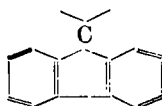


Die Zersetzung dieses Azo-Derivates sollte Diphenylenmethylen liefern, ein Methylen-Derivat, das sich nicht umlagern kann, und das infolge der eigentümlichen Bindung seines Kohlenstoffatoms beständig sein könnte.



Es ist dies aber nicht der Fall, sondern man erhält auch hier das Polymerisationsprodukt, den Graebeschen Kohlenwasserstoff, und es wird über diese Reaktion in der nächsten Arbeit noch weiter berichtet.

Soweit waren die Untersuchungen abgeschlossen, als die Publikation Wielands¹⁾ über das Hydrazon des Fluorenonis und seine Oxydation zu einem Ketazin erschien. Die Ergebnisse dieser Arbeit und unsere Resultate waren mit den früheren Ansichten über die Konstitution der Hydrazin-Einwirkungsprodukte nicht völlig vereinbar, und deshalb wurden diese in einzelnen Punkten einer Nachprüfung unterzogen, deren Ergebnisse den Inhalt der folgenden Mitteilung bilden.

289. H. Staudinger und O. Kupfer: Über die Einwirkung von Hydrazin auf carbonylhaltige Verbindungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Bald nach der Entdeckung des Hydrazins haben Curtius und seine Mitarbeiter die wichtigen Reaktionen dieses Körpers mit carbonylhaltigen Verbindungen aufgefunden und eingehend untersucht; zu einer Zeit, wo Hydrazin noch ein sehr wertvolles und schwer zugängliches Reagens darstellte. Aus gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen erhielten sie als Einwirkungsprodukte primär Hydrazone, die aber in den meisten Fällen unbeständig sind, und mehr oder weniger leicht mit einem weiteren Molekül der carbonylhaltigen Verbindung unter Ketazin-Bildung reagieren.

Von diesen normalen Hydrazonen unterschieden sich die Reaktionsprodukte aus Hydrazin und Benzil, sowie aus α -Ketonsäureestern²⁾;

¹⁾ Wieland, A. 381, 231.

²⁾ Th. Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 161; Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 544; vergl. ferner B. 22, 2161 [1889]; 23, 3036 [1890]; Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 215..

sie sind mit Aldehyden wenig kondensationsfähig und deshalb nicht oder nur schwer in Ketazine¹⁾ überzuführen. Beim Erhitzen werden sie unter Stickstoff-Abspaltung zersetzt, und das Hydrazin-Einwirkungsprodukt des Benzils geht dabei in Desoxy-benzoin über, während aus den analogen Produkten aus Benzaldehyd und Benzophenon z. B. sich dabei Ketazine bilden²⁾. Endlich verhielten sich auch diese anders reagierenden Körper bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd verschieden; sie lieferten dabei Derivate des Azomethylens, die relativ viel beständiger waren, als die sehr zersetzlichen Oxydationsprodukte des Benzalhydrazons und Benzophenonhydrazons, die als Tetrazon-Derivate¹⁾ aufgefaßt wurden.

Dieses abweichende Verhalten führte dazu, den neuen Derivaten eine andere Konstitution zuzuerteilen, nämlich die von Hydrazimethylen-Derivaten; und auf Grund dieser Formulierung ließ sich gerade die Oxydation zu Azo-Derivaten leicht verstehen. Es wurden immerhin auch eine Reihe anderer Reaktionen beobachtet, die zu Zweifeln an der unterschiedlichen Formulierung der Hydrazin-Derivate Anlaß gaben³⁾.

Durch Versuche, die, wie in der vorigen Mitteilung beschrieben, anfänglich einen anderen Zweck verfolgten, kamen wir dazu, uns mit den Hydrazin-Derivaten zu beschäftigen, und da man jetzt bei der leichten Zugänglichkeit des Hydrazins dank dem Raschigschen Verfahren in der Lage ist, verschwenderischer mit diesem früher so kostbaren Körper umzugehen, und umfangreichere Versuche vorzunehmen, so führten sie zu einigen neuen Beobachtungen, die im Folgenden kurz mitgeteilt werden sollen.

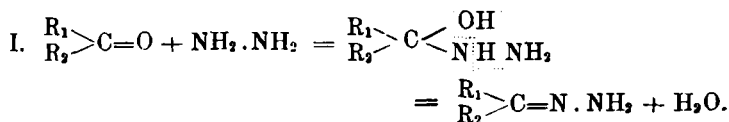
Um den wesentlichen Punkt unserer Untersuchungen hervorzuheben, so kommen wir zu dem Resultat, daß die Hydrazin-Einwirkungsprodukte aus den gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen sowie dem Benzil und den α -Ketonestern alle einheitlich konstituiert sind, und daß zu einer unterschiedlichen Formulierung derselben kein Grund mehr vorhanden ist. Denn es ergab sich, daß die besprochenen Unterschiede zum Teil nicht in dem Maße bestehen, zum Teil sich in einfacher Weise erklären lassen.

¹⁾ Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 217.

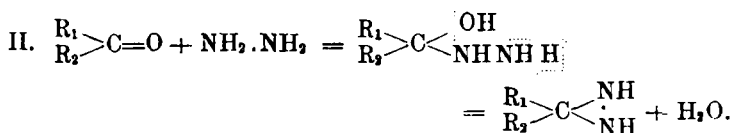
²⁾ Th. Curtius und F. Rauterberg, J. pr. [2] 44, 192.

³⁾ Vergl. Curtius und Thun, Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Isatin, J. pr. [2] 44, 167; ferner Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 218; Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] 44, 203; Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 551.

Die Hydrazin-Einwirkungsprodukte müßten danach alle entweder Hydrazone sein, deren Bildung Gleichung I wiedergibt; bei dieser Formulierung entsprächen sie den Phenylhydrazonen:



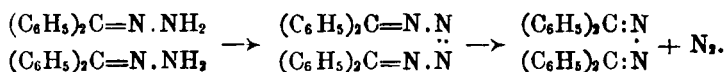
Ist diese Formulierung zutreffend, so wären die Formeln der Derivate des Benzils und der α -Ketonester zu korrigieren¹⁾. Oder alle Hydrazin-Einwirkungsprodukte leiten sich von dem Hydrazimethylen ab und entstehen dadurch, daß bei dem primären Anlagerungsprodukt das β -Wasserstoffatom des Hydrazins in Reaktion tritt.



In diesem Falle wäre die Formulierung fast aller Reaktionsprodukte umzuändern. Definitiv läßt sich also nach den bisherigen Versuchen diese Frage noch nicht entscheiden und vorläufig möchten wir im Folgenden nur zeigen, daß die verschiedenen Reaktionen durch eine einzige der beiden möglichen Formulierungen erklärt werden können.

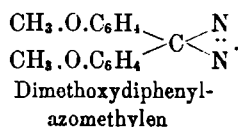
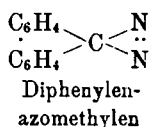
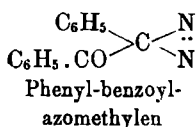
I. Über Azomethylen-Derivate.

Anlaß zu der verschiedenen Formulierung der Hydrazin-Einwirkungsprodukte gab seinerzeit vor allen Dingen ihr unterschiedliches Verhalten bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd. Nach unseren Versuchen zu schließen, bestehen aber dabei keine Unterschiede; sondern alle Hydrazin-Derivate, sowohl die des Benzaldehyds und Benzophenons, wie die des Benzils und der α -Ketonester werden durch Oxydation in monomolekulare Azomethylen-Derivate übergeführt, die sich allerdings durch ihre Beständigkeit und die Art ihres Zerfalls unterscheiden. Dimolekulare Tetrazokörper, wie sie Curtius als Oxydationsprodukte z. B. des Diphenyl-methylen-hydrazins annahm, bestimmt durch den leichten Übergang dieser Produkte in Ketazine, bilden sich nicht.

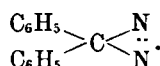
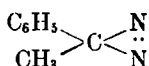
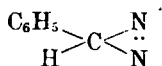


¹⁾ Das Gleiche gilt dann für die Hydrazieessigsäure; Curtius und Jay, B. 27, 775 [1894] und Hantzsch und Lehmann, B. 33, 3680 [1900].

Oxydiert man nämlich statt des Benzophenonhydrazons das Fluorenonhydrazon, so erhält man ein gut krystallisiertes, recht beständiges Oxydationsprodukt, das in Aussehen und Eigenschaften dem Phenylbenzoyl-azomethylen gleicht. Ebenso liefert Dimethoxy-benzophenonhydrazon ein der Untersuchung zugängliches Oxydationsprodukt. Beide Körper sind monomolekular und sind demnach Derivate des Azomethylens.



Von den Oxydationsprodukten des Benzalhydrazons, des Acetophenonhydrazons und Benzophenonhydrazons wurden zwar keine neuen Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes gemacht; da sie aber in ihren Reaktionen den genannten nahestehenden Derivaten gleichen, so ist auch für sie folgende monomolekulare Konstitution anzunehmen:



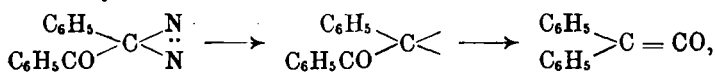
Es sind somit eine größere Anzahl einfacher Derivate des Azomethylens (Diazomethans) bekannt¹⁾. Bei einem Vergleich derselben sieht man, daß ihre Reaktionsfähigkeit sich je nach den Substituenten stark ändert. So sind die einzelnen Azomethylene ganz verschieden beständig. Während das einfache Azomethylen, hauptsächlich aber der Azomethylencarbonester (Diazoessigester) relativ beständig ist, ist das Phenyl-, das Phenylmethylazomethylen²⁾ und das Diphenylazomethylen äußerst unbeständig. Das Diphenylenazomethylen gehört dagegen wieder zu den haltbaren Verbindungen.

Weiter führt die Zersetzung der Azomethylen-Verbindungen zu ganz verschiedenartigen Körpern: entweder zu stickstofffreien, oder aber zu stickstoffhaltigen. Die Bildung ersterer Körper erklärt sich so, daß durch Stickstoff-Abspaltung primär Methylen-Derivate ent-

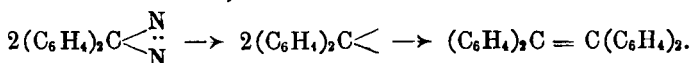
¹⁾ Was die Farbe der Azomethylen-Derivate betrifft, so wird sie, wie zu erwarten war, durch Eintritt von aromatischen Resten in das Azomethylen stark vertieft. Azomethylen und Azomethylencarbonester sind gelb, die aromatischen Azomethylene dagegen tief rot. Durch Eintritt von Methoxy-Gruppen in das Diphenylazomethylen wird seine Farbe weiter vertieft, sie wird violett.

²⁾ Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] 44, 200; Curtius und Pflug, J. pr. [2] 44, 540 und 541.

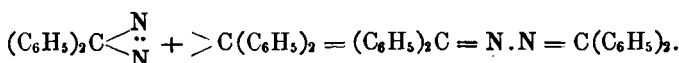
stehen; diese können sich entweder umlagern, wie es Schroeter¹⁾ beim Phenyl-benzoylmethylen, dem Zersetzungsprodukt des Phenylbenzoylazomethylens beobachtet hat²⁾,



oder sie können sich polymerisieren; so entsteht aus dem Diazoessigester, wenigstens intermediär, Fumarester³⁾; ebenso geht das Diphenylazomethylen beim Erhitzen quantitativ in den Gräbätschen Kohlenwasserstoff über⁴⁾:



Als stickstoffhaltige Körper entstehen aus den Azomethylen-Derivaten in anderen Fällen leicht Ketazine. Zur Erklärung dieser Ketazin-Bildung kann man annehmen, daß sich an das primär entstandene Methylen-Derivat das unveränderte Azomethylen-Derivat angelagert hat; z. B.:



Man wird also immer dann Ketazine erhalten, wenn die Anlagerung des Azokörpers an das Methylen-Derivat schneller vor sich geht, als die Zersetzung des ersteren. So kann das Dimethoxydiphenylazomethylen bei tiefer Temperatur in das Ketazin, bei höherer Temperatur in das Tetramethoxy-tetraphenyläthylen, also das Polymerisationsprodukt des Methylen-Derivates übergeführt werden⁵⁾. Bei dem

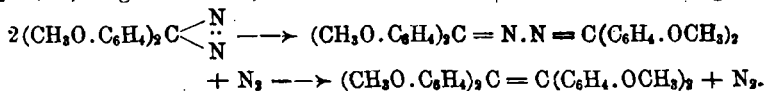
¹⁾ B. 42, 2345 [1909].

²⁾ Hierher gehört auch die Beobachtung von A. Darapsky, daß das durch Zersetzung des Diazobenzolnitrils entstehende Methylen-Derivat in Fumarester sich umlagert, der allerdings weiter in Reaktion tritt; B. 43, 1095 [1910].

³⁾ A. Darapsky, B. 43, 1112 [1910].

⁴⁾ Über die Zersetzung des Diazomethans vergl. Bamberger, B. 33, 956, Anm. 3 [1900].

⁵⁾ Hier könnte angenommen werden, daß die Zersetzung des Azokörpers so erfolgt, daß er primär in das Ketazin übergeht, und daß sich aus diesem bei höherer Temperatur unter Stickstoff-Abspaltung das Äthylen-Derivat bildet, eine Annahme, die deshalb möglich ist, weil Curtius und Jay, J. pr. [2] 39, 45, festgestellt haben, daß Benzalazin durch Erhitzen in Stilben übergeht:



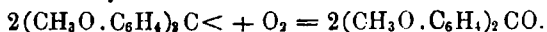
Die Reaktion kann aber nicht so erklärt werden. Denn das Ketazin des Dimethoxybenzophenons, ebenso wie das des Fluorens ist unter Bedingungen beständig, unter denen sich aus dem Azomethylen- das Äthylen-Derivat bildet.

Diphenylazomethylen entsteht dagegen nur das Ketazin, und das Tetraphenyläthylen konnte nie beobachtet werden¹⁾.

Die Ketazin-Bildung erinnert nach dieser Auffassung an die Zersetzung des Diazoessigesters, bei der sich ein stickstoffhaltiger Körper, ein Pyrazolin-Derivat, durch Anlagerung des Azomethylen-Derivates an ungesättigten Fumarester bildet²⁾.

Wie bei der Zersetzung, so unterscheiden sich auch bei den sonstigen Reaktionen die Azomethylen-Derivate sehr stark. Auch mit Jod werden z. B. die verschiedenartigsten Körper erhalten. Immer wirkt Jod primär so ein, daß sich aus der Azoverbindung Stickstoff abspaltet, und sich ein Methylen-Derivat bildet. Dieses kann nun entweder das Jod anlagern; so erhält man aus dem Azomethylen das Methylenjodid; aus dem Azomethylencarbonamid das Dijodacetamid³⁾; aus dem Phenyl-benzoylazomethylen das Phenylbenzoyl-methylenjodid⁴⁾. Oder das Methylen-Derivat polymerisiert sich; das Diphenylen-azomethylen geht so mit Jod in den Gräbeschen Kohlenwasserstoff über. Und endlich kann sich an das Methylen-Derivat das unveränderte Azomethylen-Derivat anlagern unter Ketazin-Bildung; dies ist bei dem Diphenyl-azomethylen der Fall, das ja, wie Curtius gezeigt hat, ganz besonders leicht in Diphenylketazin übergeht⁵⁾.

Überhaupt lassen sich eine ganze Reihe von Umsetzungen der Azomethylene auf Reaktionen von primär entstehenden Methylen-Derivaten zurückführen⁶⁾. Wir beobachteten so, daß das Dimethoxydiphenylazomethylen durch Sauerstoff in Dimethoxybenzophenon übergeführt wird; eine Reaktion, die als Autoxydation des Methylen-Derivates aufgefaßt werden muß. Bei dem Diphenyl-azomethylen und Diphenylen-azomethylen wurde die Reaktion nicht beobachtet.



¹⁾ Vergl. Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] 44, 200. Ferner geht auch das sehr unbeständige Phenylazomethylen, wie das Phenylmethylazomethylen sehr leicht in das entsprechende Ketazin über. Curtius und Pflug, J. pr. [2] 44, 540 und 541. Ebenso haben Angeli und Rimini, B. 27, Ref. 590 [1894], den Diazocampher in Azocamphenon übergeführt; und nach Pechmann (B. 28, 2374 [1895]; 29, 2161 [1896]) verwandelt sich das diazomethandisulfonsaure Kalium in azomethandisulfonsaures Kalium.

²⁾ A. Darapsky, B. 43, 1112 [1910].

³⁾ Curtius, B. 18, 1285 [1885].

⁴⁾ Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 546.

⁵⁾ Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] 44, 202.

⁶⁾ Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 577; Schröter, B. 42, 2345. Auch viele Reaktionen des einfachen Azomethylens wie des Azomethylencarbonesters können zum Teil so erklärt werden.

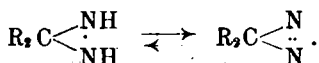
Charakteristisch also ist für Azomethylen-Derivate der Zerfall in Methylenderivate und Stickstoff. Da man aber diese Methylenderivate, wie z. B. das Diphenylmethylene, obwohl sie hier sich sehr leicht bilden, nie isolieren kann, so bietet dies Verhalten den besten Beleg für die Unbeständigkeit solcher Methylene-Verbindungen, deren beide Valenzen mit zwei Atomen abgesättigt sind.

Ob die neuen aromatischen Azomethylen-Derivate auch die interessante und vielseitig untersuchte Reaktionsfähigkeit des einfachen Azomethylen-carbonesters aufweisen, ob sie z. B. die Fähigkeit besitzen¹⁾, sich an ungesättigte Körper anzulagern, darüber sind noch Untersuchungen anzustellen.

II. Über die Konstitution der Hydrazone.

Nach dem leichten Übergang der Hydrazin-Derivate in Azokörper sollte man annehmen, daß diesen die Formel eines Hydrazin-Derivates zukommt. Es war dies auch wohl für Curtius der Hauptgrund zur Aufstellung der Hydrazin-Formel des Benzil-Derivates.

Es sollten aber dann durch Reduktion die Azo-Derivate leicht wieder in Hydrazo-Derivate überzuführen sein. Wir versuchten deshalb, das beständigste der Azo-Derivate, das Diphenyl-azomethylene in Hydrazifluorenon überzuführen, aber bisher ohne Erfolg. Gerade so ist es ja auch Curtius nicht gelungen, den Diazoessigester in den Hydrazin-essigester zu verwandeln¹⁾ oder das Phenylbenzoyl-azomethylene in das Hydrazinbenzil²⁾:



Diese Tatsache, ebenso aber auch der Umstand, daß alle sonstigen Reaktionen mit der Hydrazone-Formel leicht erklärt werden, führt dazu, diese vorzuziehen. So spricht für diese Annahme, daß die Hydrazone fast alle sehr leicht in Ketazine übergehen; ferner, daß beim Acetylieren des Benzalhydrazins ein Produkt erhalten wird, das identisch ist mit dem Einwirkungsprodukt von Acetylhydrazin auf Benzaldehyd³⁾.

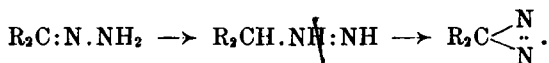
Bei der anderen Formulierung — der Hydrazin-Formel —, müßte man annehmen, daß in allen Fällen Ringsprengung des Dreirings erfolgt, eine Reaktion, die ja an und für sich nicht unwahrscheinlich

¹⁾ Curtius und Jay, B. 27, 775 [1894]; J. pr. [2] 39, 401.

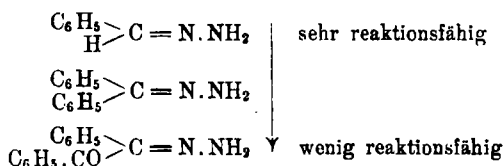
²⁾ Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 548.

³⁾ Curtius und Franzen, B. 35, 3234 [1902].

ist¹⁾. Akzeptiert man dagegen die Hydrazonformel, so muß bei der Oxydation der Ringschluß erfolgen, und dieser könnte durch die weitere Annahme verständlich werden, daß die Hydrazone, wenn auch nur zu einem sehr geringen Bruchteil, sich in Azokörper umlagern, und daß diese zu den Azomethylen-Derivaten oxydiert werden:

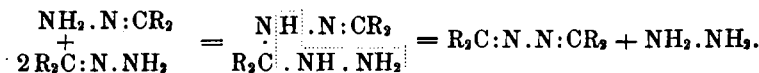


Die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Hydrazone, z. B. gegen Benzaldehyd, die ja auch nach Curtius unterscheidend ist, läßt sich so verstehen, daß die Substituenten R_1 und R_2 die Kondensationsfähigkeit der NH_2 -Gruppe stark beeinflussen; und zwar nimmt die Reaktionsfähigkeit nachstehender 3 Verbindungen, wie sich aus früheren Angaben²⁾ und auch aus Reagensglasversuchen leicht erkennen läßt, in folgender Reihenfolge ab; Wasserstoff macht also im Gegensatz zur Phenyl-, hauptsächlich aber zur Benzoyl-Gruppe die NH_2 -Gruppe stark reaktionsfähig:

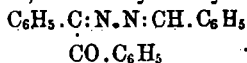


III. Verhalten der Hydrazone beim Erhitzen.

Endlich gibt das unterschiedliche Verhalten, das die Hydrazin-Derivate beim Erhitzen zeigen, keinen Anlaß zu einer doppelten Formulierung, denn es findet durch folgende Beobachtungen seine Erklärung: Alle Hydrazone zerfallen primär in Ketazine³⁾. Diese Reaktion kann auf eine primäre Anlagerung eines Moleküls Hydrazon an ein zweites zurückgeführt werden:

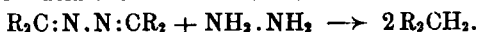


¹⁾ Den Ketazinen die anfänglich auch von Curtius erwogene Formel eines Hydrazinderivates zuzuerteilen, vergl. J. pr. [2] 44, 162, ist nach den weiteren Untersuchungen von Curtius nicht möglich. Auch das Benzoyl-isobenzalazin, J. pr. [2] 44, 181, ist demnach kein Hydrazimethylenderivat, sondern das normale Ketazin, das Phenylbenzoylmethylen-benzal-ketazin.



²⁾ J. pr. [2] 44, 538, 204, 178. ³⁾ z. B. J. pr. [2] 44, 200.

Die Ketazine lassen sich dann weiter durch Erhitzen mit Hydrazin zu Methan-Derivaten reduzieren. Unter geeigneten Bedingungen kann auch das Hydrazin, das bei der Ketazinbildung entsteht, diese Reduktion ausüben, und man kann so aus dem Hydrazon durch Erhitzen direkt zu dem Methan-Derivat kommen:

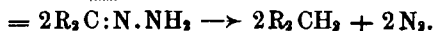
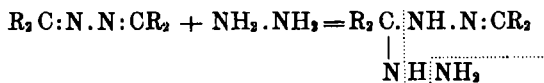


Es hängt also nur von den Versuchsbedingungen ab, ob man das Ketazin oder das Methan-Derivat bekommt. So kann aus dem Phenyl-benzoyl-methylenhydrazin durch Erhitzen im Vakuum, also unter Bedingungen, unter denen Hydrazin entfernt wird und nicht weiter einwirken kann, fast völlig das zugehörige Ketazin¹⁾ erhalten werden, während Curtius es unter anderen Bedingungen in Desoxybenzoin²⁾ übergeführt hat.

Weiter lassen sich die Ketazine des Benzaldehyds, Benzophenons und Fluorens, also die Reaktionsprodukte, die man normalerweise durch Erhitzen der Hydrazone erhält, durch Erhitzen mit Hydrazin in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe überführen, in Toluol, Diphenylmethan und Fluoren. Und so können demnach die Hydrazone der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone in die entsprechenden Produkte übergeführt werden, wie das Hydrazon des Benzils³⁾:



Was die Bildung der Methanderivate aus den Ketazinen betrifft, so entstehen primär durch Einwirkung von Hydrazin auf die Ketazine die anfänglichen Hydrazone zurück. Diese Reaktion ist von Curtius und Franzen⁴⁾ eingehend untersucht. Also die Hydrazone zersetzen sich zu den Methan-Derivaten:



¹⁾ Über eine andere Darstellung dieses Ketazins vergl. Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 215.

²⁾ Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 177.

³⁾ Ob sich bei der Zersetzung der Hydrazone Ketazine oder Methanderivate bilden, läßt sich bei der Kompliziertheit des Reaktionsverlaufes vorläufig nicht übersehen. So kann z. B. die Bildung des Kohlenwasserstoffes dadurch verhindert werden, daß die Hydrazone sich bei so hoher Temperatur zersetzen, daß das frei werdende Hydrazin zerfällt und deshalb nicht auf das Ketazin einwirkt; es könnte dies z. B. beim Benzophenonhydrazon der Fall sein. Oder aber die Hydrazone zerfallen so leicht in Ketazine, daß die tiefe Temperatur zur Kohlenwasserstoffbildung nicht ausreicht, wie z. B. beim Benzalhydrazin.

⁴⁾ B. 35, 3234 [1902].

Wie diese Zersetzung verläuft, ob Stickstoff aus dem Hydrazon abgespalten wird, oder ob überschüssiges Hydrazin bei höherer Temperatur eine Reduktionswirkung auf das Hydrazon ausübt, darüber müssen noch weitere Versuche orientieren.

Die wesentliche Bedeutung der geschilderten Reaktion liegt darin, daß sie erlaubt, in einfacher Weise in Aldehyden und Ketonen die Carbonyl- in eine Methylengruppe zu verwandeln. Es ist dabei nicht nötig, die Hydrazone oder Ketazine zu isolieren, sondern man braucht nur die carbonylhaltigen Körper mit überschüssigem Hydrazin auf höhere Temperatur zu erhitzen, um sie in die entsprechenden Methanderivate überzuführen. Es sind Versuche im Gange, die prüfen sollen, ob diese Reaktion allgemeinerer Ausdehnung fähig ist; ob man z. B. die in reinem Zustand bisher kaum zugänglichen niedrig siedenden Paraffinkohlenwasserstoffe, die wegen ihres Vorkommens im Vorlauf des Petroleums besonderes Interesse beanspruchen, aus aliphatischen Aldehyden und Ketonen erhalten kann¹⁾, ebenso ob sich Ketone der Terpenreihe in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwandeln lassen.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Benzil.

Erhitzt man das Hydrazon des Benzils, das nach den Angaben von Curtius und Thun²⁾ gewonnen wird, zwei Stunden lang auf 240° im Vakuum von 14 mm, so zersetzt es sich zum Teil unter Gasentwicklung, wodurch das Vakuum um ein geringes vermindert wird, und es destilliert etwas Desoxybenzoin über. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts bleibt im Kolben zurück, und dieser Teil wird beim Verreiben mit Alkohol fest und kristallinisch. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt der Körper einen Schmelzpunkt von 195—196° und stellt, wie die Analyse zeigt, das Bisbenzilketazin dar, das von Curtius und Blumer³⁾, wie von Curtius und Kastner⁴⁾ auf anderem Wege erhalten worden ist.

0.1841 g Sbst.: 0.5464 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₂N₂. Ber. C 80.77, H 4.81.

Gef. » 80.94, » 4.99.

Bei zweistündigem Erhitzen auf tiefere Temperatur (180—200°) war noch ein großer Teil des Ausgangsmaterials unverändert.

¹⁾ So wurden Diäthylketon und Dipropylketon in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt.

²⁾ J. pr. [2] 44, 176. ³⁾ J. pr. [2] 52, 132. ⁴⁾ J. pr. [2] 83, 227.

Nach der gewöhnlichen Methode durch Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung konnte das Ketazin aus dem Hydrazinderivat nicht erhalten werden, auch nicht bei zwölfstündigem Stehen dieser Lösung in der Kälte.

Versuche mit Fluorenon.

Um das mittlerweile von Wieland¹⁾ beschriebene Fluorenonhydrazon zu erhalten, wurde 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in der Wärme auf einander einwirken gelassen. Das beim Erkalten ausfallende Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 149—150°.

0.1438 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{13}H_{10}N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.39.

Um das Reaktionsprodukt mit Benzaldehyd, das Benzal-diphenylen-methylen-ketazin, herzustellen, gibt man Benzaldehyd zur heißen, alkoholischen Lösung des Fluorenonhydrazons und kocht kurze Zeit. Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Öl wird beim Reiben krystallinisch, und der Körper schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 82—84°.

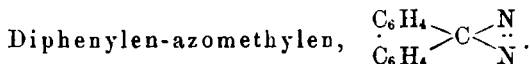
0.1432 g Sbst.: 0.4464 g CO_2 , 0.0659 g H_2O .

$C_{20}H_{14}N_2$. Ber. C 85.11, H 4.97.

Gef. > 85.02, > 5.11.

Um das Fluorenonhydrazon in das Ketazin des Fluorenonns überzuführen, haben wir es 4 Stdn. bei 18 mm Vakuum auf 200° erhitzt. Der Kolbenrückstand wird mit heißem Alkohol versetzt, um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, und das zurückbleibende Ketazin, der Hauptbestandteil, aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 259°. Es ist identisch mit einem nach Wielands Verfahren dargestellten Produkt.

Erhitzt man das Ketazin mit überschüssigem Hydrazinhydrat 6 Stunden im Bombenrohr auf 200°, so wird es vollständig in Fluoren übergeführt. Schmp. 112—113°. Wenn man das Ketazin für sich sehr viel längere Zeit, — 16 Stunden — auf 200° erhitzt, so bleibt es unverändert. Fluoren konnte auch direkt aus Fluorenon erhalten werden durch 6-stündiges Erhitzen desselben mit überschüssigem Hydrazin (3 g auf 1 g Keton) auf 200°.



1 Mol. Fluorenonhydrazon wurde in Benzollösung mit 2 Mol. gelbem Quecksilberoxyd 48 Stunden lang auf der Schüttelmaschine

¹⁾ A. 381, 231.

in der Kälte geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde das Benzol im Vakuum abgedunstet und die zurückbleibende feste Krystallmasse aus heißem Petroläther mehrfach umkrystallisiert. Das Azoderivat erhält man so in langen, gut ausgebildeten, tiefroten Nadeln, die bei 94—95° unzersetzt schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol ist das Azoderivat leicht löslich. Beim Erhitzen im Reagensrohr verpufft der Körper; in kleinen Mengen kann er durch langsames Erhitzen ohne lebhafte Reaktion zersetzt werden. Durch Eintauchen kleiner Mengen in ein vorher erhitztes Schwefelsäurebad wurde als Zersetzungspunkt 159—160° festgestellt. In der Kälte ist der Körper beständig und zeigt auch nach monatelangem Stehen keine Veränderung.

0.1635 g Sbst.: 0.4863 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 21.7 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₃H₈N₂. Ber. C 81.25, H 4.16, N 14.58.
Gef. » 81.12, » 4.39, » 14.38.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Beckmanns Gefrierpunktmethode:

16.825 g Benzol: 0.2453 g Sbst.: T₁—T₂ = 0.401°.

C₁₃H₈N₂. Ber. Mol.-Gew. 192. Gef. Mol.-Gew. 182.

Um die Zersetzungsprodukte des Azomethylenderivates zu erhalten, haben wir 2 g desselben mit 10 ccm Benzol in einem mit Kohlensäure gefüllten Bombenrohr $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 130—140° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Benzols krystallisiert der von Graebe beschriebene Kohlenwasserstoff¹⁾, das Dibiphenyl-äthylen aus. Schmp. 187—188°. Wenn man den Versuch in ätherischer Lösung ausführt, so erhält man den Kohlenwasserstoff direkt in sehr schön ausgebildeten Krystallen. Es eignet sich also diese Methode zur Darstellung des Graebeschen Kohlenwasserstoffs.

Kocht man das Diphenylazomethylen in Benzollösung, so tritt keine Veränderung ein. Das Ausgangsmaterial wird wieder zurück-erhalten.

Beim Zusatz von Jod zu der alkoholischen Lösung des Azoderivates tritt schon in der Kälte Gasentwicklung ein, und beim Abdunsten des Alkohols bleibt als Rückstand der Graebesche Kohlenwasserstoff. Beim Arbeiten in der Wärme verläuft der Versuch ebenso. Das Ketazin des Fluorenonis wurde nie beobachtet²⁾.

¹⁾ A. 291, 2.

²⁾ Die Hydrazone lassen sich durch Jod direkt in Ketazine überführen: Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] 44, 198; Wieland, A. 381, 231. Diese Reaktion könnte so aufgefaßt werden, daß primär bei der Oxydation das Azomethylenderivat entsteht, das dann weiter durch Jod in das Ketazin umgewandelt wird. Das Verhalten des Diphenylazomethylens gegen Jod zeigt

Leitet man in eine kochende Xylollösung des Azokörpers trocknen Bromwasserstoff ein, so erhält man das Dibiphenyl-äthylen und nicht, wie erwartet wurde, das α -Bromfluoren¹⁾. Das Diphenylmethyl-äthylen scheint sich danach sehr leicht zu polymerisieren.

Schüttelt man endlich eine Benzollösung des Diphenylazomethylens mehrere Tage mit Sauerstoff, so verändert es sich nicht und es wird kein Fluoren erhalten. Um das Diphenylazomethylen zu reduzieren, wurde seine ätherische Lösung nach dem Wislicenus'schen Verfahren mit Aluminiumamalgam behandelt, aber ohne daß eine Reaktion eintrat. Ebenso bleibt das Azoderivat beim Stehen mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung in der Kälte unverändert. Nach 2-stündigem Kochen am Rückflußkühler wird der Graebesche Kohlenwasserstoff erhalten. Kocht man eine alkoholische Lösung des Azomethylenderivates mit Zinkstaub nach Zusatz von Natronlauge, so wird die Lösung entfärbt und als Reaktionsprodukt erhält man Fluoren.

Versuche mit Dimethoxy-benzophenon.

Das Dimethoxy-benzophenon-hydrazon entsteht bei 10-stündigem Erhitzen von 3 g Dimethoxybenzophenon mit 0.8 g Hydrazin in 10 ccm Alkohol auf 170°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in breiten tafelförmigen Krystallen. Schmp. 84—86°.

0.1318 g Sbst.: 0.3888 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 14.9 ccm N (22.5°, 752.5 mm).

C₁₅H₁₆N₂O₂. Ber. C 70.31, H 6.25, N 10.94.

Gef. » 70.11, » 6.37, » 10.84.

Die heiße alkoholische Lösung des Dimethoxy-benzophenonhydrazons wird auf Zusatz der berechneten Menge Benzaldehyd intensiv gelb. Durch Abdunsten des Alkohols erhält man das Dimethoxy-diphenyl-benzalketazin, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 173—174° darstellt.

0.2135 g Sbst.: 15.5 ccm N (22°, 751.5 mm).

C₂₂H₂₀O₂N₂. Ber. N 8.14. Gef. N 8.08.

Um das Ketazin des Dimethoxybenzophenons darzustellen, erhitzt man das Hydrazon 3 Stunden im Ölbad auf 280° bei 20 mm Druck.

aber, daß diese Auffassung nicht richtig sein kann, und es muß daher das Jod andersartig auf das Hydrazon einwirken und dasselbe direkt zum Ketazin oxydieren in derselben Weise, wie Curtius und Rauterberg früher die Reaktion formuliert haben.

¹⁾ Aus dem Diphenylazomethylen entsteht unter diesen Bedingungen Diphenylbrommethan, J. pr. [2] 44, 203.

Der Kolbenrückstand liefert, aus Alkohol umkrystallisiert, das in hellvioletten Nadeln krystallisierende Ketazin vom Schmp. 124—125°. Dasselbe Ketazin wird auch aus dem Hydrazon erhalten, wenn man es analog den Angaben von Curtius und Rauterberg¹⁾ mit Jod in alkoholischer Lösung oxydiert.

0.1296 g Sbst.: 0.3555 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.0991 g Sbst.: 4.75 ccm N (21°, 755 mm).

C₃₀H₂₈O₄N₂. Ber. C 75.0, H 5.83, N 5.83.
Gef. » 74.81, » 6.01, » 5.51.

Beim Erhitzen ist das Ketazin beständig; es kann mehrere Stunden auf 200° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Durch 16-stündiges Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin auf 200° wird es wieder reduziert; es entsteht das Dimethoxydiphenylmethan vom Schmp. 48°).

Dimethoxydiphenyl-azomethylen, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$.

1 Mol. Dimethoxybenzophenonhydrazon wurde in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche mit 2 Mol. gelbem Quecksilberoxyd 24 Stunden in der Kälte geschüttelt. Nach dem Wegtreiben des Benzols durch Absaugen in der Kälte schied sich nach öfterem Umkrystallisieren aus Petroläther das Dimethoxydiphenyl-azomethylen in kleinen rhombischen, tiefviolett gefärbten Krystallen vom Schmp. 103—104° aus.

0.1623 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.0833 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 754 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. C 70.87, H 5.51, N 11.02.
Gef. » 70.71, » 5.70, » 10.92.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefrierpunktmethode. 17.217 g Benzol: 0.2164 g Sbst.: T₁—T₂ = 0.2615°.

C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. Mol.-Gew. 254. Gef. Mol.-Gew. 240.

Beim Stehen an der Luft verändert sich das Azomethylen-Derivat sehr rasch — schon nach einem Tag — und geht in das schon beschriebene Ketazin über. Ebenso wird dieses Ketazin durch 1/2-stündiges Erhitzen des Azokörpers in Benzollösung erhalten.

Erhitzt man dagegen das Dimethoxydiphenyl-azomethylen in Benzollösung in einer mit Kohlensäure gefüllten Bombe 6 Stunden auf 150°, so erhält man das von Gattermann beschriebene²⁾ Tetramethoxy-tetraphenyl-äthylen.

¹⁾ J. pr. [2] 44, 198. ²⁾ Stüdel, A. 194, 323.

³⁾ B. 28, 2874 [1895].

Schüttelt man endlich eine Benzollösung des Azomethylen-Derivates 3 Tage lang in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche, so wird die anfangs violette Lösung des Azokörpers entfärbt, und es scheidet sich beim Verdunsten des Benzols Dimethoxy-benzophenon, Schmp. 144°, aus.

Versuche mit Michlerschem Keton.

Das nach Wielands Angaben erhaltene Hydrazon des Michlerschen Ketons wird beim Schütteln mit Quecksilberoxyd in Benzollösung nur langsam oxydiert. Nach 2-tägigem Schütteln war noch der größte Teil unverändert, nach 8 Tagen wurde kein Azokörper, sondern das von Wieland beschriebene Ketazin vom Schmp. 253° erhalten. Daraus ist zu schließen, daß sich der Azokörper schneller zersetzt, als er sich aus dem Hydrazon bildet.

Das Ketazin kann man ebenfalls erhalten, wenn man das Hydrazon des Michlerschen Ketons 3 Stunden auf 280° bei 14 mm Druck erhitzt. Aus dem Kolbenrückstand erhält man durch Umkrystallisieren aus Xylol die rotbraunen Krystalle des Ketazins vom Schmp. 253°.

Dieses Ketazin läßt sich durch 14-stündiges Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin auf 200° reduzieren und in das Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Schmp. 90—92°, überführen.

Versuche mit Benzophenon.

Benzophenon wird bei 12-stündigem Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin (5 g auf 2 g Keton) auf 200° völlig in Diphenylmethan übergeführt. Unter diesen Bedingungen werden auch Benzophenonanil und Benzophenon-phenylhydrazon zu Diphenylmethan reduziert. Die drei Versuche wurden derart aufgearbeitet, daß der Inhalt der Bombenröhre mit Äther und verdünnter Salzsäure versetzt wurde; nach dem Vertreiben des Äthers hinterblieb in allen Fällen reines Diphenylmethan.

Erhitzt man reines Benzophenonhydrazon (2 g) in 4 ccm Benzol 14 Stunden auf 200°, so erhält man kein Diphenylmethan, sondern das Ausgangsmaterial zurück. Setzt man dagegen der Lösung noch 1 g Hydrazin zu, so erhält man das Diphenylmethan. Das Ketazin wird ebenfalls durch Erhitzen (2 g) in Benzollösung (4 ccm) mit Hydrazin (2 g) in das Diphenylmethan verwandelt. Daraus geht hervor, daß die Hydrazone nur durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazin in die Kohlenwasserstoffe übergeführt werden.

Das Diphenyl-azomethylen wurde nach Angabe von Curtius und Rauterberg¹⁾ dargestellt. Durch Erhitzen auf 150° im Bombenrohr geht es vollständig in das Ketazin über. Das Tetraphenyläthylen konnte auch dann nicht erhalten werden, als man eine Benzollösung des Azomethylens sehr rasch auf 150° erhitzte, dadurch, daß man die Bombenröhre in einen auf 150° angeheizten Bombenofen einschob. Das Ketazin ist beständig und auch durch 16-stündiges Erhitzen auf 200° nicht in das Tetraphenyläthylen überzuführen.

Bei mehrtägigen Schütteln des Diphenylazomethylens in Benzollösung mit Sauerstoff tritt keine Bildung von Benzophenon ein, das Azomethylen-Derivat bleibt vielmehr unverändert.

Versuche mit Benzaldehyd.

Erhitzt man Benzalazin (2 g) mit überschüssigem Hydrazin (5 g) 14 Stunden auf 200°, so ist es vollständig in Toluol verwandelt, das durch seinen Siedepunkt identifiziert wurde. Auch aus Benzaldehyd kann in gleicher Weise Toluol hergestellt werden. Die Reaktion verläuft nicht so, daß primär Stilben entsteht, das ja als Zersetzungsprodukt des Benzalazins bei höherer Temperatur von Curtius und Jay nachgewiesen worden ist²⁾; denn einmal wird aus dem Benzalazin durch 14-stündiges Erhitzen auf 200° kein Stilben erhalten, und dann wird auch Stilben durch 14-stündiges Erhitzen mit Hydrazin auf 200° nicht in Toluol übergeführt, sondern bleibt unverändert.

290. H. Staudinger und H. W. Klever: Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen.

[Vorl. Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 12. Juli 1911.)

In dem eben eingetroffenen Heft von Liebigs Annalen findet sich unter dem »Einlauf« eine Ankündigung einer Arbeit von C. Harries und K. Gottlob »über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte«, und wir werden dadurch veranlaßt, vorläufig über einige Versuche zu berichten, die uns seit einem Jahr beschäftigen.

Bei einer Reihe von Cyclobutan-Derivaten, die in den letzten Jahren als Polymerisationsprodukte der Ketene untersucht worden waren, war festgestellt worden, daß sie sich mehr oder weniger leicht

¹⁾ J. pr. [2] 44, 200.

²⁾ Curtius und Jay, J. pr. [2] 39, 45.