

Wir werden demnächst auch über die Reaktion zwischen Dibenzoylperoxyd und Cyclohexen berichten. Hier verläuft neben der Einwirkung nach dem R.H-Schema wahrscheinlich eine zweite Reaktion, bei der eine symmetrische Aufspaltung der Sauerstoff-Brücke des Peroxyds und Addition an die Doppelbindung unter Bildung eines Dibenzoats stattfindet. Auch in diesem Falle äußert sich mithin wieder die schon früher²⁰⁾ von uns erwähnte Analogie des Dibenzoylperoxyds mit dem Element Chlor.

Deventer, Laborat. Novadel. — Breda (Holland), Laborat. d. Holl. Kunstzyde Industrie.

105. Sven Bodforss: Über ein isomeres Benzal-phenylhydrazon.

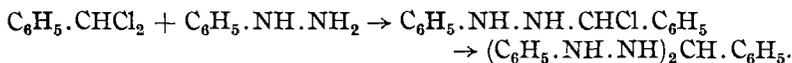
(Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Durch Messung der Geschwindigkeiten bei der Umsetzung zwischen Phenyl-hydrazin und aromatischen Aldehyden in alkoholischer Lösung habe ich es wahrscheinlich machen können, daß diese Reaktionen über wenigstens zwei Zwischenstufen verlaufen¹⁾. Das eine dieser Zwischenprodukte, das sich aus je 1 Mol. der Komponenten zusammensetzt, wurde schematisch vorläufig mit Formel I, das zweite, das nur bei einem Überschuß an Phenyl-hydrazin nachgewiesen werden konnte, mit Formel II bezeichnet



Vor längerer Zeit hat dagegen Causse²⁾ die Ansicht geäußert, daß das Einwirkungsprodukt von Benzaldehyd auf Phenyl-hydrazin die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$, $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ besitze. Die daran anschließenden Versuche von Emil Fischer³⁾ bestätigten jedoch nur dessen frühere Angaben, nach welchen dem Benzal-phenylhydrazon die allgemein angenommene Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zukommt. Nach den bei den reaktionskinetischen Versuchen gemachten Beobachtungen über die Existenz von Zwischenkörpern ist es wohl nicht ganz ausgeschlossen, daß Causse zufällig einen von diesen unter den Händen gehabt hat, obgleich sie, wie meine Messungen zeigen, unter den dabei vorliegenden Bedingungen schnell umgewandelt werden.

Um nun möglicherweise einen Körper der Formel II zu erhalten, habe ich die Einwirkung von Benzalchlorid auf Phenyl-hydrazin untersucht; denn es wäre möglich, daß die Reaktion im Sinne des folgenden Schemas stufenweise zu II führen könnte:



Es ist mir aber nicht gelungen, diesen Verlauf zu realisieren. Die Umsetzung ist kompliziert und scheinbar sehr launisch, da kleine, manchmal unkontrollierbare Variationen in der Ausführung das Resultat beeinflussen. Als Hauptprodukt bildet sich unter allen untersuchten Bedingungen α -Benzal-

²⁰⁾ vergl. B. 59, 66 [1926].

¹⁾ Bodforss, Trumphy, Ph. Ch. 109, 223 [1924].

²⁾ Bl. [3] 15, 845 [1896], 17, 480 [1897]. ³⁾ B. 30, 1240 [1897].

phenylhydrazon. Daneben entsteht in wechselnden Mengen ein bisher nicht beschriebenes Isomeres, das ich als γ -Benzal-phenylhydrazon bezeichnen möchte. Die β -Verbindung von Thiele und Picard⁴⁾ ist zwar fraglich gemacht worden⁵⁾, da aber ihre Eigenschaften von den genannten Forschern sehr eingehend und gewissenhaft beschrieben worden sind, darf diese β -Verbindung meines Erachtens nicht ohne weiteres aus der Literatur gestrichen werden. Außerdem bildet sich bei meinen Versuchen unter gewissen Bedingungen in kleinen Mengen Tetraphenyl-1.3.4.6-[tetrazin-1.2.4.5-dihydrid-1.4] (III).

Die Entstehung des γ -Hydrazons steht im Einklang mit älteren, von Hantzsch, Kraft⁶⁾ und Overton⁷⁾ bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anisyl-phenyl-ketonchlorid gemachten Beobachtungen, bei welchen sich ebenfalls ein Gemisch von zwei isomeren Hydrazonen bildet.

Die γ - und die α -Modifikation sind einander sehr ähnlich. Sie schmelzen bei derselben oder fast derselben Temperatur. Die Schmelzpunkte für α finden sich bei den einzelnen Autoren sehr verschieden — zwischen 152⁰ und 160⁰ — angegeben. Ich habe an reinen, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisierten Präparaten stets 157—158⁰ (unkorr.) beobachtet. Die Schmelzen von α und γ (die natürlich wegen thermischer Zersetzung nicht rein sein können) sind wahrscheinlich miteinander nicht identisch. Die α -Schmelze liefert, aus Alkohol umgelöst, nur α -Substanz und die γ -Schmelze, so weit dies beobachtet werden konnte, nur γ -Verbindung. Die beiden Isomeren unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre verschiedene Löslichkeit. Die γ -Modifikation ist in Alkohol viel leichter löslich. α bildet, in reinem Zustande und im Dunkeln dargestellt, fast farblose Nadelchen; das γ -Isomere wird auch nach wiederholter Umkrystallisation und Behandlung mit Blutkohle in stark gelben, zugespitzten, von der ersten Form leicht unterscheidbaren Krystallnadeln erhalten. Ein anderer Unterschied ist ihr Verhalten im Licht. Während α im diffusen Tageslicht nach wenigen Stunden, im Sonnenlicht schon nach Minuten, die bekannte Phototropie zeigt, bleibt die γ -Verbindung auch bei tagelang fortgesetzter Sonnenbestrahlung unverändert; doch ist es sehr schwer, eine so reine Fraktion zu erhalten. Bei längerer Aufbewahrung an der Luft wird γ nach und nach unter Braunfärbung zersetzt, während α jahrelang unverändert bleibt.

In chemischer Hinsicht habe ich bisher keinen Unterschied beobachten können. Beide werden z. B. von Quecksilberoxyd in bekannter Weise oxydiert, und mit Benzoldiazoniumchlorid⁸⁾ ist nur Formazyl-benzol erhalten worden. Ich glaube demnach kaum, daß wir es hier mit *cis-trans*-Isomeren zu tun haben. Die Molekulargewichts-Bestimmung (durch Gefrierpunkts-Erniedrigung ermittelt) zeigt aber einwandfrei dasselbe und zwar das einfache Molekulargewicht. Die für γ (in Benzol-Lösung) mit zunehmender Konzentration gefundene, ziemlich kleine Assoziations-Zunahme ist auch ungefähr dieselbe wie sie v. Auwers⁹⁾ für die α -Form-(in *p*-Dichlor-benzol) bestimmt hat.

4) B. 31, 1249 [1898].

5) Lockemann, Lucius, B. 46, 150 [1913].

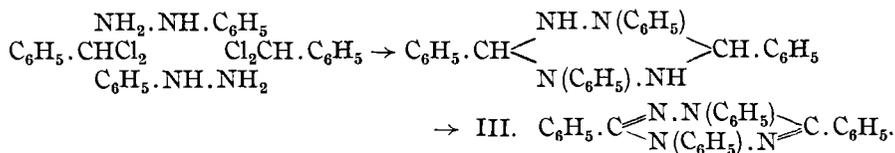
6) B. 24, 3524 [1891].

7) B. 26, 9, 18 [1893].

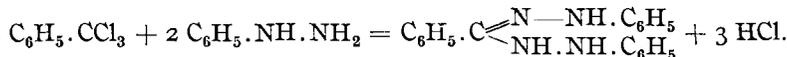
8) Über das Verhalten von stereoisomeren Hydrazonen gegen Diazoverbindungen vergl. Busch, Beust, B. 58, 442 [1925].

9) B. 33, 1303 [1900].

Die Bildung des Tetraphenyl-tetrazin-dihydrids (III) erscheint ziemlich rätselhaft. Man könnte annehmen, daß das Benzalchlorid mit Phenyl-hydrazin sich zuerst zu einem Tetrazin-hexahydrid kondensiert, welches dann unter Wasserstoff-Abspaltung (oder Oxydation) in das Dihydrid übergeht:



Bei Verwendung von ganz reinem, aus Benzaldehyd dargestelltem Benzalchlorid habe ich aber kein Tetrazin erhalten. Es lag daher nahe anzunehmen, daß das zuerst verwendete Präparat Benzotrichlorid enthielt. Wir hätten dann bei der Reaktion mit Phenyl-hydrazin ein Tetrazin-dihydrid zu erwarten, in Analogie mit der Reaktion zwischen Chloroform und Hydrazinen¹⁰⁾. Ich habe deshalb diesen Gedankengang weiter verfolgt und die Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenyl-hydrazin eingehend untersucht. Das erwartete Tetrazin konnte aber nicht beobachtet werden. Die Reaktion ist offenbar kompliziert und führt gern zu unkrystallisierbaren Schmier. Unter gewissen Bedingungen entsteht Formazylbenzol, offenbar in guter Ausbeute, die Verbindung ist aber wegen der Nebenprodukte schwer zu reinigen. Die Reaktion verläuft demnach im Sinne der Gleichung:



Außerdem entsteht in ganz kleinen Mengen ein bei 179—180° schmelzender Körper, der aber nicht weiter untersucht worden ist.

Beschreibung der Versuche.

Tetraphenyl-1.3.4.6-[tetrazin-1.2.4.5-dihydrid-1.4] (III).

16.1 g Benzalchlorid (techn., Merck) und 21.6 g Phenyl-hydrazin (2 Mol.) wurden in 50 ccm Alkohol gelöst. Es trat in der Kälte keine Reaktion ein. Bei schwachem Erwärmen färbte sich die Flüssigkeit rot, und bald begann ein dicker Niederschlag von Phenylhydrazin-Hydrochlorid auszufallen. Die Reaktion wurde durch 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Beim Abkühlen erhielt ich eine gelbbraune Masse, die noch stark nach Benzalchlorid roch. Es wurde mit Wasser verdünnt und sorgfältig auf der Nutsche ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde die Krystallmasse mit siedendem Alkohol behandelt. Der größte Teil konnte dadurch leicht herausgelöst werden. Der kleine Rückstand wurde abgesaugt und 2-mal aus Eisessig umgelöst. Kleine, goldglänzende Krystallnadeln vom Schmp. 201—201.5° (unkorr.). Ausbeute 0.17 g.

20.810 mg Sbst.: 60.648 mg CO₂, 10.595 mg H₂O. — 5.315 mg Sbst.: 0.708 ccm N (13°, 711 mm).

C₂₆H₂₄N₄. Ber. C 79.6, H 6.1, N 14.3. Gef. C 79.5, H 5.7, N 14.9.

¹⁰⁾ Ruhemann, Elliot, Soc. 53, 850 [1888]; Ruhemann, Soc. 55, 242 [1889], 57, 50 [1890].

Zur sicheren Feststellung ihrer Identität wurde die Verbindung mit einem Präparat verglichen, das nach Bamberger¹²⁾ durch Oxydation von α -Benzal-phenylhydrazon mit Jod dargestellt worden war.

γ -Benzal-phenylhydrazon.

Die alkohol. Mutterlauge von der obengenannten Verbindung wurde in der Siedehitze langsam mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann stehen gelassen. Es schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Kaltwerden der Lösung rasch abfiltriert wurden. Sie bestehen hauptsächlich aus dem altbekannten α -Benzal-phenylhydrazon. Aus der Mutterlauge wurde bei vollständigem Ausfällen mit Wasser eine zweite Fraktion erhalten, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als die neue γ -Modifikation erwies.

In besserer Ausbeute und reinerem Zustande habe ich die Verbindung wie folgt erhalten: 16.2 g Benzalchlorid (aus Benzaldehyd, Sdp. 205.2—206°, Therm. i. D.) und 32.4 g Phenyl-hydrazin (3 Mol.) wurden mit 50 ccm Alkohol verdünnt und unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit trat eine heftige Reaktion ein, und die ganze Mischung erstarrte zu einem gelben Krystallkuchen. Letzterer wurde mit einem Glasstabe gut zerstoßen und das Erhitzen dann 2 Stdn. weiter fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wurden die Krystalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis alles Hydrochlorid entfernt war. Die Masse wurde abgepreßt und nach dem Trocknen über Nacht an der Luft mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge siedenden Alkohols behandelt. Paßt man die Alkoholmenge gut ab, so kann man dabei erreichen, daß der größte Teil des α -Hydrazons ungelöst bleibt, der in der Hitze abfiltriert wird. Ausbeute 10.8 g. Aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen orangerote Nadeln der γ -Verbindung ab, die durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol rein erhalten werden kann. Schnmp. 154—155°. Ausbeute 2.9 g.

20.385 mg Sbst.: 59.20 mg CO₂, 11.40 mg H₂O. — 5.095 mg Sbst.: 0.681 ccm N (14°, 711 mm).

C₁₃H₁₂N₂. Ber. C 79.6, H 6.1, N 14.3. Gef. C 79.2, H 6.3, N 14.9.

0.2390 g Sbst. in 11.49 g Benzol: $\Delta = 0.517^\circ$. — 0.4740 g Sbst. in 14.3 g Benzol: $\Delta = 0.801^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 196. Gef. Mol.-Gew. 205, 211.

Löslichkeit von α - und γ -Benzal-phenylhydrazon in Alkohol von 95 Vol.-Proz.: 100 ccm lösen bei 24° von α 1.422 g und von γ 2.080 g.

Benzalchlorid und Semicarbazid.

In der Hoffnung, in ähnlicher Weise wie oben mit Hilfe von Benzalchlorid ein isomeres Benzal-semicarbazon zu erhalten, habe ich eine Mischung von Benzalchlorid (3.2 g), Semicarbazid-Hydrochlorid (4.4 g) und Natriumcarbonat (2.1 g) mit siedendem Alkohol einige Stunden gekocht. Die beim Abkühlen ausfallende Substanz wurde nach dem Waschen mit Wasser aus heißem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Es wurde aber nur eine bei 214° schmelzende Verbindung angetroffen, die mit dem altbekannten, aus Benz-

¹¹⁾ Bamberger, Grob, B. 34, 523 [1901]; Bamberger, Pemsel, B. 36, 356 [1903].

aldehyd dargestellten Benzal-semicarbazon¹²⁾ identisch war. Aus Wasser umgelöst, wird sie leichter rein erhalten. Schmp. 219—220⁰ (unkorr.).

0.1095 g Subst.: 24.3 ccm N (21⁰, 756 mm). — C₈H₉ON₃. Ber. N 25.8. Gef. N 25.6.

Zum Vergleich wurde die Verbindung ebenfalls aus Benzaldehyd dargestellt. Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit waren die gleichen wie bei dem Produkt aus Benzalchlorid. Eine bei 100⁰ gesättigte wäßrige Lösung schied beim Abkühlen auf Zimmertemperatur 0.29 g aus.

Benzotrichlorid und Phenyl-hydrazin.

I. Einwirkung in der Kälte: 8.3 g Phenyl-hydrazin wurden in 30 g Alkohol mit 4 g Benzotrichlorid versetzt. Es fand keine Reaktion statt. Nach Zusatz von ganz wenig Kupferpulver (Naturkupfer C) färbte sich die Lösung schnell orangerot und erstarrte nach wenigen Minuten trotz guter Kühlung zu einer gelben Krystallmasse von Benzal-phenylhydrazon (Schmp. 157⁰) und Phenylhydrazin-Hydrochlorid.

II. Einwirkung in der Hitze: Die oben erwähnte Lösung von Phenyl-hydrazin und Benzotrichlorid in Alkohol wurde unter Rückfluß gekocht. Sie färbte sich hierbei rasch tief dunkelrot und erstarrte bald zu rotbraunen Krystallen. Die Hauptmasse ist offenbar (neben Phenylhydrazin-Hydrochlorid) Formazy1-benzol, Schmp. 173⁰. Durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol konnte außerdem in ganz geringer Menge eine in gelbroten Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 179—180⁰ erhalten werden. In Benzol und Eisessig verläuft die Umsetzung scheinbar nicht so einfach. Benzol scheint jedoch hauptsächlich Benzal-phenylhydrazon zu geben.

Malmö, Tekniska Läroverkets Chem. Lab.

106. Edward de Barry Barnett und Marcus Aurelius Matthews: Über 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthracen.

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 1. Februar 1926).

Es ist bereits nachgewiesen worden¹⁾, daß Halogenatome in α -Stellung einen tiefgehenden Einfluß auf die Reaktivität der *meso*-Stellungen des Anthracens ausüben, so daß z. B. das 1.5-Dichlor-anthracen sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Anthracen selbst unterscheidet. Das Vorhandensein einer Phenylgruppe in einer der *meso*-Stellungen macht ebenfalls einen starken Einfluß geltend, doch ist dieser seiner Natur nach im allgemeinen entgegengesetzt dem eines α -Halogenatoms. Von diesem Gesichtspunkt aus mußte es von Interesse sein, die Eigenschaften einer Verbindung zu untersuchen, in welcher diese beiden, in ihrer Wirkung entgegengesetzten Gruppen gleichzeitig vorhanden waren. Für diesen Vergleichszweck wurde das 1.5-Dichlor-9-phenyl-anthracen ausgewählt.

Bei der Darstellung des 9-Phenyl-anthrone aus dem 9-Brom-anthron und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid²⁾ treten harzige Nebenprodukte in so erheblicher Menge auf, daß sich die Reinigung des Pro-

¹²⁾ Thiele, A. **270**, 34 [1892].

¹⁾ Soc. **123**, 2549 [1923]; R. **43**, 530 [1924], **44**, 728, 818, 894 [1925]; B. **58**, 976 [1925].

²⁾ Barnett und Cook, Soc. **123**, 2631 [1923].