

Die salzsaure Lösung liefert, mit Benzaldehyd geschüttelt, das Chlorhydrat einer Tribenzyliden-Verbindung.

5 g Ammelin und 5 g Hydrazinhydrat wurden 5 Stunden lang in der Bombe auf 130° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich etwas Druck und Geruch nach Ammoniak. Von dem auskrystallisierten Produkte wurde abfiltriert und dieses aus Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlaugen gaben beim Eindampfen noch weitere Mengen von Diamino-ammelin, kleinen Prismen, die bei 340° noch nicht geschmolzen sind.

0.0995 g Sbst.: 54.5 ccm N (15°, 741 mm).

$C_3H_7ON_7$ . Ber. N 62.42. Gef. N 62.28.

Die wäßrige Lösung liefert, mit Benzaldehyd geschüttelt, eine Dibenzyliden-Verbindung, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bei 315° schmilzt.

0.1561 g Sbst.: 40.5 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{17}H_{15}ON_7$ . Ber. N 29.42. Gef. N 29.57.

Die Einwirkung von Hydrazin auf Ammelid soll gleichfalls untersucht werden.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, 2. Juli 1913.

### 303. R. Stollé, H. Münzel<sup>1)</sup> und F. Wolf<sup>2)</sup>: Über das Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid und seine Umsetzungsprodukte.

(Eingegangen am 7. Juli 1913.)

Die von R. Stollé in Gemeinschaft mit J. Laux<sup>3)</sup> und F. Schmidt<sup>4)</sup> bei der Untersuchung des Bis-diphenylacet-hydrazidchlorids und seiner ringförmigen Abkömmlinge gemachten Beobachtungen über die Abspaltung von Halogen bzw. von Halogenwasserstoff in 1.6-Stellung konnten für Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid und dessen Umsetzungsprodukte durchweg bestätigt werden. Der wohl größeren Beweglichkeit des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms der Diphenylen-essigsäure entsprechend, konnte für ihre Abkömmlinge festgestellt werden, daß Bis-

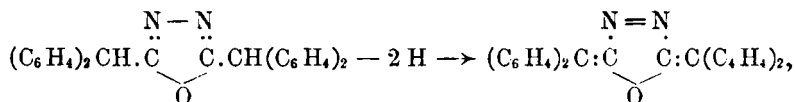
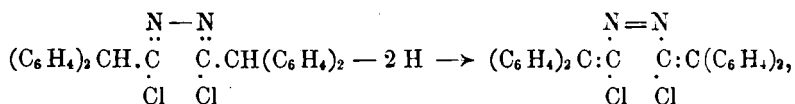
<sup>1)</sup> H. Münzel, Über stickstoffhaltige Abkömmlinge der Diphenylen-essigsäure. Dissertation. Heidelberg 1913.

<sup>2)</sup> F. Wolf, Über Abkömmlinge der Diphenylen-essigsäure. Diss. Heidelberg 1913.

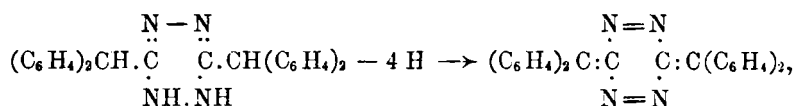
<sup>3)</sup> B. 44, 1127 [1911]. J. Laux, Über eine neue Reihe von Azoverbindungen. Diss. Heidelberg 1911.

<sup>4)</sup> B. 45, 3113, 3116 [1912]. F. Schmidt, Über eine Reihe neuer Azoverbindungen. Diss. Heidelberg 1912.

diphenylenacet-hydrazidchlorid und Bis-fluorenyl-furodiazol beim Schmelzen oder Kochen in höher siedenden Lösungsmitteln unter deutlicher Färbung zum Teil in die entsprechenden Azoverbindungen:



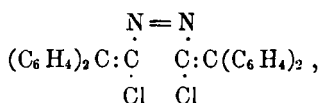
übergehen, während Bis-fluorenyl-dihydro-tetrazin durch längeres Erhitzen mit Amylnitrit zu Bis-3.6-diphenylenmethylen-3.6-dihydro-tetrazin-1.2.4.5,



oxydiert wird.

W. Wislicenus und K. Russ<sup>1)</sup> haben die Bildung von Azomethylen-fluoren<sup>2)</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ , aus dem Hydrazon des Formyl-fluorens,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}:\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CH}:\text{NH}:\text{NH}:\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ , schon bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs oder beim Schmelzen festgestellt. Unter Zugrundelegung der Aldazin-Formel würde dies das erste Beispiel einer Abspaltung von Wasserstoff in 1.6-Stellung unter Bildung einer Azoverbindung sein.

Neu ist die Beobachtung, daß sich auch salpetrige Säure in 1.6-Stellung anlagern kann. Bis-diphenylen-chlorviuyl-düimid,

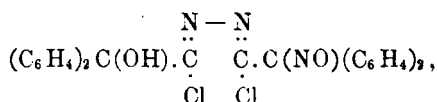


liefert beim Kochen mit Amylnitrit und Eisessig in benzolischer Lö-

<sup>1)</sup> B. 43, 2719 [1910].

<sup>2)</sup> Da Azomethylenfluoren sowohl durch Einleiten von Chlorgas in die kochende benzolische Lösung, wie auch durch Einwirkung von Amylnitrit und Eisessig entfärbt wird, scheint Anlagerung von Halogen resp. salpetriger Säure in 1.6-Stellung stattzufinden. Hr. stud. Däcke ist mit dem Studium dieser Verbindungen beschäftigt. R. Stollé.

sung eine nicht gefärbte Verbindung, Bis-diphenylen-1-oxy-6-nitroso-acet-hydrazidchlorid,



die sich schon beim Erwärmen für sich oder in Lösung unter Abspaltung von salpetriger Säure in die Azoverbindung zurückverwandelt.

Bei der Umsetzung von Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid mit Hydrazinhydrat wurde, trotzdem ein großer Überschuß von letzterem angewandt wurde — das Reaktionsgemisch also dauernd alkalisch war —, neben Bis-fluorenyl-dihydro-tetrazin Bis-fluorenyl-*N*-amino-pyrroldiazol erhalten. Bislang war als Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf Hydrazidchloride stets das entsprechende Dihydro-tetrazin ausschließlich erhalten worden, welches dann erst durch Einwirkung von Säure in wäßriger oder alkoholischer Lösung in das isomere *N*-Amino-pyrroldiazol umgewandelt wurde.

#### Experimenteller Teil.

Primäres Diphenylen-essigsäure-hydrazid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , wurde durch 3-stündiges Erhitzen von Diphenylen-essigsäure-äthylester (1 Mol.) mit Hydrazinhydrat ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) auf  $120^\circ$  erhalten. Der weiße Krystallkuchen wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Feine seidenglänzende, beim Absaugen verfilzende Nadelchen, die höher als  $360^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

0.1618 g Sbst.: 17.6 ccm N ( $18^\circ$ , 764 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$  (224.12). Ber. N 12.52. Gef. N 12.57.

Schwer in Äther, leicht in der Hitze in Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol, nicht in Wasser löslich; reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung schon in der Kälte.

Bringt man primäres Diphenylen-essigsäure-hydrazid durch Zusatz von etwas Salzsäure in kaltem Alkohol in Lösung, so fällt auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure das salzsaure Salz in farblosen glänzenden Schuppen aus. Die Benzyliden-Verbindung, durch Zusatz von Benzaldehyd zu der mit etwas Eisessig versetzten alkoholischen Lösung des primären Hydrazids gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadelchen, die bei etwa  $250^\circ$  zu sintern beginnen und keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen.

0.2031 g Sbst.: 16.8 ccm N ( $21^\circ$ , 735 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ON}_2$  (312.15). Ber. N 8.98. Gef. N 8.99.

Kaum in Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol, nicht in Wasser löslich. Das Aceton-Kondensationsprodukt krystallisiert aus der Acetonlösung des primären Diphenylen-essigsäure-hydrazids nach halbstündigem Kochen beim Erkalten aus. Feine glänzende Nadelchen aus Alkohol,

die schnell erhitzt bei etwa 200° schmelzen, worauf die Schmelze sehr bald wieder halbfest und undurchsichtig wird.

0.2134 g Sbst.: 20.5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$  (264.15). Ber. N 10.61. Gef. N 10.79.

Löst sich in Alkohol, Aceton und Eisessig, wenig in Äther, nicht in Wasser.

**Sekundäres symmetrisches Diphenylen-essigsäure-hydrazid,**  
 $(C_6H_5)_2CH.CO.NH.NH.CO.CH(C_6H_5)_2$ .

Molekulare Mengen von primärem Diphenylen-essigsäure-hydrazid und Diphenylen-essigsäure-äthylester wurden innig verrieben, 2 Stunden auf 250° erhitzt, nach dem Erkalten fein pulverisiert und mit Alkohol ausgekocht.

Der Rückstand wurde aus heißem Nitrobenzol umkrystallisiert. Feine Nadeln vom Schmp. 340°.

0.1044 g Sbst.: 0.3086 g  $CO_2$ , 0.0464 g  $H_2O$ . — 0.2242 g Sbst.: 14.0 ccm N (19.5°, 738 mm).

$C_{28}H_{20}O_2N_2$  (416.18). Ber. C 80.74, H 4.84, N 6.73.

Gef. » 80.81, » 4.97, » 6.90.

Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Alkohol auf Zusatz von Natriumäthylat oder Natriumhydroxyd. Diese Lösung gibt abgekühlt auf Zusatz von Chlorkalk-Lösung nach und nach eine schnell verschwindende rotviolette Färbung, vielleicht unter Bildung der entsprechenden unbeständigen Azoverbindung.

Einfacher wurde sekundäres symmetrisches Diphenylen-essigsäure-hydrazid erhalten durch Einrühren einer ätherischen Lösung von Diphenylen-essigsäure-chlorid (2 Mol.) in ein gut gekühltes Gemisch von Hydrazinhydrat (2 Mol.) und Äther. Das mit Wasser gewaschene und mit Alkohol ausgekochte Produkt wurde vor der weiteren Verarbeitung stets bei etwa 200° getrocknet.

0.1458 g Sbst. (aus Nitrobenzol umkryst.): 9.2 ccm N (28°, 754 mm).

$C_{28}H_{20}O_2N_2$  (416.18). Ber. N 6.73. Gef. N 6.83.

**Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid,**  
 $(C_6H_5)_2CH.CCl:N.N:CCl.CH(C_6H_5)_2$ .

10 g sekundäres symmetrisches Diphenylen-essigsäure-hydrazid, in 100 ccm Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt, wurden 10 Stunden mit 20 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die rot gefärbte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht, und der Rückstand mit Äther und Eiswasser versetzt, wobei der größte Teil des gebildeten Hydrazidchlorids fast rein ausfiel. Geringe Mengen konnten dann noch aus der getrockneten ätherischen Lösung gewonnen werden.

Kleine, farblose Krystalle aus Benzol, die bei etwa 192° unter Rotfärbung schmelzen.

0.1880 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1480 g Sbst.: 0.0928 g AgCl.

$C_{28}H_{18}N_2Cl_2$  (453.08). Ber. N 6.18, Cl 15.65.

Gef. » 6.19, » 15.52.

Leicht in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, nicht in Wasser löslich. Beim Kochen des Hydrazidchlorids in Xylol, Nitrobenzol und flüssigem Paraffin tritt intensive Rotfärbung auf, wohl unter Abspaltung von Wasserstoff in 1.6 Stellung. Alkoholische Silbernitrat-Lösung gibt in der Siedehitze reichliche Abscheidung von Chlorsilber.

Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid: Bildung von Bis-diphenylen-bernsteinsäurenitril.

5 g Hydrazidchlorid, in trockenem Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 0.7 g Natrium in absolutem Alkohol versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde Äther zugegeben, die ätherisch-benzolische Lösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne gebracht.

Der Rückstand lieferte, aus Benzol umkrystallisiert, Bis-diphenylen-bernsteinsäurenitril.

0.1244 g Sbst.: 0.0488 g  $H_2O$ , 0.4028 g  $CO_2$ . — 0.1644 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{28}H_{16}N_2$  (380.15). Ber. C 88.39, H 4.24, N 7.37.

Gef. » 88.31, » 4.39, » 7.41.

Farbloses Krystallpulver vom Schmp. 242°. Löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, nicht in Wasser und Alkalien. Bis-diphenylen-bernsteinsäurenitril entsteht auch bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine benzolische Lösung des Hydrazidchlorids. Ebenso wirken Quecksilberoxyd und Bleioxyd in Benzol, auch Zinkstaub in der Kälte auf die mit wenig Eisessig versetzte benzolische Lösung des Hydrazidchlorids. Kochen mit starkem Natriumäthylat in Alkohol führt Bis-diphenylen-bernsteinsäurenitril unter Abspaltung von Kohlendioxyd aus der zunächst entstehenden Bis-diphenylen-bernsteinsäure in Bis-diphenylen-äthan<sup>1)</sup> über, welches als solches durch Mischschmelzpunkt festgestellt wurde. Längeres Kochen mit Zinkstaub und Eisessig führte das Nitril in Diphenylen-essigsäure-amid (Schmp. 251°) über, indem das erwartete Diphenylen-essigsäurenitril zum Amid verseift wurde.

Bis-diphenylen-chloracet-hydrazidchlorid,

$(C_6H_5)_2CCl.CCl:N.N:CCl.CCl(C_6H_5)_2$ .

10 g staubtrocknes Bis-diphenylenacethydrazid-chlorid wurden mit 50 g Phosphorpentachlorid innig verrieben und auf etwa 180–200° eine Stunde

<sup>1)</sup> Das Vergleichsmaterial wurde nach der Vorschrift von C. Graebe und B. v. Mantz (A. 290, 246 [1896]) dargestellt. Schmp. 241°.

lang erhitzt. Die ursprünglich weiße Masse färbte sich intensiv rot und schmolz unter Salzsäure-Entwicklung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit zusammen. Die erkaltete Masse wurde vorsichtig nach Zusatz von Äther mit Eis zersetzt, wobei etwa 10 g des Chlorierungsproduktes ungelöst blieben, während beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Lösung noch geringe Mengen desselben gewonnen wurden.

Bis-diphenylenchloracet-hydrazidchlorid fällt aus heißem Benzol in kleinen, rötlich gefärbten Krystallen aus, die bei 240° unter Rotfärbung schmelzen.

0.2128 g Sbst.: 10.5 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1700 g Sbst.: 0.1865 g AgCl.

$C_{28}H_{16}N_2Cl_4$  (521.99). Ber. N 5.37, Cl 27.17.

Gef. » 5.54, » 27.13.

Leicht in Benzol, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol und Aceton, kaum in Äther und Eisessig, nicht in Wasser löslich. Beim Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Xylol, Nitrobenzol und flüssigem Paraffin, färbt sich die Lösung, wohl unter teilweiser Abspaltung von Chlor und Bildung von Bis-diphenylenchlorvinyl-diimid, intensiv rot. Die gleiche Färbung tritt sofort beim Schütteln von Bis-diphenylenchloracet-hydrazidchlorid in Lösung mit Quecksilber auf. Alkoholische Silbernitrat-Lösung scheidet schon in der Kälte Chlorsilber ab.

Bis-diphenylen-chlorvinyl-diimid,

$(C_6H_5)_2C:CCl.N:N.CCl:C(C_6H_5)_2$ .

3 g Bis-diphenylenchloracet-hydrazidchlorid wurden in einem Liter Benzol gelöst und 24 Stunden mit einem Überschuß von Quecksilber geschüttelt. Die tief rote Lösung, aus der die Azoverbindung zum Teil ausgefallen war, wurde filtriert und der Rückstand so lange mit Benzol ausgekocht, bis letzteres nicht mehr gefärbt war.

Aus den eingeeengten Lösungen krystallisierte die Azoverbindung in feinen, glänzenden, fast schwarzen Nadeln mit stahlblauem Reflex aus, die bei 295° schmolzen.

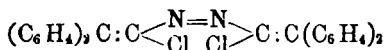
0.3056 g Sbst.: 16.7 ccm N (23°, 756 mm). — 0.1219 g Sbst.: 0.0782 g AgCl.

$C_{28}H_{16}N_2Cl_2$  (451.07). Ber. N 6.21, Cl 15.72.

Gef. » 6.10, » 15.85.

Löst sich in der Hitze in Xylol, Chloroform, Amylalkohol und Essigester, weniger in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Eisessig, Alkohol und Aceton, kaum in Äther, nicht in Wasser, alkoholische Silbernitrat-Lösung gibt selbst bei längerem Kochen keine Abscheidung von Chlorsilber. Bis-diphenylen-chlorvinyl-diimid lagert Chlor an unter Rückbildung von Bis-diphenylen-chloracet-hydrazidchlorid.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat in der Hitze auf Bis-diphenylen-chlorvinyl-diimid in benzolischer Lösung führte zu Bis-fluorenyl-dihydro-tetrazin vom Schmp. 290°, das leicht als solches durch Oxydation zu dem entsprechenden Tetrazin erkannt wurde. Hydrazinhydrat hatte also auch reduzierend gewirkt.



Zinkstaub und Eisessig wirken auf die benzolische Lösung von Bis-diphenylen-chlorvinyl-diimid in der Kälte einmal Salzsäure abspaltend, unter Bildung von Bis-diphenylen-bernsteinsäurenitril und dann reduzierend und spaltend unter Bildung von Imino-methyl-fluoren vom Schmp. 148–149° ein.

0.2094 g Sbst.: 0.6646 g CO<sub>2</sub>, 0.1134 g H<sub>2</sub>O. — 0.2114 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 752 mm).

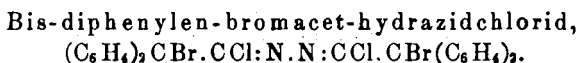
C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N (193.1). Ber. C 87.0, H 5.8, N 7.26.

Gef. » 86.6, » 6.1, » 7.35.

W. Wislicenus und K. Russ<sup>1)</sup> haben [Imino-methyl]-fluoren (I) oder [Amino-methylen]-fluoren (II),



durch Einwirkung von Ammoniak auf die benzolische Lösung von Formyl-fluoren dargestellt. Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung führt Imino-methyl-fluoren in Fluorenketon über. Silbernitrat-Lösung wird in der Kälte schon reduziert.



2 g Bis-diphenylen-chlorvinyl-diimid, in 300 ccm Benzol gelöst, wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom (0.8 g) längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach dem Eindunsten der Lösung im Vakuum verbleibende Rückstand wurde aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Krystalle, die bei etwa 245° unter Rotfärbung schmelzen. Ausbeute 2.1 g.

0.2145 g Sbst.: 9.1 ccm N (25°, 752 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (610.91). Ber. N 4.59. Gef. N 4.66.

0.1698 g Sbst.: 0.1872 g AgCl + AgBr. (Ber. 0.1877 g AgCl + Br.)

Leicht in Benzol, Chloroform und Essigester, weniger in Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, kaum in Äther löslich. Die benzolische Lösung zeigt beim Schütteln mit Quecksilber sofort die charakteristische Rotfärbung der Azoverbindung, die auch beim Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Xylol, Nitrobenzol und flüssigem Paraffin, eintritt.

<sup>1)</sup> B. 43, 2719 [1910].

Bis-diphenylen-1-oxy-6-nitroso-acet-hydrazidchlorid,  
 $(C_6H_5)_2C(OH).CCl:N.N:CCl.C(NO)(C_6H_5)_2$ .

Eine Lösung von 3 g Bis-diphenylenchlorvinyl-diimid in 300 ccm Benzol wurde mit 20 ccm Eisessig und 10 ccm Amylnitrit nach und nach versetzt und kurze Zeit gekocht, wobei die anfänglich tiefrote Lösung vollständig entfärbt wurde. Diese wurde im Vakuum eingedampft. Die ätherische Lösung des öligen Rückstandes wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet.

Das hinterbleibende Öl erstarrte beim Reiben zu einem Kristallbrei, der, aus Benzol unter Zusatz von wenig Amylnitrit und Eisessig umkristallisiert, mikroskopisch kleine, farblose Nadelchen lieferte, die bei etwa 145° unter Rotfärbung schmelzen.

0.1585 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 755 mm). — 0.2552 g Sbst.: 0.1450 g AgCl.

$C_{28}H_{17}N_3O_2Cl_2$  (498.09). Ber. N 8.44, Cl 14.23.  
 Gef. » 8.62, » 14.06.

Löslich in Benzol, Äther und Alkohol, nicht in Wasser. Die schon beim Umkristallisieren zum Teil eintretende Abspaltung von salpetriger Säure tritt sehr deutlich beim Kochen in höher siedenden Lösungsmitteln, wie Toluol oder Xylol auf, ebenso beim Erhitzen der Substanz für sich.

Bis-fluorenyl-furodiazol,  $(C_6H_4)_2CH.C \begin{smallmatrix} \nearrow N.N \searrow \\ \text{---} O \text{---} \end{smallmatrix} C.CH(C_6H_4)_2$ .

10 g Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid in 100 ccm Benzol wurden mit 100 g Phosphoroxychlorid und 10 g Phosphorpentoxyd bis zur Auflösung — gewöhnlich etwa 1 Woche — auf dem Wasserbade erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde mit Äther und Eis versetzt und das sich abscheidende Furodiazol von etwa beigemengtem sekundärem, symmetrischem Hydrazid durch Krystallisation aus Alkohol befreit.

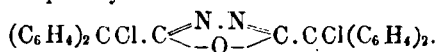
0.0804 g Sbst.: 5.3 ccm N (13°, 728 mm). — 0.1744 g Sbst.: 10.9 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{28}H_{18}ON_2$  (398.16). Ber. N 7.04. Gef. N 7.42, 7.02.

Feine, farblose, glänzende Nadelchen, die bei 223° unter Blaufärbung schmelzen. Ausbeute etwa 40%.

Löst sich in Benzol und Toluol, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, kaum in Äther. Beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln tritt intensive Blaufärbung auf, die beim Erkalten wieder verschwindet.

Bis-diphenylen-chlorcarbin-furodiazol,



5 g Bis-fluorenyl-furodiazol in 50 ccm Benzol wurden mit 13 g Phosphorpentachlorid bis zur Auflösung — etwa 12 Stunden — auf dem Wasserbade



gekocht. Der beim Eindunsten im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Äther und Eis versetzt und die entstehende Ausscheidung aus Benzol umkrystallisiert.

0.1842 g Sbst.: 9.9 ccm N (15°, 750 mm). — 0.2038 g Sbst.: 0.1236 g AgCl.

$C_{28}H_{16}N_2OCl_2$  (467.07). Ber. N 6.00, Cl 15.18.

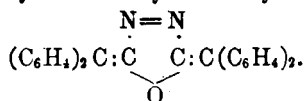
Gef. » 6.18, » 15.03.

Kleine, farblose Prismen vom Schmp. 227°. Ausbeute etwa 80%.

Leicht in der Hitze in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, schwerer in Alkohol und Äther, nicht in Wasser löslich. Beim Schütteln der benzolischen Lösung mit Quecksilber tritt intensive Blaufärbung ein, wobei sich nach einiger Zeit die Azoverbindung in Form eines weißen Pulvers abscheidet. Die Lösung von Bis-diphenylen-chlorcarbin-furodiazol in hochsiedenden Lösungsmitteln färbt sich schon beim Erhitzen tief blau.

Bis-diphenylen-chlorcarbin-furodiazol läßt sich auch unmittelbar aus sekundärem symmetrischem Diphenylen-essigsäurehydrazid durch Einwirkung von Thionylchlorid gewinnen, wobei dieses zugleich wasserabspaltend und chlorierend wirkt<sup>1)</sup>.

Bis-diphenylen-methylen-dihydro-furodiazol,



5 g Bis-diphenylen-chlorcarbin-furodiazol wurden in 1 l Benzol aufgelöst und 60 Stunden mit 100 g Quecksilber geschüttelt. Die schwarzgrau gefärbte Aufschlammung wurde durch ein Filter gesaugt, und der verbleibende Rückstand wiederholt mit viel Benzol ausgekocht. Die vereinigten intensiv blau gefärbten Filtrate wurden auf ein kleines Volumen eingedampft.

Das nach längerem Stehen sich ausscheidende chlorfreie, zart blau gefärbte Produkt (0.5 g) stellt die Azoverbindung, vielleicht in polymerer Form, dar. Sie beginnt, im Röhrchen erhitzt, sich oberhalb 100° blau zu färben. Die Färbung wird mit steigender Temperatur tiefer, um oberhalb 260° nach und nach wieder abzublassen. Ein Schmelzen tritt auch beim Erhitzen auf 360° nicht ein.

0.1240 g Sbst.: 0.3850 g CO<sub>2</sub>, 0.0463 g H<sub>2</sub>O. — 0.1480 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{28}H_{16}N_2O$  (396.15). Ber. C 84.82, H 4.07, N 7.07.

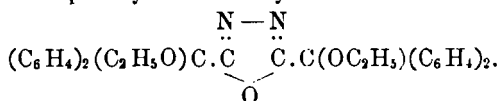
Gef. » 84.68, » 4.18, » 7.00.

Sehr schwer in der Hitze in Benzol und Chloroform, nicht in Alkohol, Äther und Wasser löslich. Beim Erhitzen in flüssigem

<sup>1)</sup> B. 46, 2248 [1913].

Paraffin tritt intensive Blaufärbung ein, die sich bis zu einer Temperatur von 270—280° hält, um dann plötzlich anscheinend unter Gasentwicklung zu verschwinden und auch beim Erkalten nicht wieder aufzutreten.

Bis-diphenylen-äthoxycarbin-furodiazol,



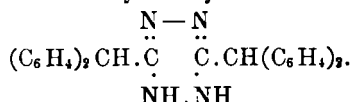
5 g Bis-diphenylen-chlorcarbin-furodiazol wurden mit 200 ccm Alkohol bis zur Auflösung — etwa 4 Tage auf dem Wasserbade gekocht. Der beim Eindunsten der Lösung im Vakuum verbleibende Rückstand fiel aus Alkohol als farbloses Krystallpulver aus, das etwa bei 290° unter Zersetzung schmolz.

0.1643 g Sbst.: 8.4 ccm N (19°, 751 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$  (476.23). Ber. N 5.76. Gef. N 5.78.

Löst sich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwerer in Äther.

Bis-fluorenyl-dihydro-tetrazin,



5 g Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid wurden in benzolischer Lösung mit 5 g Hydrazinhydrat 5 Stunden im Luftbade am Rückflußkühler erhitzt. Der beim Erkalten sich ausscheidende Teil des Reaktionsproduktes wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

0.1988 g Sbst.: 0.5936 g  $\text{CO}_2$ , 0.0870 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2536 g Sbst.: 30.4 ccm N (20°, 752 mm).

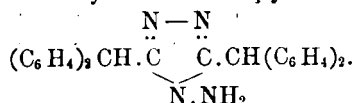
$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4$  (412.2). Ber. C 81.51, H 4.89, N 13.59.

Gef. » 81.43, » 4.90, » 13.51.

Das farblose Pulver schmilzt bei 290°. Ausbeute etwa 50 %.

Leicht in heißem Benzol, kaum in Äther, nicht in Wasser löslich. Die vom abgeschiedenen Bis-fluorenyl-dihydro-tetrazin getrennte benzolische Lösung schied beim Einengen Bis-fluorenyl-N-amino-pyrrodiazol ab, welches aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 285° zeigte. Ausbeute etwa 45 %.

Bis-fluorenyl-N-amino-pyrrodiazol,



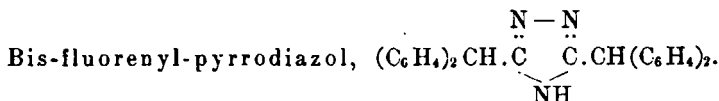
1 g Bis-fluorenyl-dihydro-tetrazin wurde in alkoholischer Lösung unter Zusatz von 2 ccm kalt gesättigter, alkoholischer Salzsäure 2 Stunden am

Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde in verdünntes, wäßriges Ammoniak eingegossen, der ungelöste Anteil abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Farbloses Krystallpulver (rechteckige Tafelchen), die bei 285° schmelzen.

0.2260 g Sbst.: 27.4 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{28}H_{20}N_4$  (412.2). Ber. N 13.59. Gef. N 13.63.

Löst sich in heißem Alkohol, in kaltem unter Zusatz von wenig alkoholischer Salzsäure, schwer in Äther, nicht in Wasser, auch nicht auf Zusatz von Salzsäure.



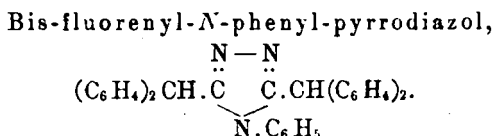
1 g Bis-fluorenyl-*N*-amino-pyrrodiazol wurde unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure in der Kälte in Alkohol gelöst, mit etwa  $\frac{1}{2}$  g Natriumnitrit versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das beim Eingießen der Lösung in Wasser sich abscheidende Produkt krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmp. 217°.

0.1424 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{28}H_{19}N_3$  (397.18). Ber. N 10.58. Gef. N 10.66.

Löst sich in Äther, leicht in heißem Alkohol, in kaltem besser unter Zusatz von wenig Natriumhydroxyd, nicht in Wasser.

Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid entstand statt des erwarteten Bis-fluorenyl-pyrrodiazols unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Bis-diphenylen-bernsteinsäurenitril.



10 g Bis-diphenylenacet-hydrazidchlorid wurden mit 20 g frisch destilliertem Anilin 2 Stunden im Luftbade auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver vom Schmp. 270°.

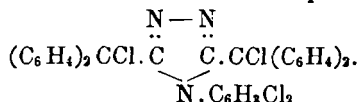
0.2040 g Sbst.: 0.6448 g  $CO_2$ , 0.0918 g  $H_2O$ . — 0.1146 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{34}H_{23}N_3$  (473.21). Ber. C 86.22, H 5.00, N 8.88.

Gef. » 86.20, » 5.04, » 8.73.

Schwer in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Benzol löslich.

Bis-diphenylen-chlorcarbin - *N*-dichlorphenyl-pyrrodiazol,



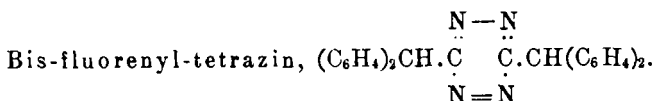
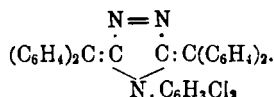
3 g Bis-fluorenyl-*N*-phenyl-pyrrodiazol, in trockenem Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt, wurden 16 Stunden in der Siedehitze unter Belichtung mit der Quarzlampe mit trockenem Chlorgas behandelt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus viel Benzol umkrystallisiert. Das farblose Pulver schmilzt oberhalb 360°.

0.1522 g Sbst.: 9.8 g ccm N (24°, 755 mm). — 0.2124 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 751 mm). — 0.1916 g Sbst.: 0.1770 g AgCl.

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Cl}_4$  (611.02). Ber. C 6.88, Cl 23.21.

Gef. » 7.15, 6.99, » 23.86.

Schwer in heißem Benzol, kaum in Alkohol und Äther löslich. Die Lösung in geschmolzenem Naphthalin färbt sich beim Schütteln mit Quecksilber vorübergehend tiefblaugrün, wohl unter Bildung des unbeständigen Bis-diphenylenmethylen-*N*-dichlorphenyl-dihydropyrrodiazols,



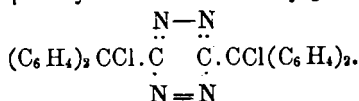
1 g Bis-fluorenyl-dihydro-tetrazin, in benzolischer Aufschlammung, wurde längere Zeit mit 1 ccm Amylnitrit geschüttelt, das so gebildete Tetrazin abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und aus heißem Benzol umkrystallisiert.

0.1920 g Sbst.: 23.3 ccm N (22°, 752 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_4$  (410.18). Ber. N 13.66. Gef. N 13.53.

Rosarote, feine Nadelchen, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Mäßig in heißem Benzol, kaum in Alkohol und Äther löslich. Zinkstaub und Eisessig reduzieren das Tetrazin wieder zum Dihydro-tetrazin. Weitere Oxydation des einmal gebildeten Bis-fluorenyl-tetrazins hat auch bei längerem Kochen mit Amylnitrit nicht statt.

Bis-[diphenylen-chlor-methyl]-tetrazin,



3 g Bis-fluorenyl-tetrazin wurden in trockenem Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und 18 Stunden bei Siedehitze unter Belichtung mit der Quarz-

lampe mit Chlorgas behandelt. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus wenig Essigester umkrystallisiert.

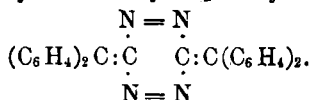
0.1264 g Sbst.: 12.9 ccm N (18°, 751 mm). — 0.2216 g Sbst.: 0.1292 g AgCl.

$C_{29}H_{16}N_4Cl_2$  (479.09). Ber. C 11.43, Cl 14.47.

Gef. » 11.59, » 14.42.

Violettschwarze Nadelchen, die bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Löst sich leicht in Benzol und Essigester, schwerer in Alkohol und Äther, nicht in Wasser.

Bis-[diphenylen-methylen]-dihydro-tetrazin,



2 g Bis-fluorenyl-dihydro-tetrazin wurden in benzolischer Lösung mit 2 ccm Amylnitrit 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Der beim Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wurde aus wenig Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 75–80 %.

0.1880 g Sbst.: 0.5670 g  $CO_2$ , 0.0666 g  $H_2O$ . — 0.1252 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 753 mm).

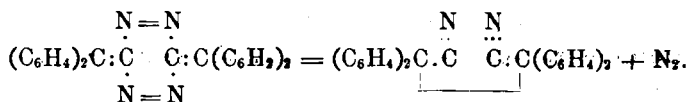
$C_{28}H_{16}N_4$  (408.17). Ber. C 82.32, H 3.95, N 13.73.

Gef. » 82.25, » 3.96, » 13.79.

Grüne, metallisch glänzende Prismen, die bei etwa 240° verpuffen. Löslich in Benzol, mäßig in Essigester, kaum in Alkohol und Äther.

Bis-diphenylenmethylen-dihydro-tetrazin wurde gleicherweise durch Schüttern der benzolischen Lösung von Bis-diphenylen-chlor-methyl-tetrazin bzw. Bis-diphenylen-brom-methyl-tetrazin in der Kälte mit Quecksilber erhalten und lagert andererseits schon in der Kälte Chlor bzw. Brom an unter Rückbildung dieser Verbindungen.

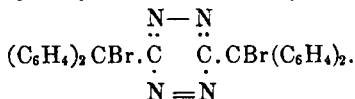
Bis-diphenylenmethylen-dihydro-tetrazin spaltet beim Erhitzen für sich Stickstoff ab und lagert sich in Bis-diphenylen-bernsteinsäurenitril um:



0.1132 g Bis-diphenylenmethylen-dihydro-tetrazin wurden in einem mit einem Azotometer verbundenen Kölbchen nach Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd auf etwa 240° erhitzt, wobei 7.0 ccm Stickstoff (20°, 754 mm) abgespalten wurden. Dies entspricht einer Stickstoffabgabe von 6.99 %, während sich 6.87 % für die Hälfte des Gesamtstickstoffs berechnen. Der im Kölbchen verbleibende Rückstand wurde aus Benzol umkrystallisiert und durch Eigenschaften und Mischschmelzpunkt als Bis-diphenylen-bern-

steinsäurenitril erkannt und sicher gestellt. Die gleiche Reaktion tritt ein bei mehrtägigem Kochen der benzolischen Lösung der Bisazoverbindung.

Bis-[diphenylen-brom-methyl]-tetrazin,



2 g Bis-diphenylenmethylen-dihydro-tetrazin wurden in benzolischer Lösung mit 1 ccm Brom versetzt und 24 Stunden stehen gelassen, dann im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand unter Zusatz von wenig Brom aus viel Essigester umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Das rot-violette Pulver beginnt, mit der Schnelligkeit des Erhitzens wechselnd, bei etwa 260° sich zu zersetzen.

0.1972 g Sbst.: 16.9 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1472 g Sbst.: 0.0958 g AgBr.

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Br}_2$  (568.01). Ber. N 9.87, Br 28.08.

Gef. » 9.88, » 27.70.

Löst sich in Benzol, kaum in Alkohol, Äther und kaltem Essigester. Die benzolische Lösung spaltet bei längerem Kochen, beim Schütteln mit Quecksilber schon in der Kälte, Brom ab unter Bildung von Bis-diphenylen-dihydro-tetrazin.

Ersatz des Halogens in Bis-diphenylen-brom-methyl-tetrazin durch den Äthoxyl-Rest bei der Einwirkung von Natriumäthylat gelang nicht.

0.6 g Bis-diphenylen-brom-methyl-tetrazin wurden in absolutem Alkohol aufgeschlämmt, mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in absolutem Alkohol versetzt, gut umgeschüttelt und längere Zeit sich selbst überlassen. Beim Öffnen wurde starker Geruch nach Ammoniak wahrgenommen. Nachdem zur Beendigung der Reaktion noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde mit Kohlendioxyd neutralisiert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der beim Behandeln mit Wasser verbleibende Rückstand wurde getrocknet und dann aus Benzol umkrystallisiert.

Das Produkt erwies sich als Bis-diphenylen-äthan<sup>1)</sup>, wohl entstanden durch Kohlensäure-Abspaltung nach Verseifung des zunächst gebildeten Bis-diphenylen-bernsteinsäurenitrils.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, 6. Juli 1913.

<sup>1)</sup> Vergl. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Bis-diphenylenacetylhydrazidchlorid.