

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. Hüsey¹⁰⁾ 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.

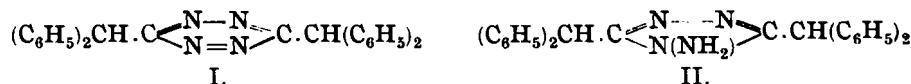
178. Helge Aspelund:

Über die Oxydation von Dihydro-tetrazinen.

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

(Eingegangen am 24. März 1930.)

Stollé und Laux¹⁾ haben das 3,6-Bis-benzhydryl-tetrazin (I) durch Oxydation des entsprechenden Dihydro-tetrazins mit Amyl-



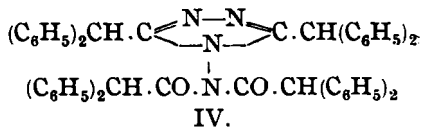
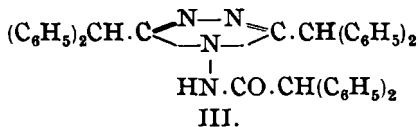
nitrit gewonnen, wobei nach Stollé und Schmidt²⁾ als Nebenprodukt stets das Bis-benzhydryl-amino-pyrrodiazol (II) auftritt. Durch Zusatz von etwas calcinierter Soda bei der Oxydation versuchten sie, diese Nebenreaktion zu vermeiden, was ihnen aber nicht gelang; denn nunmehr

¹⁰⁾ B. 42, 2169 [1909].

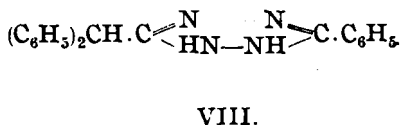
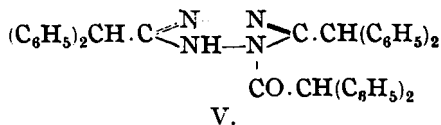
¹⁾ B. 44, 1133 [1911].

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

fand in dem schwach alkalisch reagierenden Alkohol eine Oxydation zum Tetrazin (I) überhaupt nicht mehr statt. Als Hauptreaktionsprodukt trat jetzt das Amino-pyrrhodiazol (II) auf neben geringen Mengen eines bei 217° schmelzenden Stoffes. Zu dessen Identifizierung wurden die durch den Diphenyl-essigsäure-Rest mono- und disubstituierten Bis-benzhydryl-amino-

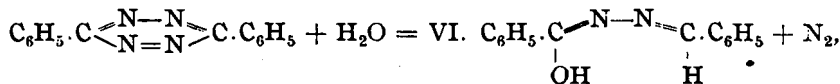


pyrrhodiazole III und IV, sowie das Bis-benzhydryl-diphenylacet-dihydro-tetrazin V dargestellt, ohne daß sich jedoch das gefundene Nebenprodukt



mit einer dieser Verbindungen identisch erwies³⁾.

Da Pinner⁴⁾ gezeigt hat, daß das 3,6-Diphenyl-tetrazin von alkohol. Kali leicht zum Benzal-benzhydrazid (VI) aufgespalten wird:



konnte angenommen werden, daß das von Stollé und Schmidt gefundene Nebenprodukt in analoger Weise aus dem primär gebildeten Tetrazin entstanden war. Unter dieser Voraussetzung sollte das Nebenprodukt mit dem 2-[Diphenyl-äthyliden]-diphenyl-acethydrazid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (VII), identisch sein, womit auch die von Schmidt analytisch ermittelte Zusammensetzung des Nebenprodukts im Einklang stehen würde.

Diese Verbindung wurde deshalb von mir aus Diphenyl-acethydrazid und Diphenyl-acetaldehyd dargestellt; sie erwies sich dann auch tatsächlich sowohl in bezug auf die Zusammensetzung wie den Schmelzpunkt mit dem Nebenprodukt identisch.

Um das Produkt zum Vergleich zur Verfügung zu haben, wurde nunmehr auch die Oxydation nach Stollé und Schmidt ausgeführt. Wider Erwarten führte die Oxydation des Bis-benzhydryl-dihydro-tetrazins jedoch ausschließlich zum Tetrazin (I), das in sehr reiner Form erhalten wurde.

Um den Verlauf der Oxydation in einer mit Soda alkalisch gemachten Lösung weiter zu verfolgen, wurde das 6-Benzhydryl-3-phenyl-dihydro-tetrazin (VIII)⁵⁾, dessen entsprechendes Tetrazin von alkohol.

³⁾ B. 45, 3120 [1912].

⁴⁾ A. 297, 265 [1897].

⁵⁾ Aspelund, Acta Acad. Aboens. Math. et Phys. V, 1. S. 47, 106. Åbo, Finnland 1929.

Kali sehr leicht in das Benzal-diphenyl-acethydrasid umgewandelt wird, in analoger Weise mit Amylnitrit behandelt. Unter diesen Bedingungen verlief die Oxydation normal, aber viel langsamer als sonst. Als Reaktionsprodukt wurde auch in diesem Fall nur das Tetrazin aufgefunden.

Durch diese Untersuchung ist somit erwiesen, daß die von Stollé und Schmidt vorgeschlagene Methode, die Amino-pyrroldiazol-Bildung durch Soda-Zusatz zurückzudrängen, an sich gut begründet ist; vielleicht hat ihr eingangs erwähnter Versuch nur deswegen nicht zum Ziel geführt, weil das angewendete Carbonat nicht ganz alkali-frei war.

Beschreibung der Versuche.

2-[Diphenyl-äthyliden]-diphenyl-acethydrasid (VII).

Eine mit Wasser verdünnte, gesättigte, alkohol. Lösung von primärem Diphenyl-acethydrasid wurde mit etwas Schwefelsäure versetzt und mit Diphenyl-acetaldehyd geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wurde aus Eisessig und sodann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 216°.

0.1364 g Sbst.: 8.1 ccm N (15°, 753 mm).

C₂₈H₂₄ON₂. Ber. C 83.17, H 5.94, N 6.93. Gef. N 6.87; nach Schmidt: C 82.8, H 6.04, N 7.0.

Die Substanz löst sich ziemlich schwer in Eisessig, Benzol, Alkohol und Aceton; in Äther und Ligroin ist sie fast unlöslich.

6-Benzhydryl-3-phenyl-tetrazin.

3 g 6-Benzhydryl-3-phenyl-dihydro-tetrazin (VIII, Schmp. 217 bis 218°) wurden in 75 ccm Alkohol aufgeschlämmt, mit 0.7 g calc. Soda (Merck, pro analysi), in 5 ccm Wasser gelöst, versetzt und 1 Stde. mit 5 ccm Amylnitrit gekocht. Nicht oxydiertes Dihydro-tetrazin wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierte etwas über 1 g Tetrazin aus. Schmp. 136 bis 137°. Nach Verdünnen mit Wasser wurde noch 0.1 g Tetrazin vom Schmp. 133–134° erhalten. Das zurückgewonnene, mit Wasser ausgewaschene und dann getrocknete Dihydro-tetrazin wog 1.5 g.

3.6-Bis-benzhydryl-tetrazin (I).

0.15 g Bis-benzhydryl-dihydro-tetrazin (Schmp. 195–196°) wurde wie oben zum Tetrazin oxydiert (6 ccm Alkohol, 0.03 g Soda in 2 Tropfen Wasser und 0.4 ccm Amylnitrit). Nach 1-stdg. Erhitzen wurde aus der heißen Lösung über 0.1 g Tetrazin abfiltriert. Schmp. 174°. Beim Erkalten fiel noch 0.015 g aus, Schmp. 171–172° (aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 174°). Auf Wasser-Zusatz schied sich noch eine geringe Menge aus, Schmp. 168–170°.
