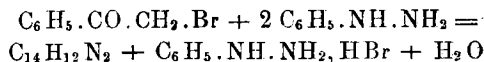


**196. Sven Bodfors: Über die Einwirkung von Hydrazinen auf  $\alpha$ -Chlor-ketone und die Konstitution des sog. Tetraphenyl-tetracarbazons.**

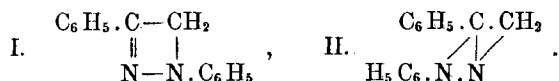
(Eingegangen am 11. Juni 1919.)

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf  $\omega$ -Brom-acetophenon in mit Eis gekühltem Alkohol hat O. Heß<sup>1)</sup> eine gelbe, bei 137° schmelzende Verbindung  $C_{14}H_{12}N_2$  erhalten, deren Bildung durch die Gleichung:



wiedergegeben werden kann.

Ihr Entdecker nahm in der Verbindung einen 4-gliedrigen Stickstoffkern an und stellte für sie die in Übereinstimmung mit dem einfachsten Molekulargewicht stehenden beiden Konstitutionsformeln I und II zur Diskussion:



Die Verbindung ist dann später Gegenstand ausführlicher Untersuchungen von Culmann<sup>2)</sup>, Bender<sup>3)</sup> und Freer<sup>4)</sup> gewesen, ohne daß auch diese Autoren imstande waren, eine in der Bildung und den Reaktionsverhältnissen der Substanz genügend begründete Konstitutionsformel aufzustellen.

Culmann versuchte, das Molekulargewicht durch Messen der Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung zu bestimmen. Er erhielt Werte, die mit zunehmender Konzentration von 305—329 anwuchsen, und schreibt: »Daraus ergibt sich, daß die von Heß angenommene empirische Formel  $C_{14}H_{12}N_2$  zu verdoppeln ist. Denn aus der Formel  $C_{28}H_{24}N_4$  berechnet sich das Molekulargewicht zu 316.«

Dies ist aber falsch, denn einer Verbindung von der Formel  $C_{28}H_{24}N_4$  entspricht ein Molekulargewicht von 416. Sind also die Culmannschen Bestimmungen richtig, so kann der von ihm als »Tetraphenyl-tetracarbazon« bezeichneten Verbindung mithin gar nicht eine Formel  $C_{28}H_{24}N_4$  zukommen, insofern man nicht etwa in Benzollösung eine erhebliche Dissoziation annehmen will.

Aber auch eine Formel  $C_{14}H_{12}N_2$  (Mol.-Gew. 208) schien mir anfangs mit den Bestimmungen nicht gut vereinbar. Denn das würde

<sup>1)</sup> A. 232, 234.    <sup>2)</sup> A. 258, 235; Dissertat. Würzburg 1899.

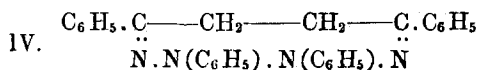
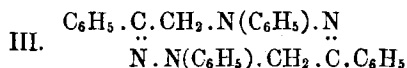
<sup>3)</sup> B. 20, 2747 [1887]; 21, 2496 [1888].    <sup>4)</sup> Am. 21, 56 [1899].

eine Assoziation von ca. 50 %<sub>0</sub> bedeuten, die viel größer ist, als man nach dem Anwachsen des Molekulargewichts mit zunehmender Konzentration hätte annehmen dürfen. Wahrscheinlicher schien mir eine Formel  $C_{21}H_{17}N_3$  oder  $C_{21}H_{19}N_3$ , der fast dieselbe prozentuale Zusammensetzung wie der Heßschen Verbindung und ein Molekulargewicht von 311 resp. 313 entspricht.

Um mir hierüber Gewißheit zu verschaffen, stellte ich ein Chlorderivat der Verbindung durch Kondensation von  $\omega$ , $p$ -Dichloracetophenon mit Phenylhydrazin dar. Das so erhaltene Produkt zeigte ganz ähnliche Eigenschaften wie das »Tetraphenyl-tetracarbazon«; die Analysenzahlen entsprachen der empirischen Formel  $C_{14}H_{11}N_2Cl$ , d. h. auf 1 Atom Chlor kommen 14 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Stickstoff. Daraus folgt, daß der Heßschen Verbindung tatsächlich die einfachste Formel  $C_{14}H_{12}N_2$  zuzuschreiben ist. Dieses Resultat habe ich auch durch eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung bestätigen können.

Unlängst hat nun Scholtz<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von  $\omega$ -Bromacetophenon auf Phenylhydrazin in siedender Alkohollösung einen ganz anderen Verlauf der Reaktion beobachtet und dabei ein farbloses, bei 174° schmelzendes Produkt isoliert, welches das doppelte Molekulargewicht der Heßschen Verbindung aufweist.

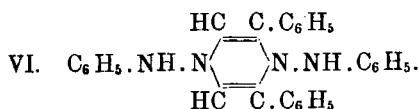
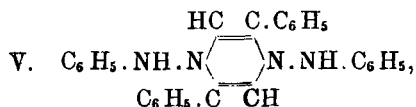
Auf Grund der von ihm ausgeführten Analyse und Molekulargewichtsbestimmung betrachtet Scholtz die farblose Verbindung als ein Isomeres des gelben Körpers und spricht ihr unter Vorbehalt die Formel III eines Tetraphenyl- $\beta$ -tetracarbazons zu, um es von dem Culmannschen Tetraphenyl- $\alpha$ -tetracarbazon (Formel IV) zu unterscheiden.



Ich halte diese Formel für unwahrscheinlich und vermute, daß wir es bei der Scholtzschen Reaktion mit einer Analogie der Einwirkung von Ammoniak auf  $\omega$ -Bromacetophenon zu tun haben, welche letztere, wie bekannt<sup>2)</sup>, zur Bildung von 2.5- und 2.6-Diphenyl-pyrazin führt. Die von Scholtz entdeckte Verbindung sollte demnach als 2.5- (V.) oder 2.6-Diphenyl-1.4-dianilino-pyrazin (VI.) anzusprechen sein:

<sup>1)</sup> B. 51, 1646 [1918].

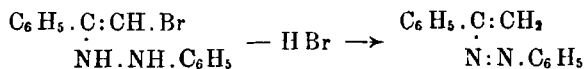
<sup>2)</sup> Tutin und Caton, Soc. 97, 2495 [1910].



Freer hat in einer ausführlichen Untersuchung die schon von Nef aufgestellte Vermutung experimentell bestätigt, daß Phenylhydrazone von Methylketonen in gewissen Beziehungen als Hydrazokörper betrachtet werden können:



So gaben Aceton-*p*-bromphenylhydrazon, Acetophenon-*p*-bromphenylhydrazon u. a. bei der Oxydation mit Luft oder Quecksilberoxyd Verbindungen, die als die den Hydrazokörpern entsprechenden Azoderivate angesehen werden müssen. Freer warf dabei die Frage auf, ob nicht die Heßsche Verbindung ebenfalls ein Azoderivat sein könnte:



Wenn dem jedoch so wäre, so würde sie mit dem Oxydationsprodukt des Acetophenon-phenylhydrazons identisch sein müssen. Es gelang ihm aber nicht, bei dieser Oxydation ein faßbares Produkt zu isolieren. Doch schien ihm wegen der Eigenschaften des aus Acetophenon-*p*-bromphenylhydrazon erhaltenen Oxydationsproduktes obige Annahme wenig wahrscheinlich. Letztere Verbindung ist explosiv, gibt wie das Azobenzol ein Brom-Additionsprodukt und läßt sich mit Natrium-amalgam zu dem Hydrazon zurückreduzieren.

Um nun über diese Hypothese endgültig zu entscheiden, habe ich *o*-Brom-acetophenon mit *p*-Brom-phenylhydrazin kondensiert. Ich erhielt dabei eine orange gefärbte Verbindung, die bei 165° schmolz und durchaus verschieden von dem von Freer aus Acetophenon-*p*-bromphenylhydrazon erhaltenen Azokörper  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) : \text{CH}_2$  war. Das »Tetraphenyl-tetracarbazon« kann also auch im Sinne der Freerschen Formel kein Azoderivat sein.

Von diesen Gesichtspunkten aus akzeptiert Freer für die fragliche Verbindung<sup>1)</sup> die Formel von Heß mit einem viergliedrigen

<sup>1)</sup> Die von Freer (loc. cit. S. 56) gegebene Formel mit einem dreigliedrigen Kern ist auf einen Schreibfehler zurückzuführen.



Außerdem wäre zu erwarten, daß sich die Verbindung zu einer Cinnolin-carbonsäure oxydieren ließe. Sie ist aber gegen Kaliumpermanganat sehr beständig, und wenn die Oxydation schließlich einsetzt, so kann man als einziges faßbares Produkt nur Benzoesäure isolieren.

Gegen die Annahme, daß ein Phenylhydrazon des Benzocyclo-butanons vorliegen sollte (Fall III), kann man ebenfalls schwerwiegende Bedenken ins Feld führen. Es wäre alsdann zu erwarten, daß das Hydrazon durch Quecksilberoxyd (oder andere Oxydationsmittel) in das entsprechende Tetrazon<sup>1)</sup> übergeführt werden sollte. Die Versuche in dieser Richtung sind aber sämtlich negativ ausgefallen, ebenso Versuche, durch Einwirkung von Benzaldehyd oder anderen Aldehyden den Hydrazinrest abzuspalten<sup>2)</sup>. Außerdem würde man bei der Einwirkung von Säuren, ja sogar von heißem Alkohol, auf das »Carbazon« eine Aufspaltung des cyclo-Butan-Ringes annehmen müssen, was aber mit der beobachteten ziemlich großen Beständigkeit dieses Ringes nicht im Einklang steht.

Gegen die Annahme eines Azoderivates spricht, wie oben dargelegt wurde, daß die entsprechenden Bromderivate von einander ganz verschieden sind. Hier läge zwar die Möglichkeit vor, daß wir es mit zwei *cis-trans*-Isomeren<sup>3)</sup> zu tun haben könnten; aber abgesehen davon, daß es nicht gelungen ist, sie in einander umzuwandeln, verhält sich das »Carbazon«, wie mehrmals erwähnt ist, Kaliumpermanganat gegenüber wie eine gesättigte Verbindung, während das aus Acetophenon-phenylhydrazon mit Quecksilberoxyd erhaltliche Isomere, wie zu erwarten, augenblicklich oxydiert wird. Andererseits habe ich eine Reaktion gefunden, in welcher sich die Verbindungen einander ähneln. Wenn sie in warmer, alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid oder -bromid versetzt werden, so entsteht bei dem »Carbazon« momentan, bei dem Azoderivat etwas langsamer ein Niederschlag von Quecksilberchlorür resp. -bromür. Im ersten Fall bildet sich gleichzeitig ein blaßroter Farbstoff, während im letzt-erwähnten Versuch die Lösung intensiv grün gefärbt wird. Acetophenon-phenylhydrazon reagiert nicht mit Sublimat oder wenigstens viel langsamer. Aus diesen rein qualitativen Versuchen eine Schlußfolgerung über die Konstitution der Verbindungen zu ziehen, erscheint aber nicht statthaft.

<sup>1)</sup> Minunni, G. 22, II 228; 26, I 448; vergl. Wieland, Die Hydrazine, Stuttgart 1913.

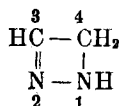
<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Meyer, Analyse und Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl., S. 654.

<sup>3)</sup> Über isomere Azoderivate vergl. Am. Soc. 32, 1294 [1910]; Angeli, Konstitution der Azoxyverbindungen, Stuttgart 1913.

Nehmen wir nunmehr für das »Carbazon« als die einzige noch übrig gebliebene Möglichkeit die alte Heßsche Formel an, so finden wir, daß in der fraglichen Verbindung dieselbe Atom-Kombination wie in dem Azoderivat vorliegt, eine Ähnlichkeit, die die Quecksilberchlorid-Reaktion erklären dürfte. Die Formel I von Heß ist gleichzeitig der einfachste Ausdruck des Reaktionsverlaufs; sie erklärt ferner die Abwesenheit reaktiver Wasserstoffatome und gibt eine annehmbare Deutung der Einwirkung von Säuren (s. unten).

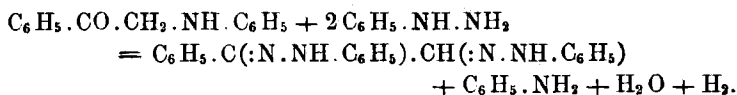
Bemerkenswert ist die stark gelbe Farbe der Verbindung. Acetophenon-phenylhydrazon ist, wie Phenylhydrazone im allgemeinen, farblos. Wir müssen also dem vorliegenden ungesättigten, viergliedrigen Stickstoffkern einen stark chromophoren Charakter zusprechen, dessen Wirkung in diesem Falle durch die Phenylgruppen wahrscheinlich verstärkt wird.

Um den unzumutbaren und nichtssagenden Namen »Tetra-phenyl-tetracarbazon« aus der Literatur wieder zu beseitigen, schlage ich vor, in Analogie mit der von Widman herrührenden, jetzt allgemein anerkannten Nomenklatur der cyclischen Stickstoffverbindungen den noch unbekanntem Stammkörper

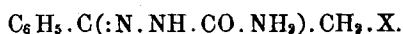


als  $\Delta^2$ -Diazen-1.2 zu bezeichnen. Die Heßsche Verbindung wäre demnach hinfort 1.3-Diphenyl- $\Delta^2$ -diazen-1.2 zu nennen.

Diese Substanz war bis jetzt der einzige Repräsentant ihrer Klasse. Unten werden nunmehr noch drei einfache Derivate beschrieben. Ein Versuch, die Verbindung auf andere Weise zu synthetisieren, und zwar durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacylanilid, führte nicht zum Ziel. Es bildete sich unter Wasserstoff-Entwicklung Phenylglyoxal-phenylosazon:



Knöpfer<sup>1)</sup> hat die Einwirkung von Semicarbazid auf  $\omega$ -Chlor- und  $\omega$ -Brom-acetophenon untersucht. Die Reaktion blieb jedoch bei einer Zwischenstufe stehen, und er erhielt als einziges Produkt die Semicarbazone der Halogenketone:



<sup>1)</sup> M. 31, 107 [1910].

Tauscht man bei der Reaktion mit Brom-acetophenon das Phenylhydrazin gegen ein disubstituiertes symmetrisches Hydrazin aus, so ist die Bildung eines Diazens nicht zu erwarten, und die Reaktion verläuft auch auf ganz andere Weise.

Durch Einwirkung von *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin auf  $\omega$ -Brom-acetophenon hat Culmann eine bei  $151^\circ$  schmelzende, in Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, die er als das Methyl-phenyl-osazon des Phenyl-glyoxals auffaßt. Ohne zuerst diesen Versuch zu kennen, habe ich dieselbe Reaktion untersucht und kann seine Vermutung bestätigen.

Durch Erhitzen von Phenacylanilid mit *asymm.* Methyl-phenylhydrazin sollte dieselbe Verbindung entstehen. Ich erhielt zwar einen Körper von derselben orangeroten Farbe und der gleichen Zusammensetzung, der aber, wie oft man ihn auch umkrystallisierte, und selbst wenn man die Lösung mit dem erstgenannten Körper impfte, immer in dünnen, schillernden Blättchen anschoß, die bei  $153$ — $154^\circ$  schmolzen. Es liegt hier wahrscheinlich eine stereoisomere Modifikation des Osazons vor.

#### Einwirkung von Säuren auf »Tetraphenyl-tetracarbazon«.

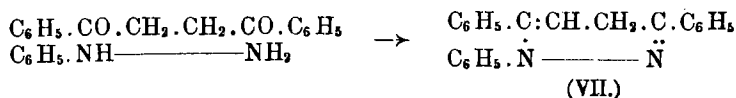
Wie Culmann zuerst beobachtete, liefert die Verbindung, mit Essigsäure gekocht oder besser in der Kälte mit alkoholischer Salzsäure behandelt, zwei Körper: einen nicht-basischen  $C_{22}H_{18}N_2$  vom Schmp.  $116^\circ$  und einen von ihm als Hydrochlorid isolierten basischen, amorphen Körper  $C_{22}H_{17}N_3$ . Es soll hier nur von dem ersteren die Rede sein. Beim Kochen mit 30-proz. Schwefelsäure entsteht daraus Diphenacyl, weshalb die Verbindung von Culmann als ein »Phenylhydrazin-Derivat« des letzteren betrachtet wurde.

Ohne diese Untersuchung zu kennen, hat Freer durch Kochen des »Tetraphenyl-tetracarbazons« mit Eisessig und sogar schon bei längerem Erhitzen mit Alkohol auf  $100^\circ$  offenbar dieselbe Substanz erhalten. Er beschreibt sie als lange, seideglänzende Nadeln vom Schmp.  $114$ — $115^\circ$ . Auf Grund zweier wenig gut übereinstimmender Analysen schreibt er derselben die Formel  $C_{20}H_{18}N_2$  zu und meint, daß sie wahrscheinlich Desoxybenzoin-phenylhydrazon<sup>1)</sup> ist. Er bemerkt aber dazu: »Certainly, the formation of a substance having the formula  $C_{20}H_{18}N_2$  from a substance produced from brom-acetophenon and phenylhydrazin is curious. If it is desoxybenzoin-phenylhydrazone the change amounts to a substitution of phenyl for bromine«<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Schmp.  $116^\circ$  nach Smith und Ransom, Am. 16, 111.

<sup>2)</sup> loc. cit. S. 58.

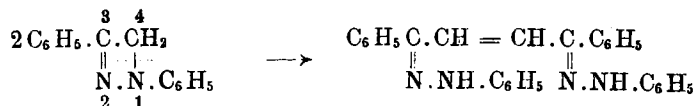
Ich habe jetzt die Versuche wiederholt. Es zeigte sich hierbei, daß die bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure oder Essigsäure auf »Tetraphenyl-tetracarbazon« erhaltene Verbindung mit Desoxybenzoin-phenylhydrazon gar nichts zu tun hat. Andererseits habe ich die Annahme von Culmann bestätigen können. Es ist mir gelungen, die Verbindung durch Kondensation von Diphenacyl mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung zu erhalten:



Sie ist also 1.3.6-Triphenyl-[dihydro-1.4-pyridazin].

Die Einwirkung von Säuren auf das »Carbazon« verläuft zweifellos ziemlich kompliziert, wie die gleichzeitig auftretende Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (Culmann) und die Bildung großer Mengen schmieriger Substanzen andeuten.

Die Hauptreaktion kann aber folgendermaßen gedeutet werden: Der Diazenring wird zwischen 1 und 4 aufgesprengt, und die freierwerdenden Valenzen sättigen sich dann unter Verdopplung der Kohlenstoffkette miteinander ab:

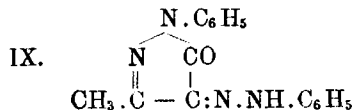
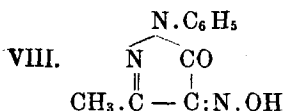


Hierauf wird der eine Hydrazinrest unter Ringschließung und Pyridazin-Bildung abgespalten. Das Schicksal dieses Hydrazinrestes ist noch unaufgeklärt. Als Zwischenprodukt bei der Reaktion würde sich also ein Phenylhydrazon des  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-äthylens gebildet haben. Diese Annahme findet eine Stütze in der Beobachtung von Paal und Schulze<sup>1)</sup>, daß Dibenzoyl-äthylen von Hydrazinhydrat in 3.6-Diphenylpyridazin übergeführt wird.

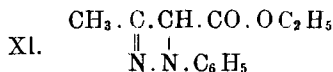
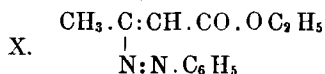
Es gibt noch eine andere Verbindung, die in der Literatur mitunter als ein Diazen-Körper aufgefaßt worden ist: Läßt man Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf  $\alpha$ -Chlor-acetessigester einwirken, so erhält man, wie zuerst Schönbrodt<sup>2)</sup> beobachtete, eine bei 157° schmelzende Verbindung, die er als Isonitrosomethyl-phenyl-pyrazolon (VIII.) auffaßt, die aber nach einer späteren Untersuchung von v. Buchka und Sprague<sup>3)</sup> als Methyl-phenylketo-pyrazolon-phenylhydrazon (IX.) anzusehen ist.

<sup>1)</sup> B. 33, 3800 [1900].    <sup>2)</sup> A. 253, 197.    <sup>3)</sup> B. 22, 2548 [1889].





Führt man die Reaktion jedoch in Ätherlösung aus, so entsteht, wie Bender<sup>1)</sup> gefunden hat, ein ganz anderes Produkt,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , das in prachtvollen, langen, roten Nadeln krystallisiert und bei  $50.5^\circ$  schmilzt. Bender faßt dieses Produkt als  $\beta$ -Benzolazo-crotonsäureester (X.) auf. Freer<sup>2)</sup> aber nimmt an, daß wir es hier mit

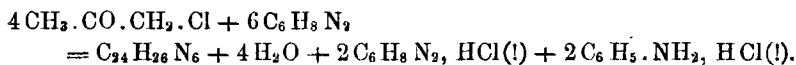


einem Analogon (XI.) des \*Tetraphenyl-tetracarbazon\* zu tun haben. Die Verbindung kann nun, wie Ne<sup>3)</sup> gefunden hat, auch durch Oxydation von Acetessigester-phenylhydrazon erhalten werden — eine Reaktion, die unter anderem sehr stark zugunsten der Azo-Konstitution spricht.

In diesem letzteren Fall kann man also das Einwirkungsprodukt des Halogen-ketons auf Phenylhydrazin aus dem entsprechenden Phenylhydrazon synthetisieren, während die Oxydation von Acetophenon-phenylhydrazon und dessen *p*-Bromderivat zu Verbindungen führt, die von den aus dem  $\omega$ -Halogen-keton dargestellten Substanzen ganz verschieden sind.

#### Einwirkung von Chlor-aceton auf Phenylhydrazin.

Diese Reaktion ist zum ersten Mal von Bender<sup>4)</sup> studiert worden. Er ließ unter starker Kühlung bei  $-16^\circ$  bis  $-18^\circ$  in alkoholischer Lösung 3 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Chlor-aceton einwirken und erhielt als Reaktionsprodukt eine in schwach gelben Krystallen anschließende Verbindung vom Schmp.  $157-158^\circ$ , der er auf Grund einer Analyse die empirische Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$  zuschreibt. Er erklärt die Reaktion folgendermaßen:



Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid erhielt er ein Acetylderivat vom Schmp.  $220^\circ$ .

Aus der Analyse berechnete Bender die Zusammensetzung des Acetylderivats zu  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}$ , und daraus schloß er, daß die aus

<sup>1)</sup> B. 20, 2747 [1887]; 21, 2494 [1888].    <sup>2)</sup> Am. 21, 61 [1899].

<sup>3)</sup> A. 266, 64 [1891].    <sup>4)</sup> B. 21, 2496 [1888].

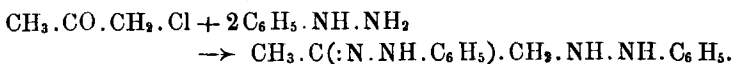
Phenylhydrazin und Chlor-aceton erhaltene Substanz mit der Formel  $C_{24}H_{26}N_6$  zu bezeichnen sei.

Bei Behandlung dieser Verbindung in Alkohollösung mit Natriumnitrit und Essigsäure erhielt er ein Oxydationsprodukt, das in Spirit ziemlich schwer löslich ist und daraus in flachen, stark glänzenden, rotbraunen Nadeln krystallisiert; es schmolz bei  $104^{\circ}$ .

Die von Bender aufgestellte Formel für den aus Chlor-aceton und Phenylhydrazin erhaltenen Körper, sowie die Bildungsreaktion desselben erschienen mir a priori sehr unwahrscheinlich. Ich glaubte anfangs, daß das fragliche Produkt mit dem analog sein würde, das bei der Reaktion zwischen  $\omega$ -Brom-acetophenon und Phenylhydrazin entsteht. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Beim Wiederholen der Benderschen Versuche erhielt ich ebenfalls ein Produkt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol ziemlich konstant bei  $157-158^{\circ}$  schmolz und dessen Analyse mit der von Bender ermittelten Zusammensetzung übereinstimmte. Sobald ich aber meine Substanz aus reinem Methylalkohol umkrystallisierte, stieg der Schmelzpunkt auf einmal bis auf  $162.5^{\circ}$ , und die so gereinigte Verbindung gab dann bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel  $C_{15}H_{18}N_4$  stimmten.

Die sehr natürliche Erklärung ihrer Konstitution ist also, daß in der bei  $162.5^{\circ}$  schmelzenden Substanz ein Phenylhydrazon des *symm.* Acetonyl-phenyl-hydrazins vorliegt:

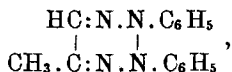


Die Reaktion ist also derjenigen ganz analog, die von Freer bei der Einwirkung von Chlor-acetaldehyd auf Phenylhydrazin entdeckt wurde und zu der Verbindung  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  führte.

In Übereinstimmung mit dieser Konstitution ist das aus Chlor-aceton und Phenylhydrazin erhaltene Reaktionsprodukt außerordentlich empfindlich gegen Oxydationsmittel. Schon beim kurzen Stehen der alkoholischen Lösung an der Luft wird es zu einem rotbraunen Körper oxydiert, der jedoch auf diese Weise nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden kann. Führt man aber, wie Bender gezeigt hat, die Oxydation mit salpetriger Säure aus, so bekommt man einen rotbraunen, bei  $104^{\circ}$  schmelzenden Körper.

Ist nun die angegebene Konstitution richtig, so kann das Oxydationsprodukt nicht anderes als Methylglyoxal-osotetrazon<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> v. Pechmann, B. 21, 2755 [1888]



sein. Ein Vergleich ihrer Eigenschaften, soweit sie in der Literatur beschrieben sind, bestätigt diese Vermutung:

Oxydationsprodukt nach Bender: Schmp. 104°.	Methylglyoxal-osotetrazon nach v. Pechmann: Schmp. 106—107°.
Flache, stark glänzende, rotbraune Nadeln.	Bordeauxrote, stark glänzende, flache, verfilzte Nadeln.
Zusammensetzung: Gef. C 72.7, H 5.7, N 22.2.	Zusammensetzung: Ber. C 72.0, H 5.6, N 22.4.
Wird von Schwefelwasserstoff mo- mentan reduziert.	Wird von Phenylhydrazin zu Methyl- glyoxalosazon reduziert.

### Versuche.

#### 1.3-Diphenyl- $\lambda^2$ -diazon-1.2 (Formel I).

Ich habe die von Heß beschriebene Darstellungsweise zweckmäßig gefunden. Das aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene Produkt ist nach Waschen mit Alkohol und Wasser zu Versuchen genügend rein. Zur Analyse wird es am besten aus Alkohol umkrystallisiert.

Molekulargewichts-Bestimmung in Benzollösung:

Gehalt in %	Sdp.-Erhöhung	Mol.-Gew.
0.633	0.083°	198
1.637	0.177°	240
2.980	0.266°	291

Mol.-Gew. ber.  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$ : 208.

Wird die Verbindung in siedendem Alkohol mit Quecksilberchlorid oder -bromid versetzt, so entsteht sofort ein Niederschlag von Quecksilberchlorür resp. -bromür und es geht ein roter Farbstoff in Lösung, der durch Wasser in wahrscheinlich amorphem Zustande ausgefällt werden kann.

#### 1-Phenyl-3-*p*-chlorphenyl- $\lambda^2$ -diazon-1.2.

Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Alkohollösung von 4.8 g (1 Mol.) *o,p*-Dichlor-acetophenon (etwa 200 ccm) wurde tropfenweise unter lebhaftem Umrühren mit einer Lösung von 5.4 g (2 Mol.) Phenylhydrazin in 40 g Alkohol, die mit Schnee gut gekühlt war, versetzt. Die Reaktion findet ohne nennenswerte Wärmeentwicklung statt, und bald fangen gelbe Krystallnadeln an sich auszuscheiden, so daß das Reaktionsgemisch zuletzt zu einem Brei erstarrt. Der

Niederschlag wurde nach dem Filtrieren zweimal in siedendem Essig-äther gelöst und durch Zusatz von Alkohol gefällt.

Die Verbindung bildet dünne, zusammengefilzte, stark gelb gefärbte Nadeln, die bei 164—164.5° schmelzen; schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Essigäther, Benzol und Aceton.

0.1887 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.4804 g CO<sub>2</sub>, 0.0836 g H<sub>2</sub>O, 0.0266 g Cl. — 0.1913 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.4868 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O, 0.0275 g Cl. — 4.45 mg Sbst. (nach Pregl): 0.443 ccm N (15°, 752 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 69.25, H 4.57, N 11.55, Cl 14.62.

Gef. » 69.43, 69.40, » 4.96, 4.67, » 11.67, » 14.10, 14.38.

#### 1-*p*-Bromphenyl-3-phenyl- $\Delta^2$ -diaz-en-1.2

wird erhalten durch Mischen der alkoholischen Lösungen von 0.2 g *p*-Brom-phenylhydrazin und 0.11 g *m*-Brom-acetophenon (2 resp. 1 Mol.). Nach einigen Stunden entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem die Verbindung schwer löslich ist, erhält man schöne, glänzende, orangefarbige Nadeln, die bei 165° unter Gasentwicklung schmelzen.

4.124 mg Sbst. (nach Pregl): 8.88 mg CO<sub>2</sub>, 1.51 mg H<sub>2</sub>O. — 6.252 mg Sbst. (nach Pregl): 0.549 ccm N (16°, 745 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 58.53, H 3.86, N 9.76.

Gef. » 58.73, » 4.09, » 10.17.

#### 1-Phenyl-3-*p*-anisyl- $\Delta^2$ -diaz-en-1.2.

0.6 g (1 Mol.) *p*-Chloracetyl-anisol, CH<sub>2</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CH<sub>2</sub>Cl, und 0.7 g Phenylhydrazin (2 Mol.) wurden in Alkohol gelöst und der entstandene Niederschlag nach einiger Zeit abfiltriert. Gelbe, zusammengefilzte Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich sind, bei 141° unter Gasentwicklung zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen.

3.463 mg Sbst. (nach Pregl): 9.57 mg CO<sub>2</sub>, 2.01 mg H<sub>2</sub>O. — 4.664 mg Sbst. (nach Pregl): 0.464 ccm N (13.5°, 765 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 75.59, H 5.93, N 11.77.

Gef. » 75.36, » 6.50, » 11.93.

#### 1.3.6-Triphenyl-[dihydro-1.4-pyridazin] (Formel VII).

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diphenacyl findet am besten in heißem Eisessig statt. Da aber das gebildete Produkt (wenigstens in unreinem Zustande) von dem Lösungsmittel ziemlich schnell zersetzt wird und die Reaktion der Schwerlöslichkeit des Diphenacyls wegen nicht allzu schnell verläuft, liegt die Schwierigkeit beim Ausführen darin, den Versuch rechtzeitig abzubrechen.

Zur Verwendung gelangten 1 g Diphenacyl und 0.5 g Phenylhydrazin (1 Mol. von jedem), die, mit 8 g Eisessig übergossen, unter fleißigem Umrühren mit einem Thermometer bis auf etwa 70° erhitzt wurden. Nach wenigen Sekunden entstand ein dicker Niederschlag, der sich, während das Diphenacyl nach und nach in Lösung ging, vermehrte. Gleichzeitig fing die Lösung an, sich durch Zersetzungsprodukte gelb bis braun zu färben. Dann wurde das Reaktionsgemisch schnell gekühlt, der Niederschlag abgenutscht und mit etwas kaltem Eisessig gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden rein weiße Nadelchen erhalten, die bei 114° schmolzen.

Die Verbindung ist völlig identisch mit jener, die nach Culmann durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf das 1.3-Diphenyl-diazon entsteht. Auf letztere Weise dargestellt, ist die Substanz meistens mehr oder weniger gelb gefärbt, kann aber leicht durch Kochen mit Alkohol und etwas Entfärbungspulver rein weiß erhalten werden.

5.771 mg Subst. (nach Pregl): 0.461 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{22}H_{18}N_2$ . Ber. N 9.03. Gef. N 9.25.

#### Desoxybenzoin-phenylhydrazon

wurde nach E. Fischer<sup>1)</sup> dargestellt. Höchster beobachteter Schmelzpunkt war 107°; Fischer gibt 106° an, Smith und Ransom<sup>2)</sup> fanden 116°.

#### [Phenyl-glyoxal]-[methyl-phenyl-osazon].

$\alpha$ -Modifikation: 2 g  $\omega$ -Brom-acetophenon (1 Mol.) und 2.4 g *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin wurden in etwa 15 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung fing bald an, sich gelb zu färben. Nach einigen Tagen war sie dunkelbraun geworden, und es hatten sich gelbe Nadeln ausgeschieden, die abfiltriert und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Verbindung bildet sehr schöne, orangefarbige Krystallnadeln, die beim schnellen Erhitzen bei 152° schmelzen.

4.482 mg Subst. (nach Pregl): 12.67 mg CO<sub>2</sub>, 2.84 mg H<sub>2</sub>O. — 3.020 mg Subst. (nach Pregl): 8.52 mg CO<sub>2</sub>, 1.38 mg H<sub>2</sub>O. — 3.650 mg Subst. (nach Pregl): 0.522 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{22}H_{22}N_4$ . Ber. C 77.14, H 6.48, N 16.38.

Gef. » 77.10, 76.94, » 7.09, 6.97, » 16.78.

$\beta$ -Modifikation: 0.5 g Phenacylanilid und 1 g *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin wurden in einen kleinen Fraktionierkolben gebracht,

<sup>1)</sup> A. 236, 135.    <sup>2)</sup> Am. 16, 111.

der mit einem mit konz. Kalilauge gefüllten Nitrometer verbunden war. Nach Verdrängen der Luft mit Kohlendioxyd wurde der Kolben in einem Schwefelsäure-Bade erhitzt. Schon bei etwa 70° fing eine Gasentwicklung an, die, wenn die Temperatur bis 140° gestiegen war, ziemlich lebhaft wurde. Es sammelten sich etwa 40 ccm Wasserstoff an, der auf seine Brennbarkeit geprüft wurde.

Als der Kolbenrückstand in verdünnte Essigsäure eingegossen wurde, schied sich ein braungefärbtes Öl aus, das nach einigem Stehen teilweise krystallinisch erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden orangerote, dünne, schillernde Blättchen erhalten vom Schmp. 153—154°.

19.980 mg Sbst.: 56.47 mg CO<sub>2</sub>, 12.04 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 77.14, H 6.48.

Gef. » 77.08, » 6.78.

[*symm.* Acetonyl-phenyl-hydrazin]-phenylhydrazon.

36 g Phenylhydrazin, in 200 ccm mittels Eis-Kochsalz-Kältemischung abgekühltem Alkohol gelöst, wurden unter lebhaftem Umschütteln mit einer ebenfalls gut gekühlten Lösung von 10 g Chloraceton in 50 ccm Alkohol vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit kalter, sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei ein Öl ausfiel. Mit Alkohol behandelt, erstarrte es bald zu einem Krystallbrei. Auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol konnte als höchster Schmelzpunkt nur 158° erreicht werden. Beim Umlösen aus destilliertem Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt dagegen leicht bis auf 162.5°.

3.533 mg Sbst. (nach Pregl): 9.15 mg CO<sub>2</sub>, 2.16 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.81, H 7.14.

Gef. » 70.63, » 6.84.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch diesmal Prof. O. Widman für das große Interesse und für die gute Hilfe, die er mir immer geleistet hat, meinen besten Dank abzustatten.

Upsala, Universitätslaboratorium.