

349. M. Busch, G. Friedenberger und W. Tischbein: Zur Kenntnis der Hydrazone-Isomerie: Isomere Hydrazone von Phenacylaminen und deren Konfigurationsbestimmung.

[Aus d. Institut f. angew. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. September 1924.)

Obwohl die in den letzten Jahrzehnten bei zahlreichen Hydrazonen beobachtete Isomerie-Erscheinung¹⁾ in der Hantzsch-Wernerschen Theorie eine befriedigende Erklärung findet, so konnte doch ein bündiger Beweis durch Bestimmung der Konfiguration der Isomeren bisher nur in dem Sonderfall der Hydrazone der Dithiokohlensäure-ester, $R.NH.N:C(SR')(SR'')$, erbracht werden²⁾, während der bei einfachen Aldehyd- und Ketonhydrazonen fehlt. Hier haben schon vor längerer Zeit Busch und Hefeke³⁾ die Frage zu lösen gesucht an Hand der Hydrazone von Phenacylaminen, bei denen die Aussicht auf Feststellung der Konfiguration besonders günstig erschien. Die Versuche scheiterten jedoch daran, daß die damals herangezogenen Phenylhydrazone nur in einer Form auftraten. Neuerdings habe ich das Problem mit Hrn. G. Friedenberger wieder aufgenommen, und es ist uns nun tatsächlich gelungen, bei einer Reihe von Phenacylaminhydrazonen der Form $C_6H_5.C(:N.NH.R).CH_2.NH.R'$ zweier Isomere habhaft zu werden, auch konnte unter der Mitwirkung von Hrn. W. Tischbein die Konfiguration der Isomeren bestimmt und somit die Hydrazone-Isomerie endgültig als Raum-Isomerie festgestellt werden.

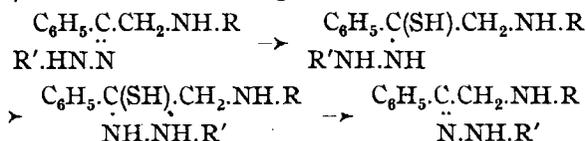
Die von der Hantzsch-Wernerschen Theorie geforderten beiden Hydrazone-Formen entstehen nebeneinander, wenn man Phenacyl-aniline und Arylhydrazine in essigsaurer alkohol. Suspension bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken läßt; falls das Keton in kaltem Alkohol zu wenig löslich ist, kann man die Kondensation zuweilen durch gelindes Erwärmen befördern, doch ist zu beachten, daß bei höherer Temperatur die Bildung der zweiten, und zwar der niedriger schmelzenden Form häufig zurückgedrängt oder ganz verhindert wird. Die Isomeren lassen sich trennen auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol; der Löslichkeitsunterschied ist allerdings bei manchen Derivaten nicht allzugroß, so daß es hier zur Reindarstellung der beiden Formen einiger Mühe und Sorgfalt bedarf. Die leichter löslichen Isomeren — sie seien als β -Formen bezeichnet — schmelzen um 50–60° niedriger als die α -Formen; die letzteren werden meist in überwiegender Menge erhalten, vielfach entstehen sie ausschließlich.

¹⁾ vergl. Werner, Stereochemie.

²⁾ Busch, B. 45, 73 [1912], sowie J. pr. [2] 93, 25 u. 339. ³⁾ J. pr. [2] 88, 425.

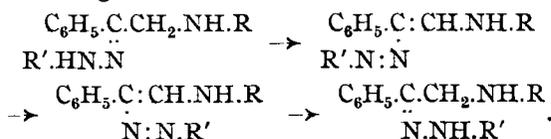
Wie der am Schluß gegebenen Zusammenstellung der neuen Hydrazone zu entnehmen ist, treten die β -Formen vorwiegend bei *ortho*-substituierten Aryl-hydrazonen auf, ähnlich wie bei den von Busch, Achterfeldt und Seufert⁴⁾ eingehend untersuchten Glyoxylsäure-hydrazonen. Wir finden auch heute keine bessere Erklärung für diese Tatsache als die loc. cit. gegebene; war sie damals wesentlich mitbestimmend, den niedriger schmelzenden β -Hydrazonen die *anti*-Konfiguration zu erteilen, so findet die Richtigkeit dieser Folgerung durch das Ergebnis der vorliegenden Arbeit ihre Bestätigung.

Bei den Versuchen, die eine Form in die andere umzulagern, zeigte sich, daß die Isomeren auffallend beständig sind und selbst bei längerem Sieden der Lösungen in Alkohol oder Benzol eine Umwandlung in merklichem Betrage nicht erfahren. Auch im Schmelzfluß scheint ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen sich nicht leicht einzustellen, allerdings werden diesbezügliche Versuche dadurch erschwert, daß bei der Schmelztemperatur Zersetzungen beginnen, wodurch dunkle, zähflüssige, meist nicht mehr erstarrende Öle sich bilden. Mineralsäuren veranlassen selbst bei relativ hoher Konzentration keine Umlagerung, längere Einwirkung verbietet sich angesichts der Hydrazon-Natur unserer Verbindungen; Essigsäure ist ebenfalls ohne Einfluß, dagegen machten wir die interessante Beobachtung, daß Schwefelwasserstoff die β -Form glatt in die höher schmelzende umzulagern vermag. Vermutlich vollzieht sich der Prozeß unter intermediärer Anlagerung des Schwefelwasserstoffs folgendermaßen, wobei wir vorausgreifend der β -Form die *anti*-Konfiguration zuweisen:



Beim Arbeiten mit den Phenacylamin-hydrazonen macht sich deren Empfindlichkeit gegen den Luft-Sauerstoff immer unangenehm bemerkbar. Die Lösungen färben sich bald gelb- bis braunrot und liefern schließlich dunkelgelbe bis orangerote Oxydationsprodukte, in denen wir Azoderivate der Form $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{N}:\text{N}\cdot\text{R}'):\text{CH}\cdot\text{NHR}$ erkannten. Übrigens fanden wir im Hydrazinhydrat ein gutes Mittel, um die Autoxydation zu verhindern und so die Hydrazone rein zu erhalten.

Die Dehydrierung der Hydrazone läßt sich auch mittels Quecksilberoxyds bewerkstelligen; die gleicherweise aus der α - wie β -Form resultierende Azoverbindung ist spielend leicht wieder zum Hydrazon zu reduzieren, und zwar entsteht dabei die α -Form. Wir haben also hier einen zweiten Weg, von der β - zur α -Form zu gelangen, bei dem — ähnlich wie oben — die Umstellung in der Azoforn der Molekel vor sich geht:

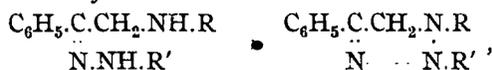


In Benzol-Lösung führt die Autoxydation — wahrscheinlich über ein labiles Peroxyd⁵⁾ — zu einer Reihe von Verbindungen, die z. T. durch Zer-

⁴⁾ J. pr. [2] 92, 1.

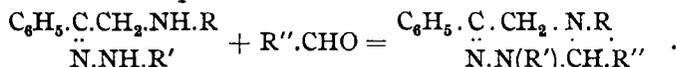
⁵⁾ vergl. B. 47, 3277 [1914].

legung der Hydrazone-Molekel zustande kommen; über diese von Hrn. W. Sell ausgeführten Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden, hier interessiert wesentlich die Tatsache, daß irgendein markanter Unterschied in dem Verhalten der beiden Isomeren nicht zutage trat. Auffallen mag, daß die Oxydation zum Osotriazol:



die schon von Busch und Hefele (loc. cit.) festgestellt wurde und die man nur bei der *syn*-Form erwarten sollte, bei beiden Formen eintritt; allerdings handelt es sich um eine Nebenreaktion, die nur einen sehr geringen Bruchteil des Hydrazons ergreift.

Einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Konfiguration der neuen Isomeren haben wir somit bisher nicht; um so wertvoller ist in dieser Hinsicht das verschiedene Verhalten der beiden Formen gegen Aldehyde. Die höher schmelzenden α -Formen vereinigen sich mit aliphatischen Aldehyden in äquimolekularen Mengen unter Austritt von Wasser leicht und glatt zu Triazin-Derivaten, ein Vorgang, der sich nur entsprechend folgendem Formelbild abspielen kann:



Mit aromatischen Aldehyden läßt sich, wie Busch und Hefele (loc. cit.) schon mitgeteilt haben, eine Kondensation nur durch längeres Erhitzen der Komponenten auf höhere Temperatur (120°) erzwingen. Wie bereits bemerkt, haben wir Isomere vorwiegend bei *o*-Tolyl-hydrazonen gefunden, hier reagieren aber die α -Verbindungen mit aromatischen Aldehyden auch unter der eben genannten Bedingung nicht, vermutlich weil hier der Eintritt des Aldehyds durch den *ortho*-Substituenten räumlich erschwert ist⁶⁾; dies tritt bei einer Reaktion, die sich ohnehin nicht leicht vollzieht — in siedendem Alkohol z. B. bleibt sie stets aus —, naturgemäß um so deutlicher in Erscheinung. Bringt man dagegen zur alkohol. Lösung der Komponenten eine Spur Salzsäure, so geht der Kondensationsprozeß bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur glatt vor sich, und zwar entstehen auch hier aus den α -Hydrazonen Triazine im Sinne vorstehender Gleichung.

Die β -Hydrazone liefern mit Aldehyden analoge Kondensationsprodukte nicht, bzw. nur infolge partieller Anlagerung, während als Hauptprodukte meist dickflüssige Öle anfallen; jedoch gelang es schließlich in einigen Fällen, auch die Reaktionsprodukte der β -Formen in reinem, kristallinem Zustand zu isolieren. Diese Verbindungen werden leicht wieder in ihre Komponenten zerlegt, und die Analyse ergab, daß sie durch Addition äquimolekularer Mengen Hydrazone und Aldehyd entstanden sind, also eine der Aldol-Kondensation ähnliche Reaktion stattfindet:

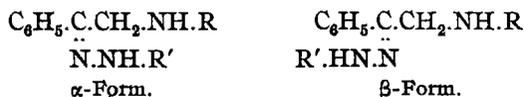


Dieser Verlauf des Prozesses ist offenbar dadurch bedingt, daß in den β -Hydrazonen die *anti*-Form vorliegt, bei der, wie leicht ersichtlich, die räumliche Gruppierung der Atome eine Kondensation mit dem Aldehyd

⁶⁾ vergl. u. a. J. pr. [2] 53, 414.

unter Wasseraustritt ausschließt, es sei denn, daß 2 Mol. Hydrazon mit 1 Mol. Aldehyd zusammentreten, wozu aber hier keine Neigung besteht. Übrigens machten wir weiter die interessante Beobachtung, daß bei gewissen Phenacylamin-hydrazonen die β -Form derart reagiert, daß der Aldehyd dem Hydrazon das Hydrazin entnimmt und sich mit letzterem zu dem entsprechenden Hydrazon vereinigt, während die α -Form in normaler Weise Kondensation zum Triazin erfährt.

Im Hinblick auf die vorstehenden Darlegungen wird man eine ungezwungene Erklärung für das verschiedene Verhalten der beiden Reihen von Phenacylamin-hydrazonen wohl nur in der verschiedenen Lagerung des Hydrazin-Restes finden können, und es scheint uns der Beweis für Stereoisomerie im Sinne der Formeln:



in befriedigender Weise erbracht zu sein.

Es bleibe schließlich nicht unerwähnt, daß wir auch die andere Möglichkeit erwogen haben, nach der Desmotropie im Sinne der Formeln:

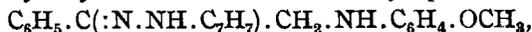


vorliege. Bei dieser Annahme müßte A den α -Hydrazonen entsprechen, da nur hier bei der Kondensation mit Aldehyden Triazine entstehen können, während bei B, den β -Verbindungen, die Addition des Aldehyds am Amin-Stickstoff (bei R) erfolgen sollte. Abgesehen davon, daß desmotrope Formen sich stets leicht umlagern und in Lösungen sich Gleichgewichtslagen einstellen, was bei unseren Isomeren nicht der Fall, ist gegen diese Formulierung vor allem einzuwenden, daß beide Isomeren der Hydrierung nicht zugänglich sind; eine Azoverbindung der Form B sollte aber unbedingt leicht Wasserstoff aufnehmen.

Beschreibung der Versuche.

Wie eingangs bereits erwähnt, tritt nach den bisherigen Beobachtungen die Isomerie-Erscheinung vorwiegend bei den *o*-Tolyl-hydrazonen der Phenacyl-aniline auf. An der Hand einer größeren Versuchsreihe, deren Ergebnisse sich unten zusammengestellt finden, haben wir für die nachfolgenden Versuche das

o-Tolyl-hydrazon des *N*-Phenacyl-*p*-anisidins,



gewählt, da hier die Hydrazon-Bildung glatt verläuft, die Isomeren in annähernd gleicher Menge entstehen und sich aus dem anfallenden Gemenge relativ leicht trennen lassen.

10 g *N*-Phenacyl-*p*-anisidin⁷⁾ werden in 150 ccm Alkohol suspendiert, 6 g reinstes *o*-Tolyl-hydrazin sowie 2 ccm Eisessig hinzugefügt und die Flüssigkeit unter Umschütteln schwach — nicht über 50° — erwärmt, bis Lösung eingetreten. Man überläßt nun die Flüssigkeit sich selbst, worauf nach

⁷⁾ Busch u. Hefele, J. pr. [2] 88, 443. Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß das *N*-Phenacyl-*p*-anisidin bei längerem Kochen in Alkohol partiell in *N*-Diphenacyl-anisidin übergeht, indem 2 Mol. unter Austritt von Anisidin sich zur tertiären Base vereinigen.

kurzer Zeit die Abscheidung der beiden Hydrazon-Isomeren beginnt. Die α -Verbindung, als die schwerer lösliche, krystallisiert zuerst aus, so daß man diese bei einiger Übung in schon fast reinem Zustand abfangen kann, während die zweite Krystallisation natürlich stets ein Gemenge beider Formen darstellt, das man schließlich durch Eiskühlung vollends zur Ausscheidung bringt. Präparativ bietet die vorläufige Abtrennung der α -Form insofern keine Vorteile, als man aus dem in zweiter Linie als Hauptprodukt anfallenden Gemisch doch die beiden Isomeren isolieren muß. Das erhaltene Rohprodukt (12—13 g) schmilzt unscharf zwischen 88° und 124° und wird behufs Trennung der beiden Isomeren mit 200 ccm Alkohol (96-proz.) bei 40 — 50° digeriert; dabei bleibt die

α - oder *syn*-Form

als hellgelbes Krystallpulver zurück, das jetzt bereits einen Schmp. von 139 — 144° zeigt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man dies Hydrazon in hellgelben, glänzenden Nadelchen, die im Zustand vollkommener Reinheit bei 145 — 146° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, auch ziemlich leicht in Äther; von Alkohol wird die Substanz erst bei Siedetemperatur in größerer Menge aufgenommen, in niedrig siedendem Petroläther ist sie kaum löslich.

Beim Umkrystallisieren färben die Hydrazone sich immer mehr gelb. Diese so leicht einsetzende Autoxydation wird verhindert, wenn man den alkohol. Lösungen einen Tropfen Hydrazinhydrat hinzufügt.

o.1438 g Sbst.: 15.5 ccm N (12.5° , 724 mm). — $C_{22}H_{23}ON_3$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.25.

Die β - oder *anti*-Form krystallisiert aus dem alkohol. Auszug des Roh-Hydrazons beim Abkühlen in schwach gelblichen Nadelchen aus, die in reinem Zustand bei 95 — 96° schmelzen; aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Wasser noch eine geringe Menge eines weniger reinen Produktes gewonnen werden, während nach längerem Stehen der Lösung beim Einengen der unten beschriebene Azokörper anfällt. Das β -Hydrazon zeigt in allen Solvenzien eine größere Löslichkeit als die α -Verbindung; leicht löslich in siedendem Alkohol, in Äther, Benzol und Chloroform, auch von siedendem Petroläther wird es in erheblicher Menge aufgenommen.

o.2004 g Sbst.: 21.4 ccm N (13° , 724 mm). — $C_{22}H_{23}ON_3$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.14.

Oxydation: Wie oben bemerkt, findet man in den Mutterlaugen der Hydrazone ein bräunlich- bis orangegelb gefärbtes Produkt, aus dem sich durch wiederholtes Umkrystallisieren das um 2 Wasserstoffatome ärmere Azoderivat des Hydrazons, $C_6H_5 \cdot C(N:N \cdot C_7H_7) : CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, isolieren läßt. Dieses Oxydationsprodukt kann man leicht in reiner Form gewinnen, indem man eines der beiden Hydrazon-Isomeren oder auch deren direkt anfallendes Gemisch mit gelbem Quecksilberoxyd etwa 1 Stde. in Alkohol kocht, wobei das Oxyd sich nur gelbgrau färbt, die Oxydation — offenbar unterstützt durch Autoxydation — aber doch zu Ende geführt ist. Nach dem Einengen der vom Metalloxyd abfiltrierten Lösung erhält man orangefarbene bis orangerothe Nadeln, die beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol mit hübsch seidenartigem Glanz anfallen und bei 138 — 139° schmelzen. Die Substanz wird von Alkohol erst bei Siedetemperatur in größerer Menge aufgenommen, sie ist schwer löslich in Petroläther, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform.

o.1365 g Sbst.: 14.3 ccm N (8° , 730 mm). — $C_{22}H_{21}ON_3$. Ber. N 12.24. Gef. N 12.22.

Die schön tiefrote Lösung der Azoverbindung in Eisessig wird durch Zinkstaub fast momentan entfärbt; aus der Lösung erhält man dann das Hydrazon, und zwar in der hochschmelzenden α -Form zurück.

Sehr glatt vollzieht sich nach Versuchen von Hrn. W. Pechtold die Oxydation des Hydrazons unter der Einwirkung des Azodicarbonsäure-äthylesters⁸⁾. Übergießt man das β -Hydrazon mit dem Azo-ester, so setzt die Reaktion fast momentan unter starker Erwärmung ein, die Masse schmilzt zu einem roten Öl zusammen, das bald krystallin erstarrt. Wird die Krystallmasse in Chloroform gelöst und etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzugegeben, so erhält man beim Verdunsten des Chloroforms verfilzte, seidenglänzende, orangerote Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den oben angegebenen Schmp. 138—139° besitzen. Der aus dem Azo-ester durch die Wasserstoff-Aufnahme entstandene leicht lösliche Hydrazindicarbonsäure-ester findet sich in den letzten Anteilen der Mutterlaugen.

Im Gegensatz zum Isomeren reagiert das α -Hydrazon nur sehr träge mit Azodicarbonsäure-ester, nach stundenlangem Stehen ist ein großer Teil des Hydrazons noch unverändert. Erwärmt man dagegen das Gemisch aus Hydrazon und überschüssigem Azo-ester einige Minuten im Wasserbad, bis sich ein klares, rotes Öl gebildet, so ist die Reaktion beendet; man löst in wenig Äther, gibt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und läßt den Äther abdunsten, dabei erhält man das Dehydrierungsprodukt des Hydrazons in den charakteristischen orangefarbenen Nadeln.

Beim Zusammenbringen von Hydrazon und Azo-ester, gleichgültig ob mit oder ohne Lösungsmittel, macht sich übrigens stets eine geringe Gasentwicklung bemerkbar, ein Zeichen, daß noch eine Nebenreaktion stattfindet, auch färbt sich die Reaktionsflüssigkeit bei längerem Stehen dunkelbraun und liefert nur öliges Produkt; immerhin betrug die Ausbeute an dem Dehydrierungsprodukt des Hydrazons 80—90% der berechneten beim β -, ca. 50% beim α -Hydrazon.

Reduktion: Werden die Hydrazone mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, sei es in alkoholischer oder in Eisessig-Lösung, so bleiben sie unverändert, solange man die Temperatur nicht über 60° steigen läßt; erhitzt man dagegen in Eisessig mit Zinkstaub längere Zeit auf dem Wasserbad, so kann man dem mit Alkali übersättigten Filtrat vom Zink mittels Äthers eine Base entziehen, die an ihrem Chlorhydrat und der Acetylverbindung als *p*-Anisidin erkannt wurde. Dies Ergebnis war bei beiden Isomeren das gleiche; die Hydrazon-Molekel wird hier also in beiden Fällen zerlegt. Durch Natrium-amalgam wird weder die α - noch die β -Form angegriffen, selbst nicht bei stundenlangem Erwärmen auf dem Wasserbad.

Umlagerung: Leitet man in die noch warme alkohol. Lösung des β -Hydrazons kurze Zeit Schwefelwasserstoff ein, so hellt sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit etwas auf, beim Erkalten fällt ein Produkt an, das schon einen Schmelzpunkt gegen 140° zeigt und nach dem Umkrystallisieren die α -Verbindung in reiner Form ergibt.

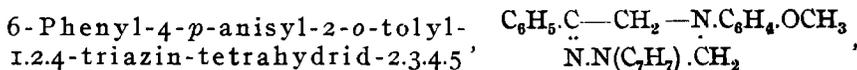
Kondensation mit Aldehyden.

1. Formaldehyd.

a) Das α -Phenacylanisidin-tolyhydrazon wurde in möglichst wenig siedendem Alkohol aufgenommen und zu der heißen Lösung Form-

⁸⁾ vergl. B. 56, 1602 [1923].

aldehyd (40-proz. wäßrige Lösung) im Überschuß gegeben. Die Kondensation geht in wenigen Augenblicken vor sich, und das in Alkohol schwer lösliche



beginnt alsbald in gelblichen Nadeln auszukristallisieren. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther. Behandelt man die Chloroform-Lösung mit Tierkohle, so wird sie fast vollkommen entfärbt, und auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Triazin nun in glänzenden, farblosen Nadeln ab, die bei 143—144° schmelzen. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure erfolgt Aufspaltung der Ring-Molekel unter Abgabe von Formaldehyd.

0.0929 g Sbst.: 9.5 ccm N (13°, 738 mm). — C₂₃H₂₃ON₃. Ber. N 11.77. Gef. N 11.83.

b) Das niedrig schmelzende β-Hydrason liefert unter den gleichen Bedingungen zwar auch eine geringe Menge (etwa 10% vom Ausgangsmaterial) von obigem Triazin, dessen Bildung man auf eine partielle Umlagerung in die α-Form zurückführen muß, das Hauptprodukt besteht aber aus einem gelben Öl, das aus der Reaktionsflüssigkeit durch Wasser gefällt wird und keine Neigung zum Krystallisieren zeigt. Die mit Ätzkali getrocknete ätherische Lösung dieses Produktes hinterließ beim Verdunsten des Äthers wiederum ein dickflüssiges Öl, das bereits bei gelindem Erwärmen Formaldehyd abspaltet; es scheint also ein lockeres Additionsprodukt aus Hydrason und Aldehyd vorzuliegen.

2. Acetaldehyd.

Versetzt man die konz. alkohol. Lösungen der Isomeren mit überschüssigem Acetaldehyd, so gibt sich der Unterschied zwischen beiden deutlich zu erkennen. Aus der Lösung der α-Form beginnt nach kurzer

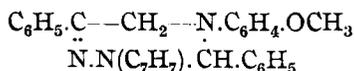
Zeit das Triazin $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{.C} \\ \vdots \\ \text{1.2.4-triazin-tetrahydrid-2.3.4.5} \end{array} \text{---CH}_2\text{---} \begin{array}{c} \text{N.C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3 \\ \vdots \\ \text{N.N(C}_7\text{H}_7\text{).CH.CH}_3 \end{array}$ in lebhaft glasglänzenden,

farblosen Nadeln auszukristallisieren, während die Lösung des Isomeren dauernd klar bleibt. Das Triazin ist in kaltem Alkohol wenig löslich, von siedendem wird es in erheblicher Menge aufgenommen; es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform. Schmp. 127—128°.

0.1086 g Sbst.: 11.1 ccm N (13°, 738 mm). — C₂₄H₂₅ON₃. Ber. N 11.32. Gef. N 11.72.

3. Benzaldehyd.

Das α-Hydrason wird mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd in siedendem Alkohol gelöst, und in die noch warme Lösung werden 1—2 Tropfen Salzsäure gegeben. Nach einiger Zeit setzt sich das Kondensationsprodukt in runden Krystalldrüsen ab, die in Alkohol, Äther und Petroläther schwer, in Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther erhält man das Triazin



in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 170°. Beim Erwärmen mit 30-proz. Schwefelsäure macht sich alsbald der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar.

0.1016 g Sbst.: 9.15 ccm N (19°, 733 mm). — C₂₉H₂₇ON₃. Ber. N 9.7. Gef. N 9.98.

nach Waschen mit Äther 2-mal aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert, in glasglänzenden, fast farblosen, derben Nadeln oder Säulen vom Schmp. 166° erhalten wurden. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

0.1203 g Sbst.: 0.3395 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.0876 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 738 mm).

C₃₀H₂₂O₂N₈. Ber. C 77.75, H 6.26, N 9.07. Gef. C 76.99, H 6.9, N 9.25.

b) Das β-Hydrazon liefert mit Anisaldehyd eine gelbliche Krystallmasse, die sich als ein Gemenge von Triazin und dem Additionsprodukt erwies, dessen Trennung einige Sorgfalt erfordert. Zunächst wurde das Gemenge wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, wobei jedesmal das Triazin, als der schwerer lösliche Anteil, durch fraktioniertes Lösen nach Möglichkeit zurückgehalten wurde. Schließlich gewannen wir den leichter löslichen Anteil in glänzenden, gelblichen Prismen, die bei 152° schmolzen und sich bei der Analyse als das Additionsprodukt aus gleichen Molekülen Hydrazon und Aldehyd erwiesen. Löslich in siedendem Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform. In vorliegendem Falle muß ein erheblicher Teil des β-Hydrazons umgelagert worden sein, denn das Rohprodukt enthält ca. 40% an Triazin.

0.1002 g Sbst.: 0.2766 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.0601 g Sbst.: 4.7 ccm N (13°, 730 mm).

C₃₀H₃₁O₃N₈. Ber. C 74.84, H 6.44, N 8.73. Gef. C 75.28, H 7.10, N 8.94.

6. *p*-Dimethylamino-benzaldehyd.

a) Das α-Hydrazon liefert das Triazin
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 \\ \text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} ;$$

dies fällt als gelbes Krystallpulver an, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in durchsichtigen, gelblichen, derben Nadeln vorlag. Schmp. 158°. Aus Chloroform-Alkohol erhält man citronengelbe, glasglänzende Prismen. Sehr schwer löslich in Alkohol, auch schwer in Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

0.1264 g Sbst.: 0.3614 g CO₂, 0.078 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 11.32 ccm N (14°, 728 mm).

C₃₁H₃₂ON₄. Ber. C 78.15, H 6.72, N 11.76. Gef. C 77.96, H 6.85, N 11.8.

b) Das Reaktionsprodukt aus β-Hydrazon fiel als eine mit dunkelbraunem Öl durchtränkte Krystallmasse an, die durch Waschen mit Äther von dem Öl befreit werden konnte. Die zurückbleibenden Krystalle erwiesen sich als ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol wie Chloroform. Aus Chloroform-Alkohol kamen gelbe, kleine Prismen zur Abscheidung, die bei 118° schmolzen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug nur etwa 1/3 der berechneten Menge; Triazin wurde nicht vorgefunden; auch ließ sich aus dem oben erwähnten Öl kein einheitliches Produkt isolieren.

0.1103 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 734 mm). — C₃₁H₃₄O₂N₄. Ber. N 11.3. Gef. N 11.5.

In der nachfolgenden Tabelle sind die bisher gewonnenen und untersuchten Hydrazone zusammengestellt. Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf das Mengenverhältnis, in dem die Isomeren im Reaktionsprodukt aus Phenacylamin und Hydrazin vorhanden waren.

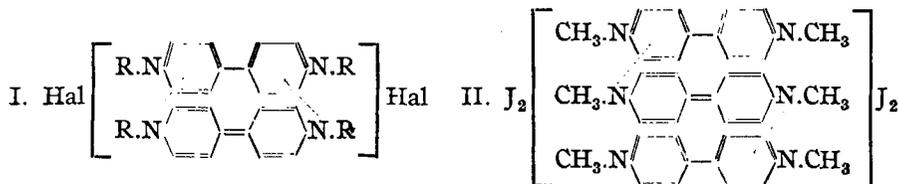
Substituenten		α $C_6H_5.C.CH_2.NH.R$ N.NH.R'		β $C_6H_5.C.CH_2.NH.R$ R'.HN.N	
R	R'	Menge %	Schmp. 0	Menge %	Schmp. 0
Phenyl	Phenyl		106.5	—	—
<i>p</i> -Tolyl	„	80	140	20	95
„	<i>o</i> -Tolyl	90	160—162	10	96—97
Phenyl	„	90	148.5	10	95—96
<i>o</i> -Tolyl	„		147—148	—	—
<i>o</i> -Anisyl	„	60	127—128	40	115—117
<i>p</i> -Anisyl	„	50	146	50	95—96
<i>p</i> -Chlor-phenyl	„		102—104	—	—
<i>as. m</i> -Xyllyl	„	50	137—138	50	75—77
<i>p</i> -Tolyl	<i>as. m</i> -Xyllyl		149—150	—	—
<i>o</i> -Tolyl	„		118—120	—	—
<i>p</i> -Tolyl	<i>o</i> -Anisyl		136—137	—	—
„	<i>o</i> -Chlor-phenyl	50	142	50	96
„	<i>m</i> - „		92	—	—
„	<i>p</i> - „		138	—	—
„	α -Naphthyl	60	147—158	40	84

**350. Bruno Emmert, Gerhard Jungck und Heinz Häffner:
Über chinhydron-artige Verbindungen des Dihydro- γ, γ' -dipyridyls.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. September 1924.)

Vor einiger Zeit¹⁾ konnte gezeigt werden, daß Dipyridyl-Dihalogenbenzylate durch eine Reihe von Reduktionsmitteln, darunter auch durch Dimethyl-[tetrahydro-dikollidyl], in das halb-chinoide Tetrabenzyl-dipyridylviolett-halogenid (I) übergeführt werden. Als wir nun Dimethyl-



[tetrahydro-dikollidyl] auch auf Dipyridyl-Dijodmethylat zur Einwirkung brachten, entstand eine Substanz, die sich durch die Gestalt der Krystalle und deren dunkle, annähernd schwarze Farbe von den bisher bekannten Dipyridylviolett-halogeniden unterschied. In andern Eigenschaften ähnelt sie aber wieder dieser Körperklasse. So sind ihre Lösungen blau gefärbt. Diese Farbe verschwindet beim Schütteln mit Luft, und zwar rasch in wäßriger oder alkohol. Lösung, langsamer in Aceton und recht langsam in Pyridin²⁾.

¹⁾ B. 55, 2322 [1922], 56, 491 2068 [1923].

²⁾ vergl. Emmert u. Varenkamp, B. 55, 2326 [1922], 56, 496 [1923].