

b) in Gegenwart von wasser-freiem Aluminiumchlorid: Läßt man Allylchlorid (1 Mol.) auf Benzol (7 Mol.) in Gegenwart von frisch sublimiertem Aluminiumchlorid ($\frac{1}{5}$ Mol.) reagieren, so erhält man mit großer Ausbeute 1,2-Diphenyl-propan, gleichgültig, ob man bei 45⁰ oder bei -14⁰ arbeitet. Chlorpropyl-benzol wurde nicht beobachtet. Unter den niedriger als Diphenyl-propan siedenden Produkten konnten nur 3 g einer Fraktion zwischen 150—160⁰ erhalten werden. Oberhalb des Diphenyl-propan-Siedepunktes gingen nur etwa 4 g eines Öles über, welches zu einem Glase erstarrte.

c) in Gegenwart von wasser-haltigem Aluminiumchlorid: 312 ccm Benzol wurden mit 66 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid, welchem 4.5 ccm Wasser ($\frac{1}{4}$ Mol.) zugesetzt waren, versetzt und unter intensivem Rühren mit 76.5 g Allylchlorid (1 Mol.), während 4 Std., bei etwa 50⁰ behandelt. Nach dem Zersetzen mit Eis wurde bei gewöhnlichem Druck bis 175⁰ überdestilliert. Diese Fraktion besteht zum größten Teil aus Benzol und enthält nur geringe Mengen Propyl-benzol. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 60—100⁰ bei 35 mm, 30 g; 110—160⁰ bei 6 mm, 36 g und 165—210⁰ bei 3 mm, 10 g. Aus der ersten Fraktion wurden bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 18.5 g Propyl-benzol vom Sdp. 155—156⁰ erhalten. Die dritte Fraktion, welche beim längeren Aufbewahren teilweise krystallin erstarrte, wurde auf Ton gestrichen und das so erhaltene, noch nicht beschriebene 9,10-Diäthyl-anthracen aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmp. 146⁰.

0.0929 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₁₈H₁₈ (234.2). Ber. C 92.27, H 7.75. Gef. C 92.54, H 8.34.

Oxydation: 1 g Diäthyl-anthracen wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2.2 g Chromtrioxyd in 6 ccm Eisessig in der Siedehitze behandelt. Es wurde mit guter Ausbeute Anthrachinon vom Schmp. und Misch-Schmp. 275⁰ erhalten.

236. N. Schapiro:

Darstellung von Azinen vermittelt des Hydrazin-Hydrochlorides.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Vytautas-d.-Großen-Universität, Kaunas (Kowno).]

(Eingegangen am 7. Juli 1933.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ konnte ich zeigen, daß das Hydrazin-Hydrochlorid auf aromatische Ketone glatt unter Bildung von Ketazinen einwirkt. Dieses bequeme Verfahren ist weiterer Ausdehnung fähig und führt leicht zu sonst schwer zugänglichen Verbindungen. So wurde auf diesem Wege das Fluorenon-Ketazin gewonnen, das bisher nur auf umständlichem Wege^{2) 3)} zugänglich war. Auch das *p*-Tolil ergab nach obigem Verfahren sehr leicht das *p*-Tolil-Ketazin, das Curtius und Kastner⁴⁾ aus dem betr. Hydrazon erhalten haben. Auch das *p, p'*-Diphenoxybenzil ergab auf diesem Wege das Ketazin als schön gelben Körper vom Schmp. 228—229⁰. Auf *p*-Toluoin wirkte das Hydrazin-Hydrochlorid unter Bildung von *p*-Tolil-Ketazin und einer hochschmelzenden, farb-

¹⁾ B. 62, 2133 [1829].

²⁾ Curtius u. Kof, Journ. prakt. Chem. [2] 86, 130.

³⁾ Wieland u. Roseau, A. 381, 231.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 83, 228.

losen, stickstoff-haltigen Substanz ein, die wegen ihrer kleinen Menge nicht untersucht werden konnte, aber wohl mit dem von Curtius und Kastner⁵⁾ durch mehrstündiges Erhitzen von *p*-Toluoin-Hydrason neben dem *p*-Tolil-Ketazin erhaltenen Tetra-*p*-tolyl-pyrazin identisch sein wird. Die Einwirkung von Hydrazin-Salz auf das *p*-Toluoin verlief demnach analog wie beim Benzoin⁶⁾. Merkwürdigerweise ergab das von mir hergestellte β -Tetralil (β, β' -Di-tetrahydronaphthyl-diketon)⁷⁾, das mit Hydrazin-Hydrat leicht ein Hydrazon gibt, beim $3\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Hydrazin-Hydrochlorid in Eisessig kein Ketazin, sondern blieb unverändert.

Anthrachinon blieb bei 2-stdg. Kochen in Eisessig mit Hydrazin-Hydrochlorid unverändert; ebenso das Carvon. Auch mit Campher trat bei 5-stdg. Kochen in Alkohol keine Reaktion ein, analog wie Curtius und Kof⁸⁾ bei der Einwirkung von Hydrazin-Hydrat fanden. Benett⁹⁾ konnte beim Behandeln des Salzes der Lävulinsäure mit Hydrazin-Hydrat und nachfolgendem Ansäuern das Ketazin der Lävulinsäure erhalten. Als ich aber Lävulinsäure in wäßriger, wie auch in alkohol. Lösung mit Hydrazin-Hydrochlorid 8 Stdn. kochte, stellte sich heraus, daß keine Kondensation stattfand.

Ich versuchte ferner, das Hydrazin-Hydrochlorid zur Gewinnung der viel leichter sich bildenden Aldazine anzuwenden. Wie auch zu erwarten war, erwies sich das Hydrazin-Salz auch hierbei als sehr vorteilhaft, denn die Reaktion tritt schon beim Zusammenbringen der warmen alkohol. Lösung des betreffenden Aldehyds mit der heißen wäßrigen Lösung des Hydrazin-Hydrochlorides sofort ein, ist schnell beendet und gibt meistens fast quantitative Ausbeuten. Nach dieser Methode wurden die zum allergrößten Teil auf anderem Wege bereits gewonnenen Azine des Benzaldehyds, Salicylaldehyds, *o*-Methoxy-benzaldehyds, Anisaldehyds, Piperonals, Vanillins, Pseudocumylaldehyds, der 3 Nitro-benzaldehyde und des β -Methoxy-naphthylaldehyds erhalten.

Furfurol ergab mit Hydrazin-Hydrochlorid in der Wärme ein stickstoff-haltiges, dunkelbraunes Pulver, das sich nicht umkrystallisieren ließ und dessen Stickstoffgehalt weder einem Ketazin, noch einem Hydrazon entsprach. Mit Citral trat auch bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen keine Reaktion ein. Dagegen reagiert das Chloral-Hydrat in wäßriger Lösung mit Hydrazin-Salz in der Wärme äußerst heftig, bei 20⁰ langsam unter Bildung eines braunroten Pulvers, das in den üblichen Mitteln unlöslich ist und sich oberhalb 230⁰ allmählich verändert, ohne bis 300⁰ zu schmelzen. Bei schnellem Erhitzen verpufft es; es ist stickstoff-haltig.

Beschreibung der Versuche.

A) Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf Ketone.

Zu einer Lösung von 1 g Fluorenon in 25 ccm warmem Alkohol wurden 0.4 g Hydrazin-Hydrochlorid, vorher in wenig Wasser gelöst, zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 5 Min. färbt sich die gelbe Lösung rot, wird sehr bald trübe und scheidet in der Hitze einen bordeaux-

⁵⁾ l. c., S. 221.

⁶⁾ Schapiro, B. **62**, 2135 [1929].

⁷⁾ Inaug.-Dissertat., Berlin 1924.

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 114.

⁹⁾ C. **1928**, II 539.

roten, schimmernden Niederschlag (0.8 g) ab, der nach dem Umlösen aus Pyridin den Schmp. 266° zeigt¹⁰⁾.

0.1084 g Sbst.: 7.2 ccm N (11.7°, 760.7 mm).

$C_{26}H_{16}N_2$. Ber. N 7.86. Gef. N 7.86.

1.7 g *p*-Tolil wurden in 20 ccm heißem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0.5 g Hydrazin-Hydrochlorid in wenig heißem Wasser zugesetzt: alsbald scheidet sich das Azin aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute quantitativ. Aus Toluol umkrystallisiert, sintert es bei 247° und schmilzt bei 248–249°.

0.1366 g Sbst.: 7.4 ccm N (14.3°, 768.2 mm).

$C_{32}H_{28}O_2N_2$. Ber. N 5.93. Gef. N 6.40.

0.5 g *p, p'*-Diphenoxy-benzil¹¹⁾ wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, 0.3 g Hydrazin-Hydrochlorid, das vorher in wenig Wasser gelöst wurde, zugesetzt und auf dem Wasserbade 7 Stdn. gekocht. Die Lösung trübt sich alsbald und scheidet allmählich einen rotgelben Niederschlag ab. Das isolierte Diphenoxy-benzil-Ketazin stellt ein gelbes Pulver dar, das, aus Toluol umgelöst, bei 226° sintert und bei 228–229° schmilzt.

0.1304 g Sbst.: 3.9 ccm N (13.9°, 756.7 mm).

$C_{52}H_{36}O_6N_2$. Ber. N 3.57. Gef. N 3.49.

2 g *p*-Toluoin, in 25 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 0.6 g Hydrazin-Hydrochlorid, in wenig Wasser gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt. Nach ungefähr 2 Stdn. schied sich ein gelber Niederschlag aus, der nach weiterem 4-stdg. Erhitzen abfiltriert wurde und 0.4 g wog. Aus Toluol umgelöst, schmolz der Körper bei 247–248°. Eine Mischprobe mit *p*-Tolil-Ketazin ergab vollständige Identität.

0.1640 g Sbst.: 9 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{32}H_{28}O_2N_2$. Ber. N 5.93. Gef. N 6.16.

Aus der Mutterlauge vom Tolil-Ketazin krystallisierten bei längerem Stehen kleine Mengen eines farblosen, stickstoff-haltigen Körpers, der oberhalb 250° schmolz.

B) Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf Aldehyde.

Zu 5 g Benzaldehyd, in wenig heißem Alkohol, wurde eine heiße Lösung von 2.5 g Hydrazin-Hydrochlorid in wenig Wasser zugesetzt: alsbald schied sich das Azin in einer Menge von 3.6 g aus, das nach dem Umlösen aus Alkohol bei 92–93° schmolz.

0.2678 g Sbst.: 31.1 ccm N (15.6°, 770 mm).

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.68.

Beim Salicylaldehyd war die Arbeitsweise die gleiche. Das Azin schied sich in der Wärme sofort mit einer Ausbeute von 93% aus. Aus Toluol umgelöst, Schmp. 214–215°¹²⁾.

0.1742 g Sbst.: 17.7 ccm N (21.3°, 774.4 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.67. Gef. N 11.71.

¹⁰⁾ Wieland u. Roseau, A. **381**, 231, geben den Schmp. 259° an; Curtius u. Kof, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 130, haben jedoch bereits darauf hingewiesen, daß es 265° heißen muß. ¹¹⁾ Dargestellt nach Schönberg, B. **55**, 1190 [1922].

¹²⁾ Der von Curtius u. Jay, Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 48, angegebene Schmp. 205° ist, worauf schon Cajars, B. **31**, 2807 [1898], hingewiesen hat, zu niedrig. Aber auch die Angabe Cajars: Schmp. 213°, ist noch ein wenig zu tief.

o-Methoxy-benzaldehyd: Arbeitsweise wie oben (auch die folgenden Aldazine wurden analog dargestellt). Das Azin scheidet sich beim Erkalten der heißen Lösung in einer Ausbeute von 94% aus. Aus Toluol umkrystallisiert, Schmp. 139.5—140⁰¹³).

0.1726 g Subst.: 16.3 ccm N (16.1⁰, 742.9 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. N 10.45. Gef. N 10.70.

Das analog dargestellte Anisaldehyd-Azin scheidet sich in der Wärme in einer Ausbeute von 87% ab; aus Benzol umkrystallisiert, schmolz es bei 168⁰ trübe, bei 179—179.5⁰ wird die Schmelze durchsichtig¹⁴).

0.1260 g Subst.: 11.8 ccm N (20⁰, 750 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. N 10.45. Gef. N 10.52.

Das Piperonal-Azin scheidet sich sofort in quantitativer Ausbeute ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 202—203⁰ unt. Zers.

0.1362 g Subst.: 11.9 ccm N (18⁰, 738 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂. Ber. N 9.46. Gef. N 9.75.

Das Vanillin-Azin scheidet sich gleich in der Wärme mit quantitativer Ausbeute ab. Aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 231—232⁰¹⁵).

0.1530 g Subst.: 12.4 ccm N (19⁰, 751 mm). — 0.1605 g Subst.: 13.7 ccm N (23⁰, 753 mm).

C₁₆H₁₆O₄N₂. Ber. N 9.33. Gef. N 9.16, N 9.48.

Pseudocoumylaldazin scheidet sich in der Wärme zunächst als Öl aus, das aber sehr bald fest wird und nach einmaligem Umlösen aus Benzol den richtigen Schmp. von 180⁰ zeigt.

0.1218 g Subst.: 10.3 ccm N (23⁰, 756 mm). — 0.1243 g Subst.: 11 ccm N (21⁰, 750 mm).

C₂₀H₂₄N₂. Ber. N 9.59. Gef. N 9.43, N 9.88.

Das Azin des *p*-Nitro-benzaldehyds fällt sofort in der Wärme quantitativ aus: Goldgelbe, schimmernde Krystalle (am besten aus Nitrobenzol), die bei 307⁰ unter teilweiser Zersetzung schmelzen¹⁶).

0.1105 g Subst.: 18.2 ccm N (18.5⁰, 759.6 mm).

C₁₄H₁₀O₄N₄. Ber. N 18.79. Gef. N 18.87.

Das *o*-Nitro-benzaldehyd-Azin scheidet sich ebenfalls gleich in der Wärme mit quantitativer Ausbeute ab. Nach dem Umlösen aus Toluol sintert es bei 203.5⁰ und schmilzt bei 204.5⁰¹⁷).

0.1081 g Subst.: 17.3 ccm N (14.4⁰, 760.2 mm).

C₁₄H₁₀O₄N₄. Ber. N 18.79. Gef. N 18.71.

¹³) Vorländer, B. **39**, 807 [1902], gibt den Schmp. 143⁰ an.

¹⁴) Bredig u. Schukowsky, B. **37**, 3422 [1904], geben die Schmp. 160⁰ und 180⁰ an; der erstere ist demnach zu niedrig.

¹⁵) Vorländer, B. **39**, 807 [1906], gibt den Schmp. 176⁰ an, der wie Noelting (Ann. Chim. Phys. [8] **19**, 518) schon bemerkt hat, viel zu niedrig ist. Aber auch Noeltings Angaben, daß das Azin bei 195—197⁰ anfängt sich zu zersetzen, und daß diese Zersetzung bei 220⁰ heftig wird, sowie daß, wenn man Substanz in den auf oberhalb 200⁰ erhitzten Schmelzpunkts-Bestimmungsapparat einträgt, sie zuerst schmilzt, darauf wieder fest wird und bei 230—233⁰ schmilzt, stimmt nicht, vielmehr schmilzt das Azin glatt bei 231—232⁰.

¹⁶) Die Angaben von Curtius u. Lublin, B. **33**, 2464 [1900] (Schmp. 296⁰), Vorländer, B. **39**, 808 [1906] (300⁰) und Flürscheim, Journ. prakt. Chem. [2] **66**, 17 (304.5⁰), sind sämtlich zu niedrig.

¹⁷) Curtius u. Lublin (l. c.) geben den Schmp. 182⁰, Flürscheim, l. c., richtig 204.5⁰ an.

Auch das Azin des *m*-Nitro-benzaldehyds scheidet sich schon in der Wärme sofort ab; Ausbeute quantitativ. Aus Eisessig umkrystallisiert, sintert es bei 192° und schmilzt bei 193–194°.

0.1206 g Subst.: 20.1 ccm N (20.2°, 762.4 mm).
 $C_{14}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 18.79. Gef. N 19.00.

β -Methoxy-naphthylaldehyd-Azin¹⁸⁾ scheidet sich schon in der Wärme in reiner Form aus: Schön gelbe Nadeln, die in Alkohol so gut wie unlöslich, in heißem Eisessig und Toluol schwer löslich sind. Schmp. 265–266° unt. Zers. (sintert einige Grade vorher).

0.1372 g Subst.: 8.8 ccm N (17.5°, 749 mm).
 $C_{24}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 7.61. Gef. N 7.28.

Furfurol wurde in alkohol. Lösung mit der berechneten Menge Hydrazin-Hydrochlorid auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich schied sich in der Hitze ein dunkles Pulver aus, das stickstoff-haltig war und sich nicht umkrystallisieren ließ.

0.1369 g Subst.: 8.2 ccm N (16.5°, 762 mm). — 0.1204 g Subst.: 7.8 ccm N (18.4°, 765 mm).

Gef. N 6.95, 7.49.

Als 5 g Chloral-Hydrat, in etwa 20 ccm Wasser gelöst, mit 3 g Hydrazin-Hydrochlorid auf dem Wasserbade erwärmt wurden, setzte bei ungefähr 80° eine stürmische Reaktion ein, und das abgeschiedene Pulver schoß aus dem Kölbchen heraus. Der Versuch wurde dann mit den gleichen Mengen, aber bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Nach kurzer Zeit färbte sich das Gemisch bräunlich, und beim Stehen über Nacht schied sich ein braunrotes Pulver aus. Es ist stickstoff-haltig, löst sich nicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, färbt sich oberhalb 200° und ist auch bei 285° nicht geschmolzen, aber weitgehend verändert.

237. Rudolf Pummerer und Hans Kehlen: Über die Polymerisation von Kautschuk, Isopren und Styrol durch Licht in Gegenwart von Sensibilisatoren (XV. Mitteil. über Kautschuk¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Juli 1933.)

Theoretischer Teil.

Wenn man Kautschuk-Lösungen bei Abwesenheit von Luft belichtet, so soll ihre Viscosität nach G. Bernstein²⁾ abnehmen. Dies gilt aber, wie wir uns überzeugten, nur für Anwesenheit von Luft über der Lösung. Im Jahre 1920 hat B. D. Porritt³⁾ beobachtet, daß eine unter Luft-Ausschluß eingeschmolzene Kautschuk-Lösung beim Belichten gallertartig wurde. F. Kirchhof⁴⁾ gelang dies nur mit kleinen Mengen von Kautschuk-Lösungen im Quarzröhrchen mit ultraviolettem Licht. Wir haben für diese Reaktion ein besonderes Interesse gefaßt wegen möglicher Bezie-

¹⁸⁾ Hergestellt nach C. 1924, II 1189. ¹⁾ XIV. Mitteil.: B. 64, 825 [1931].

²⁾ Kolloid-Ztschr. 12, 194 [1913]; vergl. auch van Rossem, Kolloid-Ztschr. 15, 39 und Gustave Bernstein, Kolloid-Ztschr. 15, 50 [1916]; R. Repony, Kolloid-Ztschr. 27, 318 [1928].

³⁾ India Rubber Journ. (London) 60, 1161.

⁴⁾ Kautschuk 3, 29 [1927].