

0,1300 g gaben, mit CuO verbrannt, 8,2 ccm N bei 748 mm Druck und 18°, entsprechend 0,0095 g N.

0,153 g gaben 0,0915 g BaSO₄, entsprechend 0,0125 g S.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ N ₂ BrS:		Gefunden:
N ₂	28	7,03	7,17 %
S	32	8,08	8,17 „.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

28. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

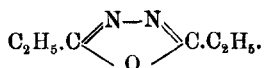
R. Stollé.

IX. Abhandlung: Über die Überführung der Hydrazide der Propionsäure und Isovaleriansäure in hetero- cyklische Verbindungen;

von

Hermann Hille.¹⁾

Diäthylfuro(bb₁)diazol,



5,0 g Dipropionylhydrazid²⁾ und 9,0 g Propionsäure-
anhydrid wurden im Bombenrohr 12 Stunden lang auf
200° erhitzt, und das flüssige Reaktionsprodukt bei ge-

¹⁾ Vgl. H. Hille: „Über das primäre und sekundäre symmetrische
Hydrazid der Propionsäure und Valeriansäure.“ Inaug.-Diss. Heidel-
berg 1900. (Druck von J. Hörning).

²⁾ Dies. Journ. [2] 64, 406 (1901).

wöhnlichem Druck fraktioniert. Die zwischen 192° und 198° siedende Fraktion zeigte stark saure Reaktion und wurde zur Trennung von anhaftender Propionsäure und Propionsäureanhydrid mit pulverisiertem Kali geschüttelt, nach 2 Stunden mit wasserfreiem Äther aufgenommen, abgesaugt und von neuem fraktioniert. Die bei 198° und 760 mm übergehende Fraktion zeigte den für Diäthylfurodiazol berechneten Stickstoffgehalt.

1. 0,1300 g, mit CuO verbrannt, gaben bei 24° und 752 mm 25,8 ccm N, entsprechend 0,0286 g N.

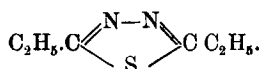
2. 0,1596 g, mit CuO verbrannt, lieferten bei 20° und 756 mm 31,4 ccm N, entsprechend 0,0357 g N.

Berechnet auf	Gefunden:	
$C_6H_{10}ON_2$:	I.	II.
$N_2 = 28 = 22,22$	22,00	22,39 %.

Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn Dipropionylhydrazid mit Phosphorpentoxyd innig gemengt und vorsichtig erhitzt wird.

Diäthylfuro(bb₁)diazol siedet bei 198°, ist in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar, gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.

Diäthylthio(bb₁)diazol,



5,0 g symm. sek. Propionylhydrazid wurden mit 15,0 g Phosphorpentasulfid innig verrieben und im Schwanzkolben bei vermindertem Druck langsam und vorsichtig erhitzt. Bei ca. 60° begann die Masse unter Entwicklung von H₂S zu schmelzen, worauf die Temperatur allmählich erhöht wurde. Zwischen 100° und 115° (14 mm) gingen weiße Nebel über, die sich in dem gekühlten Ansatz des Kolbens zu einer gelblichen Flüssigkeit kondensierten. Diese wurde nochmals fraktioniert; der bei 105° und 14 mm Druck übergehende Anteil erwies sich als Diäthylthiodiazol.

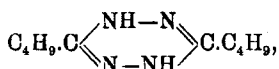
0,1610 g gaben, mit Salpetersäure oxydiert (Carius), 0,2570 g Baryumsulfat, entsprechend 0,0353 g S.

0,1306 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,6 ccm N bei 25° und 745 mm, entsprechend 0,0258 g N.

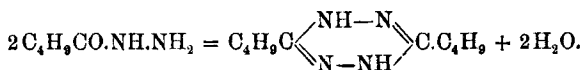
Berechnet für $C_8H_{10}N_2S$:	Gefunden:
S = 32 = 22,53	21,92 %
N ₂ = 28 = 19,72	19,78 „

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche, welche bei 105° und 14 mm Druck siedet und sich mit Wasser, Alkohol und Äther mischt. Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Erwärmen nicht reduziert.

Diisobutyl-s-dihydropyrazin,



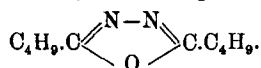
wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung von Isovaleriansäurehydrazid¹⁾ aus Isovaleriansäureester und Hydrazinhydrat gewonnen, indem wohl Kondensation zunächst gebildeten Hydrazids unter Wasseraustritt statthatte.



Diisobutyl-s-dihydropyrazin kristallisiert aus Wasser in rechtwinklig begrenzten, anisotropen Tafeln vom Schmelzpunkt 197°, ist schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_4$:	Gefunden:
N ₄ = 56 = 28,57	28,25 %.

Diisobutylfuro(bb₁)diazol,



32,0 g Valeriansäureäthylester wurden mit 5,0 g Hydrazinhydrat in der Bombe 12 Stunden lang auf 220°–230° erhitzt, das Reaktionsgemisch dann im Vakuum fraktioniert. Der zwischen 112° und 158° übergehende Anteil, welcher mit

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 64, 411 (1901).

Quecksilberchlorid einen Niederschlag gab und ammoniakalische Silbernitratlösung nicht reduzierte, wurde von neuem bei gewöhnlichem Druck destilliert und so eine bei 232° konstant übergehende Flüssigkeit gewonnen.

0,1179 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 757 mm 16 ccm N, entsprechend 0,0184 g N.

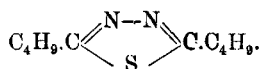
0,1852 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4484 g CO₂ und 0,1810 g H₂O, entsprechend 0,1223 g C und 0,02011 g H.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ ON ₂ :	Gefunden:
C ₁₆ = 120 = 65,94	66,03 %
H ₁₈ = 18 = 9,89	10,86 „
N ₂ = 28 = 15,88	15,61 „
O = 16 = 8,79	7,50 „
M = 182 = 100,00	100,00 %.

Diisobutylfuro(bb₁)diazol ist eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 232° und 760 mm oder bei etwa 140° und 17 mm unzersetzt siedet; ist mit größeren Mengen Wasser, sowie mit Alkohol und Äther mischbar, gibt mit Quecksilberchloridlösung einen weißen Niederschlag und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.

Diisobutylfurodiazol entsteht auch bei vorsichtigem Erhitzen von Diisovalerianylhydrazid mit Phosphorpentoxyd.

Diisobutylthio(bb₁)diazol,



4,5 g Diisovalerianylhydrazid¹⁾ wurden mit 14,0 g Phosphorpentasulfid fein verrieben und im Schwanzkolben unter vermindertem Druck langsam im Luftbade erhitzt.

Die bei etwa 50° zusammenschmelzende Masse wurde nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung allmählich stärker erwärmt, wobei zwischen 115° und 135° bei 20 mm Druck 2,0 g einer gelblichen Flüssigkeit übergingen. Bei nochmaligem Fraktionieren wurde ein konstant bei 130°—132° und 25 mm Druck übergehendes Destillat erhalten.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 64, 414 (1901).

0,1804 g, mit 1,5 ccm rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang bis auf 215° erhitzt, gaben 0,2033 g Baryumsulfat entsprechend 0,0286 g S.

Berechnet auf $C_{10}H_{18}N_2S$:
S = 32 = 16,16

Gefunden:
15,85 %.

0,1662 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 758 mm 21,4 ccm N, entsprechend 0,0242 g N.

Berechnet auf $C_{10}H_{18}N_2S$:
 $N_2 = 28 = 14,14$

Gefunden:
14,55 %.

Diisobutylthiodiazol bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche, Kp_{25} 130°—132°, ist mischbar mit Alkohol und Äther, nicht mit Wasser; reduziert ammoniakalische Silberlösung auch beim Erhitzen nicht.
