

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

46. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen
in heterocyklische Verbindungen;

von

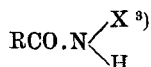
R. Stollé.

XV. Abhandlung: Über die Metallverbindungen der
Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der
Säurehydrazide und ihr Verhalten gegen Säure-
chloride und Jod;

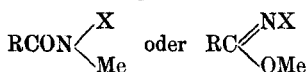
von

E. Münch.¹⁾

Die Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte der Säure-
hydrazide liefern wie die primären und sekundären Säure-
hydrazide²⁾ Metallverbindungen, was fast allgemein für Ver-
bindungen vom Typus



zu gelten scheint. Ob derartigen Metallverbindungen die Form



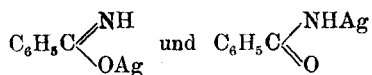
zukommt, hängt vielleicht von der Natur des Metalls ab,
dürfte sich — von dem Verhalten in Lösung abgesehen —

¹⁾ Vgl. Ed. Münch: Über die Metallverbindungen der Aldehyd-
und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide. Inaug.-Dissert.
Heidelberg 1903. Druck von J. Hörning.

²⁾ Vgl. Curtius und Struve, *Dies. Journ.* [2] **50**, 298 (1894);
Curtius und Trachmann, *Das.* **51**, 178 (1895); Stollé u. Benrath;
Ber. **33**, 1769 (1900).

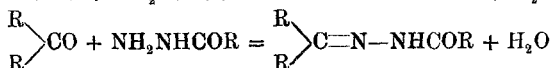
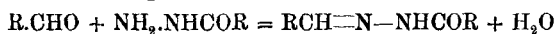
³⁾ Vgl. *Ann. Chem. Spl.* **7**, 122; *Ber.* **6**, 1019, 1392; *Ber.* **7**, 624;
Ber. **18**, 1740; *Ber.* **23**, 104, 3039; *Ber.* **28**, 432, 2352; *Am. Ch. Journ.*
12, 493; *Am. Ch. Journ.* **18**, 381.

zunächst wohl nur dann mehr oder weniger einwandfrei feststellen lassen, wenn die beiden isomeren Formen gefaßt und deren Umsetzungen studiert werden können. Solange die Frage, ob Austausch oder Anlagerung und Abspaltung für die allgemeine Betrachtungsweise nicht entschieden ist, wird man die Bildung von Benzimidoäther unter Zugrundelegung der beiden Formeln



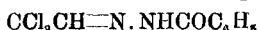
deuten können. Die Frage bezüglich der Konstitution der Metallverbindungen der Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide soll also auch eine offene bleiben, und es soll die jeweilig zur papiernen Erklärung geeignetste Form gewählt werden.

Die verschiedensten Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide sind schon von Curtius und seinen Schülern dargestellt worden:

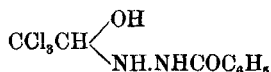


und die Acidylhydrazone sind hervorragend zur Charakterisierung der Aldehyde geeignet.

Es gelang uns, bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf Benzhydrazid neben dem Kondensationsprodukt



das (wohl allgemein zunächst entstehende, aber unbeständige) Additionsprodukt¹⁾

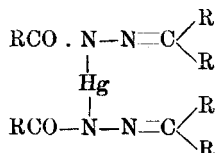
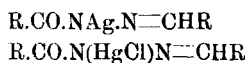


zu fassen, und die entsprechende Verbindung konnte aus Benzophenon und Benzhydrazid unter den geeigneten Bedingungen gewonnen werden.

Die Metallverbindungen der Aldehyd- und Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide wurden im allgemeinen in der Weise gewonnen, daß zur alkoholischen Lösung dieser die berechnete Menge Natriumäthylat, dann Silbernitrat bzw.

¹⁾ Vgl. Chloralhydroxylamin Ber. 25, 702 (1892).

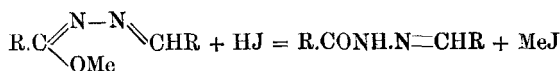
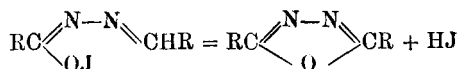
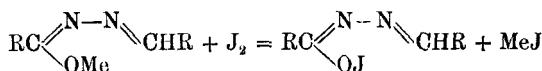
Quecksilberchlorid zugegeben wurde, wobei Verbindungen von der Zusammensetzung



erhalten wurden.

Die Silberverbindungen sind zum Teil so unbeständig, daß sie nur im Augenblick der Fällung weiß erhalten werden, sich dann innerhalb ganz kurzer Zeit unter Schwarzfärbung zersetzen.

Die Einwirkung von Säurechloriden auf die erwähnten Metallverbindungen ergibt Dihydrofurodiazolabkömmlinge¹⁾, die von Jod Furodiazole bzw. Bisfurodiazole.²⁾ Für die Bildung dieser ist unter Bezugnahme auf das eingangs erwähnte auch ein Reaktionsverlauf im Sinne der Gleichungen:



in betracht zu ziehen.

Kondensationsprodukte und Metallverbindungen derselben.

Das aus Benzhydrazid und Benzaldehyd nach Curtius und Struve³⁾ dargestellte

¹⁾ Dies. Journ. [2] 68, 417 (1903).

²⁾ Vgl. das. 68, 138 (1903).

³⁾ Dies. Journ. [2] 50, 295 (1894).

Benzalbenzhydrazid, $C_6H_5CONH.N:CH.C_6H_5$,

bildet, aus Alkohol kristallisiert, farblose Nadeln, schmilzt bei 206° und destilliert sowohl im Vakuum, wie bei gewöhnlichem Drucke¹⁾ fast unzersetzt.

0,2010 g Substanz gaben 0,0961 g H_2O und 0,5533 g CO_2 .

0,2222 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 12° und 752,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
C	75,00	75,08 %
H	5,40	5,36 „
N	12,50	12,58 „

Benzalbenzhydrazidnatrium, $C_6H_5CO.N.Na.N\equiv CHC_6H_5$.

Benzalbenzhydrazid gab in möglichst konzentrierter alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt, auch nach mehrtägigem Stehen keine kristallinische Ausscheidung. Das durch Ätherzusatz als weißes, in Äther unlösliches, in Alkohol und Wasser leicht lösliches Pulver gefällte Natriumsalz zeigte einen Natriumgehalt, der nur annähernd mit dem für Benzalbenzhydrazidnatrium berechneten übereinstimmte.

0,2744 g Substanz gaben 0,0710 g Na_2SO_4 .

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2Na$:	Gefunden:
Na	9,35	8,38 %

Benzalbenzhydrazidsilber, $C_6H_5CO.NaAg.N:CH.C_6H_5$.

Aus einer mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten alkoholischen Benzalbenzhydrazidlösung fiel auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung die weiße Silberverbindung aus.

Der Niederschlag wurde nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Benzalbenzhydrazidsilber bildet nach dem Zerreiben ein weißes, am Lichte sich bald bräunendes Pulver, welches schon etwas über 100° sich zu zersetzen beginnt.

0,0585 g Substanz gaben 0,0190 g Ag.

0,0925 g Substanz gaben 6,9 ccm N bei 16° und 750 mm Druck.

¹⁾ Es ist nur schwacher Geruch nach Benzonitril wahrzunehmen.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2Ag$:	Gefunden:
Ag	32,62	32,47 %
N	8,45	8,57 „.

HgCl-Verbindung des Benzalbenzhydrazids,
 $C_6H_5CON(HgCl)N:CH.C_6H_5$.

Eine alkoholische Lösung von 10 g Benzalbenzhydrazid wurde mit der berechneten Menge Natriumalkoholat (1 g Na entsprechend) versetzt und aus der schwach gelb gefärbten Natriumsalzlösung mittels alkoholischer Quecksilberchloridlösung die HgCl-Verbindung des Benzalbenzhydrazids gefällt.

Diese stellte nach dem Auswaschen und Trocknen ein weißliches, kristallinisches, in Alkohol schwer lösliches Pulver dar.

0,2015 g Substanz gaben 0,0655 g AgCl.

0,7940 g Substanz gaben 0,4042 g HgS.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_2HgCl$:	Gefunden:
Cl	7,74	8,06 %
Hg	43,61	43,88 „.

p-Tolylalbenzhydrazid, $C_6H_5CONH.N:CH.C_6H_4CH_3$.

Eine kaltgesättigte wäßrige Benzhydrazidlösung wurde mit der äquimolekularen Menge p-Tolylaldehyd geschüttelt und das entstandene Kondensationsprodukt aus Alkohol umkristallisiert.

p-Tolylbenzhydrazid stellt farblose, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzp. 155° dar, ist in Alkohol leicht, kaum in Äther und nicht in Wasser löslich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Benzhydrazid und p-Tolylaldehyd gespalten.

0,1988 g Substanz gaben 20,6 ccm N bei 17° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	11,80	11,86 %.

p-Tolylalbenzhydrazidsilber,
 $C_6H_5CO.NAg.N:CH.C_6H_4CH_3$.

Die alkoholische Lösung des p-Tolylalbenzhydrazids wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat gemischt und aus der jetzt gelblich gefärbten Flüssigkeit

durch Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung das Silbersalz ausgefällt.

Weißes Pulver, welches sich am Lichte nur wenig dunkel färbt und bei etwa 180° unter Braunfärbung zersetzt.

0,0968 g Substanz gaben 0,0303 g Ag.

0,1164 g Substanz gaben 8,3 ccm N bei 16° und 762 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ON_4Ag$:		Gefunden:
Ag	31,30	31,30 %
N	8,12	8,33 „

Furalbenzhydrazid, $C_6H_5CONH.N:CH.C_4H_3O$,

wurde durch Schütteln einer wäßrigen Benzhydrazidlösung mit der berechneten Menge Furol erhalten. Furalbenzhydrazid stellt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzp. 182° dar, während Minunni und Carta Satta¹⁾ den Schmelzpunkt etwas niedriger, zu 179° angeben.

0,1631 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 17° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	13,08	13,32 %

Furalbenzhydrazidsilber, $C_6H_5CONAg.N:CH.C_4H_3O$.

Das durch vorsichtigen Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung zu einer mit weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten Furalbenzhydrazidlösung entstehende Furalbenzhydrazidsilber stellt ein gelbliches, langsam am Lichte dunkler werdendes Pulver dar.

0,1057 g Substanz gaben 0,0358 g Ag.

Berechnet für $C_{12}H_9O_2N_2Ag$:		Gefunden:
Ag	33,64	33,85 %

Benzalacethydrazid, $CH_3CONH.N:CH.C_6H_5$,

welches von Schöfer und Schwan²⁾ aus Benzaldehyd und Acethydrazid dargestellt wurde, entstand beim Schütteln der wäßrigen Lösung des nach Curtius und Franzen³⁾ aus Eisessig und Hydrazinhydrat erhaltenen Rohproduktes mit Benz-

¹⁾ Gazz. Chim. **29**, II, 377 (1899).

²⁾ Dies. Journ. [2] **51**, 185 (1895).

³⁾ Ber. **35**, 3239 (1902).

aldehyd und zeigte, aus Alkohol umkristallisiert, den angegebenen Schmelzp. 134°.

0,1996 g Substanz gaben 30,1 ccm N bei 14,5° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	17,28	17,32 %.

Benzalacethydrazidsilber, $CH_3CO.NAg.N:CH.C_6H_5$.

Eine alkoholische Lösung von 10 g Benzalacethydrazid wurde mit 1,3 g (ber. 1,4 g) Natrium als Alkoholat versetzt und aus der warmen Mischung durch Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung das weiße Silbersalz gefällt, welches sich während des Absaugens und Auswaschens dunkler färbte.

Benzalacethydrazidsilber stellt ein mehr oder weniger dunkel gefärbtes Pulver dar, welches sich bei 227° unter Gasentwicklung zersetzt.

I. 0,4138 g Substanz gaben 0,1724 g Ag.

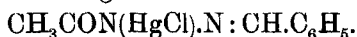
II. 0,3259 g Substanz gaben 0,1290 g Ag.

0,1836 g Substanz gaben 17,5 ccm N bei 17° u. 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9ON_2Ag$:	Gefunden:	
		I.	II.
Ag	40,14	41,66	39,59 %
N	11,40	—	10,91 „.

I und II wurde bei verschiedenen Versuchen gewonnen.

HgCl-Verbindung des Benzalacethydrazids,



Eine alkoholische Lösung vom Benzalacethydrazidnatrium, bereitet aus 10 g Benzalacethydrazid und 1,4 g Natrium (in Form von Natriumäthylat), wurde mit einer alkoholischen Lösung von 16,7 g Quecksilberchlorid versetzt.

Der sich sofort ausscheidende Niederschlag stellte nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen ein weißes, kristallinisches Pulver dar.

0,7827 g Substanz gaben 0,4600 g HgS.

0,2392 g Substanz gaben 0,0832 g AgCl.

0,1447 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 17° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9ON_2HgCl$:	Gefunden:
Hg	50,44	50,66 %
Cl	8,95	8,61 „
N	7,06	7,17 „.

Acetalbenzhydrazid, $C_6H_5CONH.N:CH.CH_3$.

Eine gekühlte wäßrige Lösung von Benzhydrazid wurde mit Acetaldehyd geschüttelt. Unter schwachem Erwärmen schied sich Acetalbenzhydrazid aus, welches aus Alkohol in weißen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 162° kristallisierte.

Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther.

0,2352 g Substanz gaben 34,9 ccm N bei 15° und 760 mm Druck.

0,2110 g Substanz gaben 0,1248 g H_2O und 0,5135 g CO_2 .

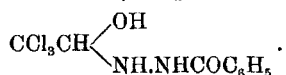
	Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	17,28	17,37 %
H	6,17	6,63 „
C	66,67	66,35 „

Das Silbersalz des Acetalbenzhydrazids konnte nicht dargestellt werden.

Beim Versetzen einer alkoholischen Acetalbenzhydrazidlösung, welche weniger als die berechnete Menge Natriumäthylat enthielt, mit alkoholischer Silbernitratlösung entstand ein weißer Niederschlag, welcher sich infolge eintretender Zersetzung in kurzer Zeit schwarz färbte, so daß von einer weiteren Verarbeitung abgesehen wurde.

Einwirkung von Chloral auf Benzhydrazid.

I. Additionsprodukt,



Das Gemisch äquimolekularer Mengen Benzhydrazid und Chloralhydrat bzw. Chloralalkoholat löste sich in Äther beim Erwärmen auf ungefähr 35° innerhalb einiger Minuten auf.

Die nach dem teilweisen Verdunsten des Äthers erhaltenen farblosen, in Alkohol und Äther leicht löslichen Kristalle schmolzen bei 72° , wurden dann wieder fest und schmolzen erst bei etwa 194° wieder.

0,2597 g Substanz gaben 22,3 ccm N bei 15° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_8O_2N_2Cl_3$:	Gefunden:
N	9,87	10,02 %

II. Kondensationsprodukt.

Chloralbenzhydrazid, $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{NNHCOC}_6\text{H}_5$.

Beim Erhitzen des Additionsproduktes über 72° oder beim Zusammenschmelzen berechneter Mengen Benzhydrazid und Chloralhydrat bzw. Chloralalkoholat auf dem Wasserbade entstand eine feste Masse.

Aus Alkohol wurden feine, farblose Nadeln von Chloralbenzhydrazid erhalten, welche bei 194° unter Zersetzung schmelzen, leicht in Alkohol, schwer in Äther und in Wasser fast nicht löslich sind.

Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Silbernitratlösung bereits in der Kälte Chlorsilber ab.

0,2360 g Substanz gaben 21,5 ccm N bei 17° und 757 mm Druck.

0,2976 g Substanz gaben 27 ccm N bei 14° und 756 mm Druck.

0,1986 g Substanz gaben 0,0568 g H_2O und 0,2980 g CO_2 .

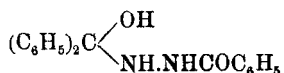
0,2341 g Substanz gaben 0,0611 g H_2O und 0,3486 g CO_2 .

0,3054 g Substanz gaben 0,4940 g AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}_3$:	Gefunden:	
C	40,67	40,92	40,67 %
H	2,63	3,17	2,90 „
N	10,54	10,68	10,61 „
Cl	40,13	40,01	— „

Einwirkung von Benzophenon auf Benzhydrazid.

I. Additionsprodukt,



Äquimolekulare Mengen Benzhydrazid und Benzophenon wurden einige Stunden lang auf 120° erhitzt.

Aus der alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes schied sich nach einiger Zeit eine geringe Menge des Additionsproduktes in strahlig angeordneten Nadeln aus, die sofort abfiltriert wurden.

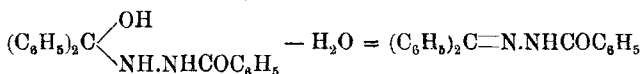
Farblose, lichtbrechende, feine Nadeln, welche bei 108° schmelzen und leicht löslich in Alkohol und Äther sind.

402 Stollé: Überführung von Hydrazinabkömmlingen etc.

0,1936 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 19° und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	8,90	9,16 %.

0,4530 g, einige Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt, verloren 0,0203 g an Gewicht, berechnet für



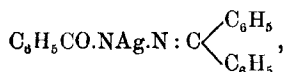
0,0256 g.

Das verwittert aussehende Kristallpulver schmolz etwas höher, bei 113°.

II. Kondensationsprodukt, $(C_6H_5)_2C=N.NHCOC_6H_5$.

Benzophenonbenzhydrazid stellten Curtius und Rautenberg¹⁾ durch Erwärmen von Diphenylmethylenhydrazin mit Benzoësäureanhydrid dar. Um dasselbe, von Benzhydrazid ausgehend, zu gewinnen, wurden 13,6 g Benzhydrazid mit 18,2 g Benzophenon innig verrieben und 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war kein Druck bemerkbar. Die gebildete zähflüssige Masse wurde in wenig Alkohol gelöst und der nach einigem Stehen ausgeschiedene Kristallkuchen nach Abgießen der Mutterlaugen aus Alkohol umkristallisiert, wobei die charakteristischen, derben, harten Kristalle des Benzophenonbenzhydrazids gewonnen wurden. Schmelzp. 116,5°.

Benzophenonbenzhydrazidsilber,



wurde durch Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung zu einer mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten Benzophenonbenzhydrazidlösung als gelblicher Niederschlag gefällt, welcher abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet, ein gelblich-weißes, ziemlich lichtbeständiges Pulver darstellte.

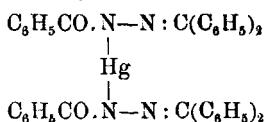
0,1692 g Substanz gaben 0,0450 g Ag.

0,1306 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 14° und 762 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_2Ag$:		Gefunden:
Ag	26,53	26,59 %
N	6,88	7,04 „

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 198 (1891).

Benzophenonbenzhydrazidquecksilber,



Eine alkoholische Lösung von 10 g Benzophenonbenzhydrazid wurde mit nahezu der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt, und aus der heißen Mischung durch alkoholische Quecksilberchloridlösung (9 g HgCl_2 enthaltend) das Benzophenonbenzhydrazidquecksilber gefällt.

Der Niederschlag wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, wodurch feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 241° erhalten wurden.

0,8296 g Substanz gaben 0,2350 g HgS .

0,1318 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei 18° und 762 mm Druck.

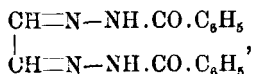
Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4\text{Hg}$:		Gefunden:
Hg	25,06	24,42 %
N	7,01	7,11 „

Benzophenonbenzhydrazidquecksilber wurde auch durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd und Benzophenonbenzhydrazid bei 120° erhalten.

Nach dem Erkalten wurde die zerkleinerte Schmelze mit heißem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen.

Die sich abscheidenden farblosen Nadelchen schmolzen bei 241° .

Glyoxaldibenzoylosazon,



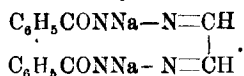
wurde nach der von P. Pinkus¹⁾ angegebenen Vorschrift dargestellt. Weiße Blättchen.

0,1508 g Substanz gaben 25,1 ccm N bei 19° und 762 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$:		Gefunden:
N	19,04	19,2 %

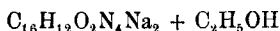
¹⁾ Ber. 31, 33 (1898).

Glyoxaldibenzoylosazonnatrium,



Glyoxaldibenzoylosazon wurde mit Alkohol angerieben und mit der für zwei Atome Natrium berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt und erwärmt, wobei Lösung eintrat. Während des Erkalteschieden sich orangegelbe, glänzende Nadeln aus, welche in Alkohol und Wasser löslich sind.

Lufttrocken analysiert wurden Zahlen gefunden, welche für ein Salz der Zusammensetzung



sprechen.

I. 0,1599 g Substanz gaben 0,0582 g Na_2SO_4 .

II. 0,4201 g Substanz gaben 0,1465 g Na_2SO_4 .

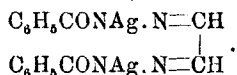
Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{Na}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:		I.	II.
Na	11,98	11,8	11,3 %.

0,8960 g Salz II. verloren nach vierstündigem Trocknen bei 120° 0,1236 g Gewicht = 13,80 %, berechnet 11,98 %.

0,1584 g dieses Salzes gaben 0,0646 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{Na}_2$:		Gefunden:
Na	13,61	13,22 %.

Glyoxaldibenzoylosazonsilber,



10 g Glyoxaldibenzoylosazon wurden mit der zwei Atomen Natrium entsprechenden Menge Natriumalkoholat in Alkohol versetzt, und zu der heiß filtrierten Lösung, nachdem dieselbe etwas, jedoch nicht bis zur Ausscheidung des Natriumsalzes abgekühlt war, alkoholische Silbernitratlösung (5,3 g AgNO_3 entsprechend) gegeben, worauf die Silberverbindung als dunkelgrünlicher Niederschlag ausfiel.

Derselbe wurde nach längerem Stehen an einem vor Licht geschützten Orte abfiltriert, ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die dunklen Massen gaben nach dem Verreiben ein etwas helleres, blaugrün schimmerndes Pulver, das in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich war.

- I. 0,1960 g Substanz gaben 0,0825 g Ag.
 0,1240 g Substanz gaben 0,0522 g Ag.
 II. 0,1672 g Substanz gaben 0,0708 g Ag.

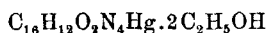
Berechnet für		Gefunden:	
$C_{16}H_{12}O_2N_4Ag_2$:		I.	II.
Ag	42,44	42,09	42,34 %
		42,1	— „.

I. und II. wurden bei verschiedenen Versuchen erhalten.

Die Quecksilberverbindung des Glyoxaldibenzoyl- osazons

wurde beim Versetzen einer mit der für zwei Atome berechneten Menge Natrium als Alkoholat bewirkten Lösung von Glyoxaldibenzoylosazon mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung als orangefarbener Niederschlag gefällt.

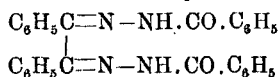
Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wurde ein helleres Pulver erhalten, dessen Analyse annähernd der Formel



entsprechende Zahlen ergab.

0,6641 g Substanz gaben 0,2554 g HgS.		
0,1712 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 17,5° und 761 mm Druck.		
Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_4Hg \cdot 2C_2H_5OH$:		Gefunden:
Hg	34,24	33,14 %
N	9,6	10,02 „.

Benzildibenzoylosazon,



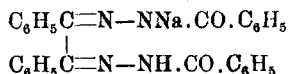
wurde nach der von Curtius und Struve¹⁾ angegebenen Methode dargestellt.

Schmelzp. 206°.

0,1895 g Substanz gaben 20,6 ccm N bei 19,5° und 763 mm Druck.

Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2N_4$:		Gefunden:
N	12,56	12,53 %.

Mononatriumsalz des Benzildibenzoylosazons,



¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 307 (1894).

406 Stollé: Überführung von Hydrazinabkömmlingen etc.

10 g Benzildibenzoylosazon wurden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol übergossen und mit der einem Atom Natrium (0,5 g) entsprechenden Menge Natriumalkoholat versetzt.

Die durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltene Lösung wurde filtriert, die sich ausscheidenden Kristalle abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

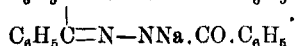
Das Mononatriumsalz des Benzildibenzoylosazons stellt schön glänzende Nadeln dar, welche in Alkohol und Wasser löslich sind.

0,2984 g Substanz gaben 0,0439 g Na_2SO_4 .

0,2190 g Substanz gaben 0,0328 g Na_2SO_4 .

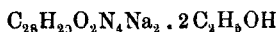
Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_4\text{Na}$:		Gefunden:	
Na	4,91	4,76	4,85 %.

Dinatriumsalz des Benzildibenzoylosazons,



Wurden 10 g Benzildibenzoylosazon mit der zwei Atomen entsprechenden Menge Natrium (1,0 g) als Alkoholat versetzt und unter Zusatz von heißem Alkohol bis zur Lösung erwärmt, so schieden sich beim Erkalten gelbgefärbte Kristalle aus.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab einen Natriumgehalt, welcher der Formel



ziemlich entspricht.

I. 0,5521 g Substanz gaben 0,1357 g Na_2SO_4 .

II. 0,7387 g Substanz gaben 0,1826 g Na_2SO_4 .

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:		I.	II.
Na	7,9	7,96	8,0 %.

Die zur Analyse I. und II. verwandten Produkte entstammten verschiedenen Versuchen.

1,0560 g Salz I verloren nach vierstündigem Trocknen bei 120° 0,1588 g Gewicht = 15,04 %, berechnet 15,81 %.

0,2547 g dieses Salzes gaben 0,0704 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Na}_2$:		Gefunden:	
Na	9,39	8,95	%.

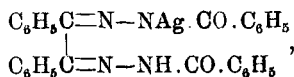
Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol wurde der Natriumgehalt geringer und näherte sich dem für die Mononatriumverbindung berechneten Werte.

I. 0,3752 g Substanz (nach zweimaligem Umkristallisieren) gaben 0,0630 g Na_2SO_4 .

II. 0,2424 g Substanz (nach viermaligem Umkristallisieren) gaben 0,0366 g Na_2SO_4 .

	Berechnet für		Gefunden:
	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_4\text{Na}$:	I.	II.
Na	4,91	5,4	4,9 %.

Das Monosilbersalz des Benzildibenzoylosazons,



wurde beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Mononatriumsalzes mit der berechneten Menge alkoholischer Silbernitratlösung erhalten.

Der Niederschlag stellte ausgewaschen und getrocknet ein amorphes, hellgelbes, lichtbeständiges Pulver dar.

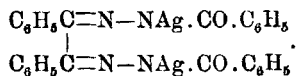
0,1472 g Substanz gaben 0,0281 g Ag.

0,1432 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 16° und 762 mm Druck.

0,2400 g Substanz gaben 0,0844 g H_2O und 0,5328 g CO_2 .

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_4\text{Ag}$:	Gefunden:
Ag	19,53	19,09 %
C	60,75	60,55 „
H	3,79	3,90 „
N	10,12	10,37 „.

Disilbersalz des Benzildibenzoylosazons,



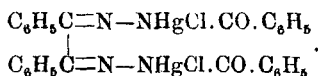
Wurde zu einer alkoholischen Lösung von 10 g Benzildibenzoylosazon die für zwei Atome Natrium berechnete Menge Natriumalkoholat (1 g Na) zugegeben und dann mit 3,5 g Silbernitrat in alkoholischer Lösung versetzt, so entstand ein dunkelgrüner Niederschlag, welcher abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet nach dem Verreiben ein etwas helleres, schweres Pulver bildete.

0,2490 g Substanz gaben 0,0707 g Ag.

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{Ag}_2$:	Gefunden:
Ag	32,72	28,39 %.

Ob etwas Monosilbersalz beigemischt ist oder vielleicht ein alkoholhaltiges Salz vorliegt, wurde nicht weiter untersucht.

HgCl-Verbindung des Benzildibenzoylosazons,



Zu einer heißen alkoholischen Lösung von Benzildibenzoylosazonnatrium, erhalten aus 10 g Benzildibenzoylosazon und der für zwei Atome Natrium berechneten Menge Natriumalkoholat, wurden 11,1 g Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung gefügt und der nach dem Erkalten abgeschiedene Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und im Vakuumexsikator getrocknet.

Das gewonnene grauweiße, kristallinische Pulver enthielt Chlor und ergab bei der Analyse für die oben gegebene Formel annähernd stimmende Zahlen.

0,6700 g Substanz gaben 0,3212 g HgS.

0,3128 g Substanz gaben 0,0906 g AgCl.

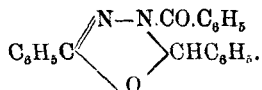
0,3096 g Substanz gaben 0,0908 g AgCl.

0,2430 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 16° und 740 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$:		Gefunden:	
Hg	43,72	41,3	— %
Cl	7,75	7,16	7,26 „
N	6,12	5,98	— „

Dihydrofurodiazolbildung bei Einwirkung von Säurechloriden auf die Silbersalze der Säurehydrazone.

aa₁-Diphenyl-b₁-benzoyldihydrofuro-bb₁-diazol,



20 g Benzalbenzhydrazidsilber wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Erlenmeyerschen Kolben in über Natriumdraht getrocknetem Äther suspendiert und hierzu etwas weniger als die berechnete Menge Benzoylchlorid gegeben.

Nach vierstündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde von gebildetem Chlorsilber und unverändertem Benzalbenzhydrazidsilber abfiltriert und das ätherische Filtrat im Vakuum-

exsikkator langsam eingeengt. Nach einiger Zeit schieden sich derbe Kristalle von Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol aus. Ausbeute 8,5 g.

Hier wie bei den folgenden Versuchen ist ein Überschuß von Säurechlorid und Zutritt von Feuchtigkeit sorgfältigst zu vermeiden, weil sonst Verseifung der sich bildenden dihydrierten Furodiazole eintritt.

Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol bildet farblose, derbe Kristalle, welche bei 138° schmelzen und in Alkohol leicht, schwieriger in Äther, unlöslich in Wasser sind.

0,2796 g Substanz gaben 20,5 ccm N bei 16° und 766 mm.

0,2280 g Substanz gaben 0,1016 g H_2O und 0,6415 g CO_2 .

0,1437 g Substanz gaben 0,0605 g H_2O und 0,4043 g CO_2 .

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:	
C	76,82	76,74	76,73 %
H	4,87	4,99	4,72 „
N	8,53	8,61	— „

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

Berechnet:	Gefunden:
328	309 290.

Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung keine schwer lösliche Doppelverbindung. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht, wohl nach Zusatz von etwas Natronlauge.

Durch verdünnte Säuren wird Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol gespalten in Dibenzhydrazid und Benzaldehyd.

2 g Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol wurden mit verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und der mit den Wasserdämpfen übergehende Benzaldehyd in Hydrazinsulfatlösung zwecks Bildung von Benzalazin aufgefangen.

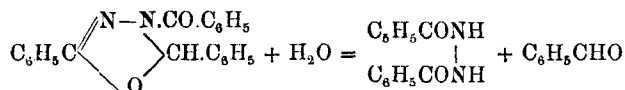
Das auf vorher getrocknetem und gewogenem Filter gesammelte Benzalazin wog 0,618 g; berechnet 0,634 g.

Von der im Destillationskolben befindlichen Flüssigkeit wurde das ausgeschiedene Dibenzhydrazid getrennt und das Filtrat mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, wobei noch gewisse Mengen Benzalbenzhydrazid und Benzalazin gewonnen wurden, indem ein Teil des zunächst entstandenen Dibenzhydrazids weiter zu Benzhydrazid und Hydrazin verseift worden war.

410 Stollé: Überführung von Hydrazinabkömmlingen etc.

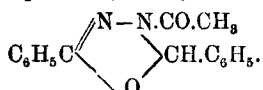
Letzteres läßt sich bei Anwendung verdünnter Salzsäure und kürzerer Dauer des Erhitzens unter Durchleiten von Wasserdampf vermeiden.

Spaltung tritt also im Sinne der Gleichung



Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol Dibenzhydrazid Benzaldehyd
ein.

aa₁-Diphenyl-b₁-acetyldihydrofuro-bb₁-diazol,



Zu 20 g sorgfältigst getrocknetem und fein verriebenem Benzalbenzhydrazidsilber, in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, wurden 4 g (ber. 4,7 g) Acetylchlorid gegeben, und einige Zeit in gut verkorkter Flasche geschüttelt.

Die von gebildetem Chlorsilber und nicht verändertem Benzalbenzhydrazidsilber abfiltrierte Tetrachlorkohlenstofflösung hinterließ beim Eindunsten etwa 10 g nach Benzaldehyd riechendes Öl, aus welchem sich nach einigem Stehen farblose Kristalle von Diphenylacetyldihydrofurodiazol in guter Ausbeute abschieden.

Aus Alkohol umkristallisiert, stellt Diphenylacetyldihydrofurodiazol farblose Nadeln dar, welche bei 98° schmelzen, leicht in Alkohol, schwerer in Äther und kaum in Wasser löslich sind.

0,1772 g Substanz gaben 16,3 ccm N bei 14,5° und 766 mm Druck.

0,2148 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 16,5° und 765,7 mm Druck.

0,1487 g Substanz gaben 0,0681 g H₂O und 0,3794 g CO₂.

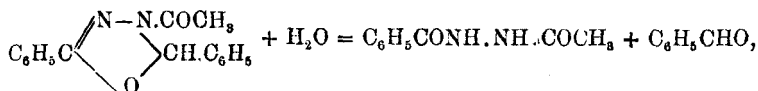
Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ :		Gefunden:	
C	72,18	72,01	— %
H	5,26	5,31	— „
N	10,52	10,86	10,73 „.

Diphenylacetyldihydrofurodiazol reduziert beim Kochen ammoniakalische Silbernitratlösung nur schwach, lebhaft nach Zusatz von verdünnter Natronlauge.

Mit verdünnter Salzsäure in alkoholischer Lösung kurze

Zeit gekocht, scheiden sich nach dem Erkalten farblose Kristalle von Benzalbenzhydrazid, Schmelzp. 206°, aus.

Es beruht dies auf der leichten Spaltbarkeit des Diphenylacetyldihydrofurodiazols in Benzaldehyd und Acetbenzhydrazid



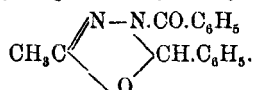
dann des letzteren in Essigsäure und Benzhydrazid, welches beim Erkalten der Flüssigkeit mit dem noch vorhandenen Benzaldehyd Benzalbenzhydrazid liefert.

Zum Beweis wurde reines Acetbenzhydrazid in alkoholischer Lösung mit Salzsäure ebenfalls kurze Zeit gekocht und Benzaldehyd zugefügt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle von Benzalbenzhydrazid aus.

Eine Zersetzung des Acetbenzhydrazids läßt sich vermeiden, wenn man die Spaltung durch wenig verdünnte Salzsäure und in der Kälte bewirkt.

Eine ätherisch-alkoholische Lösung des Diphenylacetyldihydrofurodiazols wurde mit drei Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und einige Tage lang im Exsikkator stehen gelassen. Nach vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak wurde eingeeengt. Aus dem öligen, nach Benzaldehyd riechenden Rückstände wurden dann Kristalle vom Schmelzp. 170°, Acetbenzhydrazid, erhalten.

a-Methyl-a₁-phenyl-b₁-benzoyldihydrofuro-bb₁-diazol



Dieses mit Diphenylacetyldihydrofurodiazol isomere Dihydrofurodiazol wurde gewonnen, indem zu 10 g in trockenem Äther suspendiertem Benzalacethydrazidsilber 4 g (ber. 5,2 g) Benzoylchlorid tropfenweise unter stetigem Umrühren zugegeben, und zugleich durch Einstellen in warmes Wasser der Äther zum gelinden Sieden erhitzt wurde. Nach sechsständigem Erwärmen wurde von dem gebildeten Chlorsilber und unveränderten Silbersalz abfiltriert und das Filtrat im Vakuum

eingengt; die sich zunächst ausscheidenden Kristalle von Benzalacethydrazid wurden nach Zugabe von Äther abfiltriert und die Mutterlaugen weiter eingedampft.

Der verbleibende ölige Rückstand schied nach einigen Tagen im Eisschrank prächtige, farblose, derbe Kristalle von Methylphenylbenzoyldihydrofurodiazol aus, die roh bei 52° , aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkristallisiert, bei 53° schmolzen. Ausbeute 3,7 g.

Dieselben sind leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther, kaum in Wasser löslich.

0,1007 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 15° und 764 mm Druck.

0,1565 g Substanz gaben 0,0724 g H_2O und 0,4143 g CO_2 .

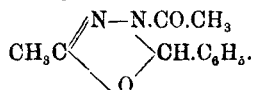
	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C	72,18	72,2 %
H	5,26	5,14 „
N	10,52	10,52 „

Methylphenylbenzoyldihydrofurodiazol reduziert leichter als das isomere Diphenylacetyldihydrofurodiazol ammoniakalische Silbernitratlösung. Die Reduktion tritt nach Zusatz von verdünnter Natronlauge besonders lebhaft ein.

Analog der isomeren Verbindung entsteht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Benzaldehyd und Acetbenzhydrazid, aus letzterem weiter durch Abspaltung der Acetylgruppe Benzhydrazid. Dieses vereinigt sich mit dem abgespaltenen Aldehyd und Benzalbenzhydrazid vom Schmelzp. 206° fällt aus.

Auch hier wurde durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure zu einer ätherischen Lösung des Methylphenylbenzoyldihydrofurodiazols etwas Acetbenzhydrazid vom Schmelzpunkt 170° erhalten. Die Spaltung verläuft hier so leicht, daß in der Hauptsache nur Benzalbenzhydrazid gebildet wurde.

a-Methyl-a₁-phenyl-b₁-acetyldihydrofuro-bb₁-diazol,



Zu 10 g in Äther suspendiertem Benzalacethydrazidsilber wurden 2,5 g (ber. 2,9 g) Acetylchlorid zugetropft, die Mischung dabei beständig geschüttelt und durch warmes Wasser in gelindem Sieden erhalten.

Nach zwei Stunden wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuumexsikkator eingeengt.

Das ausgeschiedene Methylphenylacetyldihydrofurodiazol schmolz, aus Alkohol umkristallisiert, bei 91° und stellt feine, weiße Nadeln dar, die in Alkohol, Äther und heißem Wasser löslich sind.

Ausbeute 3,5 g = ca. 50 %¹⁾

0,1210 g Substanz gaben 14,25 ccm N bei 16° und 762 mm Druck.

0,1873 g Substanz gaben 0,1052 g H_2O und 0,4429 g CO_2 .

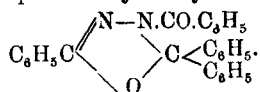
	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
C	64,70	64,49 %
H	5,38	6,24 „
N	13,72	13,77 „

Methylphenylacetyldihydrofurodiazol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte nach längerem Stehen, beim Kochen, insbesondere auf Zusatz weniger Tropfen Natronlauge lebhaft.

Wird seine alkoholische Lösung mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure 2–3 Tage lang stehen gelassen, so scheiden sich Kristalle aus, aus welchen nach mehrfachem Umkristallisieren Diacethydrasid vom Schmelzpunkt 138° und Benzalacethydrasid vom Schmelzpunkt 134° isoliert werden konnten.

Kocht man dagegen die alkoholische Lösung mit verdünnter Salzsäure, bis der abgespaltene Benzaldehyd entfernt ist, so scheiden sich nach einiger Zeit Kristalle von Hydrazinchlorhydrat aus, welche beim Schütteln in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd Benzalazin lieferten. Das zunächst gebildete Diacethydrasid zerfällt eben leicht in Essigsäure und Hydrazin.

aa₁-Triphenyl-b₁-benzoyldihydrofuro-bb₁-diazol,



10 g in trockenem Äther suspendiertes Benzophenonbenzhydrazidsilber wurden mit der berechneten Menge Ben-

¹⁾ Die Ausbeute läßt sich wohl verbessern, wenn ganz salzsäurefreies Acetylchlorid zur Anwendung kommt. Claisen [Ber. 33, 1242 (1900)] empfiehlt als geeignete Methode, Acetylchlorid über Dimethylanilin zu destillieren.

414 Stollé: Überführung von Hydrazinabkömmlingen etc.

zoylchlorid (3,4 g) versetzt und die Mischung längere Zeit geschüttelt.

Nach mehrstündigem Stehen wurde filtriert und das gebildete Chlorsilber nochmals mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Auszüge hinterblieb eine weiße Masse (9 g), welche, wieder mit Äther aufgenommen, bis auf einen geringen Rest, der als Dibenzhydrazid identifiziert wurde, in Lösung ging.

Aus dieser scheiden sich beim langsamen Verdunsten derbe Kristalle, aus einer heißen alkoholischen Lösung während des Erkaltes farblose, feine Nadeln von Triphenylbenzoyldihydrofurodiazol aus. Dieselben schmelzen bei 131°, sind leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther und nicht in Wasser löslich.

Ausbeute 6,4 g = etwa 80 %.

0,1702 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 22° und 756 mm Druck.

0,1966 g Substanz gaben 0,0962 g H₂O und 0,5760 g CO₂.

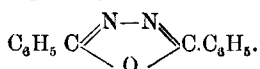
0,1356 g Substanz gaben 0,0654 g H₂O und 0,3976 g CO₂.

Berechnet für C ₂₇ H ₂₀ O ₂ N ₂ :		Gefunden:	
C	80,2	79,90	79,97 %
H	4,9	5,43	5,35 „
N	6,93	7,01	— „

Triphenylbenzoyldihydrofurodiazol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung erst nach Zusatz von Natronlauge in der Hitze; wird durch verdünnte Säuren in Dibenzhydrazid und Benzophenon gespalten.

Einwirkung von Jod auf die Metallverbindungen der Aldehydsäurehydrazone.

Diphenylfurodiazol,



I. Aus Benzalbenzhydrazidsilber und Jod.

10 g Benzalbenzhydrazidsilber, in trockenem Äther suspendiert, wurden mit der berechneten Menge Jodlösung versetzt, bis zur völligen Entfärbung geschüttelt und filtriert. Das schwach gelb gefärbte Filtrat hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers 3 g einer gelblichen, krümeligen Masse,

aus deren alkoholischer Lösung sich Diphenylfurodiazol in weißen, weichen Nadeln vom Schmelzp. 138° ausschied.

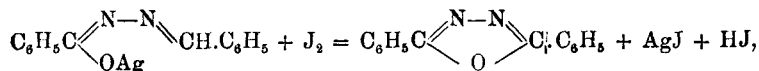
Aus den Mutterlaugen wurde auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung die Doppelverbindung des Diphenylfurodiazols mit salpetersaurem Silber erhalten, welche nach Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 275° schmolz.

0,1426 g Substanz gaben 13,57 ccm N bei $18,2^{\circ}$ und 754,5 mm Druck.

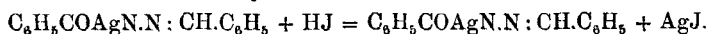
Ber. für $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot AgNO_3$:	Gefunden:
N	10,71
	10,91 %.

Durch Extraktion des Rückstandes mit heißem Alkohol wurden etwa 3 g zurückgebildetes Benzalbenzhydrazid, Schmelzpunkt 206° , erhalten, während Jodsilber und eventuell nicht angegriffenes Benzalbenzhydrazidsilber ungelöst blieb.

Benzalbenzhydrazidsilber reagiert mit Jod unter Bildung von Diphenylfurodiazol, Jodsilber und Jodwasserstoff,



letzterer bildet aus einem weiteren Molekül Benzalbenzhydrazidsilber Benzalbenzhydrazid zurück,



II. Aus der $HgCl$ -Verbindung des Benzalbenzhydrazids und Jod.

5 g der in Äther suspendierten $HgCl$ -Verbindung des Benzalbenzhydrazids wurden mit der berechneten Menge Jod (1,3 g) in ätherischer Lösung bis zur Entfärbung geschüttelt.

Von dem durch gebildetes Quecksilberjodid rot gefärbten Rückstande wurde abfiltriert, durch Behandeln mit wäßriger Jodkaliumlösung das Quecksilberjodid entfernt und der verbleibende Rest aus Alkohol umkristallisiert.

Die erhaltenen Kristalle waren Benzalbenzhydrazid vom Schmelzp. 206° , welches in einer Menge von 1,3 g zurückgebildet worden war.

Das ätherische Filtrat wurde ebenfalls mit wäßriger Jodkaliumlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 1,1 g eines weißlichen, nach Benzaldehyd riechenden Rückstandes, aus dessen alkoholischer Lösung sich nach

längerem Stehen feine Nadeln von Diphenylfurodiazol abschieden, deren Menge 0,2 g betrug. Aus der Mutterlauge wurde auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung die charakteristische Silbernitratdoppelverbindung des Diphenylfurodiazols (0,4 g) erhalten, welche aus heißem Alkohol umkristallisiert, bei 275° schmolz.

III. Durch Oxydation von Benzalbenzhydrazid mit Ferricyankalium oder Amylnitrit.

5 g Benzalbenzhydrazid wurden mit Natronlauge verrieben, mit etwas Wasser verdünnt und die Lösung filtriert.

Das Filtrat, mit nicht zu konzentrierter Ferricyankaliumlösung schwach erwärmt, trübte sich unter Abscheidung weißlicher Flocken, die in Äther aufgenommen wurden.

Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine gelbliche, stark nach Benzaldehyd riechende Masse (2,4 g), aus deren alkoholischer Lösung sich feine weiße Nadeln von Diphenylfurodiazol, Schmelzp. 138°, abschieden.

0,1206 g Substanz gaben 13,35 ccm N bei 15° und 762 mm Druck.

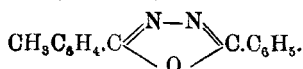
	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	12,61	12,98 %.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurde auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung die Silbernitratdoppelverbindung des Diphenylfurodiazols erhalten, welche bei 275° unter Gasentwicklung schmolz.

Eine Mischung von 3 g fein zerriebenem Benzalbenzhydrazid und 3 g Amylnitrit in 30 ccm Äther wurden 24 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei vollständige Auflösung des Benzalbenzhydrazids eintrat. Nach dem Verdunsten des Äthers und Amylnitrits hinterblieb eine weiße Masse, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 138° schmolz und mit dem bei den früheren Versuchen gewonnenen Diphenylfurodiazol identisch war. Ausbeute 0,5 g.

Aus den Mutterlaugen wurden noch 0,9 g der Silbernitratdoppelverbindung erhalten.

p-Tolylphenylfurodiazol,



10 g p-Tolylalbenzhydrazidsilber wurden in Äther suspendiert und mit weniger als der berechneten Menge Jod (3,3 g statt 3,6 g) bis zur völligen Entfärbung geschüttelt.

Die von gebildetem Jodsilber und nicht in Reaktion getretenem Silbersalz abfiltrierte ätherische Lösung war schwach gelb gefärbt und hinterließ beim Eindunsten im Exsikkator 21 g Rückstand. Die weiße, krümelige Masse wurde in Alkohol gelöst, worauf nach längerem Stehen sich farblose Blättchen abschieden, welche bei 126° schmolzen und den für p-Tolylphenylfurodiazol berechneten Stickstoffgehalt zeigten.

0,0505 g Substanz gaben 5,2 ccm N bei 16° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2$:	Gefunden:
N	11,86	12,00 %.

p-Tolylphenylfurodiazol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.

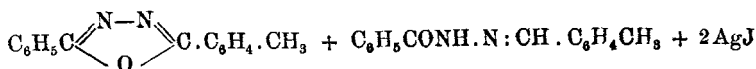
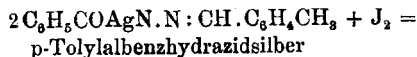
Aus den alkoholischen Mutterlaugen fielen auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung etwa 2 g der Silbernitratdoppelverbindung des p-Tolylphenylfurodiazols aus. Diese stellt, aus Alkohol umkristallisiert, feine, weiße, silberglänzende Nadeln dar, welche bei 258° unter Zersetzung schmelzen.

0,0967 g Substanz gaben 0,0258 g Ag.

0,2326 g Substanz gaben 20,9 ccm N bei 19° und 760 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{AgNO}_3$:	Gefunden:
Ag	26,60	26,68 %
N	10,34	10,33 „.

Bei der Extraktion des rückständigen Jodsilbers und Silbersalzes des p-Tolylalbenzhydrazids mit heißem Alkohol wurden reichliche Mengen p-Tolylalbenzhydrazid erhalten, die im Sinne der Gleichung

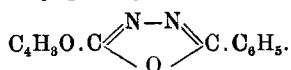


p-Tolylphenylfurodiazol

p-Tolylalbenzhydrazid

zurückgebildet worden waren.

Furylphenylfurodiazol,



Zu 6,2 g Furfuralbenzhydrazidsilber, welche in trockenem Äther verteilt waren, wurden 2 g (ber. 2,4 g) Jod in ätherischer Lösung gegeben. Nachdem bis zur Entfärbung geschüttelt worden war, wurde von unverändertem Silbersalz und dem gebildeten Jodsilber abfiltriert.

Das Filtrat hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers etwa 2 g einer bräunlich gefärbten Masse, welche nach Furol roch. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes wurde nur eine geringe Menge von bei 105° unter Braunfärbung schmelzenden farblosen Blättchen erhalten, welche, in wenig Alkohol gelöst, mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag gaben.

Aus den Mutterlaugen wurde durch Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung diese Silbernitratdoppelverbindung des Furylphenylfurodiazols in etwas größerer Menge erhalten.

I. 0,1013 g Substanz gaben 0,0293 g Ag.

II. 0,1446 g Substanz gaben 0,0406 g Ag.

III. 0,1782 g Substanz gaben 17,6 cem N bei 17° und 75 mm Druck.

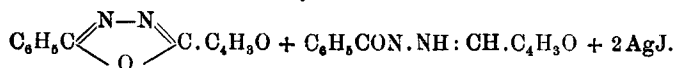
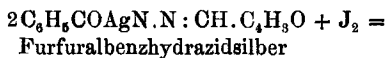
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$:

Gefunden:

Ag	28,27	28,92	28,07 ^{6/10} 1)
N	10,99	—	11,30 „.

Die Silbernitratdoppelverbindung des Furylphenylfurodiazols stellt, aus Alkohol umkristallisiert, weiße, weiche, seiden-glänzende Nadeln dar, die beim Erhitzen auf 215° sich unter Lichterscheinung zersetzten und in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich sind.

Durch Extraktion des Jodsilberrückstandes mit heißem Alkohol wurden ungefähr 1,5 g zurückgebildetes Furfuralbenzhydrazid gewonnen.



Furylphenylfurodiazol

Furfuralbenzhydrazid

1) Bei verschiedenen Versuchen erhalten.

Einwirkung von Jod auf die Quecksilberverbindung des Benzophenonbenzhydrazids.

5 g Benzophenonbenzhydrazidquecksilber wurden in Äther suspendiert und mit 1,5 g Jod (ber. 1,54 g) in ätherischer Lösung geschüttelt, wobei unter Gasentwicklung allmählich Entfärbung eintrat.

Dem Reaktionsgemisch wurde durch Ausschütteln mit wäßriger Jodkaliumlösung das gebildete Quecksilberjodid und etwas unverändertes Quecksilbersalz entzogen. Die verbleibende, mit Wasser gewaschene und dann über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuumexsikkator 3,5 g eines dickflüssigen Öls; aus diesem konnten durch wiederholte Behandlung mit Äther und Alkohol 0,7 g schwach gelb gefärbter durchsichtiger Prismen von Diphenylketazin, welche den von Curtius und Rautenberg¹⁾ angegebenen Schmelzp. 162° zeigten, und 1,8 g eines farblosen, kristallinischen Körpers vom Schmelzp. 131° herausgearbeitet werden. Der letztere war identisch mit dem aus Benzophenonbenzhydrazidsilber und Benzoylchlorid dargestellten $\alpha\alpha_1$ -Triphenyl- b_1 -benzoyldihydrofurodiazol.

0,0935 g Substanz gaben 5,5 ccm N bei 18° und 766 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:
N	6,93	6,91 %.

Zur Bestimmung des bei der Reaktion entwickelten Stickstoffs wurde das Quecksilbersalz in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, mit einer Auflösung der berechneten Menge Jod geschüttelt und das entweichende Gas in der Hempelschen Bürette gemessen.

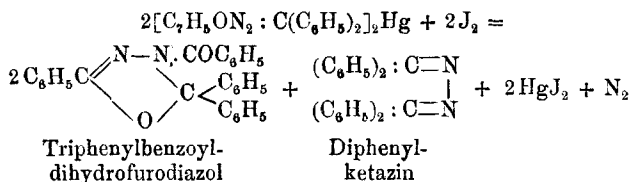
2,550 g Hg-Salz gaben 44,2 ccm N bei 17° und 749 mm Druck.

2,446 g Hg-Salz gaben 43,6 ccm N bei 16° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{40}H_{30}O_2N_4Hg$:	Gefunden:
$\frac{1}{4}$ N	1,75	1,98 2,06 %.

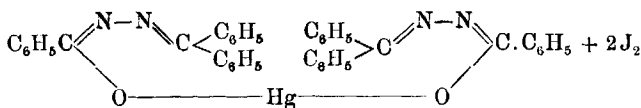
Darnach würde unter Entwicklung eines Viertels vorhandenen Stickstoffs die Einwirkung von Jod auf Benzophenonbenzhydrazidquecksilber nach der Gleichung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 207 (1891).

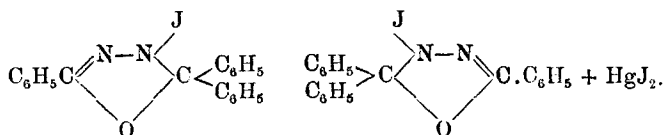


verlaufen.

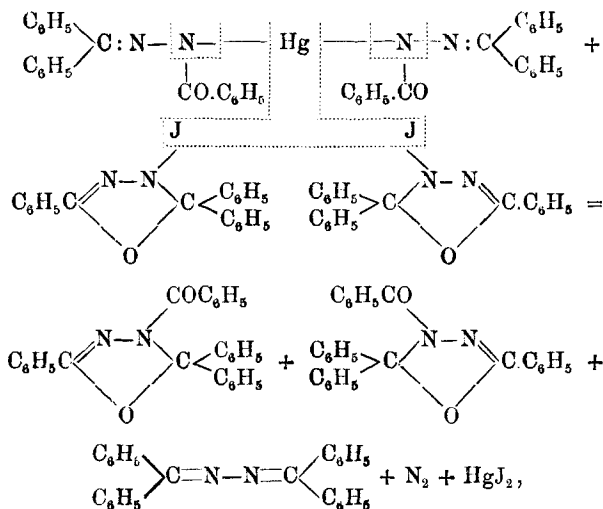
Aus einem Molekül Quecksilbersalz und 4 Atomen Jod



würden zunächst zwei Moleküle des aa₁-Triphenyl-b₁-jod-
dihydrofurodiazols entstehen:



Diese würden mit einem weiteren Molekül Quecksilber-
salz reagieren:

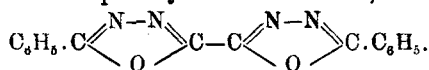


wobei unter Abspaltung von Stickstoff Bildung von 2 Mol.
aa₁-Triphenyl-b₁-benzoyldihydrofurodiazol und einem Molekül
Diphenylketazin statthaben würde.

Dieser Versuch zur Erklärung des immerhin unerwarteten Reaktionsverlaufes soll natürlich unter allem Vorbehalt gemacht sein.

Einwirkung von Jod auf die Metallverbindungen der Dialdehydsäurehydrazone.

Diphenylbisfurodiazol,



I. Aus der Quecksilberverbindung des Glyoxaldibenzoylosazons und Jod.

Bei Anwendung von 10 g der in trockenem Äther suspendierten Quecksilberverbindung des Glyoxaldibenzoylosazons wurden 4,8 g (ber. 5,1 g) Jod nach mehrstündigem Schütteln entfärbt.

Das ätherische Filtrat wurde zur Entfernung von in geringer Menge gelöstem Quecksilberjodid mit wäßriger Jodkaliumlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Eingedunstet hinterblieb eine bräunlich gefärbte, zähe Masse (1,2 g), aus deren alkoholischer Lösung 0,1 g Diphenylbisfurodiazol erhalten wurde.

Dem durch Quecksilberjodid rot gefärbten Rückstand wurde dieses mit wäßriger Jodkaliumlösung entzogen und der jetzt grauweiße Rückstand (4,1 g) im Soxhletschen Apparat¹⁾ mit heißem Alkohol extrahiert.

Aus den einzelnen Auszügen schieden sich im Ganzen 1,6 g Diphenylbisfurodiazol aus.

Der im Soxhletfilter ungelöst gebliebene Rest (2,6 g) erwies sich als reines, zurückgebildetes Glyoxaldibenzoylosazon.

Diphenylbisfurodiazol bildet, aus Alkohol umkristallisiert, feine, weiße, glänzende Nadeln, welche schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und nicht in Wasser löslich sind. Schmelzp. 270°.

0,1551 g Substanz gaben 25,62 ccm N bei 14° und 756,5 mm Druck.

0,1368 g Substanz gaben 0,0456 g H₂O und 0,3313 g CO₂.

0,1830 g Substanz gaben 0,0574 g H₂O und 0,4441 g CO₂.

¹⁾ System Clausnitzer.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2N_4$:	Gefunden:	
C	66,20	66,04	66,18 %
H	3,44	3,73	3,51 „
N	19,31	19,33	— „

Diphenylbisfurodiazol gibt keine schwer lösliche Silbernitratdoppelverbindung, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch in der Wärme nicht, und ist gegen verdünnte Säuren und Alkalien sehr beständig.

Beim Erhitzen im Rohr mit verdünnter Salzsäure auf 120° wurde Diphenylbisfurodiazol nicht verändert. Wurde 4 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure auf 150° im Rohr erhitzt, so konnten Benzoësäure und Hydrazinchlorhydrat als Spaltungsprodukte festgestellt werden.

Bei der Behandlung von Glyoxaldibenzoylosazonsilber mit Jod konnte Diphenylbisfurodiazol nur in sehr schlechter Ausbeute gewonnen werden.¹

II. Aus Oxaldibenzhydrazid.

Fein zerriebenes Oxaldibenzhydrazid wurde mit überschüssigem Phosphorpentoxyd innig gemischt und die Mischung in einem weiten Reagenrohr unter beständigem Umrühren im Luftbade vorsichtig erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde die schwach gelbbraun gefärbte Masse mit Wasser ausgekocht und der Rückstand in heißem Alkohol gelöst.

Nach einigen Stunden schieden sich feine lange Nadeln aus, welche bei 270° schmolzen und mit aus Glyoxaldibenzoylosazonquecksilber und Jod erhaltenem Diphenylbisfurodiazol identisch waren.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

