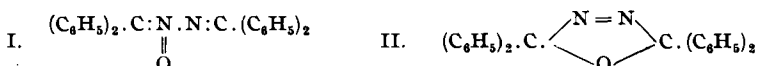
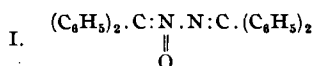


202. K. v. Auwers: Notiz über das Diphenyl-ketazin-oxyd.

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

(Eingegangen am 9. Mai 1938.)

Bei der Oxydation des Benzophenonoxims mit Ferricyankalium erhielten v. Auwers und Wunderling¹⁾ u. a. einen gelben, bei 157—157.5° schmelzenden Körper, den sie als Diphenyl-ketazin-oxyd (I) auffaßten. Im letzten Heft dieser Zeitschrift schlagen dagegen Schönberg und Barakat²⁾ für diese Verbindung die cyclische Formel II vor.



Man muß die in Aussicht gestellte Veröffentlichung des experimentellen Materials abwarten, bevor man urteilen kann, inwiefern die chemischen Tatsachen die neue Formel stützen, doch darf schon jetzt auf einen Punkt hingewiesen werden. Wie seinerzeit mitgeteilt wurde, besitzt der fragliche Körper ähnlich hohe spezif. Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens wie das Diphenyl-ketazin. Das war zu erwarten, denn nach Formel I enthält das Molekül der Verbindung eine, allerdings mehrfach gestörte, gehäufte Konjugation von nicht weniger als 4 Doppelbindungen. In der Formel II ist keine Konjugation vorhanden; ein Körper von diesem Bau sollte also normales Brechungs- und Zerstreuungsvermögen haben. Rechnet man aber mit dieser Formel, so ergeben sich noch höhere Exaltationen als bei Benutzung von Formel I.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}^{\text{I}}\text{N}_2 = \text{N} \left[\frac{\text{---}}{2} \right]$ (376.18).....	112.74	113.66	2.95
Gef.	119.66	121.13	6.17
EM	+6.92	+7.47	+3.22
$E\varepsilon$	+1.84	+1.98	+109%

Es ist ausgeschlossen, daß diese großen Überschüsse etwa durch den Fünfring bedingt sind; ebensowenig kann die Azogruppe die Ursache sein, denn die allgemeine Regel besagt, daß Doppelbindungen in einem Ring weniger exaltierend wirken als in offener Kette. Überdies wurde dies für die Doppelbindung zwischen 2 Stickstoffatomen erst kürzlich am Beispiel der 1-Alkyl-benzotriazole erwiesen³⁾. Darnach sollten Mol.-Refraktion und Mol.-Dispersion eines Isomeren II hinter den berechneten Werten eher zurückbleiben, als sie so kräftig übersteigen. Das spektrochemische Verhalten des gelben Körpers spricht somit entschieden gegen die cyclische Formel und für die alte.

¹⁾ B. **66**, 538 [1933]; **67**, 497 [1934].

²⁾ B. **71**, 995 [1938].

³⁾ Auwers, B. **71**, 606 [1938].