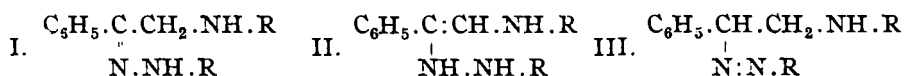


245. M. Busch, Ludwig Wesely und Oskar Küspert: Zur Kenntnis der Hydrazone-Isomerie, II. Mitteil.: Auftreten von Molekular-Verbindungen stereoisomerer Hydrazone.

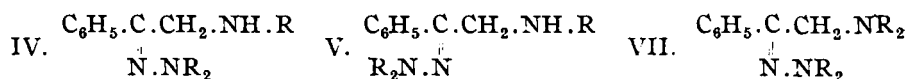
[Aus d. Institut für angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Mai 1931.)

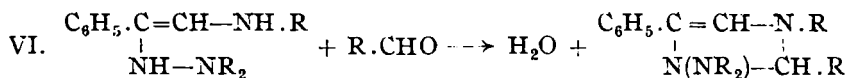
Obwohl durch die Untersuchungen von Busch, Friedenberger und Tischbein¹⁾ die Isomerie der Keton-hydrazone am Beispiel der Hydrazone von Phenacylaminen als Raumisomerie im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Theorie gesichert erscheint, so war — namentlich im Hinblick auf neuere Erfahrungen bei Ketoximen²⁾ — die Möglichkeit von Desmotropie im Sinne der Formeln I, II oder III nicht ganz von der Hand zu weisen, wenn auch



Umlagerungen sich hier nicht mit der Leichtigkeit vollziehen, wie dies bei Desmotropie der Regel nach zu beobachten. Aus l. c. dargelegten Gründen war III kaum in Betracht zu ziehen und scheidet vollends aus, nachdem die Hydrazone aus asymm. dialkylierten Hydrazinen die fraglichen Isomerie-Erscheinungen ebenfalls aufweisen, wie die vorliegende Arbeit zeigt. Es konnte sich jetzt also nur noch um Desmotropie im Sinne der Formeln I und II handeln. Die Frage mußte sich an Hand der genannten Dialkyl-hydrazone entscheiden lassen; wenn diese stereoisomer sind im Sinn der Formeln IV und V, so können beide mit Aldehyden nicht in Reaktion



treten, während bei den Desmotropen der Form II eine Kondensation zu dem so leicht sich bildenden Imidazolring erfolgen müßte:



Wir fanden, daß keines der beiden Isomeren mit Aldehyden in Reaktion zu bringen ist. Dieser negative Befund läßt demnach schließen, daß in den gefundenen beiden Formen die Stereoisomeren IV und V vorliegen müssen.

Bei den in Frage stehenden Dialkyl-hydrazonen haben wir nun die auffallende Beobachtung gemacht, daß sie in drei Formen auftreten, die in Farbe und Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit eine unverkennbare Verschiedenheit aufweisen. Bei der Darstellung der Hydrazone fällt aus der Reaktionsflüssigkeit zunächst ein Produkt an, dessen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus gewissen Lösungsmitteln erheblich sinkt. Während die Krystalle des Rohproduktes einen ganz einheitlichen Eindruck machen, sind in dem umkrystallisierten Präparat häufig 2 verschiedene Körper zu

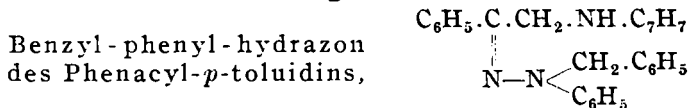
¹⁾ B. 57, 1783 [1924].

²⁾ M. Busch u. R. Kämmerer, B. 63, 649 [1930].

erkennen; in bestimmten Solvenzien (Kohlenwasserstoffen, Äther, Essigester u. a.) bleibt jedoch das erste hochschmelzende Reaktionsprodukt erhalten, d. h. beim Umkrystallisieren steigt normalerweise der Schmelzpunkt und bleibt schließlich konstant. Um die oben angedeutete Zerlegung des hochschmelzenden, gewöhnlich orangefarbenen Rohproduktes praktisch durchzuführen, wählt man am besten Chloroform-Alkohol. Man löst die Substanz in kaltem Chloroform und fügt etwas Alkohol hinzu; beim Verdunsten des Chloroforms kommen zunächst intensiv gelbe, meist derbe Krystalle zur Ausscheidung, während späterhin hellgelbe bis gelbliche Gebilde (feine Nadeln) erscheinen. Durch mechanische Trennung, fraktioniertes Lösen und Krystallisieren lassen sich die beiden, zu etwa gleichen Teilen anfallenden Körper in reiner Form mit konstantem Schmelzpunkt gewinnen; sie erweisen sich als die stereoisomeren Formen des betreffenden Hydrazons. Wir bezeichnen das niedriger schmelzende als das *n*-, das andere als das *h*-Hydrazon, wobei man aus Analogie-Gründen in dem *h*-Hydrazon die *syn*- (IV), in dem *n*-Hydrazon die *anti*-Form (V) erblicken darf³⁾.

Beim Kochen in Alkohol geht die *n*-Form sehr langsam in die andere über; in siedendem Eisessig vollzieht sich diese Umlagerung zuweilen in wenigen Minuten. Die Schmelzpunkte der beiden Isomeren differieren um wenige Grade, während die dritte Form um etwa 20° höher schmilzt, durchweg dunklere Färbung und geringere Löslichkeit aufweist. In dieser dritten Hydrazon-Form liegt, wie aus ihrem Verhalten deutlich hervorgeht, eine Molekülverbindung vor, die sich nicht nur in die Isomeren zerlegen, sondern aus ihnen ohne Mühe auch wieder aufbauen läßt. Durch Zusammenschmelzen oder Lösen gleicher Teile *h*- und *n*-Hydrazon erhält man die hochschmelzende Form zurück. Abgesehen von der optischen Aktivität der Komponenten, die hier naturgemäß fehlt, tritt in den neuen bimolekularen Verbindungen der Hydrazon-Isomeren eine gewisse Ähnlichkeit mit den Racematen der optischen Antipoden zutage; wie bei letzteren fällt auch bei der Synthese unserer Hydrazone die Racemform an, sofern nicht die Natur der Reaktionsflüssigkeit eine Spaltung bedingt. Die Stereoisomeren besitzen also offenbar den gleichen Energie-Inhalt und entstehen zu gleichen Teilen. Die Ähnlichkeit mit den Racematen der optischen Antipoden kommt auch darin zum Ausdruck, daß unsere Verbindungen in Lösung nicht existieren, sondern in die beiden Isomeren zerlegt sind, ferner höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit als die monomolekularen Formen aufweisen. Bemerkenswert ist übrigens, daß nach unseren bisherigen Beobachtungen bei den Phenacylamin-hydrazonen aus primären Hydrazinen keine Neigung zur Bildung der bimolekularen Formen besteht; auch verliefen alle Versuche, sie künstlich aus den betreffenden monomolekularen Isomeren aufzubauen, ergebnislos. Das könnte darauf hindeuten, daß die dreifache Besetzung des einen Hydrazin-Stickstoffs hier eine Rolle spielt; dem widerspricht aber die Beobachtung, daß bei einem Hydrazon mit zwei tertiären Stickstoffatomen (VII) zwar die beiden Stereoisomeren, nicht aber die bimolekulare Form zu bekommen war. Hoffentlich bringen weitere Untersuchungen tieferen Einblick in diese Verhältnisse.

³⁾ vergl. B. 57, 1783 [1924].

Beschreibung der Versuche.

Die Kondensation der Phenacylamine mit sekundären Hydrazinen verläuft einigermaßen glatt nur in Gegenwart von Essigsäure, auch ist das Hydrazin im Überschuß zu verwenden, damit nicht unverändertes Amino-keton zurückbleibt, das bei der Isolierung des Hydrazons störend wirkt.

10 g asymm. Benzyl-phenyl-hydrazin-Hydrochlorid werden mit 8 g Natriumacetat in Alkohol gelöst, das ausfallende Kochsalz wird entfernt und nun die Lösung von 8 g Phenacyl-*p*-toluidin in Chloroform — in Alkohol ist das Keton sehr schwer löslich — hinzugegeben. Nach Zusatz von 2 ccm Eisessig wird die Flüssigkeit 5 Stdn. bei ca. 60° gehalten. (Ist noch Amino-keton vorhanden, so scheidet sich dies beim Erkalten der Flüssigkeit in glänzenden Blättchen ab.) Man destilliert nunmehr das Chloroform im Vakuum ab und fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser; dabei kommt ein dunkles, nach längerer Zeit krystallin erstarrendes Öl zur Abscheidung, das man zweckmäßig gleich mit Äther aufnimmt. Falls das Öl bereits erstarrt ist, digeriert man es mit wenig Alkohol zur Entfernung anhaftenden Öls und bekommt so direkt die bimolekulare Form des Hydrazons; im anderen Falle wird die ätherische Lösung des Rohproduktes mit CaCl₂ getrocknet und bis auf etwa 25 ccm eingengt. Aus dieser Lösung scheidet sich nach längerem Stehen das Hydrazon als gelbe Krystallkruste ab, deren Schmp. unscharf bei 136–137° liegt; im Äther verbleibt ein dunkles, dickflüssiges Öl in ziemlicher Menge. Durch wiederholtes Umlösen aus Benzol-Petroläther erhält man schließlich orangegelbe Krystalldrusen, die bei 141° zu einem gelbroten Öl schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, weniger leicht in Äther, schwer in Alkohol und kaum löslich in Petroläther.

8.547 mg Sbst.: 0.771 ccm N (15°, 743 mm).

C₂₈H₂₇N₃. Ber. N 10.37. Gef. N 10.45.

Die Kondensation von Keton und Hydrazin vollzieht sich übrigens auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Komponenten in Chloroform-Alkohol bei einem großen Überschuß an Natriumacetat und Eisessig 2 Tage im Dunklen stehen läßt; die zunächst dunkelbraune Lösung hellt sich dabei auf, und nach Abdestillieren des Chloroforms kommt das Hydrazon auf vorsichtigen Zusatz von Wasser zur Krystallisation; es erwies sich als die bimolekulare Form, ein Zeichen, daß auch hier die beiden stereoisomeren Formen zu gleichen Teilen entstanden. Schließlich haben wir auch Keton und Hydrazin-Base in äquimolekularer Menge unter Zusatz von Eisessig 1/2 Stde. im siedenden Wasserbade erwärmt und dann den Schmelzfluß in Äther aufgenommen. Dabei krystallisierte wieder die bimolekulare Verbindung aus, während in der Lösung eine erhebliche Menge des öligen Nebenproduktes verblieb.

Zur Zerlegung des Doppelmoleküls in die beiden Isomeren fanden wir in Chloroform-Alkohol ein geeignetes Mittel; es kommt im wesentlichen darauf an, daß das Solvens einen größeren Unterschied im Lösungsvermögen gegenüber den Isomeren aufweist und die Ausscheidung langsam erfolgt. Diese Verhältnisse sind in dem genannten Gemisch gegeben. Man löst das bimolekulare Produkt kalt in Chloroform, versetzt mit dem 1 1/2-fachen

Volumen Alkohol und läßt nun das Chloroform langsam verdunsten. Dabei erscheinen als erste Krystallisation orangegelbe, 6-seitige, langgestreckte Tafeln, die chloroform-haltig sind, bald verwittern und unscharf gegen 105° schmelzen (ca. 40% des angewandten Racems); als zweite Krystallisation dunkelgelbe Krystalldrusen, die unscharf über 130° schmelzen, im wesentlichen noch aus Ausgangsmaterial bestehen (ca. 20%) und nochmals der gleichen Behandlung mit Chloroform-Alkohol zu unterwerfen sind; dritte Krystallisation hellgelbe Nadeln, die erst anfallen, nachdem das Chloroform größtenteils verdunstet ist (ca. 30%).

Die erste Fraktion, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton-Alkohol gereinigt, bildet derbe, glänzende, goldgelbe Nadeln, die bei 118° zu einem gelbroten Öl schmelzen. Aus Chloroform-Alkohol bekommt man wieder die oben erwähnten, orangegelben Tafeln. Dieses *n*-Hydrazon (*anti*-Form) ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

5.688 mg Subst.: 0.511 ccm N (16° , 744 mm).

$C_{28}H_{27}N_3$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.38.

Die dritte Fraktion besteht im wesentlichen aus dem *h*-Hydrazon (*syn*-Form). Die Reinigung erreicht man durch fraktioniertes Lösen in Alkohol bei 50° , wobei etwa noch vorhandenes bimolekulares oder *n*-Hydrazon zurückbleibt; die aus der alkohol. Lösung anschließenden hellgelben bis gelblichen, feinen Nadeln schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol, wobei sie in derberer Form anfallen, bei 127° zu einem gelben Öl. Das *h*-Hydrazon zeigt ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse wie das Isomere, doch wird es von Alkohol etwas leichter aufgenommen. Die bimolekulare ist die schwerst lösliche der drei Formen.

4.035 mg Subst.: 0.358 ccm N (16° , 746 mm).

$C_{28}H_{27}N_3$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.28.

Löst man *h*- und *n*-Hydrazon zu gleichen Teilen in Benzol und fügt vorsichtig Petroläther zu dieser Lösung, so krystallisiert die bimolekulare Verbindung vom Schmp. 140° in den bekannten orangegelben Drusen aus. Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn man gleiche Teile der Isomeren zusammenschmilzt oder direkt aus heiß konzentrierter, absolut-alkohol. Lösung krystallisieren läßt, jedoch liefert das erste Verfahren (mit Benzol-Petroläther) die beste, und zwar fast quantitative, Ausbeute an bimolekularer Verbindung.

Umlagerungsversuche: In Alkohol blieb das *n*-Hydrazon bei mehrstündigem Sieden unverändert, auch ein geringer Zusatz von Eisessig oder Salzsäure ergab das gleiche Resultat. Siedender Eisessig vermag dagegen eine partielle Umlagerung herbeizuführen. Kocht man die Eisessig-Lösung des *n*-Hydrazons 10 Min., so kann man durch fraktioniertes Füllen mit Wasser aus den letzten Anteilen schon wenig *h*-Hydrazon isolieren. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden erhielten wir aus der mit wenig Wasser versetzten Lösung beim Erkalten eine Krystallmasse, die beim Umlösen aus Aceton-Alkohol folgende Fraktionen lieferte: 1. fast reine bimolekulare Verbindung vom Schmp. $139-140^{\circ}$; 2. ein Gemisch, das unscharf bei $125-135^{\circ}$ schmolz; 3. fast reines *h*-Hydrazon vom Schmp. $124-125^{\circ}$. Längeres Sieden in Eisessig ist zu vermeiden, da dann die Zersetzungsprodukte, die in Form dunklen Öls anfallen, mehr und mehr überwiegen; bei dem zuletzt angeführten Versuch betrug deren Menge schon fast die Hälfte des angewandten Hydrazons.

Verhalten der isomeren Phenacyl-*p*-toluidin-Benzyl-phenyl-hydrazone gegen Aldehyde.

Zunächst wurden die beiden Isomeren in absolut-alkohol. Lösung mit überschüssigem Benzaldehyd und einigen Tropfen Eisessig zusammengebracht; nachdem die Lösung 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur gestanden hatte, konnten in beiden Fällen die Ausgangsmaterialien unverändert zurückgewonnen werden. Das gleiche Ergebnis hatten Versuche, bei denen die Lösungen mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden waren.

Da nach den früheren Erfahrungen bei den analogen Monoalkyl-hydrazonen⁴⁾ die Kondensation mit Aldehyden am besten in Gegenwart einer Spur Salzsäure verläuft, so wurden weiterhin den alkohol. Lösungen der Komponenten statt Eisessig einige Tropfen alkohol. Salzsäure zugefügt, aber auch jetzt trat weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 60° eine Kondensation ein. Längeres Kochen der Lösung ist hier in Rücksicht auf die hydrolytische Spaltung der Hydrazone natürlich zu vermeiden.

Auch Formaldehyd, der in 40-proz. Lösung und zwar in reichlichem Überschuß mit den alkohol. Lösungen der beiden Hydrazone zusammengebracht wurde, vermochte selbst bei längerem Sieden der Flüssigkeiten nicht, in die Hydrazon-Molekel einzugreifen.

Methyl-phenyl-hydrazon des Phenacyl-*p*-toluidins.

asymm. Methyl-phenyl-hydrazin reagiert mit dem Amino-ke-ton etwas leichter als Benzyl-phenyl-hydrazin. Läßt man die Kondensation in Chloroform unter Zugabe von etwas Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen, so ist sie nach ca. 20 Stdn. beendet, und es krystallisiert nach Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Alkohol beim Verdunsten des Chloroforms in glänzenden, orangefarbenen Blättchen ein Hydrazon aus, das sich als einheitlich erwies und beim Umkrystallisieren in Prismen vom Schmp. 155.5° gewonnen wurde. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, in Methyl- und Äthyl-Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich. Die Ausbeute an Hydrazon betrug nur 45% der theoretischen, da auch hier in reichlicher Menge ein öliges Nebenprodukt entsteht, das vermutlich noch von dem Isomeren enthält.

0.1337 g Subst.: 14.95 ccm N (17.5°, 749 mm).

$C_{22}H_{23}N_3$. Ber. N 12.76. Gef. N 12.95.

Arbeitet man dagegen in Alkohol bei 60–65°, wobei, wenn man die Hydrazin-Base wieder in geringem Überschuß verwendet, auch Eisessig zugegen sein muß, so ist die Reaktion nach Verlauf von 6 Stdn. beendet, und zwar sind jetzt die beiden isomeren Hydrazone aus der Flüssigkeit zu isolieren. Beim Erkalten der Lösung krystallisieren wohlausgebildete, orangefarbene Prismen und feine, gelbliche Nadeln in innigem Gemenge aus. Die Nadeln sind in Methyl- wie in Äthyl-Alkohol etwas weniger löslich als die Prismen; darauf baut sich die etwas mühsame und langwierige Trennung der Isomeren auf, die durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren erreicht werden mußte. Die orangefarbenen Prismen sind identisch mit dem oben beschriebenen Hydrazon vom Schmp. 155.5°; sie stellen das *n*-Hydrazon dar und fallen in einer Ausbeute von ca. 40% an. Die gelblichen Nadeln schmelzen bei 160–161°; in ihnen liegt das *h*-Hydrazon vor; ihre Menge betrug annähernd die Hälfte des Isomeren.

4.778 mg *h*-Hydrazon: 0.540 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{22}H_{23}N_3$. Ber. N 12.76. Gef. N 12.89.

⁴⁾ B. 57, 1783 [1924].

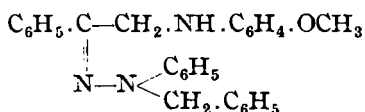
Eine partielle Umlagerung des *n*-Hydrazons konnte auch hier nur in siedendem Eisessig bewirkt werden. Das Erhitzen darf jedoch nur einige Minuten dauern, sonst geht die Zersetzung des Materials in ölige Produkte so weit, daß man die Hydrazone nicht mehr zu isolieren vermag.

Da in vorliegendem Falle bei der Synthese des Hydrazons die bimolekulare Verbindung nicht aufgefunden worden war, haben wir diese aus den beiden Isomeren zu erhalten gesucht. Das gelang nach den früheren Erfahrungen ohne Mühe, indem wir die Isomeren zu gleichen Teilen in wenig Benzol lösten und nun Petroläther bis zur beginnenden Trübung zusetzten. Nachdem die Lösung einige Zeit in verschlossenem Kolben gestanden hatte, war die gesuchte Verbindung in zu Drusen verwachsenen, dunkelgelben Nadeln auskrystallisiert; sie schmilzt bei 176° und kann ohne Gefahr auch aus Methyl- oder Äthyl-Alkohol umgelöst werden, während aus Chloroform-Alkohol die beiden Isomeren nebeneinander zur Abscheidung kommen, eventuell in so schön ausgebildeten Krystallen, daß eine mechanische Trennung möglich.

4.275 mg Sbst.: 0.485 ccm N (17°, 733 mm).

C₂₂H₂₃N₃. Ber. N 12.76. Gef. N 12.88.

Isomere Benzyl-phenyl-hydrazone
des Phenacyl-*p*-anisidins.



Äquimolekulare Mengen Phenacyl-*p*-anisidin⁵⁾ und *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin-Hydrochlorid werden in siedendem Alkohol gelöst, Natriumacetat und etwas Eisessig hinzugefügt und die Flüssigkeit 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Abkühlen sich abscheidende Krystallmasse wird mit Chloroform behandelt, wobei das gebildete Kochsalz zurückbleibt, und die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Beim Verdunsten des Chloroforms setzt sich ein Krystallgemisch ab, in dem, neben dunkelgelben Blättchen, hellgelbe Nadeln zu erkennen sind. Zur Trennung der beiden Formen wurde das Gemisch bei etwa 50° mit Alkohol digeriert, wobei die Nadelchen in Lösung gehen, während die Blättchen größtenteils zurückbleiben. Die aus der alkohol. Lösung erhaltenen Nadeln wurden so oft aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert, bis sie frei von Blättchen waren und den konstanten Schmp. 126° zeigten. Die Lösung dieser *h*-Form in Chloroform ist hellgelb.

4.243 mg Sbst.: 0.361 ccm N (16.5°, 744 mm).

C₁₈H₂₇N₃O. Ber. N 9.97. Gef. N 9.82.

Werden die von der alkohol. Auslaugung zurückbleibenden Blättchen in wenig Chloroform gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, so krystallisieren beim Verdunsten des Chloroforms prächtige, lebhaft kanariengelbe, 6-seitige Blättchen oder Tafeln aus, die rein den konstanten Schmp. 119° aufweisen. Dieses *n*-Hydrazon löst sich in Chloroform mit gelbroter Farbe.

5.881 mg Sbst.: 0.517 ccm N (16°, 728 mm).

C₂₈H₂₇ON₃. Ber. N 9.97. Gef. N 9.94.

Die beiden Hydrazone sind sehr schwer löslich in Petroläther, schwer in Alkohol, leicht in Äther, Essigester und Benzol, sehr leicht in Chloroform; die *n*-Form zeigt sich in den genannten Solvenzien durchweg etwas schwerer

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 83, 425.

löslich. Gesamtausbeute an Hydrazon ca. 60%, und zwar fanden sich die beiden Isomeren zu etwa gleichen Teilen vor.

Während unter den oben genannten Bedingungen die beiden Isomeren getrennt erscheinen, erhält man die bimolekulare Form bei folgendem Verfahren als Hauptprodukt: 6 g Phenacyl-*p*-anisidin und 5.7 g salzsaures Benzyl-phenyl-hydrazin werden in 100 ccm Alkohol suspendiert, die der Salzsäure äquivalente Menge Natriumacetat, sowie 20 Tropfen Eisessig hinzugefügt und 1 Stde. geschüttelt. Nach 3-stdg. Stehen der Flüssigkeit wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und die nunmehr dunkelgefärbte Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wodurch sich das Kondensationsprodukt als dunkles Öl ausfällen ließ. Die alkohol. Suspension des Öles wird mit Äther bis zum Klarwerden versetzt und die Lösung sich selbst überlassen. Beim Verdunsten des Äthers krystallisiert ein Produkt vom Schmp. 134° aus; Ausbeute ca. 50%. (Aus den Mutterlaugen wurden ca. 20% unverändertes Amino-keton zurückerhalten.) Die Substanz erwies sich als schwer löslich in Alkohol; beim Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel sank der Schmp. auf 120–128° und schließlich auf 117–124°; es war also zweifellos ein Gemisch der beiden Isomeren vom Schmp. 119° und 126° entstanden. Löst man die hochschmelzende Substanz in Chloroform und fügt etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzu, so erhält man beim Verdunsten des Chloroforms ein Krystallgemisch, in dem sich die beiden monomolekularen Hydrazon-Formen deutlich nebeneinander erkennen lassen. Nimmt man das bimolekulare Produkt dagegen in wenig Benzol auf und versetzt vorsichtig mit niedrigsiedendem Petroläther, so kommen orangefarbene, aus konzentrisch gruppierten Blättchen bestehende Krystalldrusen zur Abscheidung, die nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation schließlich den konstanten Schmp. 140° besitzen.

9.8455 mg Sbst.: 0.848 ccm N (16.5°, 748 mm).

$C_{28}H_{27}N_3O$. Ber. N 9.97. Gef. N 9.99.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Gefriermethode in Benzol ergaben folgende Werte:

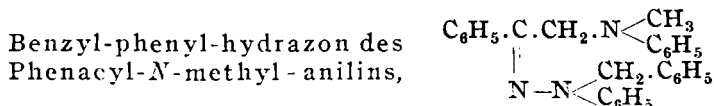
1. Blättchen (Schmp. 119°): 0.1100, 0.2254 g in 22.0 g Benzol: $\Delta = 0.063^{\circ}$, 0.133°.
 $C_{28}H_{27}N_3O$. Ber. Mol.-Gew. 421. Gef. Mol.-Gew. 406, 394.

2. Drusen (Schmp. 140°): 0.1038, 0.1900 g in 20.7 g Benzol: $\Delta = 0.061^{\circ}$, 0.118°.
 $C_{28}H_{27}N_3O$. Ber. Mol.-Gew. 421. Gef. Mol.-Gew. 419, 397.

Die unter 2. erhaltenen Werte zeigen, daß die bimolekulare Form in Benzol-Lösung nicht existiert, sondern in die monomolekularen Komponenten zerlegt ist.

Darstellung der bimolekularen Verbindung aus den beiden Isomeren: Gleiche Gewichtsmengen der Isomeren wurden in Benzol gelöst, mit Petroläther vorsichtig bis zur beginnenden Trübung versetzt und die Lösung in einen kühlen Raum gestellt. Nach einiger Zeit hatten sich die charakteristischen Krystalle des Bimoleküls abgesetzt, der Schmp. lag zunächst bei 137°.

Umlagerungsversuch: Nach mehrstündigem Kochen des *n*-Hydrazons in Alkohol krystallisierte beim Erkalten der konzentrierten Lösung zunächst etwas der bimolekularen Form in reinem Zustand (Schmp. 140°) aus, ein Beweis, daß eine partielle Umlagerung in die *h*-Form stattgefunden und diese sich mit dem Isomeren zusammengelegt hatte.



Die Synthese dieses Hydrazons vollzieht sich am besten in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur. Man löst Phenacyl-*N*-methyl-anilin⁶⁾ und *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin in Chloroform, versetzt mit Eisessig und läßt die Flüssigkeit 12 Stdn. im Dunklen stehen. Nunmehr bringt man das Chloroform zur Verdunstung, dabei verbleibt ein dunkles, dickflüssiges Öl, das nach längerer Zeit zum größten Teil krystallin erstarrt. Zur Entfernung anhaftenden Öles wird das Reaktionsprodukt mit wenig Alkohol digeriert und darauf in siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten der Flüssigkeit schießen zunächst feine, verfilzte, gelbliche Nadelchen an, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 121° schmelzen. Da das Aminoketon bei 120° schmilzt, lag die Vermutung nahe, daß unverändertes Ausgangsmaterial vorlag, der Misch-Schnip. mit letzterem ergab jedoch eine Depression von 13–14°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Es liegt das *h*-Hydrazon vor.

0.1087 g Sbst.: 10.3 ccm N (18.5°, 737 mm).

C₂₈H₂₇N₃. Ber. N 10.37. Gef. N 10.76.

Die Mutterlauge vom *h*-Hydrazon wurde mit Wasser bis zur Trübung verdünnt und die zur Klärung erforderliche Menge Äther hinzugegeben. Beim Verdunsten des Äthers kamen jetzt im wesentlichen goldgelbe Blättchen zur Abscheidung, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol bei 93–94° schmolzen. Dieses als das *n*-Hydrazon erkannte Produkt zeigt ähnliche Löslichkeit wie das Isomere, wird aber von Alkohol etwas schwerer aufgenommen; der Misch-Schnip. liegt zwischen denen der beiden Isomeren.

0.1109 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 742 mm).

C₂₈H₂₇N₃. Ber. N 10.37. Gef. N 10.60.

Die Versuche, aus der Lösung gleicher Mengen der Isomeren in Benzol oder Alkohol die binukleolare Form des Hydrazons zu erhalten, verliefen ergebnislos; stets krystallisierten die beiden Isomeren wieder nebeneinander aus.

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 88, 450 [1911].