

Toluol und Azodicarbonester.

Das unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Versetzen der Schwefelsäureschicht mit Eis gewonnene harzige Produkt lieferte bei der Spaltung mit 2-n. Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf *p*-Tolyhydrazin (als Benzylidenverbindung gekennzeichnet).

Brom-benzol und Azodicarbonester

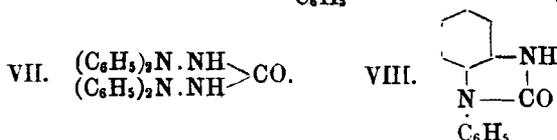
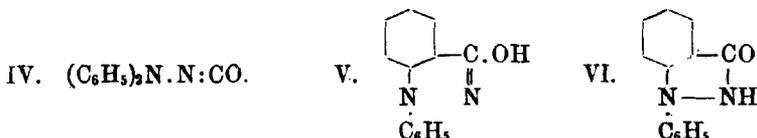
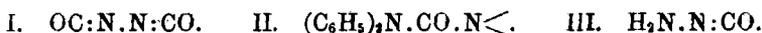
lieferten unter entsprechenden Bedingungen ein Destillat, das die Benzylidenverbindung des *p*-Bromphenyl-hydrazins in 70-proz. Ausbeute ergab.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, 6. Mai 1924.

209. R. Stollé: Über Carbonyl-diphenylhydrazin.
(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 18. Mai 1924.)

J. Thiele¹ hat das Einwirkungsprodukt von Silberoxyd auf Isocyanatetrabromid unter Vorbehalt als Isocyanat-Abkömmling (I) angesprochen. R. Stollé und K. Krauch² haben, um zu der gleichen Verbindung zu gelangen, Hydrazidicarbonazid mit Pyridin zur Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure gekocht; letztere trat auch neben verhältnismäßig geringer Stickstoff-Entwicklung ein. Das Produkt konnte aber erst durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr unter Bildung von Hydrazinchlorhydrat gespalten werden. Ebenso scheinen nur höher molekulare Verbindungen bei der Einwirkung von Phosgen auf Hydrazinchlorhydrat und Hydrazidicarbonester³) zu entstehen, wobei auch in diesem Falle Polymerisation der gesuchten und wohl als Zwischenprodukt entstehenden Verbindung oder Zusammenlagerung derselben mit noch unzersetztem oder in anderem Sinne verändertem Ausgangsstoff anzunehmen sein dürfte.



S. F. Acree⁴ hat aus α, α -Diphenyl-hydrazin- β -carbonsäurechlorid »wahrscheinlich« Carbonyl-diphenylhydrazin (IV) erhalten. Als Weg zur Darstellung dieser wohl am ehesten da die wanderungslustigen Wasserstoffatome am Stickstoff fehlen — rein zu gewinnenden Verbindung kam noch die Umlagerung des durch Erhitzen von Diphenyl-

¹ A. 308, 69 [1898].

² B. 47, 728 [1914].

³ K. O. Leverkus, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1909, S. 44.

⁴ B. 36, 3154 [1903].

carbaminsäureazid zu gewinnenden Restes (II) in Frage. Th. Curtius und Fr. Schmidt⁵⁾ halten allerdings beim Carbaminsäureazid auf Grund der sehr eingehenden Untersuchung der beim Erhitzen, auch in Lösung, erhaltenen Produkte eine Umlagerung des Moleküls unter Bildung des Isocyanats (III) für höchst unwahrscheinlich.

Diphenyl-carbaminsäureazid liefert nun beim Erhitzen in Tetralin oder Xylol den ungesättigten Rest (II) und weiter zweifelsohne Carbonyl-diphenylhydrazin (IV), das sich allerdings zu Phenyl-1-oxy-3-indiazen (V) bzw. Phenyl-1-oxo-3-indiazen-dihydrid-1.2 (Phenyl-indazolone)⁶⁾ (VI) umlagert. Ist Feuchtigkeit zugegen, so entsteht daneben Tetraphenyl-carbazid (VII).

Der aus Carbonyl-diphenylhydrazin und Alkohol entstehende — die Feststellung der näheren Bedingungen steht noch aus — β, β -Diphenylhydrazino-ameisensäure-äthylester stimmt mit dem von L. Gattermann, Ed. S. Johnson und R. Hölzle⁷⁾ bei der Oxydation von Phenylhydrazino-ameisensäure-äthylester mit ammoniakalischer Kupferlösung erhaltenen Produkt überein.

Ob es gelingt, Carbonyl-diphenylhydrazin bei der Umlagerung von Diphenyl-carbaminsäureazid unter Innehaltung möglichst niedriger Temperatur und bei tunlichst kurzer Dauer des Erhitzens zu fassen, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, erscheint wahrscheinlich; wenn Carbonyl-diphenylhydrazin tatsächlich in dem von S. F. Acree bei 10—15 Min. andauerndem Erhitzen von Diphenylhydrazin-carbonsäurechlorid auf 140—150° erhaltenen Produkt vorliegt.

Das Verhalten des Diphenyl-carbaminsäureazids scheint mir doch dafür zu sprechen, daß die aus Carbaminsäureazid⁸⁾ erhaltenen, schwer spaltbaren Hydrazinabkömmlinge durch Zusammenlagerung von Cyansäure, Ammoniak oder vielleicht auch von noch unverändertem Carbaminsäureazid mit dem als Zwischenprodukt gebildeten sehr reaktionsfähigen Isocyanat III entstanden sind. Die gewonnenen Erfahrungen sollen zur Darstellung sowohl von Carbonylhydrazinen als von Indazolonen ausgenutzt werden.

Da das beim Verkochen des Diphenyl-carbaminsäureazids erhaltene Produkt nicht gleich als Phenyl-indazolone erkannt wurde — die Unempfindlichkeit gegen Wasser, Alkohol, auch heiße Säuren und Alkalien schloß Carbonyl-diphenylhydrazin oder ein Polymerisationsprodukt desselben aus — wurde ein Ringschluß des ungesättigten Restes II zu Phenyl-benzimidazolone (VIII) in Betracht gezogen. Der Versuch, zum Vergleich den *N*-Phenyl-*N,N'*-*o*-phenylen-harnstoff (VIII) durch Einwirkung von Phosgen auf *o*-Amino-diphenylamin zu erhalten, führte zu Di-*o, o'*-anilino-diphenylharnstoff.

Beschreibung der Versuche.

Diphenyl-carbaminsäureazid

wurde durch Umsetzung von Diphenyl-carbaminsäurechlorid mit einer Aufschlammung von Natriumazid in 96-proz. Alkohol bei Siedehitze erhalten. Bei 85° unter Zersetzung schmelzendes Krystallpulver. Verpufft, auf dem Spatel in die Flamme gebracht, schwach. Fällt aus Benzol in benzolhaltigen, bei 61° schmelzenden Krystallen, die an der Luft verwittern, aus.

⁵⁾ J. pr. [2] 105, 177 [1922/23]. ⁶⁾ B. 32, 790 [1899].

⁷⁾ B. 25, 1081 [1892]. ⁸⁾ J. pr. [2] 105, 177 [1922/23].

B. Toschi⁹⁾ gibt für die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf 4,4'-Diphenyl-semicarbazid erhaltenen Nadeln (aus Alkohol krystallisiert) des gleichen Produkts den Schmp. 78—79° an.

Phenyl-1-oxy-3-indiazon¹⁰⁾ (V oder VI).

7.2 g 30 MM) Diphenyl-carbaminsäureazid wurden in 20 ccm trockenem Tetralin etwa 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Menge des entwickelten Stickstoffs betrug 710 ccm (17°, 755 mm) = 29.6 MM. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen derben Nadeln wurden abgesaugt und zeigten, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 209°. Die Färbung des von A. König und A. Reißert (l. c.) auf anderem Wege erhaltenen Produkts beruht wohl auf einer Verunreinigung. Ausbeute 5.6 g (29 MM).

0.1662 g Sbst.: 0.451 g CO₂, 0.0767 g H₂O. — 0.0941 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₃H₁₀ON₂. Ber. C 74.28, H 4.76, N 13.33. Gef. C 74.03, H 5.16, N 13.54.

Verkochen von Diphenyl-carbaminsäureazid in Xylol ergab das gleiche Produkt. Das durch Behandeln von Phenyl-indazon mit Benzoylchlorid in natronalkalischer Lösung gewonnene Benzoylderivat zeigte die im Schrifttum (l. c.) angegebenen Eigenschaften. Phosgen wirkt auch bei 100—120° auf Phenyl-indazon nicht ein.

A. König und A. Reißert haben Methyl-phenyl-indazon durch Erhitzen einer Lösung von Phenyl-indazon in methylalkoholischer Kalilauge mit Jodmethyl erhalten und geben den Schmp. der krystallwasserhaltigen Nadeln mit 54—55° an. Das gleiche Produkt, das wohl als Phenyl-1-methoxy-3-indiazon angesprochen werden muß, wurde durch Schütteln der alkalischen Lösung von Phenyl-indazon mit Dimethylsulfat hergestellt und stellte, im Vakuum destilliert und aus Petroläther umkrystallisiert, wasserfrei farblose Blättchen vom Schmp. 95° dar.

4.9943 mg Sbst.: 0.5468 ccm N (15°, 748 mm).

C₁₄H₁₂ON₂. Ber. N 12.50. Gef. N 12.55.

Tetraphenyl-carbazid (VII)

wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diphenyl-carbaminsäureazids in geringer Menge, andererseits in guter Ausbeute beim Verkochen desselben in feuchtem Tetralin neben Phenyl-indazon erhalten. Krystallisiert aus Eisessig in feinen Nadelchen vom Schmp. 242°. Auch die Eigenschaften stimmten mit den von S. Acree¹¹⁾ angegebenen überein. Eine weitere Bestätigung ergab der Schmp. einer Mischprobe mit dem aus *asymm.* Diphenyl-hydrazin und Phosgen hergestellten Körper. Eine Probe, aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, geht auf Zusatz von Natronlauge nicht in Lösung.

β,β-Diphenylhydrazino-ameisensäureäthylester¹²⁾

wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung bzw. Krystallisation des Diphenyl-carbaminsäureazids aus gewöhnlichem Alkohol erhalten. Dasselbe stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nadelchen vom Schmp. 141° dar.

0.1371 g Sbst.: 13.65 ccm N (27°, 748 mm).

C₁₅H₁₆O₂N₂. Ber. N 10.93. Gef. N 11.33.

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol löslich. Eine Probe, aus Alkohol in feiner Verteilung mit Wasser ausgefällt, geht auf Zusatz von Natronlauge nicht in Lösung.

⁹⁾ G. 44, I 147 [1914]. ¹¹⁾ B. 32, 790 [1899].

¹²⁾ B. 36, 3157 [1903]; vergl. auch C. 1923, III 1458. ¹²⁾ B. 25, 1081 [1892].

symm. Di-*o, o'*-anilino-diphenylharnstoff

wurde bei der Einwirkung von Phosgen auf *o*-Amino-diphenylamin in Toluol-Lösung gewonnen. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 204°. 0.1040 g Sbst.: 12.48 ccm N (12° 750 mm).

C₂₂H₂₂ON₄. Ber. N 14.20. Gef. N 13.99.

Mäßig in Äther, leicht in Alkohol und Benzol löslich. Eine Probe, aus Alkohol durch Wasser ausgefällt, löst sich auf Zusatz von Natronlauge, nicht von Sodalösung. Ist nicht diazotierbar.

Als Nebenprodukt entstand in geringer Menge ein bei 160° schmelzender, noch näher zu untersuchender Körper, der stark chlorhaltig war und bei Behandlung mit Pyridin oder Alkalien den vorbeschriebenen Harnstoff lieferte, so daß ein Chlorameisensäure-Abkömmling des *o*-Amino-diphenylamins vorliegen dürfte.

Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. O. Kramer sage ich auch an dieser Stelle für seine eifrige und geschickte Unterstützung besten Dank.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, 8. Mai 1924.

210. N. Zelinsky und G. Pawlow: Nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (I. Mitteilung).

(Eingegangen am 5. Mai 1924.)

Kinetik der Dehydrogenisations-Katalyse¹ des Cyclohexens.

Der Kohlenwasserstoff wurde aus Chlor-cyclohexan durch Behandlung mit alkohol. Kali bereitet: Sdp. 83.5° (korr. und n_D^{20} 1.4462. Katalysator Pd-Asbest (42 %); in Arbeit wurden davon 7 g genommen. Jeder Versuch wurde mit 4.75 g Cyclohexen ausgeführt, die theoretisch V 2560 ccm Wasserstoff ausscheiden sollten.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	t ⁰	Vol. H ₂ ccm	% H ₂	n_D^{20}
1.	164.5	25	0.98	1.4448
3.	223	240	9.37	1.4489
4.	295	1736	67.81	1.4790
5.	320	2307	90.12	1.4911

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, findet eine Wasserstoff-Entbindung schon bei 164° statt. Mit steigender Temperatur sollte das Katalysat aus begreiflichen Gründen einen steigenden Benzol-Gehalt und dementsprechend ein regelmäßiges Ansteigen des Brechungsindex von 1.4460 (Cyclohexen bis 1.5015 (Benzol) aufweisen; doch bemerken wir in den Versuchen 1 und 2 eine Abweichung, nämlich eine geringe Abnahme des Brechungsindex. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß das in der Vorlage sich ansammelnde Katalysat schon nach dem ersten Versuch bei 164° keinen Cyclohexen-Geruch mehr aufweist; ferner entfärbt das Katalysat Bromwasser nicht und verhält sich auch passiv gegen Permanganat. Das demnach von ungesättigtem Kohlenwasserstoff freie Produkt erwies sich lediglich als Gemisch von Benzol und Cyclohexan.

Die sehr geringe Abnahme des Brechungsindex in den Versuchen 1 und 2, sowie das Fehlen des Cyclohexens im Katalysat gaben a priori zur Annahme Veranlassung, daß ein der Umwandlung von Cyclo-

¹) B. 56, 1249 [1923], 57, 669 [1924].