

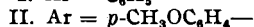
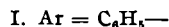
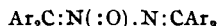
trichters abgesetzt. Unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln bleibt das abgesetzte  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  bzw. das durch Alterung gebildete  $\text{FeO}$  monatelang rein weiß. Durch Öffnen des Scheidetrichterhahnes kann man einen Teil des weißen EisenII-oxydhydrates ausfließen lassen, herauspipettieren und seine spontane Autoxydation zu roten EisenIII-oxydhydraten demonstrieren. Die Beständigkeit des abgesetzten weißen EisenII-oxydhydrates gegenüber Luft wächst mit seinem Alter außerordentlich.

### 160. Alexander Schönberg und Mohamed Zaki Barakat: Notiz über die Konstitution des angeblichen Diphenyl-ketazin-oxyds.

[Aus d. Department of Chemistry d. Egyptian University, Kairo.]

(Eingegangen am 14. März 1938.)

Nach K. v. Auwers und H. Wunderling<sup>1)</sup> entsteht bei der Einwirkung von Ferricyankalium in Gegenwart von Alkali auf Benzophenon-oxim eine gelbe Substanz vom Schmp. 156—157°, für welche sie die Formel eines Diphenyl-ketazin-oxyds (I) in Vorschlag bringen. Dieselbe Substanz haben auch W. H. Hunter und W. S. Dyer<sup>2)</sup> erhalten, welche die Frage nach der Konstitution genannter Verbindungen offen lassen. Wird I auf 170° erhitzt, so tritt nach v. Auwers und Wunderling Zerfall ein: Stickstoff (sauerstofffrei) wird abgespalten unter Bildung eines Gemisches gleicher Teile von Benzophenon und Diphenylketazin (IV). Bei dieser Reaktion (gedeutet nach v. Auwers und Wunderling) tritt also eine Wanderung der Sauerstoffatome von den Stickstoff- zu den Kohlenstoffatomen ein.



Im Zusammenhang mit den systematischen Untersuchungen des Einen von uns<sup>3)</sup> über thermolabile Substanzen und über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Thermolabilität organischer Verbindungen interessierte uns das Diphenyl-ketazin-oxyd von v. Auwers und Wunderling. Wir haben das entsprechende  $p,p',p'',p'''$ -Tetramethoxy-Derivat dargestellt<sup>4)</sup> welches auf Grund der Überlegungen von v. Auwers und Wunderling die Formel II haben sollte. Genanntes Tetramethoxy-Derivat erwies sich als thermolabil, es zerfiel schon in siedendem Benzol unter Bildung von  $p,p'$ -Dimethoxy-benzophenon. Einen Zerfall einer Verbindung II unter Bildung von  $p,p'$ -Dimethoxy-benzophenon unter solchen milden Versuchsbedingungen halten wir für wenig wahrscheinlich.

Wir schlagen vor, die als Diphenyl-ketazin-oxyd beschriebene Verbindung als einen „cyclischen Azokörper“, nämlich als 2.2.5.5-Tetraphenyl-

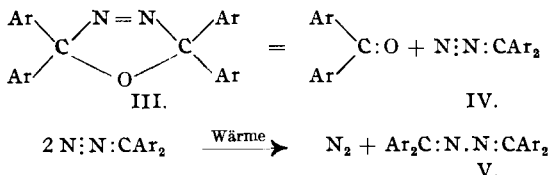
<sup>1)</sup> B. 66, 538 [1933]; 67, 497 [1934].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 55, 5053 [1933].

<sup>3)</sup> vergl. A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. 58, 580 [1925]; A. 454, 47 [1927]; B. 60, 2344 [1927]; 61, 478, 2175 [1928]; 62, 2322, 2550 [1929]; 63, 178 [1930]; A. 483, 90, 107, 177 [1930]; B. 64, 2578, 2582 [1931]; 66, 567 [1933]; Journ. chem. Soc. London 1935, 1403.

<sup>4)</sup> Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Ferricyankalium auf das Oxim des  $p,p'$ -Dimethoxy-benzophenons erhalten. Gelbe Krystalle, Schmp. ca. 174° (Zers.).

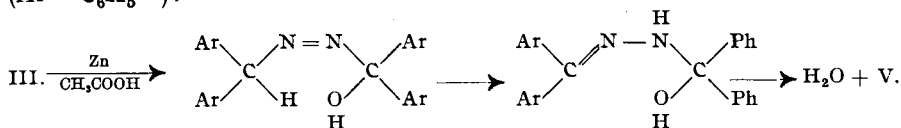
1.3.4-oxdiazolin (III, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—), anzusehen, und nehmen an, daß der thermische Zerfall wie folgt verläuft.



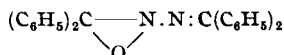
Dieser Reaktionsverlauf verlangt keine Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff zum Kohlenstoff (wie dies der von v. Auwers und Wunderling vertretene Reaktionsmechanismus tut), da bei III im Gegensatz zu I der Sauerstoff am Kohlenstoff haftet.

Als primäres Zerfallsprodukt entsteht nach unserer Anschauung neben Benzophenon das Diphenyldiazomethan (IV, Ar = —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), welches (als sekundäre Zerfallsprodukte) N<sub>2</sub> und Diphenylketazin (V, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—) liefert. Diese beiden letztgenannten Verbindungen sind als thermische Zerfallsprodukte des Diphenyldiazomethans (IV, Ar = —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) von H. Staudinger und O. Kupfer<sup>5)</sup> sichergestellt worden.

Mit der neuen Formulierung des „Diphenyl-ketazin-oxyds“ stehen seine Eigenschaften im besten Einklang. Wir möchten hier nur auf das Verhalten gegen Zinkstaub und Eisessig hinweisen, wobei Diphenylketazin (V, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) entsteht. Die Bildung dieser Verbindung ist nach v. Auwers und Wunderling beweiskräftig<sup>6)</sup> für die von ihnen angenommene Konstitution der Verbindung vom Schmp. 156—157<sup>0</sup> als eines Diphenyl-ketazin-oxyds (I, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—). Wir möchten den Prozeß wie folgt formulieren (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—):



Das umfangreiche experimentelle Material wird a. a. O. veröffentlicht werden, gemeinsam mit einer ablehnenden Diskussion der Formel



für das „Diphenyl-ketazin-oxyd“, an welche man vielleicht denken könnte.

Der eine von uns (Schönberg) dankt der Ella Sachs Plotz Foundation für Bereitstellung finanzieller Mittel.

<sup>5a)</sup> Die Verbindung, welche bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf das Oxim des *p,p'*-Dimethoxy-benzophenons erhalten wurde, ist dementsprechend als 2.2.5.5-Tetra-[*p*-methoxy-phenyl]-1.3.4-oxdiazolin (III, Ar = CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—) anzusehen.

<sup>5b)</sup> B. 44, 2212 [1911].

<sup>6)</sup> „Aus der Tatsache, daß der gelbe Körper, dessen Summenformel C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> ist, bei der Destillation ein Gemisch gleicher Teile von Benzophenon und Diphenylketazin liefert, schlossen wir, daß er wahrscheinlich ein Oxyd dieses Ketazins sei und der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:N(:O):N:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> entspreche. Diese Vermutung hat sich als richtig erwiesen, denn es gelang, die Substanz durch Zinkstaub und Eisessig zu jenem Ketazin zu reduzieren“ (B. 67, 497 [1934]).