

$C_{24}H_{18}O_3$ . Ber. C 81.36, H 5.08.  
Gef. » 81.42, 81.21, » 5.20, 5.30.

Die geringsten Spuren des Acetates lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll hellgrüner Fluorescenz, die besonders bei gelindem Erwärmen hervortritt. Alkoholisches Kali verseift das Acetat zu einer alkalilöslichen Verbindung, welche ein Umwandlungsproduct des zu erwartenden Triphenylfuranols zu sein scheint.

Das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wirkt auch auf zahlreiche andere Körper sehr energisch acetylirend<sup>1)</sup>, so erhält man aus beiden Naphtochinonen dasselbe 1.2.4-Trioxynaphtalintriacetat, aus Terephtalaldehyd ein Tetraacetat,  $C_6H_4(CH<\begin{matrix} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{matrix})_2$ , je nach den Umständen in einer labilen und einer stabilen Modification, aus Acetessigester ein Oel, in welchem jedenfalls der schon beschriebene Acetyl- $\beta$ -oxycrotonsäureester vorliegt.

Ersetzt man bei der Einwirkung auf Chinon die Schwefelsäure durch Chlorzink<sup>2)</sup>, so entsteht Chlorhydrochinondiaceetat vom Schmp. 72°<sup>3)</sup>. Ich gedenke die hier angedeuteten Reactionen weiter zu verfolgen und auch das nun leicht zugängliche Oxyhydrochinon näher zu studiren.

## 212. Johannes Thiele und Robert Howson Pickard: Umlagerung des Benzalphenylhydrazons.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

### $\beta$ -Benzalphenylhydrazon.

Das gewöhnliche ( $\alpha$ )-Benzalphenylhydrazon wird von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht acetylirt, sondern glatt in ein labiles Isomeres ( $\beta$ -Benzalphenylhydrazon) umgelagert.

$\alpha$ -Benzalphenylhydrazon wird mit etwa dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid übergossen und dann noch unter Eiskühlung mit etwas Anhydrid versetzt, welches eine geringe Menge Schwefelsäure oder Chlorzink enthält.

Man lässt in Eis stehen, bis alles Hydrazon gelöst ist, und fällt das neue Hydrazon durch Eingiessen in Wasser als weissen Nieder-

<sup>1)</sup> Eine ähnliche Acetylirung mit Anhydrid, Natriumacetat und Schwefelsäure hat schon Franchimont ausgeführt, diese Berichte 12, 1941.

<sup>2)</sup> Vergl. Königs, diese Berichte 22, 1464; Cross und Bevan, Chem. Soc. 57, 2.

<sup>3)</sup> Levy und Schultz, Ann. d. Chem. 210, 140.

schlag aus, der durch Umkrystallisiren aus wenig Eisessig in Form fast weisser Nadelchen erhalten wird. Schmp.  $136^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Ber. C 79.59, H 6.12, N 14.28.

Gef. » 79.40, » 6.34, » 14.31, 14.28.

Molekulargewichtsbestimmung:

M ber. 196.

Gef. (in Benzol) 187 u. 199, (in Eisessig) 199.

Das  $\beta$ -Hydrazon ist in organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, leicht löslich, und überall viel leichter, als das gewöhnliche  $\alpha$ -Hydrazon, in Alkohol z. B. etwa 3—4-mal so leicht. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung krystallisirt es in federförmigen Büscheln aus.

Das  $\beta$ -Benzalphenylhydrazon ist sehr labil, schon nach etwa einer Woche verwandelt es sich im Exsiccator ohne Gewichtsveränderung in das bei  $152^{\circ}$  schmelzende  $\alpha$ -Hydrazon (ber. für  $C_{13}H_{17}N_3$ , C 79.59, H 6.12, N 14.28. Gef. C 79.75, H 6.22, N 14.27). Beim Erhitzen im Toluolbad ist die Umwandlung schon nach einigen Stunden beendet; aus der dunkel gefärbten Masse lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht  $\alpha$ -Hydrazon vom Schmp.  $152^{\circ}$  isoliren. Zusatz einiger Tropfen alkoholisches Kali zur alkoholischen Lösung des  $\beta$ -Hydrazons bewirkt ebenfalls in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde die Umwandlung in  $\alpha$ -Hydrazon.

Eine sogenannte physikalische Isomerie liegt nicht vor, denn die labile Modification wird durch Einsäen eines Krystalles der stabilen in ihre alkoholische Lösung nicht umgewandelt. Erst nach mehreren Tagen krystallisirt  $\alpha$ -Hydrazon aus, weil dieses eben allmählich aus dem  $\beta$ -Hydrazon entsteht.

Chemisches Verhalten des  $\beta$ -Hydrazons. Das neue Hydrazon giebt noch die Bülow'sche Reaction, bei der Oxydation mit Amylnitrit in ätherischer Lösung liefert es dasselbe Dibenzaldiphenylhydrotetrazon vom Schmp.  $186^{\circ}$ , wie das  $\alpha$ -Hydrazon <sup>2)</sup>, dagegen konnte der Körper vom Schmp.  $202^{\circ}$ , welchen Ingle und Mann <sup>3)</sup> aus dem  $\alpha$ -Hydrazon als Nebenproduct isolirten, und dessen Existenz wir bestätigen können, aus dem  $\beta$ -Hydrazon nicht erhalten werden. Mit Diazobenzol entsteht das gleiche Formazylbenzol wie aus  $\alpha$ -Hydrazon. Wahrscheinlich wird hierbei das  $\beta$ -Hydrazon durch das angewandte Alkali erst in  $\alpha$ -Hydrazon umgelagert. Aus dem  $\alpha$ -Hydrazon erhielten Ingle und Mann <sup>3)</sup> durch Oxydation mit Jod bei Gegenwart von Natriumäthylat ausser dem Dibenzaldihydrotetrazon ein Benzilosazon, welches sie als das *syn.*-Osazon ansprechen. Das

<sup>1)</sup> Bei Anwendung von Schwefelsäure findet stets in geringem Maasse die Bildung einer Sulfosäure statt.

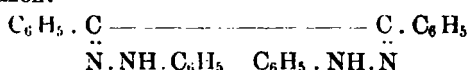
<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 27, 2920.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. 1895, 606.

$\beta$ -Hydrazon liefert bei gleicher Behandlung ausschliesslich *syn*-Benzilosazon und kein Hydrotetrazon.

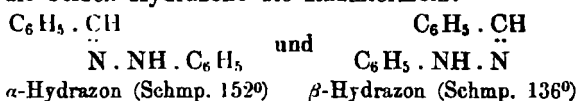
Versetzt man eine Eisessiglösung des  $\alpha$ -Hydrazons mit Bleisuper-  
oxyd, so erhält man in guter Ausbeute einen Niederschlag des Hydrotetrazons, während etwas Hydrazon gelöst bleibt. Mit  $\beta$ -Hydrazon entsteht unter den gleichen Umständen kein Niederschlag. Fällt man mit Wasser, und zieht den Niederschlag mit Benzol aus, so kann aus der Lösung durch Alkohol ein Körper gefällt werden, der nach dem Umkrystallisiren bei 216—220° schmilzt und mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit Bichromat und Eisessig eine rothe Färbung giebt. Wahrscheinlich liegt also in dieser, nur in geringer Ausbeute entstehenden Substanz das bekannte *anti*-Benzilosazon vor. Die Hauptmenge des angewandten  $\beta$ -Hydrazons kann aus dem Alkohol wiedergewonnen werden.

Aus diesen Daten lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit die räumliche Lagerung der beiden Benzalphenylhydrazone schliessen. Das  $\alpha$ -Hydrazon liefert bei der Oxydation neben Hydrotetrazon das *syn*-Benzilosazon:



$\beta$ -Hydrazon liefert zwar das gleiche Osazon, da aber Alkali sehr schnell die Umwandlung in  $\alpha$ -Hydrazon bewirkt, ist die Bildung des *syn*-Osazons wohl auf vorhergehende Bildung von  $\alpha$ -Hydrazon zurückzuführen. Auffällig bleibt allerdings das Nichtentstehen von Hydrotetrazon aus  $\beta$ -Hydrazon.

Andererseits liefert das  $\beta$ -Hydrazon bei der Oxydation in Eisessig das *anti*-Benzilosazon, wenn auch in geringer Menge, während das  $\alpha$ -Hydrazon unter gleichen Umständen kein Osazon giebt; es sind daher für die beiden Hydrazone die Raumformeln:



wahrscheinlich. Damit würde auch der höhere Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Hydrazons übereinstimmen. Benzophenonphenylhydrazon wird von dem Anhydrid-Schwefelsäuregemisch, wie zu erwarten, nicht verändert, dagegen scheint Benzalsemicarbazon sich bei längerer Behandlung umzuwandeln. Das Phenylhydrazon des *p*-Tolylphenylketons (Schmp. 109°) wurde von Anhydrid-Schwefelsäure bei kurzer Einwirkung nicht verändert. Man hätte das Entstehen der zweiten Modification erwarten können, welche Overton<sup>1)</sup> wahrscheinlich in der Hand gehabt hat. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 32.