich in der Kälte unter Bildung von Bis-diphenylchloromethyl- bzw. Bis-diphenylbrommethyl-furodiazol an. Das Chlorwasserstoff-Anlagerungsprodukt schmilzt bei 130° unter Rotfärbung.

0.2029 g Sbst.: 0.6239 g CO_2 , 0.093 g H_2O . — 0.2117 g Sbst.: 13.2 ccm N (14°, 741 mm).

$C_{28}H_{20}N_2O$. Ber. C 84.00, H 5.00, N 7.00.

Gef. » 83.86, » 5.12, » 7.11.

Bis-benzhydryl-N-phenyl-pyrrodiazol,



10 g Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid werden mit 20 g Anilin 1 Stunde auf 150° erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther und verdünnter Salzsäure versetzt. Das sich ausscheidende Pyrrodiazol krystallisiert aus Benzol in feinen Nadelchen vom Schmp. 215°. Schwer auch in heißem Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, besser in heißem Benzol und Essigester löslich.

0.2132 g Sbst.: 15.8 ccm N (13°, 759 mm).

$C_{21}H_{27}N_3$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.70.

Bis-diphenylchloromethyl-(*N*-phenyl-pyrrodiazol),



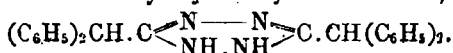
10 g Bis-benzhydryl-*N*-phenyl-pyrrodiazol werden in Tetrachlorkohlenstofflösung mehrere Stunden im Chlorstrom unter Belichtung mit der Quarzlampe erhitzt. Die mit Wasser und Soda gewaschene, dann getrocknete Lösung wird im Vakuum eingedunstet. Das aus dem öligem Rückstand durch Behandeln mit wenig trockenem Äther herauszuarbeitende gechlorte Pyrrodiazol stellt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester farblose, bei 204° unter Zersetzung schmelzende Würfel dar. Leicht in Benzol, Essigester und heißem Alkohol, weniger in Äther löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Silbernitrat schon in der Kälte unter Abscheidung von Chlorsilber getrübt. Die benzolische Lösung färbt sich, mit Quecksilber geschüttelt, tief blauviolett.

0.2102 g Sbst.: 14.2 ccm N (11°, 748 mm). — 0.2006 g Sbst.: 0.1039 g AgCl.

$C_{21}H_{25}N_3Cl_2$. Ber. N 7.69, Cl 13.02.

Gef. » 7.88, » 12.81.

Bis-benzhydryl-dihydrötetrazin,



23 g (1 Mol.) Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid werden mit 7.5 g (3 Mol.) Hydrazinhydrat längere Zeit in benzolischer Lösung gekocht; aus dieser scheidet sich beim Versetzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure der größte Teil des gebildeten Dihydrötetrazins ab. Der Rest läßt sich durch Einengen der getrockneten benzolischen Lösung, die infolge der Bildung von Tetrazin etwas rosa gefärbt ist, in beim Absaugen verfließenden Flocken gewinnen. Schmp. 190°, wobei Rotfärbung eintritt. Leicht in heißem Benzol, schwerer in heißem Alkohol und Äther löslich.

0.1674 g Sbst.: 19.7 ccm N (11.5°, 742 mm).

$C_{20}H_{24}N_4$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.60.

Bis-benzhydryl-tetrazin,



Aus der heißen alkoholischen Lösung des Dihydrötetrazins durch Oxydation mit Amylnitrit gewonnen. Feine, violette Nadeln vom

Schmp. 172°. Gut in Benzol und Äther, weniger in Alkohol, in konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe löslich.

0.1274 g Subst.: 15.1 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{22}H_{27}N_4$. Ber. N 13.52. Gef. N 13.68.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

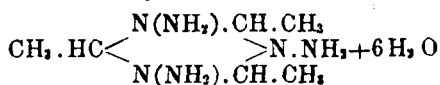
153. R. Stollé: Über Aldehyd-hydrazin.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 13. April 1911.)

Der dem Aldehydammoniak entsprechende Hydrazin-Abkömmling¹⁾ entsteht unter Wärmeentwicklung, wenn Hydrazinhydrat (1 Mol.) und Acetaldehyd (1 Mol.) in wenig Alkohol zusammengebracht werden. Das erkaltete Gemisch scheidet beim Impfen oder Reiben Aldehydhydrazin in farblosen kleinen Krystallen ab, die mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und durch Krystallisation aus Alkohol analysenrein erhalten werden.

Sie zeigen die Zusammensetzung $CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot NH_2 \\ OH \end{array} \right.$, H_2O bzw. $CH_3 \cdot CH : N \cdot NH_2 \cdot 2H_2O$, so daß im Anschluß an die Untersuchungen von Delépine über Aldehydammoniak wohl die Formel



die größte Wahrscheinlichkeit hat, zumal bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator die wasserfreie Verbindung entsteht.

0.8474 g Subst.: 0.3218 g CO_2 , 0.3433 g H_2O . — 0.1143 g Subst.: 28.5 ccm N (9°, 756.5 mm).

$C_6H_{18}N_6 + 6H_2O$. Ber. C 25.53, H 10.67, N 29.79.

Gef. » 25.26, » 11.05, » 30.02.

0.105 g Subst. (im Exsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet): 43.3 ccm N (10.5°, 736.5 mm).

$C_6H_{18}N_6$. Ber. N 48.27. Gef. N 48.21.

¹⁾ Die Anregung zu den Versuchen gaben mir von Hrn. Dr. Raschig freundlichst zur Untersuchung übersandte, große, durchsichtige Krystalle, die sich bei der Darstellung von Stickstoffnatrium (B. 41, 2811 [1908]) ausgeschieden hatten, als nach Abscheidung des Natriumazids Alkohol und unverändertes Hydrazin abdestilliert wurden und das Destillat längere Zeit in der Kälte gestanden hatte. Äthylnitrit hatte wohl die Oxydation von etwas Alkohol bewirkt.