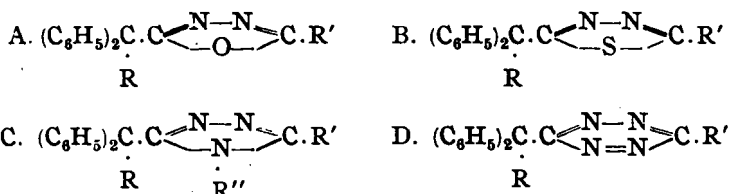


Lösungen der Haloide in Phenol, Blausäure und heißem Eisessig anzunehmen. Aber auch dadurch, daß das Halogen durch Anlagerung von Säuren negativer und dadurch zum Anion wird, können Pseudosalze in echte, tief farbige Salze übergehen. Dies ist z. B. anzunehmen für das oben erwähnte, aus dem gelben Trianisylmethyl-rhodanid durch Anlagerung von Rhodanwasserstoff entstehende intensiv rote Dirhodanid  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{OCH}_3]_2 [\text{SCN}, \text{HS} \cdot \text{CN}]'$ , das danach dem bekannten Dimol-Sulfat  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \text{SO}_4\text{H}, \text{SO}_4\text{H}_2$  analog ist. — Und schließlich wird das rote Additionsprodukt von der empirischen Formel  $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, 6\text{HCl}$  durch gleichzeitige Addition von  $\text{HCl}$  an das Triphenylmethyl und an das Chlor ein farbiges echtes Salz, etwa von der Formel  $[(\text{HCl})_n \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] [\text{Cl} \cdot (\text{HCl})_n]'$  geworden sein.

### 177. Helge Aspelund: Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs (II. Mittel.).

(Eingegangen am 24. März 1930.)

Vor einiger Zeit habe ich mehrere neue, heterocyclische Verbindungen von den Typen A—D dargestellt<sup>1)</sup>: Diese können auch als Triphenyl-methan-



$\text{R} = \text{H}, \text{Br}, \text{OH}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3, \text{O}-$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2, \text{H}$ .

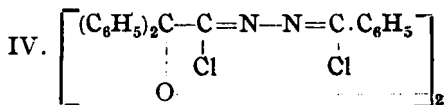
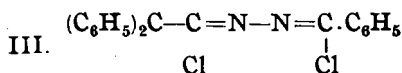
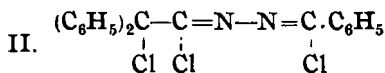
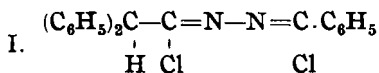
Derivate aufgefaßt werden, in denen ein Phenyl durch verschiedene heterocyclische Gruppen ersetzt worden ist. Die Analogie dieser Verbindungen mit den Triphenyl-methan-Derivaten und die Abweichungen von diesen wurden näher festgestellt. Die entsprechenden Radikale konnten nicht in fester Form aus den intensiv gefärbten Lösungen isoliert werden, weil sie sich zu schnell umwandeln und die hierbei entstehenden Produkte augenscheinlich ihre Krystallisation verhindern. Die Existenz der Radikale ist jedoch durch eine Reihe von Reaktionen bewiesen, die sie mit den Triarylmethylen gemeinsam haben.

Von diesen Reaktionen sind zu erwähnen: Die Peroxyd-Bildung, welche durch Einwirkung der Luft auf die Radikal-Lösungen zustande kommt; die Entstehung von Hydrochinon-äthern bei der Dehalogenierung einiger Carboniumbromide in Gegenwart von Chinon; die Reduktion der Radikale mit Hydrazobenzol (die bedeutend leichter stattfindet, als die entsprechende Reduktion beim Triphenylmethyl); die typischen Zerfallsprodukte des Furodiazol-Radikals bei der Einwirkung des Lichts.

In diesem Zusammenhang schien es mir von Interesse zu sein, festzustellen, ob eine Ringbildung notwendig ist, um eine Verbindung mit Radikal-Natur zu erhalten, die den früher von mir dargestellten Substanzen entsprechen würde.

<sup>1)</sup> Aspelund, Acta Acad. Aboens. Math. et Phys. V, 1. Åbo, Finnland 1929.

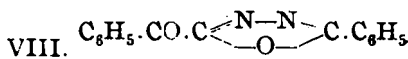
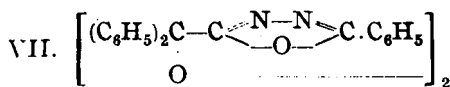
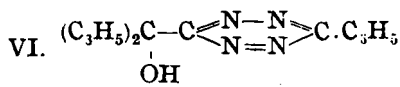
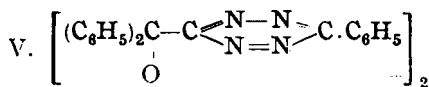
In dem Benzoyl-diphenyl-acethydrazidchlorid (I), das ich bei der oben erwähnten Arbeit als Ausgangsmaterial für die Darstellung einiger Tetrazin- und Pyrradiazol-Derivate benutzt hatte, ist nun eine Verbindung gegeben, in der die Gruppe  $>C=N-N=C<$  nicht in einen Ring eingelagert ist. Durch Austausch des Wasserstoffs an dem Methan-Kohlenstoffatom des Hydrazidchlorids (I) gegen Halogen erhält man ein Halogen-derivat II, aus dem man durch Halogen-Abspaltung entweder ein freies Radikal III oder das entsprechende Äthan-Derivat zu erwarten hat.



Die Darstellung des Benzoyl-diphenyl-chlor-acethydrazidchlorids (II) wurde zuerst aus Benzoyl-diphenyl-acethydrazidchlorid (I) nach Stollé und Laux<sup>2)</sup> durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid unter verschiedenen Bedingungen versucht. Die Reaktion trat erst nach längerem Erwärmen bei hoher Temperatur ein unter Bildung eines harzigen Produktes, aus dem eine bei 188–191° schmelzende Substanz isoliert werden konnte. Da diese Verbindung kein leicht reagierendes Chloratom enthielt, wurde sie vorläufig nicht näher untersucht. Dagegen gelang es mir, mit Thionylchlorid die gesuchte Verbindung (II) in sehr guter Ausbeute darzustellen.

Die Abspaltung des Halogens aus dem Benzoyl-diphenyl-chlor-acethydrazidchlorid (II) durch Quecksilber in kaltem Benzol verläuft träge und war erst nach 60-stdg. Schütteln vollständig. In Gegenwart von Luft oder Sauerstoff bei der Halogen-Abspaltung entstand eine farblose, halogen-haltige Substanz, deren Zusammensetzung und Molekulargewicht mit der Peroxyd-Formel IV übereinstimmte. Um die Konstitution dieses Peroxyds sicherzustellen, versuchte ich, die Verbindung in das von mir früher dargestellte Diphenyl-[phenyl-tetrazinyl]-methylperoxyd<sup>3)</sup> (V) überzuführen. Bei der Einwirkung von Hydrazin-Hydrat in der Wärme wurde jedoch nicht das Peroxyd selbst, sondern an seiner Stelle das 6-[Diphenyl-oxy-methyl]-3-phenyl-tetrazin (VI) erhalten<sup>4)</sup>.

Das Peroxyd (IV) löst sich in konz. Schwefelsäure mit schön roter Farbe unter Umwandlung in das Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-methylperoxyd (VII), denn beim Zusatz von Eis fällt das Phenyl-[phenyl-furodiazyl]-keton (VIII)<sup>5)</sup> aus, welches man auch aus der schwefelsauren Lösung des letztgenannten Peroxyds erhält.



<sup>2)</sup> B. 44, 1130 [1911].

<sup>3)</sup> Aspelund, a. a. O. S. 51, III.

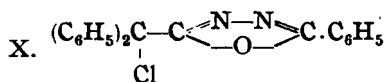
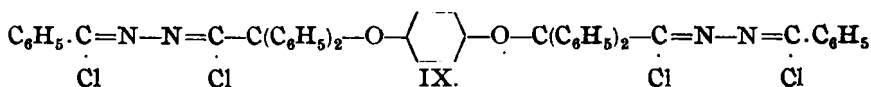
<sup>4)</sup> a. a. O. S. 50, 52, 109, 113.

<sup>5)</sup> a. a. O. S. 29.

Um eine Vorstellung über die Beständigkeit des Radikals zu gewinnen, wurde die Halogen-Abspaltung nunmehr ohne Luft-Zutritt vorgenommen und erst nach 4-stdg. Schütteln das Produkt der Einwirkung von Luft ausgesetzt. Da hiernach kein Peroxyd mehr isoliert werden konnte, sondern nur unverändertes Ausgangsmaterial und eine halogen-freie, bei 208–225° schmelzende Verbindung, hat sich das Radikal mithin als sehr unbeständig erwiesen. Die Halogen-Abspaltung wurde dann ohne Luft-Zutritt zu Ende geführt, wobei neue Mengen der halogen-freien Substanz erhalten wurden. In dieser lag Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril vor. Als Nebenprodukte konnten weiterhin Benzonnitril und eine bei 199° schmelzende, halogen-freie Substanz isoliert werden.

Da meine früheren Untersuchungen schon gezeigt hatten, daß die Abspaltung des Halogens mit Quecksilber in Gegenwart von Hydrazobenzol im Gegensatz zu älteren Beobachtungen schon bei Zimmer-Temperatur unter Reduktion des Radikals zum entsprechenden Methan verläuft, wurde auch in diesem Fall versucht, eine ähnliche Reaktion durchzuführen; bei dieser konnte jedoch kein Benzoyl-diphenyl-acethydrazidchlorid (I) isoliert werden. Die Halogen-Abspaltung wurde durch das Hydrazobenzol merklich verlangsamt, und es entstanden nur diejenigen Produkte, welche ich bei der Abspaltung ohne Luft-Zutritt erhalten hatte.

Die Entstehung des freien Radikals war zwar schon durch die Peroxyd-Bildung erwiesen; um seine Existenz jedoch noch auf anderem Wege nachzuweisen, wurde die Halogen-Abspaltung auch in Gegenwart von Chinon ohne Luft-Zutritt ausgeführt. Wie erwartet, entstand dabei der entsprechende Hydrochinon-äther IX.



Die Ausbeute an Hydrazidchlorid (I) erreichte im besten Fall nur 60% der berechneten Menge. Deswegen versuchte ich, das chlorierte Hydrazidchlorid (II) direkt aus dem entsprechenden sekundären Säure-hydrazid mittels Thionylchlorids darzustellen; dies gelang jedoch nicht, weil das Chlorid sowohl wasser-abspaltend als auch chlorierend wirkte, so daß das Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-chlor-methan (X) entstand<sup>6)</sup>, das durch Überführung in das Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-carbinol<sup>7)</sup> identifiziert wurde.

Beim Schütteln mit Quecksilber in Benzol spaltet das Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-chlor-methan (X) sein Halogen schon in etwa 5 Stdn. ab. Bei Luft-Zutritt konnte dabei das von mir bereits früher dargestellte Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-methyl-peroxyd (VII) isoliert werden. Um die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms im Benzoyl-diphenyl-chlor-acethydrazidchlorid (II) und Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-chlor-methan (X) weiter zu prüfen, wurde das Verhalten

<sup>6)</sup> vergl. Stollé u. Münzel, B. 46, 2347 [1913].

<sup>7)</sup> Aspelund, a. a. O. S. 26, 63.

des an den Methan-Kohlenstoff gebundenen Halogens gegen Wasser unter gleichartigen Bedingungen näher untersucht. Als die beiden Verbindungen, in Äther gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser geschüttelt wurden, veränderte sich die erstere überhaupt nicht, während die zweite ziemlich leicht zum Carbinol hydrolysiert wurde. Das Benzoyl-diphenyl-chlor-acetylhydrazidchlorid scheint auch gegen kochendes Wasser beständig zu sein.

Durch diese Untersuchung ist somit gezeigt, 1. daß die Ringbildung bei den betreffenden Verbindungs-Typen für die Entstehung freier Radikale nicht unbedingt notwendig ist, daß aber 2. die Ringbildung die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms merklich erhöht.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Benzoyl-diphenyl-chlor-acetylhydrazidchlorids (II).

32 g Benzoyl-diphenyl-acetylhydrazidchlorid (I) wurden mit 83 g Thionylchlorid versetzt und etwa 70 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde dann im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in wenig absol. Äther gelöst. Der über Nacht abgeschiedene Krystallkuchen wurde abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen. Ausbeute 25 g. Schmp. 90.5°. Das Produkt wird am besten aus Ligroin umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt bis auf 91.5° steigt. Aus der Mutterlauge konnte noch etwas über 6 g Reinprodukt erhalten werden. Die Ausbeute an reiner Substanz erreicht somit 90%.

0.1653 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1500 g Sbst.: 0.1616 g AgCl.  
 $C_{21}H_{18}N_2Cl_3$ . Ber. N 6.97, Cl 26.53. Gef. N 7.21, Cl 26.65.

Das Benzoyl-diphenyl-chlor-acetylhydrazidchlorid ist leicht löslich in Benzol, etwas schwerer dagegen in Aceton, Äther, Ligroin, Eisessig und Alkohol. Umlösen aus Alkohol bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Mit alkohol. Silbernitrat-Lösung entsteht schon in der Kälte eine reichliche Ausscheidung von Chlorsilber.

Die Darstellung des Benzoyl-diphenyl-chlor-acetylhydrazidchlorids mit Phosphor-pentachlorid gelang nicht. Nach kurzer Einwirkung bei etwa 150° wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen; bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur (bis 200°) bildete sich ein harziges Produkt, aus welchem eine bei 188—191° schmelzende, halogenhaltige Substanz isoliert werden konnte; alkohol. Silbernitrat-Lösung spaltet aus ihr nicht einmal in der Hitze das Halogen ab.

#### Abspaltung von Halogen aus dem Benzoyl-diphenyl-chlor-acetylhydrazidchlorid (II).

I. In Gegenwart von Sauerstoff: 10 g Chlorid wurden in 250 ccm trockenem, thiophen-freiem Benzol gelöst und in einer 3-l-Flasche mit Quecksilber in Überschuß versetzt. Nach dem Verdrängen der Luft durch trocknen Sauerstoff wurde die Mischung 65 Stdn. in einem rotierenden Apparat geschüttelt. Die abfiltrierte Lösung wurde nachher im Vakuum fast zur Trockne eingedampft. Den Rückstand versetzte ich mit wenig Äther, wobei schnell Krystallisation eintrat. Die abfiltrierte Substanz vom Schmp. 156—157° wog fast 1 g. Durch kurzes Auskochen des Quecksilber-Schlammes wurde noch 1 g derselben Substanz mit dem Schmp. 160—161° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Benzol, sodann aus Essigester konnte der Schmp.

bis auf 167—168° erhöht werden. Beim Schmelzen zersetzt sich die Substanz unter Gasentwicklung und Rotfärbung.

0.1334 g Sbst.: 8.95 ccm N (20°, 754 mm). — 0.1202 g Sbst.: 0.0886 g AgCl. — 0.1230 g Sbst.: 0.0914 g AgCl.

$C_{42}H_{30}O_8N_4Cl_4$ . Ber. N 7.33, Cl 18.59. Gef. N 7.58, Cl 18.24, 18.39.

0.1868 g Sbst. in 30.1 g Benzol:  $\Delta t = 0.044^\circ$ . Mol.-Gew. ber. 764, gef. 705.

Das Peroxyd IV ist leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in Essigester, noch schwerer in Aceton, fast unlöslich in Eisessig, Alkohol und Ligroin.

Aus der ätherischen Mutterlauge des Peroxyds konnten noch kleine Mengen Oxyd, ferner etwas Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril, Benzonnitril und eine halogenfreie, scharf bei 199° schmelzende Substanz herausgearbeitet werden. Da diese Nebenprodukte bei dem Zerfall des Radikals ohne Luft-Zutritt in größerer Menge auftreten, werde ich sie später genauer beschreiben.

Das Peroxyd wurde in Benzol gelöst, mit etwas Hydrazin-Hydrat versetzt und 1½ Stdn. gekocht. Das überschüssige Hydrazin wurde durch Schütteln mit verd. Salzsäure entfernt, die Lösung mit Soda gewaschen und sodann mit Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdampfen des Benzols löste ich den Rückstand in Alkohol. Da die ausgeschiedenen Krystalle mit schmierigen Beimengungen verunreinigt waren, wurde ein wenig Äther zu der alkohol. Lösung zugefügt. Das erhaltene, violettrote Tetrazin-Derivat schmolz bei 134—135° und zeigte bei der Mischprobe mit dem 6-[Diphenyl-oxy-methyl]-3-phenyl-tetrazin (VI) keine Erniedrigung des Schmp.

0.15 g Peroxyd wurden mit Eisessig angefeuchtet und in konz. Schwefelsäure gelöst. Nach 2 Stdn. wurde die Mischung auf Eis gegossen und das ausgefallene, hellgelbe Produkt in Äther gelöst. Aus der mit Soda geschüttelten und getrockneten Lösung wurde der Äther verdampft. Der Rückstand bestand aus feinen, weißen Krystallnadeln, welche nach dem Waschen mit Alkohol bei 130° schmolzen. Die Mischprobe mit Phenyl-[phenyl-furodiazyl]-keton (VIII) ergab keine Depression.

II. Abspaltung ohne Luft-Zutritt: Aus 5 g des Chlor-acethydrizidchlorids (II) wurde wie oben Halogen abgespalten, wobei darauf geachtet wurde, daß kein Luft-Sauerstoff zur Einwirkung kam. Nach 65 Stdn. wurde bei Luft-Zutritt abfiltriert, das Filtrat wie oben eingedampft und der Rückstand in wenig absol. Äther aufgelöst. 0.6 g eines weißen Produktes vom ungefähren Schmp. 200° krystallisierten dabei allmählich aus. Nach dem Umlösen aus Benzol und dann aus Aceton schmolz die Substanz, je nach der Geschwindigkeit der Temperatur-Steigerung, zwischen 208° und 225°. In der isolierten Verbindung konnte qualitativ kein Halogen nachgewiesen und bei der Aufarbeitung kein Peroxyd isoliert werden. Das Radikal hatte sich somit vollständig umgewandelt.

Um eine Vorstellung über die Beständigkeit des Radikals zu gewinnen, habe ich die Abspaltung des Halogens schon nach 4 Stdn. unterbrochen und die Lösung der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt. Dabei konnte jedoch kein Peroxyd nachgewiesen werden. Außer unveränderter Ausgangssubstanz wurden nur die Spaltungsprodukte beobachtet.

0.1070 g Sbst.: 7.0 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_{28}H_{20}N_2$ . Ber. N 7.3. Gef. N 7.53.

Die Substanz ist in Benzol, Essigester und Eisessig löslich, etwas schwerer in Aceton und noch schwieriger in Alkohol und Ligroin. Sie zeigte die für

das Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril charakteristischen Eigenschaften, wie Rotfärbung der Lösung in heißem Eisessig und eine ähnliche Färbung in geschmolzenem Naphthalin bei 150°<sup>8)</sup>. In Übereinstimmung hiermit konnte sie durch Zink und Eisessig zum Diphenyl-acetonitril reduziert werden<sup>9)</sup>, das, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 74° schmolz und bei der Mischprobe keine Schmp.-Erniedrigung ergab.

Aus der Mutterlauge des Tetraphenyl-bernsteinsäurenitrils blieb ein harziges Produkt zurück. Durch Destillation dieses Harzes mit Wasserdampf wurde in der Vorlage etwas Öl erhalten, welches in Äther aufgenommen und nach Abdestillieren des Äthers mit Kali verseift wurde. Das Verseifungsprodukt war Benzoesäure, und da bei der Verseifung reichlich Ammoniak entstand, war das Öl unzweifelhaft Benzonnitril, was auch schon aus seinem Geruch erschlossen werden konnte. Aus dem so behandelten Harz konnte nur noch eine nach dem Umlösen aus Äther bei 199° schmelzende, halogen-freie, in schönen Nadeln krystallisierende Substanz in verhältnismäßig kleinen Mengen herausgearbeitet werden. Die Struktur dieser Verbindung habe ich noch nicht aufklären können. Sie löst sich leicht in Benzol und Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin und ist weder in Alkalien, noch in Säuren löslich.

III. Abspaltung in Gegenwart von Hydrazobenzol ohne Luftzutritt: In Gegenwart von Hydrazobenzol wurden bei der Abspaltung des Halogens mit Quecksilber dieselben Produkte wie oben erhalten, nur verlief die Reaktion merklich langsamer.

IV. Abspaltung in Gegenwart von Chinon: 2 g Chlor-acethydrazidchlorid (II) und 0.6 g Chinon, in Benzol gelöst, wurden wie oben mit Quecksilber ohne Luftzutritt geschüttelt. Der wie früher isolierte Rückstand aus der benzolischen Lösung wurde mit Alkohol gekocht, wobei die harzigen Anteile in Lösung gingen, während eine weiße Substanz aus der Lösung auskrystallisierte. Aus Aceton umgelöst, schmolz das Produkt bei 175–176° unter schwacher Gasentwicklung und Gelb-, Braun- bis Rotfärbung. Die Ausbeute an reinem Anlagerungsprodukt (IX) war rund 20%. Auch etwas Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril konnte isoliert werden.

0.1090 g Sbst.: 6.55 ccm N (16.5°, 754 mm). — 0.0917 g Sbst.: 0.0618 g AgCl.

$C_{48}H_{36}O_2N_4Cl_4$ . Ber. N 6.67, Cl 16.90. Gef. N 6.90, Cl 16.67.

Das Anlagerungsprodukt (IX) löst sich leicht in Benzol, woraus es am besten mit Alkohol ausgefällt wird. Es löst sich ferner ziemlich leicht in Aceton und Essigester, schwerer in Eisessig; in Alkohol ist es fast unlöslich.

Darstellung des Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-chlor-methans (X).

10 g sekundäres Benzoyl-diphenyl-acethydrazidchlorid (I) wurden mit 50 g Thionylchlorid 24 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids im Vakuum in wenig Äther gelöst. Nach 12 Stdn. wurden die entstandenen Krystalle abfiltriert und aus Essigester umgelöst. Ausbeute 5.5 g reines Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-chlor-methan vom Schmp. 117°. Aus den Mutterlauen erhielt ich nach Verdampfen des Äthers und Essigesters einen Rück-

<sup>8)</sup> Löwenbein, B. 58, 602 [1925]; Blicke, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1477 [1925].

<sup>9)</sup> Stollé, Schmidt, B. 45, 3114 [1912].

stand, der, aus Ligroin umkrystallisiert, noch 1 g reiner Substanz ergab, so daß die Gesamtausbeute 65% betrug. Benzoyl-diphenyl-chlor-acethydrazidchlorid konnte nicht isoliert werden.

0.1382 g Sbst.: 0.0577 g AgCl.

$C_{21}H_{15}ON_2Cl$ . Ber. Cl 10.25. Gef. Cl 10.33.

Zur sicheren Identifizierung wurde die Verbindung mit schwach sodahaltigem Wasser 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das abfiltrierte und aus Ligroin umkrystallisierte Produkt schmolz bei 155° und ergab bei der Mischprobe mit Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-carbinol keine Depression. Es ließ sich durch Abspaltung des Halogens mit Quecksilber innerhalb 5 Stdn. vollständig in das entsprechende Peroxyd überführen. Ausbeute 70%. Schmp. 185–186°.

Das Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-chlor-methan ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Aceton und Äther, schwerer in Ligroin.

Verhalten des Benzoyl-diphenyl-chlor-acethydrazidchlorids (II) und Diphenyl-[phenyl-furodiazyl]-chlor-methans (X) gegen Wasser.

0.4 g Substanz wurden nach F. Straus und W. Hüsey<sup>10)</sup> in 60 ccm Äther gelöst und mit 100 ccm mit Äther gesättigtem Wasser geschüttelt. Nach 7 Stdn. waren 20%, nach 31 Stdn. 73% und nach 55 Stdn. 84% des Furodiazyl-Derivats zum Carbinol hydrolysiert. Da bei einem gleichzeitigen Versuch mit dem Chlor-acethydrazidchlorid keine Einwirkung des Wassers nachgewiesen werden konnte, wurde das Verhalten dieser Substanz auch gegen kochendes Wasser näher untersucht; doch fand, trotzdem die in Benzol gelöste Verbindung mit Wasser 3 Stdn. gekocht wurde, keine merkliche Hydrolyse statt, und das Ausgangsmaterial wurde fast vollständig zurückgewonnen.

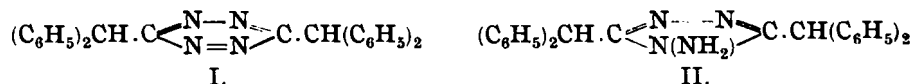
### 178. Helge Aspelund:

#### Über die Oxydation von Dihydro-tetrazinen.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie Åbo, Finnland.]

(Eingegangen am 24. März 1930.)

Stollé und Laux<sup>1)</sup> haben das 3,6-Bis-benzhydryl-tetrazin (I) durch Oxydation des entsprechenden Dihydro-tetrazins mit Amyl-



nitrit gewonnen, wobei nach Stollé und Schmidt<sup>2)</sup> als Nebenprodukt stets das Bis-benzhydryl-amino-pyrrodiazol (II) auftritt. Durch Zusatz von etwas calcinierter Soda bei der Oxydation versuchten sie, diese Nebenreaktion zu vermeiden, was ihnen aber nicht gelang; denn nunmehr

<sup>10)</sup> B. 42, 2169 [1909].

<sup>1)</sup> B. 44, 1133 [1911].

<sup>2)</sup> Schmidt, Über eine Reihe neuer Azoverbindungen. Dissertat., Heidelberg 1912, S. 10, 32.