

destilliert und sodaalkalisch mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnte durch Ausäthern usw. in bekannter Weise eine geringe Menge Dimethyl-pyrrol-pikrat isoliert werden, das nach dem Umkrystallisieren bei 96—97° schmolz.

Der Kolbeninhalt enthielt das eigentliche Reaktionsprodukt. Dieses wurde nach dem Erkalten abgesaugt und das Reaktionsprodukt mit Alkohol extrahiert. So erhält man den Körper in schönen Blättchen, die bei 296—297° schmelzen.

Zur Analyse wurde aus Eisessig-Wasser umkrystallisiert. Man erhält so eine auch unter dem Mikroskop einheitlich aussehende Krystallisation von derben Prismen.

0.1468 g Sbst.: 0.3853 g CO₂, 0.1092 g H₂O. — 0.1975 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 715 mm).

C₁₇H₂₃N₃O₂ (286.20). Ber. C 71.28, H 7.75, N 9.79.

Gef. • 71.58, • 8.32, • 9.77.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung in Eisessig ergab den Wert 269. Beim Erhitzen mit Kaliummethylat auf 220° erhält man Tetramethyl-pyrrol.

458. M. Busch und Wilhelm Dietz: Autoxydation der Hydrazone.

{Aus dem Pharmaz. Inst. und Laborat. für angew. Chemie der Univ. Erlangen.}
(Eingegangen am 1. Dezember 1914.)

Jedem, der häufiger Hydrazone in Händen gehabt, ist zur Genüge bekannt, daß viele dieser an und für sich recht beständigen Verbindungen in gewissen Lösungen auffallend leicht der Zersetzung anheimfallen. Der durch Färbung der Lösungen in die Augen fallende Vorgang ist für Alkohol von Baly und Tuck¹⁾ und vor kurzem erst von Stobbe und Nowak²⁾ studiert worden, wobei die letztgenannten Forscher nachweisen, daß die an der Luft namentlich unter dem Einfluß des Lichts auftretende Gelb- bis Rotfärbung der alkoholischen Lösungen der Aldehydhydrazone nicht auf einer Isomerisation der Hydrazone zu den farbigen Azoverbindungen R.CH₂.N:N.R beruht, wie Baly und Tuck angenommen hatten, sondern daß es sich um einen Oxydationsprozeß handelt, der zu den längst bekannten Hydro-tetrazonen, R.CH:N.NR.NR.N:CH.R, führt, außerdem aber infolge Zerfalls der Hydrazonmolekel noch der betreffende Aldehyd,

¹⁾ Soc. 89, 988 [1906].

²⁾ B. 46, 2887 [1913].

die zugehörige Säure und harzige Stoffe in der Lösung sich vorfinden. Wesentlich anders gestaltet sich der Prozeß bei Lösungen in Kohlenwasserstoffen, den wir neuerdings auf Grund gelegentlicher Beobachtungen eingehend verfolgt haben.

Läßt man Benzal-phenylhydrazon oder eines seiner nächsten Verwandten in Benzol oder Ligroin in offenem Gefäß stehen, so färbt sich die Lösung dunkelrot bis braunrot und nach einigen Tagen ist Hydrazon in der Flüssigkeit nicht mehr zu finden; beim Abdestillieren des Solvenses oder auf Zusatz von Petroläther kommt vielmehr ein dunkles, harziges Produkt zum Vorschein. Die nahe liegende Vermutung, daß es sich auch hier um einen durch Oxydation eingeleiteten Prozeß handelt, bestätigte sich, da die genannten Lösungen bei Luftabschluß unverändert bleiben. Bei der Erforschung dieser freiwilligen Oxydation der Hydrazone machten wir nun die interessante Wahrnehmung, daß das primäre Produkt der Autoxydation sich unschwer fassen läßt; bei geeigneter Konzentration der Lösung kommt es nach einer bestimmten Zeit in intensiv gelben Krystallen zur Abscheidung, die durch mehr oder weniger explosive Eigenschaften ausgezeichnet sind. In Lösung, besonders in Kohlenwasserstoffen, relativ beständig, verpuffen die neuen Verbindungen in trockenem Zustande meist nach kurzer Zeit ohne erkennbare äußere Veranlassung, so daß die analytische Untersuchung zunächst einige Schwierigkeiten bereitete, bis sich uns in dem Autoxydationsprodukt des Benzal-*p*-bromphenylhydrazons ein recht beständiges, vortrefflich zu handhabendes Untersuchungsobjekt darbot, sonderlich, nachdem wir die fraglichen Produkte durch direkte Behandlung der Hydrazonlösungen mit gasförmigem Sauerstoff in kurzer Frist und mit vorzüglicher Ausbeute gewinnen konnten.

Wie schon aus den angeführten Eigenschaften hervorgeht, haben unsere Verbindungen mit den bisher bekannten 3 Reihen von Oxydationsprodukten der Hydrazone, den Hydrotetrazenen, den Benzilosazonen und Dehydro-alkylidenhydrazonen nichts gemein, die Untersuchung bestätigte vielmehr unsere Vermutung, daß sie durch Addition von molekularem Sauerstoff an die Hydrazone entstanden sind: Es liegen Peroxyde und zwar Hydrazon-peroxyde der all-

gemeinen Form
$$\begin{array}{c} \text{R.CH.N.NH.R} \\ \text{O—O} \end{array} \text{ vor.}$$

Dieses Resultat ist von allgemeinerem Interesse. Sehen wir ab von gewissen Fulven-peroxyden, die von Engler und Frankenstein¹⁾ in Form weißer Niederschläge gewonnen wurden, und denen unsere

¹⁾ B. 34, 2933 [1901].

Verbindungen übrigens in ihrem wesentlichen Verhalten gleichen, so haben wir hier zum ersten Male die primären Autoxydationsprodukte, die Primäroxyde¹⁾ organischer Molekeln als wohl charakterisierte, einheitliche chemische Individuen vor uns, gleichzeitig ist aber auch die viel erörterte Frage über die Konstitution der primären Autoxydationsprodukte der Aldehyde zugunsten der zuerst von Bach²⁾ vorgeschlagenen, dann auch von Engler und Weißberg³⁾

befürworteten Peroxyd-Formel $\begin{matrix} \text{R.CH-O} \\ \text{O-O} \end{matrix}$ entschieden. Der Beweis für

die oben angegebene Konstitution unserer Peroxyde und damit auch der bisher nicht faßbaren⁴⁾, primären Aldehydperoxyde liegt darin, daß sowohl Hydrazone aus asymmetrisch sekundären Hydrzinen als auch Ketonhydrazone ebenfalls Peroxyde, also der Formen $\begin{matrix} \text{R.CH.N NR}_2 \\ \text{O-O} \end{matrix}$

und $\begin{matrix} \text{R}_2\text{C-N.NH.R} \\ \text{O-O} \end{matrix}$ liefern, die sich hinsichtlich ihrer Bildung und

ihres Verhaltens in keiner Weise von denen der Aldehydhydrazone aus primären Hydrzinen unterscheiden. Da somit weder das eine noch das andere der beiden labilen Wasserstoffatome der Aldehydhydrazone bei der Peroxydbildung eine Rolle spielen kann, so entfallen weitere Möglichkeiten bezüglich der Art der Addition der Sauerstoffmolekel. — Irgend welcher Einfluß des Wassers auf den Verlauf der Autoxydation der Hydrazone war nicht zu erkennen⁵⁾.

Wie wir nachträglich fanden, hat Paul C. Freer⁶⁾ vor einer Reihe von Jahren die analogen Autoxydationsprodukte zweier Ketonhydrazone bereits in Händen gehabt, sie auf Grund seiner Untersuchung aber für Azoverbindungen der Form $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C.N:N.R}$ erklärt (Näheres im experimentellen Teil). Letztere Verbindungen sind aus der Literatur zu streichen, natürlich sind damit auch die an diese Azoverbindungen geknüpften Folgerungen bezüglich der Konstitution der Hydrazone hinfällig.

In Übereinstimmung mit den bekannten grundlegenden Untersuchungen Englers über die Produkte der Autoxydation geben die Hydrazon-peroxyde ihren Sauerstoff bei Oxydationen hälftig ab; sie lassen sich nach Engler und Wild⁷⁾ jodometrisch bestimmen, auch

¹⁾ Manchot, A. 325, 93.

²⁾ Monit. scientif. 1897, 479.

³⁾ Vergl. Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 90 (Fr. Vieweg, Braunschweig 1904).

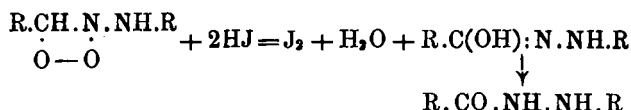
⁴⁾ Vergl. H. Suida, B. 47, 468 [1914].

⁵⁾ Vergl. Engler und Weißberg, l. c. S. 91.

⁶⁾ Am. 21, 14 [1898].

⁷⁾ B. 30, 1678 [1897].

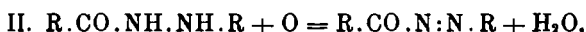
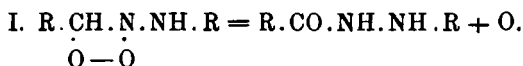
vermögen sie bereits in neutraler Lösung aus Jodkalium etwas Jod in Freiheit zu setzen. Die Einwirkung von Jodwasserstoff vollzieht sich in der Weise, daß ein Sauerstoffatom zur Oxydation des Halogenwasserstoffs dient, das andere in der Molekel verbleibt unter Bildung des betreffenden Acyl-hydrazins:



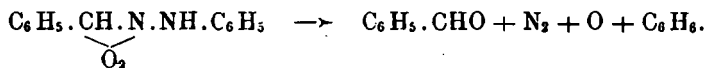
Die Hydrazon-peroxyde sind sehr empfindlich gegen Wasserstoff- und Hydroxylion, die einen Zerfall der Molekel unter mehr oder weniger stürmischer Gasentwicklung einleiten; diese hier zum Ausdruck kommende Aktivität ist auf intermediäre Hydratbildung zurückzuführen¹⁾.

Das Gas besteht hier wie bei der auch im Schmelzfluß stets eintretenden, lebhaften Zersetzung aus Stickstoff neben wenig Sauerstoff. Wir haben die Vorgänge bei diesen Prozessen im wesentlichen feststellen können.

Bei Gegenwart von Säure entspricht die Hauptreaktion primär der oben bei Jodwasserstoff dargelegten, d. h. es entsteht zunächst Acylhydrazin (I), das jedoch durch das hier zur Verfügung bleibende eine Sauerstoffatom des Peroxyds teilweise zur entsprechenden Azoverbindung oxydiert wird:

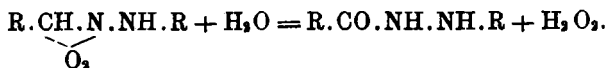


Die Gegenwart der Acylazoaryl-Verbindungen gibt sich bei all diesen Zersetzungen schon äußerlich in der roten Farbe der Reaktionsflüssigkeiten zu erkennen. Neben diesen Vorgängen, die, wie bemerkt, bei Gegenwart von Wasserstoffion überwiegen, treten unter dem Einfluß von Alkali andre in höherem Maße auf, die z. B. beim Benzal-phenylhydrazon zur Bildung von Stickstoff, Sauerstoff, Benzol, Benzaldehyd und Benzoesäure führen. Vermutlich sind die ersten Zerfallsprodukte Stickstoff, Sauerstoff, Benzol und Benzaldehyd, welcher letzterer dann in sekundärer Reaktion zu Benzoesäure oxydiert wird:



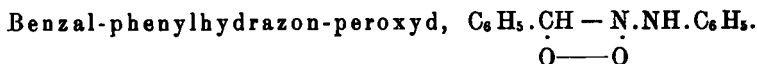
¹⁾ Vergl. Baeyer und Villiger, B. 33, 1569 [1900].

Außerdem gibt die durch verdünnte Schwefelsäure eingeleitete Zerlegung der Peroxyde Veranlassung zur Bildung geringer Mengen Wasserstoffperoxyd:



Wie schon die eingangs erwähnte Untersuchung von Stobbe und Nowak neben der vorliegenden erkennen läßt, hängt der Verlauf der Autoxydation der Hydrazone wesentlich von der Natur der Lösung ab¹⁾; wir haben in dieser Beziehung interessante neue Beobachtungen gemacht, über die wir demnächst zu berichten gedenken.

Experimentelles.



Läßt man Benzal-phenylhydrazon, in Benzol fein suspendiert, in offenem Gefäß — zweckmäßig in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben — stehen, so färbt sich die Lösung langsam gelbrot bis rot, während das Hydrazon im Verlauf von 1—2 Tagen in Lösung geht und nicht lange darauf das Peroxyd in intensiv gelben Nadelchen sich auszuscheiden beginnt. Die Menge des auskrystallisierenden Produktes hat nach weiteren ca. 24 Stunden ihr Maximum erreicht, geht aber dann infolge Zersetzung langsam wieder zurück; da dieser Zerfall des Peroxyds unter dem Einfluß des Tageslichts begünstigt wird, so empfiehlt es sich hier wie bei den weiter unten zu behandelnden Autoxydationen das Licht auszuschließen, jedenfalls ist direktes Sonnenlicht zu vermeiden.

Wie eingangs erwähnt, bedient man sich behufs Darstellung des Peroxyds am besten reinen Sauerstoffgases; das Hydrazon wird zu dem Zweck in Benzol (6 ccm auf 1 g) fein suspendiert und auf der Schüttelmaschine mit Sauerstoff unter gelindem Überdruck behandelt, bis kein Gas mehr absorbiert wird. Die Sauerstoffaufnahme ist nach ca. 6 Stunden praktisch beendet; die rötlichgelbe, klare Lösung liefert nunmehr auf Zusatz von Petroläther unter Kühlung das Peroxyd in zu Büscheln vereinigten, schön kanariengelben Nadelchen. Es hat sich als nicht ratsam erwiesen, den Sauerstoff über Gebühr lange einwirken zu lassen, da unter diesen Umständen bisweilen partielle Zersetzung des Autoxydationsproduktes unter Rotbraunfärbung der Lösung beobachtet wurde; da dieser Prozeß unter Gasentwicklung

¹⁾ Vergl. auch H. Biltz, A. 305, 165.

vor sich geht, so macht er sich beim Einleiten des Sauerstoffs sofort durch entsprechenden Gegendruck vom Schüttelgefäß aus bemerkbar.

Das Benzal-phenylhydrazon-peroxyd kann unter den eben genannten Bedingungen ohne Schwierigkeit in einer Ausbeute von 90% des angewandten Hydrazons, entsprechend 73% der Theorie, gewonnen werden; es schmilzt unter stürmischem Aufschäumen bei 65–66° und löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther. Bei einiger Vorsicht, d. h. unter Vermeidung längeren Siedens der Lösungen, läßt sich der Körper aus Benzol-Petroläther umkrystallisieren, auch ist die Benzollösung längere Zeit haltbar, dagegen ist dem Peroxyd in trockenem Zustande nur ein sehr kurzes Dasein beschieden; es färbt sich am Licht bräunlich und verpufft ohne jede äußere Veranlassung oft schon nach wenigen Minuten unter Bildung einer gelblichweißen Rauchwolke und Hinterlassung eines braunen, schmierigen, nach Benzaldehyd riechenden Öles, doch verläuft die Zersetzung zuweilen gemäßigter unter Aufschäumen oder gar ruhiger Blasenbildung. Im evakuierten Exsiccator auch unter Lichtschutz tritt der Zerfall der Molekel nicht minder leicht ein, doch vermag niedrige Temperatur (unter 0°) ihn hintanzuhalten. Nach einigen mißglückten Versuchen gelang es, eine Stickstoffbestimmung auszuführen, die übrigens, falls die Substanz mit reichlich feinem Kupferoxyd gemischt wird, hier wie bei allen übrigen Hydrazon-peroxyden vollkommen ruhig verläuft.

0.1553 g Stbst.: 17 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_2$ (228). Ber. N 12.28. Gef. N 12.34.

In konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure zersetzt sich das Benzal-phenylhydrazon-peroxyd wie alle seine Derivate explosionsartig; Säure oder Lauge bewirken stürmisches Aufschäumen der alkoholischen Lösung. Gibt man zur ätherischen Lösung tropfenweise alkoholische Salzsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit bald zum Sieden und färbt sich dabei schön rot; nach einiger Zeit geht die dunkelrote Farbe zurück und macht einer mehr braungelben Platz. Wir haben nun, bevor der Farbenschlag eintrat, d. h. wenige Minuten nach dem Hinzufügen der Salzsäure, die Lösung behufs Entfernung der Säure mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt. Nun bleibt die rote Farbe erhalten und beim Verdunsten der Lösung krystallisiert zunächst ein farbloses Produkt aus, das sich als Benzoyl-phenylhydrazin erwies, während in der Mutterlauge, aus der durch Petroläther die letzten Anteile der Benzoylverbindung nach Möglichkeit gefällt worden waren, ein dickflüssiges rotes Öl verblieb. Letzteres, nach dem Verdunsten der Lösung in wenig Alkohol aufgenommen, wurde mit Essigsäure und Zinkstaub behandelt, wobei sofort Entfärbung

eintrat. Aus dem Filtrat vom Zinkstaub fiel beim Verdünnen mit Wasser wieder Benzoylphenylhydrazin in glänzenden Nadelchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 168° aufwiesen. In dem fraglichen Öl hat also Benzol-azo-benzoyl vorgelegen.

Nachdem somit erwiesen, daß die durch Salzsäure in der ätherischen Lösung des Peroxyds hervorgerufene rote Farbe durch die Bildung von Benzolazobenzoyl bedingt, ist auch das Verschwinden dieser Farbe beim längeren Stehen der Lösung erklärt, denn, wie Hantzsch und Singer¹⁾ festgestellt haben, wird die Azoverbindung bei Gegenwart von Salzsäure unter den oben gegebenen Bedingungen in die entsprechende gechlorte Hydrazoverbindung, Benzoyl-*o*-chlorphenylhydrazin, umgewandelt.

Nach dem Mitgeteilten war es nicht überraschend, daß das Peroxyd bei Gegenwart von Jodwasserstoff im wesentlichen nur Benzoylphenylhydrazin liefert. Wird nämlich die alkoholische Lösung des Peroxyds mit einer schwefelsauren Lösung von Jodkalium versetzt, so wird sofort Jod frei; aus der durch Bisulfit entfärbten Flüssigkeit kann durch Wasser sofort die Benzoylverbindung des Hydrazins gefällt werden.

Schließlich haben wir uns auch die Einwirkung von Alkali, speziell die von Ammoniak auf das Peroxyd etwas näher angesehen. Wir versetzten zu dem Zweck eine ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung des Peroxyds mit wäßrigem Ammoniak, die gelbe Flüssigkeit wird rot und schäumt alsbald unter Selbsterwärmung ziemlich lebhaft auf. Bei der nachfolgenden Wasserdampfdestillation ging ein nach Benzaldehyd riechendes Öl über, während neben einer dunkelbraunen, harzigen Masse, aus der durch Reinigen mittels Benzols Benzoylphenylhydrazin isoliert werden konnte, etwas Benzoesäure im Destillierkolben zurückblieb, die beim Erkalten der wäßrigen Flüssigkeit auskrystallisierte. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert und der Auszug mit Ätzkali getrocknet, wobei eine erhebliche Menge Kaliumbenzoat zur Abscheidung kam. Nachdem die ätherische Lösung dann behufs Entfernung des Benzaldehyds mit Bisulfit behandelt worden, wurde das Solvens auf schwach erwärmtem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge zwischen 78—82° überging, während nur eine minimale Menge eines braunen Harzes zurückblieb. Das Destillat, dessen Menge übrigens gering war, enthielt neben Alkohol etwas Benzol, das wir durch Überführen in Nitrobenzol und Anilin mit Sicherheit nachweisen konnten.

¹⁾ B. 80, 319 [1897].

Die katalytische Reduktion des Benzal-phenylhydrazon-peroxyds, die nach Paal in einer Schüttel-Ente mittels palladiertem Calciumcarbonat vorgenommen wurde, erforderte die den beiden Sauerstoffatomen entsprechende Menge Wasserstoff und lieferte das Hydrazon fast quantitativ zurück.

Benzal-*p*-tolylhydrazon-peroxyd.

Beim Benzal-*p*-tolylhydrazon ist die Autoxydation zum Peroxyd besonders schön zu verfolgen. Suspensiert man das fein pulverisierte Hydrazon in Ligroin und läßt die Flüssigkeit vor Licht geschützt in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben stehen, so bemerkt man nach 15—20 Stdn., wie an den oberen Partien bezw. am Rand der Flüssigkeit die intensiv gelben Krystallnadeln des Peroxyds erscheinen. Zur Gewinnung größerer Mengen des Oxydationsprodukts bedient man sich des beim Phenylderivat angegebenen Verfahrens, wobei die Sauerstoffaufnahme in ca. 5 Stdn. beendet ist. Das aus der benzolischen Reaktionsflüssigkeit durch Petroläther vollends zur Abscheidung gebrachte Peroxyd fällt in einer Ausbeute von 85 % des angewandten Hydrazons aus; es bildet schwefelgelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, die bei 77—78° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther. In die Flamme des Bunsen-Brenners gebracht, verknistert die Substanz lebhaft, im übrigen ist sie etwas beständiger wie die Phenylverbindung, so daß sie im trocknen Zustande zuweilen bis zu 2 Stdn. bei Zimmertemperatur erhalten blieb, dann erfolgte ohne erkennbaren äußeren Anlaß explosionsartige Zersetzung. Als wir zu Beginn unserer Untersuchung eine für die Analyse bestimmte Menge von ca. $\frac{1}{2}$ g in einem Präparatenglas beiseite gelegt hatten, fand nach etwa einer Stunde eine Explosion unter peitschenähnlichem Knall statt. Durch Schlag oder Reiben ließ sich der Körper nicht zur Explosion bringen.

0.1545 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 731 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242). Ber. N 11.52. Gef. N 11.64.

Bei dem Benzal-tolylhydrazon haben wir auch die Autoxydation bei peinlichstem Ausschluß von Wasser vorgenommen; dabei gab sich in keiner Weise ein Einfluß auf den zeitlichen oder quantitativen Verlauf der Reaktion zu erkennen.

Benzal-*p*-bromphenylhydrazon-peroxyd.

Benzal-*p*-bromphenylhydrazon addiert molekularen Sauerstoff nicht minder leicht wie die beiden oben behandelten Hydrazone, und zwar erhält man bei 5—6-stündiger Sauerstoffbehandlung in Benzol das

Peroxyd in einer Ausbeute von 80–90 % des angewandten Hydrazons. Es erwies sich als das beständigste unter allen von uns erhaltenen Hydrazon-peroxyden, weshalb wir das Verhalten der neuen Körperklasse zunächst an diesem Vertreter studiert haben.

Den zeitlichen und quantitativen Verlauf der Sauerstoff-Aufnahme haben wir in der Weise verfolgt, daß wir eine abgewogene Menge Substanz mit der zur Lösung erforderlichen Menge Benzol in eine

Schüttel-Ente brachten, diese mit Sauerstoff füllten und weiteren Sauerstoff nun aus einer Hempel-Bürette zuführten. Wie dem nebenstehenden Diagramm zu entnehmen, erfolgte die Sauerstoff-Aufnahme nach der 3. Stunde nur noch sehr langsam und war nach der 4. Stunde bei 93.9 % der theoretisch erforderlichen Menge praktisch beendet. Auch bei einigen andren Hydrazonen konnte der Prozeß nicht ganz zu Ende geführt werden, und bei empfindlichen Peroxyden macht sich, wie beim Benzal-phenylhydrazon bereits bemerkt, bei

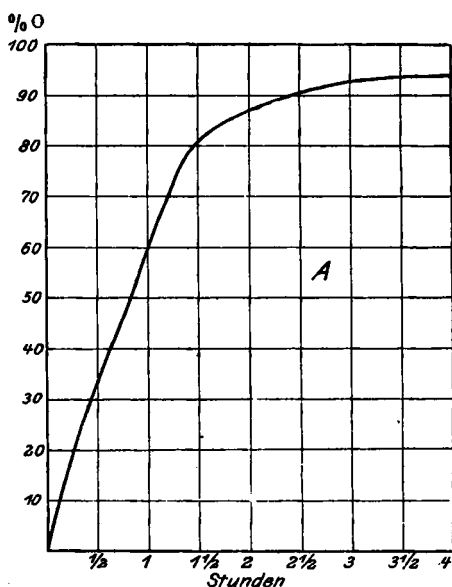


Diagramm A.

einem bestimmten Punkt der beginnende Zerfall der Peroxydmolekel durch das Auftreten von Gegendruck bemerkbar.

Das in Benzol relativ schwer lösliche Peroxyd findet man in der Reaktionsflüssigkeit zum größeren Teil bereits auskristallisiert, den Rest fällt man mittels Petroläthers. Die Substanz läßt sich ohne Gefahr aus warmem Benzol umkristallisieren, doch ist natürlich längeres Erwärmen oder Sieden der Lösung zu vermeiden; man erhält so schwefelgelbe, glänzende, durchsichtige Prismen oder derbe Blätter, die sich im Schmelzröhrchen bei 107–108° lebhaft aufschäumend zersetzen; direkt in die Flamme gebracht, verknistern sie. In Benzol und Chloroform in der Wärme leicht löslich, schwerer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt explosionsartige Zersetzung unter Verkohlung ein. Vor Licht geschützt hält sich die Substanz monatelang unverändert.

0.1687 g Sbst.: 0.3155 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.2472 g Sbst.: 20.1 ccm N (18°, 744 mm). — 0.1851 g Sbst.: 0.113 g AgBr.

C₁₃H₁₁O₂N₂Br. Ber. C 50.81, H 3.58, N 9.12, Br 26.06.
Gef. » 51.01, » 3.98, » 9.34, » 25.98.

Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol:

0.1502 g Sbst. in 23.94 g Benzol: 0.105° Depression.
Mol.-Gew. Ber. 307. Gef. 305.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Peroxyds Jodkalium-Stärkelösung, so tritt sofort Blaufärbung auch ohne Zusatz von Säure ein. Bei Gegenwart von Mineralsäure kommt der Sauerstoff gegenüber Jodwasserstoff häftig zur Wirkung, so daß sich das Peroxyd nach Engler und Wild¹⁾ jodometrisch bestimmen läßt:

0.1257 g Sbst. gaben 7.7 ccm ⁿ/₁₀-Na₂S₂O₃ entsprechende Menge Jod = 0.00616 g O.

C₁₃H₁₁O₂N₂Br. Ber. O 5.21. Gef. O 4.96.

Die jodometrische Methode liefert bei andren Derivaten kein so exaktes Resultat, da der eingangs erörterte, bei Gegenwart von Wasserstoffion einsetzende Zerfall oft nicht genügend auszuschalten ist; wenigstens konnten wir trotz mannigfacher Bemühung die den erwähnten Zerfall anzeigende Gasentwicklung nicht gänzlich unterbinden. Das bei dem Prozeß, gleichgültig ob er durch Wasserstoff- oder Hydroxylion angeregt, entweichende Gas besteht aus Stickstoff neben wenig Sauerstoff.

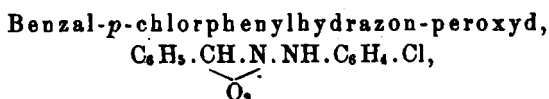
Aus 0.1576 g Sbst., deren Zerlegung in alkoholischer Lösung mittels verdünnter Schwefelsäure eingeleitet wurde, entwickelten sich 7.3 ccm Gas (20°, 734 mm), bestehend aus 6.8 mm N und 0.5 ccm O.

Eine ähnliche Zusammensetzung zeigte auch das Gas, welches bei vorsichtigem Erhitzen des Peroxyds in Substanz entweicht.

0.6144 g Sbst. wurden in einem größeren Erlenmeyer-Kolben gleichmäßig auf dem Boden verteilt und das Gefäß mit Kohlensäure-Entwickler und Azotometer verbunden. Nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, wurde die Zersetzung durch vorsichtiges Anwärmen eingeleitet; dabei resultierten 36.6 ccm Gas mit 34.6 ccm N und 2 ccm O.

Bei der Zerlegung des Peroxyds mittels Schwefelsäure in schwach erwärmter, alkoholischer Lösung entstehen auch geringe Mengen von Wasserstoffperoxyd, wie sich durch die Chromsäure-Reaktion nachweisen ließ, im übrigen fanden wir hier sowohl wie bei der durch Alkalilauge eingeleiteten Spaltung neben Stickstoff und Sauerstoff, Benzaldehyd, Benzoesäure und Benzoyl-*p*-bromphenylhydrazin vom Schmp. 156° als Hauptprodukte der Reaktion.

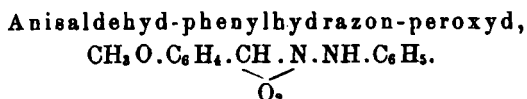
¹⁾ B. 30, 1678 [1897].



wurde sowohl beim Stehenlassen einer Suspension des Benzal-chlorphenylhydrazons in Ligroin wie namentlich schnell und glatt durch Behandeln einer Benzollösung des Hydrazons mit Sauerstoff gewonnen; es ist gleich der Bromverbindung durch Beständigkeit ausgezeichnet. Aus Benzol krystallisiert, bildet es schöne, schwefelgelbe, derbe Nadeln, die sich bei 104—105° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther.

0.1767 g Sbst.: 0.3882 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1385 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 735 mm).

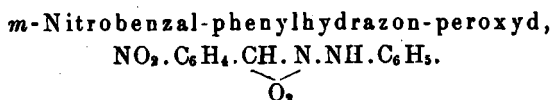
C₁₃H₁₁O₂N₂Cl (262.5). Ber. C 59.43, H 4.19, N 10.68.
 Gef. » 59.91, » 4.50, » 10.70.



Dies Peroxyd krystallisiert aus Benzol-Petroläther in schönen, glasglänzenden, gelben Nadeln, die sich beim Trocknen am Licht schon nach wenigen Minuten braun zu färben beginnen und sich dann zersetzen, im Dunklen aber längere Zeit haltbar sind. In der Flamme verpufft die Substanz lebhaft; im Schmelzröhrchen setzt der Zerfall bei 83—84° ein. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther.

0.1842 g Sbst.: 18.1 ccm N (20°, 735 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. N 10.85. Gef. N 11.07.



Wegen der Schwerlöslichkeit des Nitrobenzal-phenylhydrazons in Benzol mußte zur Darstellung des Peroxyds hier entsprechend mehr Lösungsmittel angewandt werden (auf 2 g 15 ccm). Die Sauerstoffaufnahme erfolgt in normaler Weise. Aus der gekühlten Reaktionsflüssigkeit setzt sich das Sauerstoff-Additionsprodukt in gelben, aus konzentrisch gruppierten Nadelchen bestehenden Krystalldrüsen ab, die sich am Licht schnell braun färben und bei 83—84° aufschäumen. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. Aus der alkoholischen Lösung entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff, während in Benzol die Zersetzung bei 40—50° beginnt.

0.1579 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 735 mm).

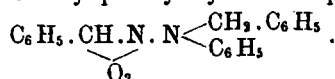
$C_{13}H_{11}O_4N_3$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.34.

Während beim *m*-Nitrobenzal phenylhydrazon die Addition von Sauerstoff ganz glatt erfolgt, erscheint diese auffallend erschwert, sobald die Nitrogruppe im Kern des Arylhydrazins steht.

Benzal-*o*-nitrophenylhydrazon besitzt überhaupt keine Neigung Sauerstoff aufzunehmen, während bei der *meta*- und *para*-Nitroverbindung die Reaktion sehr langsam vonstatten geht, auch zeigte sich in letzteren beiden Fällen, daß in 10 Stunden nur etwa die Hälfte der berechneten Menge Sauerstoff aufgenommen wurde, dann aber das gebildete Peroxyd langsam wieder der Zersetzung anheimfiel.

Ähnliche Verhältnisse fanden wir beim Zimtaldehyd-phenylhydrazon. Wenn auch hier die Reaktion erheblich schneller verläuft, so entsprach doch die nach 12 Stunden aufgenommene Menge Sauerstoff noch nicht der erforderlichen. Auf Zusatz von Petroläther wurde aus der benzolischen, braunroten Reaktionsflüssigkeit ein braunes, zähes, nach Zimtaldehyd riechendes Öl abgeschieden, dessen unerquickliche Eigenschaften uns von einer weiteren Behandlung absehen ließen. Zweifellos hat auch hier der Zerfall der Peroxydmolekel eingesetzt, bevor noch alles Hydrazon in Reaktion getreten war. In solchen Fällen wird man übrigens der vorzeitigen Zersetzung durch Arbeiten bei niedriger Temperatur meist vorbeugen können.

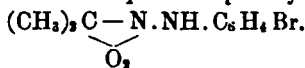
Benzal-benzylphenylhydrazon-peroxyd.



Während merkwürdigerweise Benzal-methylphenylhydrazon sich nur sehr langsam mit Sauerstoff vereinigt, vollzieht sich der Prozeß beim Benzal-benzylphenylhydrazon ziemlich glatt. 2 g des letztgenannten Hydrazons wurden in 20 ccm Ligroin 7 Stunden lang mit Sauerstoff unter Druck behandelt; beim Abkühlen der Lösung in Eis setzte sich das Peroxyd in gelben Drusen ab, die sich bei einiger Vorsicht aus Benzol-Petroläther umkrystallisieren ließen und dabei als Haufwerke von citronengelben Nadelchen gewonnen wurden. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, auch sehr leicht in Benzol, wenig in Petroläther. Die Substanz zersetzt sich im Schmelzröhrchen bei 70—71° und zerfällt beim Erwärmen ihrer Lösungen unter Gasentwicklung. Beim Trocknen färbt sie sich am Licht sehr schnell braun und im Verlauf von meist wenigen Minuten erfolgt mehr oder weniger stürmische Zersetzung, jedoch war es auch bei Ausschluß des Tageslichts nicht möglich, den Körper so lange zu erhalten, daß eine Analyse ausgeführt werden konnte. Das ganze Verhalten entspricht

jedoch so vollkommen dem unserer Peroxyde, daß jeder Zweifel an der Natur der Verbindung ausgeschlossen ist.

Peroxyd des Aceton-*p*-bromphenylhydrazons,



Keines der bisher untersuchten Hydrazone nimmt so begierig Sauerstoff auf, wie Aceton-*p*-bromphenylhydrazon. Bei einem quantitativ durchgeführten Vorgang zeigte sich, daß innerhalb einer halben Stunde bereits 92% der theoretisch erforderlichen Menge Sauerstoff verbraucht waren und nach einer weiteren Viertelstunde machte sich schon ein Gegendruck vom Absorptionsgefäß aus bemerkbar.

Für die Gewinnung größerer Mengen des Peroxyds wurde das Hydrazon in Ligroin suspendiert (auf 1 g Sbst. ca 2 $\frac{1}{2}$ —3 ccm) und so lange mit Sauerstoff geschüttelt, als noch Gas aufgenommen wird; das Hydrazon geht dabei ziemlich schnell in Lösung. Kühlt man zum Schluß der Operation die orangerote Lösung in Eismischung, so kommt das entstandene Peroxyd in gelben Krystalldrusen zur Abscheidung. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin-Petroläther erhält man große, gelbe, gefiederte Blätter, die bei 45—47° unter Blasenwerfen schmelzen, während über 50° eine lebhaft Gasentwicklung einsetzt. Vorsichtig auf dem Platinspatel erhitzt, schmilzt die Substanz und verpufft dann; im trocknen Zustand tritt bald Zersetzung — häufig unter Verpuffen — ein. Der Körper ist in den gebräuchlichen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther sehr leicht löslich; in Alkohol macht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Zerfall unter Gasentwicklung geltend.

Wie eingangs dargelegt, ist das vorliegende Produkt identisch mit der von P. C. Freer l. c. irrtümlich als Brombenzol-azo-isopropylen beschriebenen Verbindung, entsteht auch nach den Angaben Freers, wenn Aceton-*p*-bromphenylhydrazon in Petroläther längere Zeit der Luft ausgesetzt ist. Freer notiert zwar den Schmelzpunkt erheblich niedriger, als wir ihn fanden, doch dürfte er wohl ein weniger reines Produkt in Händen gehabt haben, auch ist zu bemerken, daß der Schmelzpunktsbefund bei diesen leicht zersetzlichen Peroxyden von der Art des Erhitzens abhängt.

0.158 g Sbst.: 15.3 ccm N (21°, 737 mm). — 0.1717 g Sbst.: 0.1246 g AgBr¹⁾.

¹⁾ Die Halogenbestimmung läßt sich nach Carius nicht ausführen, da das Peroxyd beim Zusammenbringen mit konzentrierter Salpetersäure explodiert; sie wurde deshalb nach der von Busch und Stöve ausgearbeiteten Methode der katalytischen Reduktion mittels Wasserstoffs bewerkstelligt (vergl. Z. Ang. 27, 432 [1914]).

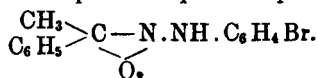
$C_9H_{11}O_2N_2Br$. Ber. N 10.81, Br 30.88.

Gef. » 10.90, » 31.41.

Freer glaubte die Stickstoffbestimmung in der Weise ausführen zu können, daß er die Substanz durch Schwefelsäure zersetzte und das entstandene Gas auffing. Abgesehen davon, daß das entweichende Gas aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, konnten wir auch die von Freer notierte, der Formel des Brombenzol-azo-isopropylens entsprechende Gasmenge (= 12.3% N) bei einer Wiederholung des Versuchs bei weitem nicht erhalten.

0.2957 g Sbst.: 21 ccm Gas (19°, 738 mm), bestehend aus 19.6 ccm N und 1.4 ccm O; daraus würden sich, die Gesamtmenge als Stickstoff angenommen, nur 8.02% N ergeben. Im übrigen erwähnt Freer, daß es ihm nicht gelungen sei, bei der Brombestimmung den erwarteten Wert zu finden, die Zahlen vielmehr stets zu niedrig ausgefallen seien; vermutlich werden die leider nicht angegebenen Werte der wirklichen Zusammensetzung der Verbindung entsprochen haben.

Peroxyd des Acetophenon-*p*-bromphenylhydrazons,



Das Acetophenon-hydrazon besitzt ähnlich der Acetonverbindung eine ausgesprochene Neigung zur Autoxydation; wie folgendes Diagramm B erkennen läßt, addiert das Hydrazon die zur Bildung des Peroxyds erforderliche Menge Sauerstoff in ca. 1 1/2 Stunden bis auf Bruchteile eines Prozents, alsdann macht sich in dem Abfall der Kurve der Beginn der Zersetzung des Peroxyds bemerkbar.

Das fragliche Peroxyd ist ebenfalls von P. C. Freer¹⁾ bereits erhalten und als »*p* Brombenzene-azo-*i*-styrene« beschrieben worden die Angaben über die Eigenschaften der Verbindung stimmen mit unserem Befund überein. Bei der Darstellung hat man darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Verbindung in den gebräuchlichen Solvenzien sehr leicht löslich ist; man kommt zum Ziel, wenn das Hydrazon in einer Mischung von 1 Tl. Benzol und 3 Tln. Petroläther suspendiert wird (auf 1 g 4 ccm der Mischung); auf der Schüttelmaschine in Sauerstoffatmosphäre tritt dann bald klare Lösung ein. Sobald die Sauerstoffaufnahme beendet ist, kühlt man das Gefäß in Eis-Kochsalz-Mischung, worauf die Flüssigkeit zu einem aus intensiv gelben Nadelchen bestehenden Brei erstarrt.

Das Peroxyd verpufft beim Erhitzen ziemlich lebhaft; in trocknem Zustand zersetzt es sich bei Zimmertemperatur in längstens 2 Stunden,

¹⁾ Am. 21, 36.

doch konnten wir bei Winterkälte (einige Grade unter 0°) das Präparat mehrere Tage lang unverändert aufbewahren.

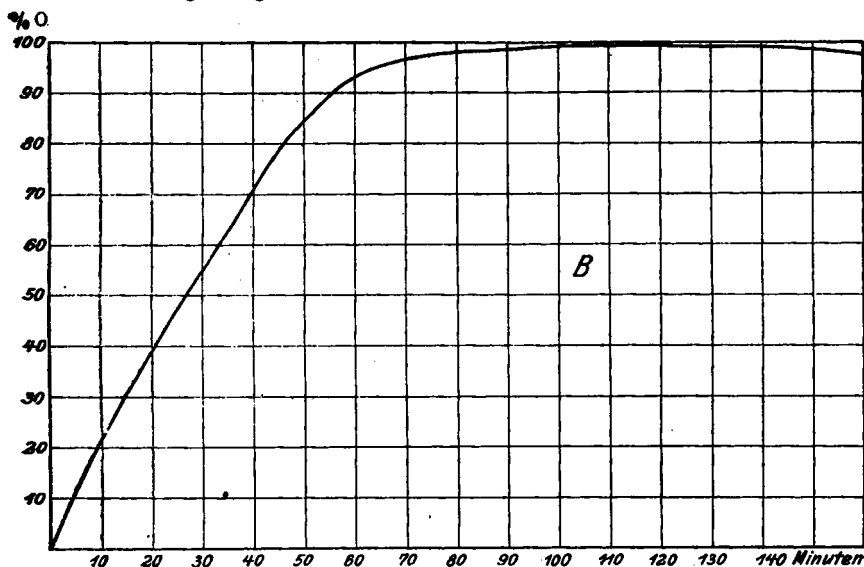


Diagramm B.

Übrigens läßt sich das Produkt ganz gut aus Petroläther umkristallisieren und fällt dabei in zu Drusen vereinigten, seidenglänzenden, kanariengelben Nadelchen aus, die den von Freer angegebenen Schmp. 48—49° zeigten.

Freer findet bei einer nach der Kalkmethode ausgeführten Brombestimmung Zahlen, die der vermuteten Azoverbindung entsprechen; sie liegen aber in Wirklichkeit um einige Prozente zu hoch. Da wir reichlich Material zur Verfügung hatten, haben wir zur Kontrolle noch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.1712 g Sbst.: 12.6 ccm N (12°, 740 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. N 8.72. Gef. N 8.58.