

doppelsalz etwas höher schmolz, als Täuber (l. c.) angibt. Es wurde daher die Dicarbonsäure nach seinem Verfahren mit 10-prozentiger Salzsäure 12 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt und die Base dann durch Pottasche abgeschieden. Der Siedepunkt lag bei 208° (wie bei Täuber), und der Geruch erinnert an Pyridin. Mit Platinchlorid wurde ein Platindoppelsalz erhalten, das feine gelbe Nadeln bildet und bei 180° sich zersetzt.

0.2082 g Sbst.: 0.0703 g Pt.

$(C_4H_4N_2, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 34.20. Gef. Pt 34.05.

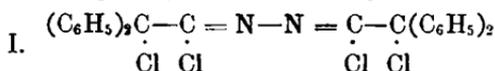
Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, im Oktober 1912.

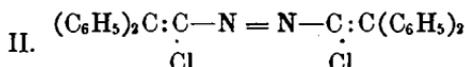
404. R. Stollé und F. Schmidt: Über die Einwirkung von Alkalien auf Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid.

(Eingegangen am 10. Oktober 1912.)

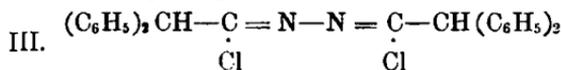
R. Stollé und J. Laux¹⁾ haben gezeigt, daß die Halogenabspaltung aus Bis-diphenyl-chloracet-hydrazidchlorid (I) bei



Einwirkung von Quecksilber nur in 1.6-Stellung unter Bildung eines chlorhaltigen Azokörpers (II) statthat.



Die Möglichkeit der Bildung einer den Imenen entsprechenden chlorfreien Verbindung war nun noch durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid (III) gegeben.

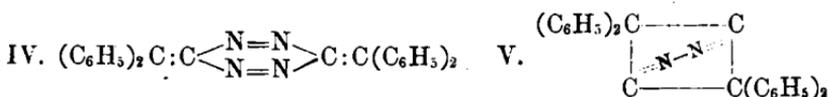


Einwirkung von Natriumalkoholat in der Kälte oder Kochen mit Natronlauge führen in der Tat zu einem chlorfreien Körper, der aber als Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril erkannt wurde. Die Atomgruppierung $(C_6H_5)_2C:C:N.N:C:C(C_6H_5)_2$ scheint also nicht beständig zu sein; die Bindung zwischen den Stickstoffatomen wird gelöst, und die beiden Hälften treten zu Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril zusammen.

¹⁾ B. 44, 1127 [1911].

Mit der Unbeständigkeit einer Atomgruppierung >C:C:N.N:C:C< steht dann im Einklang, daß bei Einwirkung von Halogen auf die Metallverbindungen von Cyanderivaten unter der Annahme, daß das Metall am Stickstoff steht, immer Kohlenstoffbindung eintritt.

Daß die Lösung der Stickstoffbindung nicht auf eine besondere Wirkung des Alkalis zurückzuführen ist, ergibt sich aus dem Verhalten des in einer folgenden Abhandlung beschriebenen Bis-diphenylmethylen-dihydotetrazins (IV):



Wird dieses für sich oder in Lösung erhitzt, so geht es unter Abspaltung eines Moleküls Stickstoff, wobei wohl auch die Zwischenbildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C} (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ anzunehmen ist, glatt in Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril über. Diese ganz entsprechende Zerfallsreaktion schließt auch die Bildung eines Cyclobutanderivates (V), das als unbeständiges Zwischenprodukt bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid kaum wahrscheinlich war, aus.

Experimenteller Teil.

Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid (1 Mol.) in Essigester wurde unter Kühlung mit Natriumalkoholat (etwas mehr als der für 2 Mol. berechneten Menge Natriummethylat oder Natriumäthylat entsprach) in alkoholischer Lösung tropfenweise versetzt, wobei vorübergehend schwache Rotfärbung eintrat. Nach 24-stündigem Stehen wurde Äther zugegeben, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und die Lösung getrocknet. Der beim Eindampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde durch Waschen mit Alkohol von anhaftendem Öl befreit und durch Krystallisation aus Essigester gereinigt. Farblose Prismen; Schmelzpunkt, mit der Schnelligkeit des Erhitzens wechselnd, wie für Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril angegeben¹⁾, bei etwa 220°.

0.2532 g Sbst.: 0.8098 g CO₂, 0.1218 g H₂O. — 0.1872 g Sbst.: 11.9 ccm N (13°, 752 mm).

C₂₃H₂₀N₂. Ber. C 87.4, H 5.3, N 7.3.
Gef. » 87.2, » 5.38, » 7.4.

Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril wurde weiter als solches durch Reduktion zu Diphenyl-essigsäurenitril mit Zinkstaub in heißer

¹⁾ B. 22, 1227 [1889].

Eisessiglösung sichergestellt. Aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert, derbe Prismen vom Schmp. 74°.

0.2025 g Sbst.: 0.6459 g CO₂, 0.1074 g H₂O. — 0.8119 g Sbst.: 19.4 ccm N (13°, 759 mm).

C₁₁H₁₁N. Ber. C 87.05, H 5.7, N 7.25.

Gef. » 87.0, » 5.9, » 7.3.

Mol.-Gew. (durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt):

Ber. 193. Gef. 192.

Das so gewonnene Diphenyl-essigsäurenitril wurde wiederum durch Verseifung zu Diphenyl-essigsäure und dann durch Überführung in Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril mit Natriumäthylat und Jod¹⁾ identifiziert.

Mangelnde Kühlung bei der Salzsäureabspaltung aus Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid beeinträchtigt die Ausbeute an Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril stark; aus dem mit Alkohol ausgewaschenen öligen Anteil konnte durch Destillation im Vakuum Diphenyl-essigsäurenitril herausgearbeitet werden. Natriumalkoholat scheint also eine weitergehende reduzierende oder spaltende Wirkung auszuüben. Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril wird durch Kochen mit alkoholischer Natriumalkoholatlösung deutlich verändert.

Beim Kochen mit wäßriger Natronlauge liefert Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid in guter Ausbeute Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril. Dieses war, ehe es als solches erkannt wurde, der Einwirkung von Chlor im Licht der Quecksilberlampe unterworfen worden. Das Chlorierungsprodukt, aus Ligroin umkrystallisiert, derbe Prismen vom Schmp. 164°, dessen Konstitutionsbestimmung noch aussteht, ergab auf die Formel eines Tetrachlor-[tetraphenyl-bernsteinsäurenitrils] stimmende Werte

0.2505 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 753 mm). — 0.2195 g Sbst.: 0.2395 g AgCl.

C₂₈H₁₆N₂Cl₄. Ber. N 5.3, Cl 27.

Gef. » 5.46, » 26.99.

Diphenyl-acetanilidchlorid liefert bei Einwirkung von Natriumäthylat die erwarteten Methoxy- bzw. Äthoxy-Substitutionsprodukte.

Diphenylacet-phenylimido-methyläther, farblose Nadeln vom Schmp. 150°, leicht in Äther, Benzol und heißem Alkohol, nicht in Wasser löslich.

0.2436 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 746 mm).

C₂₁H₁₉NO. Ber. N 4.6. Gef. N 4.7.

¹⁾ B. 22, 1227 [1889].

Diphenylacet-phenylimido-äthyläther.

Prismen vom Schmp. 131°, leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

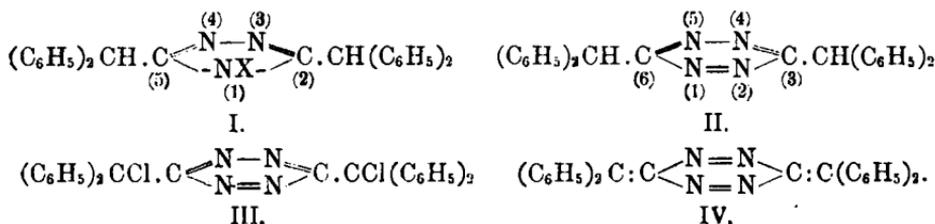
0.3032 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 756.5 mm).

C₂₂H₂₁NO. Ber. N 4.4. Gef. N 4.5.

405. R. Stollé und Fr. Schmidt: Über die Darstellung von Azoverbindungen durch Abspaltung von Halogen in 1.6- bzw. 1.10-Stellung.

(Eingegangen am 21. Oktober 1912.)

Die von R. Stollé und J. Laux¹⁾ gefundene Bildungsweise von Azoverbindungen konnte zunächst auf Abkömmlinge des Bis-2.5-benzhydryl-[pyrrodiazols-1.3.4] (X = H) (I) ausgedehnt werden. Die bei der Einwirkung von Chlor auf Bis-benzhydryl-*N-p*-oxyphenyl-pyrrodiazol (X = C₆H₄.OH) und Bis-benzhydryl-*N*-[dimethylamino-phenyl]-pyrrodiazol, (X = C₆H₄.N(CH₃)₂), entstehenden Produkte zeigen beim Schütteln mit Quecksilber in Benzollösung intensive Violettfärbung, die aber nach einiger Zeit verschwindet. Diese Unbeständigkeit der erwarteten Azoverbindungen, wie auch die schlechten Ausbeuten bei Darstellung der gechlorten Ausgangsprodukte ließen uns von weiteren Versuchen in dieser Richtung zunächst Abstand nehmen. Auch bei Darstellung des nicht substituierten Bis-benzhydryl-pyrrodiazols auf dem gewöhnlichen Wege — Einwirkung von Ammoniak auf das entsprechende Hydrazidchlorid — war die Ausbeute nur gering, da Ammoniak wohl ähnlich salzsäureabspaltend wirkt, wie Natriumalkoholat und Natriumhydroxyd²⁾. Die Gewinnung aus dem entsprechenden Bis-benzhydryl-amino-pyrrodiazol durch Einwirkung von salpetriger Säure ist auch hier zugänglich, machte aber die Beschaffung von Ausgangsmaterial zuvörderst etwas umständlich.



¹⁾ B. 44, 1127 [1911].

²⁾ B. 45, 3113 [1912].