61. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

XX. Abhandlung: Über Dibenzoylhydrazidchlorid;

von

Karl Thomä.¹⁾

Dibenzoylhydrazidchlorid,

Bei 100° getrocknetes und gepulvertes Dibenzoylhydrazin (1 Mol.) wurde mit ebenfalls fein gepulvertem Phosphorpentachlorid (3—4 Mol.) in einem trockenem Erlenmeyerkolben gut gemischt und im Luftbad erwärmt. Bei etwas über 110° trat lebhafte Gasentwicklung ein, welche nach 15—20 Minuten beendet war. Die beim Erkalten erstarrte Masse wurde in Äther gelöst und unter guter Kühlung mit kleinen Eisstücken behandelt, um nicht in Reaktion getretenes Phosphorpentachlorid und das gebildete Phosphoroxychlorid zu zersetzen. Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, bis der Geruch nach Phosphoroxychlorid verschwunden war, dann eingedunstet. Das Chlorid schied sich in grünlichen Krusten ab und wurde durch Umkristallisieren aus Äther rein erhalten. Aus den Mutterlaugen wurde bei weiterem Einengen zunächst noch Chlorid in groben Kristallen und dann Diphenylfurodiazol in langen weißen Nadeln vom Schmelzp. 137° gewonnen.

Die Ausbeuten an reinem Dibenzoylazidchlorid betrugen im günstigsten Falle aus 20,0 g Dibenzoylhydrazin 16,0 g.

0,2070 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 14° und 744 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$:	Gefunden:
N	10,11
	10,24 %.

¹⁾ Inaug.-Diss., Heidelberg 1904, J. Hörning.

Dibenzoylhydrazidchlorid schmilzt bei 123°, löst sich leicht in Äther, weniger leicht in Petroläther und in kaltem Alkohol; in heißem Alkohol ist es leicht löslich und kristallisiert aus demselben ohne Zersetzung in kleinen Prismen. In Wasser ist es unlöslich und wird durch dasselbe bei längerem Kochen zersetzt unter Bildung von Diphenylfurodiazol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist wenig intensiv gefärbt. Dibenzhydrazidchlorid reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht, ebensowenig Fehlingsche Lösung. Die alkoholische Lösung gibt in der Kälte mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag, beim Erhitzen jedoch entsteht, wie Günther¹⁾ schon festgestellt hat, neben Chlorsilber die Silbernitratdoppelverbindung des Diphenylfurodiazols, welche bei Anwendung von ziemlich viel Alkohol heiß gelöst bleibt und, durch Filtrieren vom Chlorsilber getrennt, beim Erkalten rein vom Schmelzp. 275° erhalten wird.

Bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Dibenzhydrazid wird in fast quantitativer Ausbeute Diphenylfurodiazol gewonnen; Bildung von Dibenzhydrazidchlorid konnte nicht festgestellt werden.

Diphenylthiodiazol,

In eine konzentrierte alkoholische Lösung des Dibenzoylhydrazidchlorids wurde sowohl in der Kälte, wie in der Hitze, Schwefelwasserstoff eingeleitet, ohne daß irgendwelche Umsetzung eingetreten wäre. Das Chlorid wurde dann mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff in der Bombe auf 130° 6 Stunden lang erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war starker Druck und deutlicher Mercaptangeruch wahrzunehmen und es hatten sich lange Nadeln vom Schmelzp. 89°, Hydrazinchlorhydrat, abgeschieden, die als solches noch durch Überführung in Benzalazin festgestellt wurden. Diphenylthiodiazol konnte nicht nachgewiesen werden.

¹⁾ Ann. Chem. 252, 58 (1889).

Die Überführung des Dibenzoylhydrazidchlorids in Diphenylthiodiazol gelang dagegen durch Erhitzen desselben mit der dreifachen Menge Phosphorpentasulfid im Vakuum. Das Gemisch erweichte unter Gasentwicklung und wurde etwa 20 Minuten lang auf 200° erwärmt. Die erkaltete Masse wurde mit verdünnter Natronlauge digeriert und der Rückstand aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrfach umkristallisiert, wobei das gebildete Diphenylthiodiazol rein in den Fischschuppen ähnlich glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 141°—142° erhalten wurde.

0,3854 g Substanz gaben 38,8 ccm N bei 21° und 763 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S$:		Gefunden:
N	11,76	11,52 %.

Diphenylpyrrodiazol,

Ammoniak wirkt auf eine alkoholische Lösung von Dibenzoylazidchlorid weder in der Kälte noch bei Siedehitze ein.

Trockenes Ammoniak wurde in eine am Rückflußkühler siedende konzentrierte Lösung des Chlorids $\frac{1}{2}$ Stunde lang eingeleitet. Beim Erkalten schied sich unverändertes Dibenzoylhydrazidchlorid aus; weitere Mengen desselben konnten beim Einengen der Lösung neben wenig Diphenylfurodiazol gewonnen werden. Diphenylpyrrodiazol war nicht nachzuweisen. Auch auf geschmolzenes Dibenzoylhydrazidchlorid war Ammoniak ohne Einwirkung.

Diphenylpyrrodiazol wird dagegen erhalten, wenn man Ammoniak in alkoholischer Lösung unter Druck und bei höherer Temperatur auf Dibenzoylhydrazidchlorid einwirken läßt.

2,0 g Dibenzoylhydrazidchlorid wurden mit alkoholischem Ammoniak 6 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Der Bombeninhalte wurde eingedunstet und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, wobei fast vollständige Lösung eintrat. Das alkalische Filtrat wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und das ausgefällte Diphenylpyrrodiazol¹⁾ aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 189°. Ausbeute 1,2 g.

¹⁾ Vgl. Pinner, Ann. Chem. 297, 255 (1897).

Der in Natronlauge unlösliche Teil bestand aus Diphenylfurodiazol.

Triphenylpyrrodiazol,

Dibenzoylhydrazidchlorid (1 Mol.) wurde mit Anilin (4 Mol.) in einem Erlenmeyerkolben im Luftbade auf 170° eine halbe Stunde lang erhitzt. Das erkaltete ölige Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das überschüssige Anilin in Lösung zu bringen. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus viel heißem Alkohol umkristallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Triphenyltriazol schmolz bei 292°. ¹⁾ Die Ausbeute war fast ganz quantitativ.

0,1570 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 16° und 754 mm Druck.

0,2584 g Substanz gaben 0,7660 g CO₂ und 0,1230 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₅ N ₃ :	Gefunden:
C	80,80	80,84 %
H	5,10	5,33 „
N	14,13	14,14 „

Triphenyltriazol ist sehr schwer in kaltem, etwas besser in heißem Alkohol löslich, fast unlöslich in Äther und Wasser. Aus Alkohol kristallisiert es in feinen glänzenden farblosen Nadelchen, welche sich beim Absaugen verfilzen. Es ist beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keine Trübung. Beim Kochen löst sich Triphenyltriazol in Mineralsäuren. Eine heiße Lösung desselben in konzentrierter Salzsäure schied beim Erkalten kleine Kristalle aus, die, wie saure Reaktion und der beim Schütteln mit Wasser leicht nachzuweisende Salzsäuregehalt zeigten, das salzsaure Salz des Triphenyltriazols darstellten.

¹⁾ Ohne Korrektur. Pellizzari u. Alciatore, Gazz. chim. **31**, II, 130 (1901), die Triphenylpyrrodiazol durch Erhitzen von Dibenzhydrazid mit Benzanilid oder Anilin darstellten, geben als Schmelzpunkt 304°—305° an.

n-Tolyldiphenylpyrro(bb₁)diazol,

Dibenzoylhydrazidchlorid wurde in einem mit Kühlrohr versehenen Erlenmeyerkolben mit o-Toluidin auf 200° im Luftbade eine halbe Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige o-Toluidin mit verdünnter Salzsäure entfernt und das gebildete Diphenyltolylpyrrodiazol unter Zusatz von Tierkohle mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 184°.

0,3430 g Substanz gaben 41,7 ccm N bei 19° und 747 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₇ N ₃ :	Gefunden:
N	13,50	13,73 %.

Diphenyltolyltriazol kristallisiert aus Alkohol in kleinen Schüppchen, welche sich kaum in Wasser und Äther lösen. Die alkoholische Lösung scheidet, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, feine Nadelchen aus, welche Silber enthalten und unter Gasentwicklung bei 278° schmelzen.

n-Xylyldiphenylpyrro(bb₁)diazol,

Auf analoge Weise wie Tolyldiphenylpyrro(bb₁)diazol wurde Xylyldiphenylpyrro(bb₁)diazol durch Einwirkung von Dibenzhydrazidchlorid auf Xylidin gewonnen und stellte nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle feine seidenglänzende, sich verfilzende Nadelchen dar, welche bei 252° schmelzen.

0,1390 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 12° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ N ₃ :	Gefunden:
N	12,95	13,11 %.

Xylyldiphenylpyrro(bb₁)diazol löst sich in Alkohol, dagegen kaum in heißem Wasser und Äther. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag.

n-Oxydiphenylpyrro(bb₁)diazol,

Dibenzoylhydrazidchlorid wurde mit Hydroxylamin (durch Destillation von tertiärem Hydroxylaminphosphat erhalten) in alkoholischer Lösung sechs Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, die Flüssigkeit färbte sich dabei schwach rosa. Die erkaltete Lösung wurde zur Trennung von salzsaurem bzw. unverändertem Hydroxylamin in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei eine kleine Menge Diphenylfurodiazol ungelöst blieb. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die entstandene Ausscheidung mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten desselben wurden farblose Prismen erhalten, welche nach dem Kristallisieren aus wenig absolutem Alkohol bei 185°—186° schmolzen.

0,1376 g Substanz gaben bei 13° und 749 mm Druck 21,1 ccm N.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ ON ₃ :	Gefunden:
N	17,72	17,86 %.

n-Oxy-Diphenylpyrro(bb₁)diazol löst sich kaum in Wasser, dagegen in Alkohol, Äther und Benzol, ebenso in verdünnten Alkalien und Ammoniak und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt.

Silbernitratlösung erzeugt eine Trübung, auf Zusatz von wenig Ammoniak¹⁾ einen weißen Niederschlag, der im Über-

¹⁾ Wenn man bei der Prüfung auf Bildung eines Silbersalzes in alkoholischer Lösung unter Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischen Ammoniaks arbeitet, so sei darauf hingewiesen, daß schon alkoholische Silbernitratlösung allein auf Zusatz von wenig alkoholischem Ammoniak einen weißen kristallinischen, in Wasser spielend löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung Ag(NH₃)₂NO₃ gibt.

0,2207 g Substanz ergaben 0,1166 g Ag.

Die aus 0,3116 g Substanz mit KOH in Freiheit gesetzte Menge Ammoniak erforderte zur Neutralisation 29,9 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl.

	Berechnet für Ag(NH ₃) ₂ NO ₃ :	Gefunden:
Ag	52,87	52,88 %
NH ₃	16,72	16,37 „.

Das Salz ist schon von Mitscherlich, Pogg. Ann. 9, 413, aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak, dann auch von

schuß von Ammoniak und in verdünnter Salpetersäure löslich ist. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird auch beim Kochen nicht verändert.

Diphenyl-v-dihydrotetrazin,

5,0 g Dibenzoylhydrazidchlorid wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 3,0 g Hydrazinhydrat eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Flüssigkeit nahm nach kurzem Erwärmen eine rote Färbung an, welche bei längerem Erhitzen intensiver wurde. Nach dem Erkalten schieden sich orangefarbene wollige Nadeln ab. Beim Einengen des Filtrats wurde noch eine kleine Menge derselben gewonnen; sie zeigten, aus Aceton umkristallisiert, den Schmelzpunkt 192° des zuerst von Pinner¹⁾ dargestellten Diphenyl-v-dihydrotetrazins. Die vereinigten rotgefärbten Mutterlaugen wurden in Wasser gegossen, wobei das gebildete salzsaure Hydrazin in Lösung ging. Der aus Diphenyltetrazin und Diphenylfurodiazol bestehende Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und zur Abscheidung des Diphenylfurodiazols mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt. Die gebildete Doppelverbindung zeigte den Schmelzp. 275° . Das Filtrat wurde wiederum in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Diphenyltetrazin aus Alkohol umkristallisiert und so in blaurot gefärbten Prismen vom Schmelzp. 192° erhalten.

Die Ausbeute an Diphenyl-v-Dihydrotetrazin betrug 1,6 g und an Diphenyltetrazin (offenbar durch Oxydation von zunächst gebildetem Dihydrotetrazin entstanden) 1,2 g.

0,2674 g Diphenyl-v-Dihydrotetrazin gaben bei 18° und 749,5 mm Druck 55,8 cem N.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$:	Gefunden:
N	23,73	23,65 %.

Hantzsch, Z. f. anorg. Ch. 19, 105, aus einer Lösung von Silbernitrat in Benzonitril mit Ammoniak, aber anscheinend nicht ganz rein, erhalten worden. R. Stollé.

¹⁾ Ann. Chem. 297, 258 (1897).

Monobenzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin,

Gleiche Teile Dibenzoylhydrazidchlorid und Benzhydrazid wurden fein gepulvert und innig gemischt in einem weiten Reagensglas im Ölbad erhitzt. Das Gemisch begann bei 100° zu schmelzen; bei weiterem vorsichtigen Steigern der Temperatur entwickelten sich sauer reagierende Dämpfe. Zwischen 130°—135° wurde die geschmolzene Masse wieder fest und die Gasentwicklung hörte auf. Das erkaltete Reaktionsprodukt löste sich beim Behandeln mit heißem Alkohol vollständig. Beim Erkalten schied sich eine schwammige Substanz ab, welche bei 235° schmolz und als Dibenzoylhydrazin erkannt wurde. Aus den Mutterlaugen wurden durch fraktionierte Kristallisation farblose durchscheinende Kristalle erhalten, welche nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 240° schmolzen.

0,1740 g Substanz gaben 24,8 ccm N bei 17° und 752 mm Druck.

0,3194 g Substanz gaben 0,8632 g CO₂ und 0,1510 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ N ₄ O:	Gefunden:
C	74,12	73,71 %
H	4,71	5,29 „
N	16,47	16,36 „

Monobenzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin löst sich in Alkohol, schwer in Äther, und etwas in heißem Wasser, leichter in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Die Lösung in wenig Ammoniak gibt auf Zusatz von Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak löst. Ebenso gibt die alkoholische Lösung mit alkoholischer Silbernitratlösung und wenig Ammoniak versetzt einen Niederschlag, der sich sowohl beim Erwärmen wie auf Zusatz von mehr Ammoniak löst.

Monobenzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin wurde bei vierstündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 130° nicht angegriffen. Dagegen trat Spaltung bei längerem Erhitzen mit alkoholisch wäßriger Salzsäure auf 130°—140° im geschlossenen Rohr ein.

Der Bombeninhalt war nach dem Öffnen flüssig, erstarrte jedoch teilweise beim Verdunsten des gebildeten Chloräthyls. Auf Zusatz von Äther und verdünnter Salzsäure wurde bis auf einen kleinen Rückstand, welcher bei 237° schmolz und aus unverändertem Ausgangsmaterial bestand, alles gelöst. Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt.

Aus der salzsauren Lösung wurde durch Ammoniak ein flockiger Niederschlag gefällt, welcher aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 258° und die Eigenschaften des Diphenyl-s-dihydrotetrazins zeigte.

Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt und letztere angesäuert, wobei sich Benzoësäure vom Schmelzpunkt 120° abschied. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung wurde dann noch etwas nicht angegriffenes Monobenzoyl-s-diphenyldihydrotetrazin erhalten.

Die Spaltung in Benzoësäure und Diphenyl-s-Dihydrotetrazin stellt die Konstitution der durch Einwirkung von Dibenzoylazidchlorid auf Benzylhydrazid gewonnenen Verbindung sicher, da damit die Formel eines n-Amidopyrrodiazolderivats

ausgeschlossen ist und andererseits das Benzoylderivat des Diphenyl-v-dihydrotetrazins nicht vorliegen kann; dieses wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diphenyl-v-dihydrotetrazin gewonnen und zeigt durchaus verschiedene Eigenschaften.

Monobenzoyldiphenyl-v-dihydrotetrazin,

0,5 g Diphenyl-v-dihydrotetrazin wurden in Benzol mit 0,6 g Benzoylchlorid und 1,0 g calcinierter Soda 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Diphenyl-dihydrotetrazin löste sich langsam, wobei die orangegelbe Farbe

in Gelbgrün übergang. Aus der heiß filtrierte Lösung schied sich das Benzoylderivat in gelbgrünen Kristallen ab, welche nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol in schön zitronengelb gefärbten Nadelchen erhalten wurden und unter Gasentwicklung bei 208° schmolzen.

0,1014 g Substanz gaben 14,18 ccm N bei 12° und 762 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{16}ON_4$:
N 16,47

Gefunden:
16,62 %.

Monobenzoyldiphenyl-v-dihydrotetrazin ist in Benzol und Alkohol löslich, weniger in Äther, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Es liefert in alkoholischer Lösung auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung eine intensiv gelbgefärbte Silberverbindung, welche sich in überschüssigem Ammoniak löst. Ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung wurden auch in der Wärme nicht reduziert.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylhydrazidchlorid.

10,0 g Dibenzoylhydrazidchlorid wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 12,0 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt, wobei die Flüssigkeit sich nach und nach rot färbte. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung glänzende Blättchen ab, welche aus salzsaurem Phenylhydrazin bestanden. Das Filtrat wurde mit Äther und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis letztere eine gelblich gefärbte Trübung erzeugte. Die wäßrige Schicht wurde im Scheidetrichter abgelassen und enthielt noch salzsaures Phenylhydrazin. Auf weiteren Zusatz von verdünnter Salzsäure entstanden mehr oder weniger stark gefärbte Ausscheidungen, welche durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol in das bei 263° schmelzende nicht gefärbte Triphenyl-v-dihydrotetrazin

und das bei 180° schmelzende schwach gelbgefärbte salzsaure Salz des Triphenyl-v-dihydrotetrazins

zerlegt wurden.

Triphenyl-s-dihydrotetrazin ist unlöslich in Wasser, wenig in verdünnten Säuren und ziemlich schwer in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung und wenig Ammoniak versetzt, einen weißen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak löst. Fehling'sche Lösung wird bei längere Zeit andauerndem Kochen reduziert. Schmelzp. 263°.

0,1674 g Substanz gaben 26,3 ccm N bei 19° und 755 mm Druck.

0,2032 g Substanz gaben 0,5758 g CO₂ und 0,0998 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ N ₄ :	Gefunden:
C	76,92	77,28 %
H	5,13	5,50 „
N	17,95	17,93 „

Triphenyl-s-dihydrotetrazin wird durch kochende, verdünnte Salzsäure nicht verändert, was dem Verhalten der s-Dihydrotetrazine entspricht, durch salpetrige Säure dagegen in Diphenylpyrrodiazol übergeführt.

2,0 g desselben wurden in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, wobei sich die Flüssigkeit gelbbraun färbte. Nach dem Einengen derselben schieden sich schwach gelbgefärbte wollige Nadelchen ab, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblos und vom Schmelzp. 189° des Diphenylpyrrodiazols erhalten wurden.

0,2056 g Substanz gaben 32,95 ccm N bei 11° und 760 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N ₃ :	Gefunden:
N	19,00	19,11 %

Das salzsaure Salz des Triphenyl-v-dihydrotetrazins ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und in kaltem Wasser, beim Kochen mit Wasser geht die reingelbe Farbe in das Orangegelb der freien Base über, das Wasser nimmt dabei deutlich saure Reaktion an und gibt, mit Silbernitrat versetzt, einen Niederschlag von Chlorsilber.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Salz in Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung in viel wäßriges Ammoniak gegossen. Der entstandene gelbe Niederschlag

wurde abfiltriert und aus Alkohol, welcher bis zur Trübung mit Wasser verdünnt wurde, in feinen goldglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 126° erhalten.

0,0864 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 15° und 752 mm Druck.

0,1116 g Substanz gaben 0,3132 g CO_2 und 0,0536 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$:

Gefunden:

C	76,92	76,77 %
H	5,13	5,84 „
N	17,95	18,94 „

Triphenyl-v-dihydrotetrazin ist leicht löslich in Alkohol, Äther und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; bildet mit verdünnten Mineralsäuren Salze. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholische Silbernitratlösung reduziert. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt Spaltung ein und es läßt sich Hydrazin in der Lösung nachweisen. Dagegen läßt sich Triphenyl-v-dihydrotetrazin durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure in Triphenyl-s-dihydrotetrazin überführen.

0,4 g wurden in Alkohol gelöst und Salzsäuregas ohne zu kühlen eingeleitet. Die gelbgefärbte alkoholische Lösung wurde zwei Tage am Rückflußkühler gekocht, wobei Entfärbung eintrat, dann in Wasser gegossen. Der sich abscheidende weiße Körper zeigte, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 263° und die Eigenschaften des Triphenyl-s-dihydrotetrazins. Salpetrige Säure bewirkt Spaltung des Triphenyl-v-dihydrotetrazins unter Bildung von Diphenylfurodiazol.

Dibenzhydrazidoäther,

0,83 g metallischen Natriums wurden in möglichst kleine Stücke zerschnitten, in trockenen Äther gebracht und die zur Bildung von Alkoholat nötige Menge absoluten Alkohols zugegeben; die Mischung wurde alsdann im Wasserbade so lange

300 Stollé: Überführung von Hydrazinabkömmlingen etc.

am Rückflußkühler erhitzt, bis die Alkoholatbildung beendet war. Zu derselben wurden 5,0 g fein zerriebenes Dibenzoylhydrazidchlorid hinzugefügt und die Mischung so lange gekocht, bis dieselbe nur noch schwach alkalische Reaktion zeigte. Die Flüssigkeit wurde heiß von dem gebildeten Chlornatrium abfiltriert. Nach dem Erkalten schieden sich lange Nadeln von Diphenylfurodiazol ab, welche bei 132° — 134° schmolzen. Die Mutterlaugen wurden durch Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung von Diphenylfurodiazol, welches als Silbernitrat-Doppelverbindung ausfiel, befreit und das Filtrat in Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde in Äther gelöst. Bei langsamem Verdunsten desselben wurden gut ausgebildete farblose Oktaëder vom Schmelzpunkt 83° — 84° erhalten.

0,2122 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 12° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2$:		Gefunden:
N	9,46	9,67 %.

Dibenzoylhydrazidoäther löst sich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Silbernitrat erzeugt in alkoholischer Lösung keine Veränderung, auch beim Kochen nicht.

Er ist sehr beständig gegen Wasser und wird selbst durch mehrstündiges Kochen nicht zersetzt.