

Diphenylacet-phenylimido-äthyläther.

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

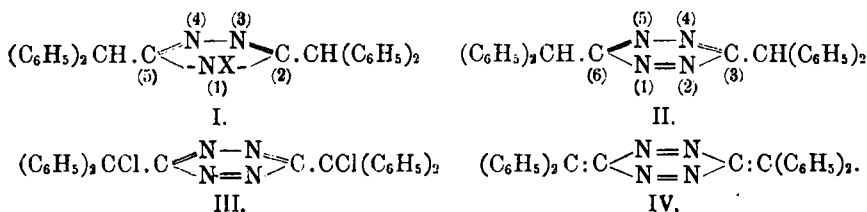
0.3032 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 756.5 mm).

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.

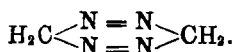


¹⁾ B. 44, 1127 [1911].

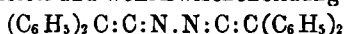
²⁾ B. 45, 3113 [1912].

Es gelang dagegen, Bis-benzhydryl-tetrazin (II) glatt in Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-tetrazin (III), und dieses durch Halogenabspaltung in Bis-[diphenyl-methylen]-C-dihydrotetrazin (IV) überzuführen.

Der letztere Körper stellt das dem Tetraphenyl-*p*-xylylen von J. Thiele und I. Balhorn¹⁾ entsprechende Tetrazinderivat dar, andererseits den erstbekannten Abkömmling des als solches wohl nicht beständigen C-Dihydro-tetrazins der folgenden Formel:



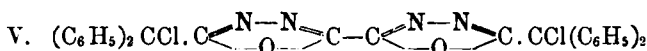
Zur Darstellung des dem Chinon entsprechenden Tetrazin-Abkömmlings fehlt zunächst noch als Ausgangsmaterial der wirkliche Diharnstoff; an Stelle desselben liefern die Einwirkung von Hydrazin auf Hydrazi-dicarbonester und ähnliche Reaktionen Amino-urazol. Bis-[diphenyl-methylen]-dihydrotetrazin lagert Chlor, Brom oder Wasserstoff wieder in 1.6-Stellung an unter Übergang in ein Tetrazinderivat. Beim Erhitzen für sich oder in Lösung entsteht unter Abspaltung eines Moleküls Stickstoff und wohl Zwischenbildung des nicht beständigen



Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril²⁾.

Die Versuche wurden dann auf die Abspaltung von Halogen in 1.10-Stellung ausgedehnt, wobei wir wiederum durch Verschiebung der Doppelbindungen zu Azoverbindungen gelangten.

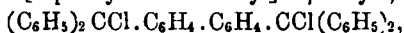
Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-bis-furodiazol (I) sollte bei der Abspaltung von Halogen eine entsprechende Azoverbindung V. liefern.



Stollé und Münch³⁾ haben Bis-furodiazole aus den Säurederivaten des Oxalhydrazids durch Erhitzen oder Einwirkung wasserentziehender Mittel erhalten.

Entsprechend wurde Bis-benzhydryl-bisfurodiazol aus Bis-diphenylacet-oxalsäurehydrazid gewonnen. Das zugehörige Chlorderivat liefert dann beim Behandeln der Lösung mit Quecksilber eine intensiv smaragdgrün gefärbte Lösung. Die Azoverbindung scheint nun sehr unbeständig, und nur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit haltbar zu sein.

Tschitschibabin⁴⁾ hat bei Einwirkung von Metallen auf die Lösungen des Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-diphenyls,



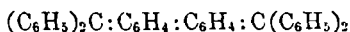
¹⁾ B. 37, 1463 [1904].

²⁾ B. 45, 3114 [1912].

³⁾ J. pr. [2] 70, 422 [1904].

⁴⁾ B. 40, 1810 [1907].

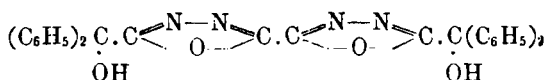
intensiv gefärbte Flüssigkeiten erhalten, in denen er einen Kohlenwasserstoff von der Formel



vermutet.

An der Luft entfärbt sich die Lösung schnell unter Sauerstoffabsorption. Beim Abdampfen der entfärbten Benzollösungen wird ein Pulver erhalten, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Peroxyd darstellt¹⁾.

Auch in unserem Falle gelang die Reindarstellung der gefärbten Verbindung nicht; es wurde festgestellt, daß weder der Sauerstoff der Luft, noch Feuchtigkeit allein, wohl aber beide gemeinsam die Entfärbung der Lösung bewirken. Geschieht die Darstellung der Azoverbindung in Xyloillösung ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, so scheidet sich beim Einengen der entfärbten, heiß filtrierte Lösung ein gelblich graues Pulver ab, dessen Analyse einen auf die Verbindung



stimmenden Stickstoffwert gab.

Experimenteller Teil.

Bis-2.5-benzhydril-1-(N)-[p-oxyphenyl]-[pyrrodiazol-1.3.4].
Formel I (X = C₆H₄.OH).

Durch Erhitzen von 5 g Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid mit 7 g p-Aminophenol auf 105° dargestellt. Aus heißem Eisessig oder Anilin umkrystallisiert, derbe, bei 283° schmelzende Krystalle, die nicht in Äther, schwer auch in der Hitze in Alkohol, leicht auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge löslich sind.

0.3547 g Sbst.: 26.4 ccm N (12.5°, 742 mm).

C₂₄H₂₇N₃O. Ber. N 8.52. Gef. N 8.56.

Die Chlorierung, auch im Lichte der Quecksilberlampe, lieferte nur in sehr schlechter Ausbeute ein Chlorsubstitutionsprodukt, das beim Schütteln der benzolischen Lösung mit Quecksilber intensive, aber unbeständige Violettfärbung zeigte.

Bis-2.5-benzhydril-1-(N)-[p-dimethylamino-phenyl]-
[pyrrodiazol-1.3.4]. Formel I (X = C₆H₄.N(CH₃)₂).

3 g p-Amino-dimethylanilin wurden mit 3 g Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid zwei Stunden auf 120° und weitere zwei Stunden auf 180° erhitzt. Der nach Behandlung mit Salzsäure, Wasser und Äther verbleibende Rückstand wurde aus Alkohol um-

¹⁾ B. 40, 1818 [1907].

krystallisiert. Farblose, bei 249° schmelzende Krystalle, die leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol, kaum in Äther und Tetrachlorkohlenstoff löslich sind.

0.2130 g Sbst.: 20.2 ccm. N (13°, 755 mm).

$C_{36}H_{32}N_4$. Ber. N 10.76. Gef. N 11.08.

Das durch Behandeln mit Chlor im Lichte der Quecksilberlampe gewonnene Chlorsubstitutionsprodukt schmolz unscharf bei 204°. Die benzolische Lösung zeigte, mit Quecksilber geschüttelt, intensive Violettfärbung.

Bis-2.5-benzhydryl-1-amino-[pyrrodiazol-1.3.4].

Formel I (X = NH₂).

Durch Kochen der alkoholischen Lösung von Bis-benzhydryl-dihydro-tetrazin mit alkoholischer Salzsäure gewonnen. Neben der Umlagerung hat bei Gegenwart von viel Salzsäure Hydrazinabspaltung unter Bildung von sekundärem Diphenylessigsäure-hydrazid statt.

Bis-benzhydryl-amino-pyrrodiazol stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, beim Absaugen verfilzende Nadelchen vom Schmp. 239° dar. Wenig in Äther, leicht auf Zusatz von etwas Salzsäure in Alkohol löslich.

0.3162 g Sbst.: 37.0 ccm N (14°, 742 mm).

$C_{28}H_{24}N_4$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.37.

Bis-2.5-benzhydryl-[pyrrodiazol-1.3.4]. Formel I (X = H).

5 g Bis-benzhydryl-amino-pyrrodiazol wurden in Alkohol unter Zusatz alkoholischer Salzsäure in der Kälte gelöst, etwa 2 g Natriumnitrit hinzugegeben und das Ganze einen Tag lang sich selbst überlassen. Das beim Eingießen in Wasser ausfallende Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die farblosen Prismen zeigen den Schmp. 197°. Ausbeute quantitativ.

0.2100 g Sbst.: 19.5 ccm N (18.5°, 757.5 mm).

$C_{28}H_{28}N_3$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.6.

Löst sich leicht in heißem Alkohol, wenig in Äther.

Säuren scheiden das Pyrrodiazol aus der Lösung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge wieder ab. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischem Silbernitrat einen weißen Niederschlag. Bis-benzhydryl-pyrrodiazol wurde bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid im Bombenrohr bei 80° nur in schlechter Ausbeute gewonnen. Die Untersuchung eines bei 212° schmelzenden Nebenprodukts und die Feststellung etwa gebildeten Tetraphenyl-bersteinsäurenitrils stehen noch aus.

Bis-2.5-benzhydryl-1-[diphenylacetyl-amino]-
[pyrroldiazol-1.3.4]. Formel I (X = .NH.CO.CH(C₆H₅)₂)
und

Bis-2.5-benzhydryl-1-[bis-diphenylacetyl-amino]-
[pyrroldiazol-1.3.4]. Formel I (X = .N[CO.CH(C₆H₅)₂]₂)

wurden durch Einwirkung von Diphenylessigsäurechlorid auf Bis-benzhydryl-amino-pyrroldiazol in Benzollösung unter Zusatz von Pyridin gewonnen. Ersteres stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, Prismen vom Schmp. 285° dar, die wenig in Benzol, Äther und kaltem, besser in heißem Alkohol löslich sind. Das Disubstitutionsprodukt, derbe Prismen aus Alkohol, schmilzt bei 186°, ist nur wenig in Äther, gut dagegen in der Hitze in Alkohol löslich.

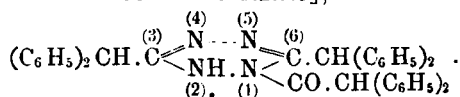
0.2467 g Subst.: 20.0 ccm N (14°, 742.3 mm).

C₄₂H₃₄N₄O. Ber. N 9.1. Gef. N 9.26.

0.3393 g Subst.: 21.0 ccm N (17°, 757 mm).

C₃₆H₁₄N₄O₂. Ber. N 7.0. Gef. N 7.1.

Bis-3.6-benzhydryl-1-diphenylacetyl-[1.2-dihydro-
tetrazin-1.2.4.5],



2 g Bis-benzhydryl-dihydro-tetrazin wurden in benzolischer Lösung mit 4 g Diphenyl-essigsäurechlorid unter Zusatz von Pyridin längere Zeit auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Die benzolische Lösung wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, danu eingeeengt. Das sich abscheidende Produkt wurde aus Eisessig umkrystallisiert und so in Form von Blättchen mit rhombischem Querschnitt vom Schmp. 185° gewonnen.

0.2610 g Subst.: 20.4 ccm N (19°, 747.6 mm).

C₄₂H₃₄N₄O. Ber. N 9.1. Gef. N 8.8.

Gut in heißem Eisessig und Benzol, mäßig in Alkohol, wenig in Äther löslich. Die Darstellung der vorstehend beschriebenen Substitutionsprodukte des Bis-benzhydryl-amino-pyrroldiazols und Bis-benzhydryl-dihydro-tetrazins war unternommen worden, da in einem derselben irrümlicherweise ein bei der Oxydation des Bis-benzhydryl-dihydro-tetrazins zum Tetrazin entstandenes Nebenprodukt vermutet wurde.

Bis-3.6-[diphenyl-chlor-methyl]-[tetrazin-1.2.4.5], Formel III.

Bis-benzhydryl-tetrazin wurde in Tetrachlorkohlenstofflösung bei Siedehitze unter Bestrahlung mit der Quecksilberlampe mehrere

Stunden mit Chlor behandelt. Der nach Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde durch Umkrystallisieren aus wenig Essigester in derben, prächtig violettroten Krystallen, die bei 162° unter Zersetzung schmelzen, erhalten.

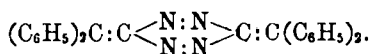
0.1636 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 745 mm). — 0.1630 g Sbst.: 0.0950 g AgCl.

$C_{28}H_{20}Cl_2N_4$. Ber. N 11.6, Cl 14.7.
Gef. » 11.71, » 14.4.

Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-tetrazin ist gut in Benzol, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Alkohol und Äther löslich. Halogen-entziehende Mittel bewirken Bildung von Bis-[diphenyl-methylen]-[dihydro-tetrazin].

Halogenabspaltung hat auch langsam beim Kochen der Essigester-Lösung statt, wie sich aus der nach und nach einen Stich ins Braune zeigenden Farbe und der Gewinnung von Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril — als Zersetzungsprodukt des zwischendurch entstehenden Bis-[diphenyl-methylen]-dihydro-tetrazins — ergibt. Alkoholische Silbernitratlösung wirkt auf die benzolische Lösung von Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-tetrazin unter Abscheidung von Chlorsilber, aber ohne Braunfärbung ein, was auf Ersatz des Chlors durch Hydroxyl oder Äthoxyl schließen läßt.

Bis-3.6-[diphenyl-methylen]-[3.6-dihydro-tetrazin-1.2.4.5],



Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-tetrazin wurde in benzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden kräftig mit Quecksilber durchgeschüttelt. Das Filtrat wurde im Vakuum eingengt; die sich ausscheidenden Krystalle wurden durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus warmem Essigester rein erhalten. Schwarze, metallisch glänzende Prismen, die, schnell erhitzt, bei etwa 170° verpuffen.

0.2224 g Sbst.: 0.6617 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.3001 g Sbst.: 34.9 ccm N (13°, 751.5 mm).

$C_{28}H_{20}N_4$. Ber. C 81.5, H 4.9, N 13.6.
Gef. » 81.2, » 4.8, » 13.5.

Mäßig in Essigester, gut in Benzol, nicht in Alkohol und Äther löslich. Bei Einwirkung von Zinkstaub und verdünnter Essigsäure tritt Reduktion zu Bis-benzhydryl-[dihydro-tetrazin] ein.

Chlor wird unter Rückbildung von Bis-diphenylchlormethyl-tetrazin aufgenommen. Bei Anlagerung von Brom entsteht Bis-3.6-[diphenyl-brom-methyl]-tetrazin. Die aus warmem Essigester unter Zusatz von etwas Brom gewonnenen Krystalle schmelzen bei

162°, sind gut in Benzol und Essigester, wenig in Äther, kaum in Alkohol löslich.

0.2721 g Sbst.: 0.1812 g AgBr.

$C_{28}H_{20}N_4Br_2$. Ber. Br 28.0. Gef. Br 28.3.

Beim Erhitzen von Bis-diphenylmethylen-dihydrotetrazin auf etwa 170° entsteht unter Abspaltung eines Moleküls Stickstoff Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril.

0.1335 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{28}H_{20}N_4$ (2 Atome). Ber. N 6.8. Gef. N 6.7.

Die gleiche Zersetzung tritt bei längerem Kochen der benzolischen Lösung ein.

Diphenylelessigsäure-hydrazid, $(C_6H_5)_2CH.CO.NH.NH_2$.

Aus Diphenylelessigsäure-äthylester durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 150°. Aus Alkohol umkrystallisiert, Prismen vom Schmp. 135°; mäßig in Äther, gut in heißem Benzol, Alkohol und Wasser, leicht schon in der Kälte in verdünnten Mineralsäuren löslich.

0.2128 g Sbst.: 23.6 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{14}H_{11}N_2O$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.7.

Die Lösung in verdünnten Säuren gibt, mit Benzaldehyd geschüttelt, ein weißes Kondensationsprodukt.

Bis- N^3, N^3 -[diphenyl-acetyl]-oxalsäurehydrazid,
 $[(C_6H_5)_2CH.CO.NH.NH.CO—]_2$.

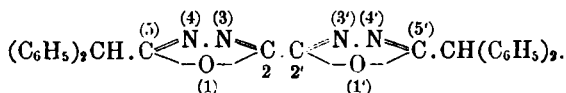
$2/10$ Mol. (45 g) Diphenylelessigsäure-hydrazid wurden mit $1/10$ Mol. Oxalester (14.6 g) 6 Stunden auf 140—170° erhitzt. Das erstarrte Produkt wurde fein gepulvert und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, sehr feine Nadelchen vom Schmp. 315°. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkohol auf Zusatz von etwas Natronlauge.

0.2731 g Sbst.: 25.5 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{30}H_{26}N_4O_4$. Ber. N 11.1. Gef. N 10.7.

Bis-5.5'-benzhydryl-[bis-furodiazol-2.2'],



Bis-diphenylacetyl-oxalhydrazid wurde mit der 5-fachen Menge Phosphorperoxyd einige Stunden auf 150—180° erhitzt. Der bei vorsichtigem Behandeln der Masse mit Eis, dann mit Natronlauge bis zur neutralen Reaktion, verbleibende Rückstand wurde aus Benzol

umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 235°. Fast unlöslich in Äther und Alkohol auch in der Hitze, mäßig löslich in heißem Benzol.

0.2314 g Sbst.: 24.05 ccm N (13°, 754 mm).

$C_{30}H_{22}N_4O_2$. Ber. N 11.91. Gef. N 11.82.

Bis-5.5'-[diphenyl-chlor-methyl]-[bis-furodiazol-2.2'],
Formel V.

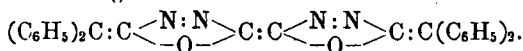
Bis-benzhydryl-bis-furodiazol wurde in siedender Tetrachlorkohlenstofflösung im Lichte der Quecksilberlampe chloriert. Das sich beim Einengen der filtrierten Lösung abscheidende Produkt wurde aus Benzol umkrystallisiert. Krystallpulver vom Schmp. 249°. Kaum in heißem Alkohol, schwer in der Hitze in Benzol, etwas besser in Xylol löslich.

0.3034 g Sbst.: 28.0 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.3169 g Sbst.: 0.1670 g AgCl.

$C_{30}H_{20}N_4O_2Cl_2$. Ber. N 10.39, Cl 12.99.

Gef. » 10.4, » 13.03.

Die heiße Lösung von Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-bis-furodiazol in scharf getrocknetem Xylol wird beim Schütteln mit Quecksilber, wenn Zutritt von Luft und Feuchtigkeit durch einen Strom trockner Kohlensäure ausgeschlossen sind, beständig grün gefärbt, wohl unter Bildung der Azoverbindung:



Die Farbe verschwand weder bei Zutritt trockner Luft, noch bei Einwirkung von Feuchtigkeit allein, sofort dagegen beim Durchleiten feuchter Luft. Die erwartete Azoverbindung rein darzustellen, gelang nicht. Die Weiterverarbeitung der entfärbten Lösung ergab beim Ausfällen mit Alkohol ein schwach gelbrot gefärbtes Zersetzungsprodukt, welches, mit Alkohol ausgekocht, unscharf unter Gasentwicklung zwischen 225° und 235° schmolz. Die Stickstoffbestimmung ergab einen für Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-[bis-furodiazol] stimmenden Wert.

0.1803 g Sbst.: 18.2 ccm N (23.5°, 758 mm).

$C_{30}H_{22}N_4O_4$. Ber. N 11.2. Gef. N 11.3.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.