

**489. J. v. Braun: Zur Kenntnis der Dihydrazine.
II. Mitteilung: Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin und
cyclische Ketone.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 13. Juli 1908.)

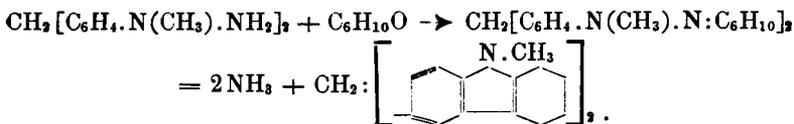
Vor kurzem¹⁾ habe ich mitgeteilt, daß das leicht zu gewinnende Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin sich Ketonen der Fett- und aromatischen Reihe gegenüber viel passiver als Aldehyden gegenüber verhält, und habe dabei die Hoffnung ausgesprochen, man würde vielleicht in dem Dihydrazin ein Reagens zu erblicken haben, welches eine schnelle Unterscheidung zwischen dem Keton- oder dem Aldehydcharakter einer Carbonylverbindung zulassen wird. In so ganz allgemeiner Form hat sich diese Hoffnung nun allerdings nicht erfüllt: denn bei der Durchforschung einer längeren Reihe von Ketonen konnte ich doch Fälle beobachten, wo eine sehr merkliche, zuweilen sogar (z. B. bei einigen Diketonen) momentane Reaktion mit dem Dihydrazin eintritt. Auf alle diese Fälle will ich heute nicht näher eingehen, schon deshalb nicht, weil sie scheinbar ziemlich regellos im Bereich der zahlreichen Ketonrepräsentanten zerstreut liegen; ich möchte für's erste nur eine Gruppe von Verbindungen herausgreifen, bei welcher die Reaktion mit dem Dihydrazin einen ziemlich unerwarteten, deshalb aber um so interessanteren Verlauf nimmt: das sind die Ketone mit ringförmig gebundenem Carbonyl, wie z. B. das Cyclohexanon.

Bringt man Cyclohexanon (2 Mol.) mit einer essigsauren Lösung des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins (1 Mol.) zusammen, so findet langsam eine Verwandlung des leicht beweglichen Ketons in ein zähes, dunkles Öl statt, welches augenscheinlich das Hydrazon darstellt, sich leicht in warmem Alkohol löst, aber nicht in analysenreiner Form gewonnen werden konnte. Ganz anders ist aber der Reaktionsverlauf, wenn man dem Gemenge von vornherein ganz wenig verdünnte Schwefelsäure zusetzt: sehr schnell beginnt eine Trübung, und — während die Flüssigkeit sich rosarot färbt und die Ketonschicht verschwindet — setzt sich ein fester, farbloser Körper ab, dessen Abscheidung nach etwa 30 Minuten der Hauptsache nach beendet ist.

Die Verbindung ist in Alkohol so gut wie unlöslich, leicht löslich in Pyridin und Chloroform und wird durch einmaliges Lösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol rein vom Schmp. 175° gewonnen. Während das Filtrat reichliche Mengen Ammoniak enthält, unterscheidet sich die neue Verbindung in ihrer Zusammensetzung von dem

¹⁾ Diese Berichte 41, 2169 [1908].

zu erwartenden Dihydrason durch den Mindergehalt zweier Moleküle Ammoniak, d. h. sie erweist sich als ein *bis*-tetrahydriertes Dicarbazol der Diphenylmethanreihe:



0.1203 g Subst.: 0.3730 g CO₂, 0.0875 g H₂O. — 0.1388 g Subst.: 9 ccm N (24°, 750 mm).

C₂₇H₃₂N₂. Ber. C 84.37, H 8.33, N 7.29.
Gef. » 84.56, » 8.10, » 7.17.

Der Körper ist löslich in konzentrierten, unlöslich in verdünnten Säuren.

Daß ein aromatisches Hydrason eines Ketons oder Aldehyds unter Verlust von Ammoniak einen Ringschluß zum Indol erleiden kann, weiß man seit den umfassenden, grundlegenden Versuchen Emil Fischers; daß schon verdünnte Schwefelsäure beim Kochen eine solche Umwandlung herbeiführen kann, ist in vereinzelt Fällen in der Fettreihe beobachtet worden¹⁾ und wurde besonders in der hydroaromatischen Reihe ganz kürzlich für eine Anzahl cyclischer Ketone von Borsche festgestellt²⁾, nachdem früher schon von Drechsel³⁾ und Baeyer⁴⁾ das einfachste hydromatische Keton, das Cyclohexanon, nach dieser Richtung untersucht worden war. Neu gegenüber diesen Thatsachen ist nun beim Diphenylmethan-dimethyl-dihydrasin die Leichtigkeit, mit welcher der Ringschluß bei relativ kurzem Stehen in der Kälte erfolgt, angesichts namentlich der weniger großen Leichtigkeit, mit welcher ohne Zusatz von Schwefelsäure die Hydrasonbildung allein stattfindet: offenbar liegt die Sache so, daß auch das cyclisch gebundene Ketoncarbonyl gleich den meisten offenen Ketonen der Angliederung des großen Dihydrasin-Komplexes einen Widerstand entgegenbringt und die Ammoniakspaltung als Ausweichreaktion aufzufassen ist, der zufolge immer neue Mengen Keton schnell in Reaktion treten können.

Was den praktischen Wert dieser Dicarbazol-Bildungsreaktion betrifft, so liegt er darin, daß von den Substitutionsprodukten des Cyclohexanons einige ganz bestimmte sich ihm analog verhalten, an-

¹⁾ Vergl. z. B. Wislicenus, Ann. d. Chem. **246**, 334 [1888]; Ellinger, diese Berichte **38**, 2884 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. **359**, 49 [1908].

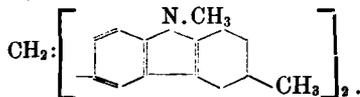
³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) **38**, 69 [1888].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **278**, 88 [1894].

dere dagegen dem Dihydrazin gegenüber resistent sind. Wie das Cyclohexanon verhalten sich seine *p*- und *m*-Substitutionsprodukte.

p-Methyl-cyclohexanon liefert mit derselben Leichtigkeit ein Dicarbazol, welches dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweist und bei 143° schmilzt.

0.1207 g Sbst.: 0.3741 g CO₂, 0.0943 g H₂O. — 0.1320 g Sbst.: 8.25 ccm N (27°, 749 mm).



Ber. C 84.47, H 8.74, N 6.80.

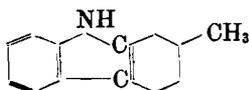
Gef. » 84.53, » 8.68, » 6.80.

m-Methyl-cyclohexanon (verwendet wurde die rechtsdrehende Modifikation aus Pulegon) ergibt ein Produkt, welches dem vorhergehenden ganz ähnlich ist und bei 200° schmilzt.

0.1558 g Sbst.: 9.7 ccm N (25°, 750 mm).

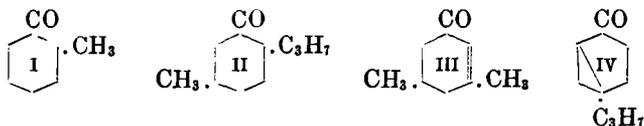
C₂₉H₃₆N₂. Ber. N 6.80. Gef. N 6.84.

Nachdem Borsche (l. c.) für das aus Phenylhydrazin und *m*-Methylcyclohexanon sich bildende Tetrahydrocarbazol die Formel



bewiesen hat, ist wohl auch in dem Dicarbazol eine ähnliche Stellung der Methylgruppen in den hydrierten Kernen anzunehmen.

Versucht man auf der anderen Seite z. B. *o*-Methylcyclohexanon (I), Menthon (II), Dimethyl-(1.3)-cyclohexanon-(5) (III) oder Sabinaketon (IV)



mit Diphenylmethandimethyldihydrazin in schwefelsaurer Lösung in Reaktion zu bringen, so bleibt auch bei längerem Stehen und bei Anwendung einer größeren Menge Schwefelsäure das Keton unangegriffen. Das heißt also: die Reaktionsfähigkeit mit dem Dihydrazin ist ein Kennzeichen der Gruppierung .CH₂.CO.CH₂. in einem cyclischen Keton, deren Anwesenheit auf diesem Wege — dank den angenehmen Eigenschaften der entstehenden Di-Carbazole — leicht und schnell erkannt werden kann. Die Reaktion stellt sich der vor kurzem von Wallach¹⁾ genau untersuchten Kondensierbarkeit cyclischer Ketone

¹⁾ Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1907, 400.

mit aromatischen Aldehyden zur Seite, welche z. B. auch ausbleibt, wenn sich benachbart zur Ketongruppe ein Alkylrest im Kern befindet. Wie mit Hilfe von Aldehyden (besonders bequem mit Hilfe von *m*-Nitrobenzaldehyd) sich nachweisen ließ, daß das käufliche, aus *o*-Kresol dargestellte *o*-Methyl-cyclohexanon durch kleine, bis zu 5 % betragende Mengen Cyclohexanon verunreinigt ist, so ließ sich auch mit Hilfe von Diphenylmethandimethyldihydrazin eine etwa ebenso viel betragende Verunreinigung feststellen, nur scheint dieselbe in der gerade untersuchten Portion nicht aus reinem Cyclohexanon, sondern — dem Schmelzpunkt der in geringer Menge abgeschiedenen Carbazolverbindung nach (190—210° unscharf) — auch aus *m*-Methylcyclohexanon bestanden zu haben.

Es sei bemerkt, daß Methyl-phenyl-hydrazin dem Diphenylmethan-dihydrazin ähnlich, aber langsamer reagiert und unter Ammoniak-bspaltung ölige, in Alkohol leicht lösliche, zur Charakteristik cyclischer Ketone ganz ungeeignete Carbazolderivate liefert. Was endlich das Verhalten fünfgliedriger Ketone betrifft, so tritt die Reaktion viel träger ein: schon Cyclopentanon reagiert bei Gegenwart von Schwefelsäure mit dem Diphenylmethandihydrazin erst bei längerem Stehen unter Bildung von Ammoniak. Dabei wird auch ein fester Körper abgesetzt, welcher aber nicht einheitlich ist, keinen konstanten Schmelzpunkt besitzt und mehr Stickstoff aufweist, als für ein den Dicarbazolen ähnliches Ringprodukt zu erwarten wäre. Beim Erwärmen wird — offenbar wegen der Neigung des Cyclopentanons zu Selbstkondensationen — ein harziges, dunkles Produkt gebildet. Die Angliederung zweier Indol- und zweier fünfgliederigen Kohlenstoffringe an den Diphenylmethan-komplex scheint also auf Schwierigkeiten zu stoßen.

440. Carl Bülow und Herm. Schmachtenberg: Bromierungsversuche mit Diazobenzolperbromiden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Juli 1908.)

Schon durch die Untersuchungen von Peter Griess¹⁾ ist bekannt geworden, daß Diazobenzolperbromid, $C_6H_5N_2Br.Br_2$, durch fortgesetzte Behandlung mit trockenem Äther zwei Atome Brom verliert und in Benzoldiazoniumbromid übergeht. Aus diesem Grunde »möchte er es mit den Hyperjodiden des Tetraäthylammo-

¹⁾ Peter Griess, Ann. d. Chem. 137, 50 [1866].