

10 g aus mehreren Ansätzen gesammeltes Pikrat vom Zers.-Pkt. 254⁰ wurden mit 100 ccm verd. Salzsäure und 200 ccm Wasser erhitzt, bis alles gelöst war. Nach dem Erkalten und weiteren Eindampfen wurden zunächst 7.7 g Pikrinsäure (96% d. Th.) zurückerhalten. Nach dem Eintrocknen der restlichen Mutterlaugen wurden 3.0 g salzsaures 1.3-Diamino-cyclohexan erhalten, das zur restlosen Beseitigung der letzten anhaftenden Pikrinsäurereste mehrmals mit absol. Alkohol gewaschen wurde. Aus diesem Salz wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren die freie Base in 93-proz. Ausbeute gewonnen. Sie siedet bei 202—204⁰. Aus ihr konnte wieder das Pikrat vom Zers.-Pkt. 254⁰ gewonnen werden.

Der Mischschmelzpunkt des Pikrats vom Zers.-Pkt. 254⁰ mit dem Pikrat vom Zers.-Pkt. 265⁰ lag bei 248⁰.

82. Sven Bodforss: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf ω -Halogenketone. II. Mitteil. über „Tetraphenyltetracarbazon“.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Lund.]

(Eingegangen am 20. Januar 1939.)

Bei der Einwirkung von ω -Brom-acetophenon auf Phenylhydrazin in kalter Alkohol-Lösung entsteht nach Heß¹⁾ eine intensiv gelbe Verbindung, der nach dem Entdecker Formel I zukommt. Nach Bender²⁾ kann die Konstitution am besten mit Formel II wiedergegeben werden.



Eine andere Konstitutionsmöglichkeit wurde von Culmann³⁾ vorgeschlagen.

Nach einer früheren ausführlichen Untersuchung⁴⁾ kam ich zu dem Ergebnis, daß Formel I am wahrscheinlichsten wäre. Gegen alle anderen diskutierten Formelkonstruktionen konnten schwerwiegende Bedenken gehoben werden.

Es galt vor allem zwischen Formel I und II zu entscheiden. Eine solche Entscheidung glaubte ich darin gefunden zu haben, daß das aus ω -Brom-acetophenon und *p*-Brom-phenylhydrazin dargestellte *p*-Brom-Derivat ganz verschieden war von dem Oxydationsprodukt des Acetophenon-*p*-brom-phenylhydrazons, das nach Freer die *p*-Brom-Verbindung von II sein sollte. Nun haben aber Busch und Dietz⁵⁾ gezeigt, daß dieses Oxydationsprodukt kein Azoderivat, sondern ein „Peroxyd“ des Hydrazons ist, wodurch meine Schlußfolgerung hinfällig geworden ist.

Da ein Körper der Konstitution I als Vertreter einer kaum bearbeiteten Klasse von Heteroverbindungen von großem Interesse ist, habe ich das Problem noch einmal durchgearbeitet. Mit seiner glänzenden orangegelben Farbe gehört das Carbazon zu den schönsten organischen Verbindungen.

¹⁾ A. **232**, 234 [1886].

²⁾ B. **20**, 2747 [1887]; **21**, 2496 [1888].

³⁾ A. **258**, 235 [1890].

⁴⁾ B. **52**, 1762 [1919].

⁵⁾ B. **47**, 2479 [1914].

Das erste Problem ist das Molekulargewicht der Verbindung. Theoretisch berechnet sich 208. Culmann erhielt durch Gefrierpunktsbestimmungen in Benzol je nach der Konzentration 305—329. Ebullioskopische Bestimmungen von mir (loc. cit.) in Benzol ergaben Zahlen, die mit der Konzentration sehr schnell wachsen, von 198—291. Spätere Versuche mit derselben Apparatur aber mit einem anderen Benzolpräparat gaben viel höhere Werte nämlich durchschnittlich 367.

Ich bin zuerst diesen eigentümlichen Unstimmigkeiten nachgegangen. Bei Bestimmungen in Benzol (Schuchardt z. Analyse), das wochenlang über Calciumchlorid getrocknet worden war und unmittelbar vor den Versuchen fraktioniert wurde (nur die sehr konstant siedende Mittelfraktion wurde benutzt), erhielt ich je nach der Konzentration 312—342. Dieselbe Benzolfraktion wurde dann in einem nur mit einem Baumwollpfropfen lose verschlossenen Kolben über Nacht aufbewahrt und dann damit neue Bestimmungen gemacht. Es ergab sich 371—390. Obgleich keine systematischen Versuche in dieser Richtung vorliegen, scheint es, als ob geringe Spuren von Feuchtigkeit die Ergebnisse stark beeinflussen, d. h. die Assoziation oder die Assoziationsgeschwindigkeit der Verbindung in der Lösung begünstigen.

Gefrierpunktsbestimmungen in möglichst gereinigtem Nitrobenzol gaben $M = 293 - 309$, in Acetophenon 333 und in Anilin 280—297. Andererseits haben fortgesetzte ebullioskopische Bestimmungen in Benzol und Aceton (Beckmann-Apparat für indirekten Dampf; infolge der kleinen Siedepunktserhöhung sind keine sehr genauen Messungen möglich) Werte ergeben, die zwischen 420 bis 500 schwanken.

Da also mehrere Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln Werte gegeben haben, die zwischen dem einfachen und anderthalbfachen Molekulargewicht liegen und erstens die möglichen Fehlerquellen wie z. B. das Ausfrieren fester Lösungen ein zu hohes Molekulargewicht vortäuschen, zweitens eine plausible Erklärung für die schwankenden Ergebnisse in anderen Lösungsmitteln gefunden ist, bin ich genötigt, an dem einfachen Molekulargewicht der Verbindung festzuhalten.

Durch Darstellung und Analyse eines Chlorderivats habe ich wie früher gezeigt (l. c.) die Formel der Hauptverbindung zu $C_{14}H_{12}N_2$ sichergestellt.

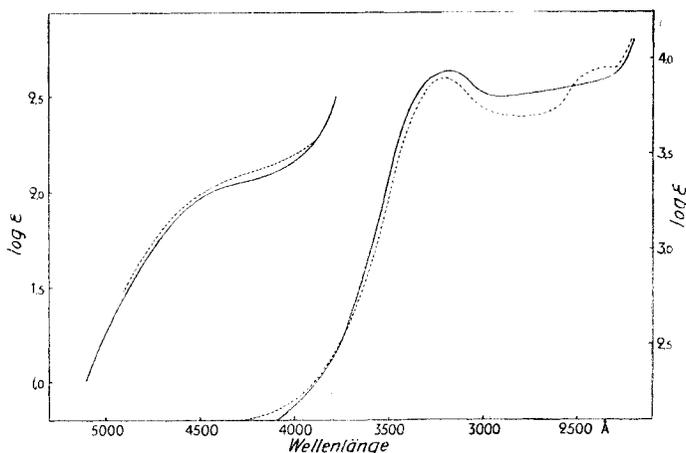
Da die Verbindung wie das genannte Chlorderivat (aus ω -*p*-Dichloracetophenon und Phenylhydrazin) in vielen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich und deshalb für Molekulargewichtsbestimmungen nicht besonders geeignet sind, habe ich (s. u.) einige andere Derivate hergestellt. Deren nähere Untersuchung steht aber noch aus.

Um den verschiedenen Molekularzustand in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen auf andere Art nachzuweisen, habe ich Messungen der Lichtextinktion ausgeführt, und zwar mit einer lichtelektrischen Apparatur⁶⁾, die sehr genaue Relativmessungen gestattete. Es ergab sich, daß das Beersche Gesetz auch in sehr verdünnten Lösungen ($c \sim 10^{-3}$) nicht genau gilt, indem der molekulare Extinktionskoeffizient mit steigender Konzentration abnimmt und daß diese Konstante

⁶⁾ Bodforss, Svensk kem. Tidskr. **47**, 33 [1935]; Bodforss u. Leden, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **234**, 239 [1937]; vergl. auch Gustav Holst, Ztschr. physik. Chem. [A] **175**, 103 [1935].

in Benzol, Alkohol und Petroläther deutlich verschieden ist. Die Bestimmungen wurden mit der blauen Hg-Linie 436 ausgeführt.

Da es galt, zwischen Formel I und II wenn möglich zu entscheiden, untersuchte ich die Lichtabsorption des „Tetracarbazons“ über ein möglichst großes Spektralgebiet. Als Lösungsmittel dienten Hexan und absol. Alkohol. Die Kurven (s. Abbild. 1), die sich sehr wenig voneinander unterscheiden, was auf eine wenig störbare Struktur der Verbindung hindeutet⁷⁾, sind durch ihren etwas ungewöhnlichen Verlauf sehr interessant



Abbild. 1. Lichtabsorption des „Tetraphenyltetracarbazons“ in Alkohol (ausgezogene Kurve) und Hexan (punktiert). Die Ordinaten links und rechts beziehen sich auf die linken bzw. rechten Kurven.

Aus der großen Absorptionsbande in Ultraviolett ist wohl vorerst nichts Näheres zu entnehmen; sie entspricht den von den Substituenten bestimmten Schwingungszuständen in den Benzolkernen und gibt uns über die Struktur des Moleküls wenig Anhaltspunkte. Ob in dem flachen Gebiet zwischen 2400 bis 3000 kleinere Maxima und Minima vorhanden sind, ist infolge des Auflösungsvermögens der Apparatur bei subjektiver Auswertung der Spektralaufnahmen nicht zu entscheiden. Im sichtbaren Spektrum ist aber ein Inflexionspunkt vorhanden, der eine zweite weniger starke Bande andeutet.

Trotz der vielen Absorptionsspektren, die aufgenommen sind, ist es nicht leicht, in der Literatur Vergleichsmaterial zu finden, weil die meisten in Frage kommenden Verbindungen nach der qualitativen Methode nach Hartley untersucht worden sind. Nun scheint es aber, als ob Benzolazokörper eine charakteristische Bande im sichtbaren Spektrum besitzen können. Diese liegt für Azobenzol⁸⁾ bei etwa 4400 Å (max. $\log \epsilon$ 2.8), für Benzolazoformamid⁹⁾ bei etwa 4400 Å (max. $\log \epsilon$ 2.1), für Benzolazoäthan⁹⁾

⁷⁾ vergl. G. Scheibe u. W. Frömel, „Molekülspektren“, Fucks-Wolf, Hand- und Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 9, Abschn. IV [1937].

⁸⁾ Macbeth u. Maxwell, Journ. chem. Soc. London **123**, 370 [1923].

⁹⁾ H. R. Stevens u. F. W. Ward, Journ. chem. Soc. London **125**, 1326 [1924].

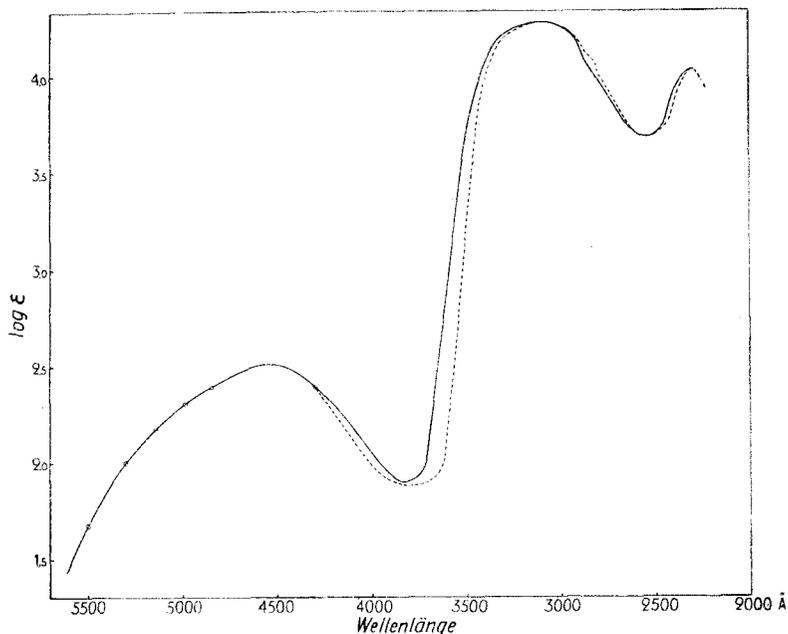
bei etwa 3900 Å (max. $\log \epsilon$ 2.1), für Benzolazosulfonsäure¹⁰⁾ bei etwa 4300 Å (max. $\log \epsilon$ 2.9).

Hantzsch und Lifschitz¹¹⁾ haben zwar die Existenz einer spezifischen Absorption der Azogruppe verneint. Das dürfte auch richtig sein. Es handelt sich hier aber um die Benzolazogruppe, die aller Wahrscheinlichkeit nach die Ursache des besprochenen Farbbandes ist, denn es verschwindet, wenn die Verbindungen durch Hydrierung in den entsprechenden Hydrazokörpern überführt werden.

Um das „Tetracarbon“ mit einer der Entstehungsweise nach möglichst verwandten Verbindung vergleichen zu können, habe ich das optische Verhalten von Benzolazocrotonsäure-äthylester (III) untersucht.



Diese Verbindung entsteht nämlich aus Phenylhydrazin und α -Chloracetessigester¹²⁾. Da sie aber auch durch Oxydation von Acetessigester-



Abbild. 2. Lichtabsorption des Benzolazocrotonsäure-äthylesters in Alkohol (ausgezogene Kurve) und Hexan (punktiert). • sind die in Hexan gemessenen Punkte, die mit der Alkoholkurve zusammenfallen.

phenyl-hydrazon erhalten worden ist¹³⁾, dürfte ihre Azokonstitution ziemlich sicher sein.

Die Ergebnisse dieser Messungen in Hexan und absol. Alkohol zeigt Abbild. 2. Das „Benzolazoband“ ist hier sehr gut ausgebildet. Es liegt

¹⁰⁾ G. Holst, Ztschr. physik. Chem. [A] **179**, 176 [1937].

¹¹⁾ B. **45**, 3011 [1912].

¹²⁾ Bender, B. **20**, 2747 [1887].

¹³⁾ Nef, A. **266**, 74 [1891]

bei 4600 Å, und hat eine Höhe (max. $\log \epsilon$ 2.55), die mit den oben erwähnten Azoverbindungen gut übereinstimmt. Bei dem „Tetracarbazon“ ist also ein solches deutliches Farbband nicht vorhanden, aber die Kurve verläuft doch im langwelligen Gebiet nicht gleichmäßig. Es ist sowohl in Alkohol wie in Hexan (und in Aceton) bei 4300 bis 4350 Å ein Inflexionspunkt, die ein bei diesen Wellenlängen vorhandenen Absorptionsband andeutet. Seine Höhe ist $\log \epsilon$ 2.05.

So weit das spärliche Vergleichsmaterial gestattet, ist es also nicht unwahrscheinlich, daß „Tetracarbazon“ ein Azokörper ist, obgleich das „Benzolazoband“ undeutlich ist. Nehmen wir die Azokonstitution (II) an, dann könnte diese Undeutlichkeit auf zwei Ursachen zurückgeführt werden.

Erstens haben die Molekulargewichtsbestimmungen gezeigt, daß wenigstens in den verwendeten Lösungsmitteln eine erhebliche Assoziation vorhanden ist. Da das Farbband innerhalb der Genauigkeit der photographischen Methode (ϵ wird auf etwa 5% bestimmt) seine Gestalt innerhalb eines Konzentrationsgebietes von 0.1—0.001-molar nicht verändert, dürfte die Assoziation jedoch ohne größeren Einfluß sein.

Formel II zeigt zweitens ein System von konjugierten Doppelbindungen. Das ist zwar auch bei Benzolazocrotonsäure-ester (III) der Fall. Hier ist aber ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch eine Carboxäthylgruppe substituiert, was die gegenseitige Aufeinanderwirkung der Doppelbindungen beeinflussen kann.

Formel I mit ihrer Kombination $\text{—}\overset{\cdot}{\text{C}}:\overset{\cdot}{\text{N}}.\overset{\cdot}{\text{N}}.\text{C}_6\text{H}_5$ hat eine gewisse Ähnlichkeit mit Acetophenon-phenylhydrazon. Es war von diesem Gesichtspunkt aus verlockend, das „Tetracarbazon“ mit dieser Verbindung in optischer Hinsicht zu vergleichen. Das Acetophenon-phenylhydrazon ist aber eine so unbeständige und oxydable Verbindung, daß ich nicht gewagt habe, ihr Absorptionsspektrum zu untersuchen. Ich habe deshalb Benzalphenylhydrazon¹⁴⁾ zum Vergleich genommen, unter der Voraussetzung, daß diese zwei Hydrazone keine prinzipielle Verschiedenheiten zeigen. Schon bei diesem Körper ist große Vorsicht geboten. Die Lösungen oxydieren sich nämlich ziemlich rasch. Diese Reaktion zeigt sich besonders in Hexanlösung, die, wenn sie nicht zu verdünnt ist, nach wenigen Stunden bei Zimmertemperatur deutlich gelb gefärbt wird. Die photographischen Spektralaufnahmen mußten deshalb so schnell wie möglich ausgeführt werden und in Cuvetten, die Luftzutritt verhinderten. Da eine Mehrzahl von Bestimmungen von Lösungen, die auf verschiedene Weise hergestellt und ungleich alt waren (0.2 bis 2 Stdn.) gut miteinander übereinstimmen, dürfte diese Oxydation innerhalb der Fehlergrenzen ohne Belang sein.

Die Messungen in Hexan und absol. Alkohol sind in Abbild. 3 zusammengestellt. Das Benzalphenylhydrazon zeigt nach diesen keine nachweisbare Ähnlichkeit mit dem „Tetracarbazon“. Im sichtbaren Gebiet (in der Abbild. nicht wiedergegeben) ist keine Andeutung einer Bande vorhanden, und im Ultraviolett zeigen die Kurven ganz anderen Banden an. Die beiden Substanzen zeigen im Gegenteil eine bemerkenswerte Verschiedenheit. Während die Absorptionskurven von sowohl „Tetracarbazon“ als Benzolazocrotonsäure-ester in Alkohol und Hexan sich wenig unterscheiden, erleidet das

¹⁴⁾ Früher optisch untersucht von Stevens, Ward, loc. cit.; Ramart-Lucas, Hoch, Martynoff, Bull. Soc. chim. France [5] 4, 481 [1937].

Benzalphenylhydrazon in seiner Lichtabsorption beim Übergang von Alkohol zu Hexan eine ausgesprochene Bandenverschiebung.

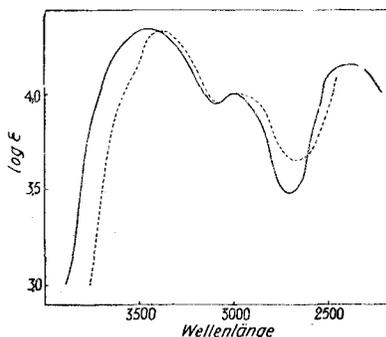
Da die optische Untersuchung keine Ergebnisse gebracht hat, die gegen die Annahme einer Azokonstitution des „Tetracarbazon“ spricht, sondern zu einem gewissen Grade diese Formel (II) wahrscheinlich gemacht hat, will ich für das „Tetracarbazon“ und für die von mir früher und in dieser Abhandlung beschriebenen Substitutionsderivate in Übereinstimmung mit der 4. Auflage von Beilsteins Handbuch die Azokonstitution annehmen. Mit Hilfe von Formel II läßt sich das chemische Verhalten der Verbindung gewöhnlich ebensogut wie mit Formel I erklären.

Ein wesentliches Argument, das mich früher veranlaßte, die Formel II abzulehnen, ist die Widerstandsfähigkeit des „Tetracarbazon“ gegen Oxydationsmittel. Neutrale oder sodaalkalische Lösungen von Permanganat in Pyridin oder Aceton sind stundenlang ohne Wirkung. Die Farbbeständigkeit ist bei Zimmertemperatur etwa gleich wie bei Blindproben mit reinem Lösungsmittel. Wird die Acetonlösung mit Eisessig angesäuert, so tritt jedoch schnell Oxydation ein, aber das entspricht einem erheblich vergrößerten Oxydationspotential. Der Benzolazocrotonsäure-ester ist gegen Permanganat bedeutend unbeständiger. Die Mischfarbe hält sich in Aceton nur etwa 30 Sekunden.

Das „Tetracarbazon“ ist auch gegen Osmiumtetroxyd (Reagens auf ungesättigten Verbindungen nach Neubauer) beständig. Eine Schwarzfärbung ist auch nach mehreren Stdn. nicht zu beobachten.

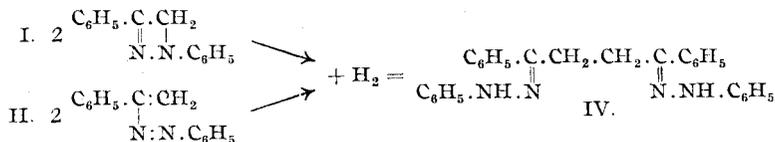
Die Verbindung ist gegen chemische Angriffe verschiedener Art sehr widerstandsfähig. Einwirkungen z. B. von Acetyl- und Benzoylchlorid in Pyridinlösung oder nach Schotten-Baumann geben das Ausgangsmaterial quantitativ zurück. Bewegliche Wasserstoffatome sind also ziemlich sicher nicht vorhanden.

Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat tritt zwar Reaktion ein, aber sehr langsam. Das Reaktionsprodukt kann indes seiner Zusammensetzung nach kein einfaches Phenylharnstoffderivat sein, sondern muß nach einem sehr komplizierten, noch nicht enträtselten Reaktionsschema entstanden sein. Offenbar ist bei der Reaktion eine Spaltung eingetreten. Die Formel des Reaktionsprodukts ist (nach mehreren Analysen von auf verschiedenem Wege gereinigtem Material) $C_{20}H_{18}O_2N_4$. Man kann zu dieser Formel von 2 Mol. Phenylisocyanat C_7H_5ON und 1 Mol. Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$ aus kommen. Die Trägheit der Reaktion zwischen I und Phenylisocyanat (wodurch die Reaktion bei der früheren Untersuchung unbeachtet geblieben war) und ihr komplizierter Verlauf deuten ebenfalls auf die Abwesenheit beweglicher Wasserstoffatome. Die Konstitution der Verbindung $C_{20}H_{18}O_2N_4$ ist deshalb von sekundärem Interesse und wurde deshalb nicht näher untersucht.



Abbild. 3. Lichtabsorption des Benzalphenylhydrazons in Alkohol (ausgezogene Kurve) und Hexan (punktiert).

Die Oxydationsbeständigkeit des „Tetracarbazons“ führte zu Versuchen, andere Formeln als I oder II aufzustellen, von denen einige in der ersten Mitteilung (loc. cit.) diskutiert worden sind. Ich habe nun eine Reaktion gefunden, die, obgleich sie sowohl mit Formel I als II erklärt werden kann, das Problem auf nur diese zwei Möglichkeiten beschränken dürfte. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Suspension des „Tetracarbazons“ entsteht in quantitativer Ausbeute Diphenacylbisphenylhydrazon (IV).



Nach I wird die C.N-Bindung unter Verdoppelung der Kohlenstoffkette gespalten und der Wasserstoff an der N-Bindung angelagert. Nach II werden nicht beide konjugierte Doppelbindungen hydriert, sondern es tritt eine Verschiebung ein unter Entstehung einer C:N-Bindung, also eines Hydrazons, etwa wie bei der Hydrierung von Phenylbutadien das Δ^2 -Phenylbuten entsteht¹⁵⁾. Da das Reduktionsprodukt sehr schwerlöslich ist, entzieht es sich leicht weiterer Reduktion.

Diese Aufspaltungs- und Hydrierungsreaktion kann auch mit Phenylhydrazin als Reduktionsmittel, wenn auch bei weitem nicht so sauber und quantitativ, ausgeführt werden.

M. Scholtz¹⁶⁾ hat beobachtet, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf ω -Brom-acetophenon in heißem Alkohol ein farbloser, hochschmelzender Körper entsteht, der unter Zugrundelegung von Culmanns Betrachtungen einen achtgliedrigen Ring enthalten sollte. Diese Formel ist aber ganz unmöglich. Aus den spärlichen Angaben über die Eigenschaften seiner Verbindung, die er in einer Privat-Mitteilung an mich ergänzt hat, habe ich seinen Körper früher als ein Diphenyl-dianilidopyrazin angesehen. Das ist aber nicht richtig. Scholtz' Körper ist nämlich, wie ich jetzt gefunden habe, mit Diphenacyl-bisphenylhydrazon (IV) identisch und bildet sich aus II beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol.

Verbindung IV entsteht leicht aus Diphenacyl und Phenylhydrazin¹⁷⁾. Bei vorsichtiger Oxydation mit Luft in alkoholischer Lösung kann man aus IV Diphenacyl, wenn auch wegen schmieriger Nebenprodukte in geringen Mengen, erhalten. Durch Einwirkung von Salzsäure in Alkohol wird Phenylhydrazin abgespalten, das als Hydrochlorid isoliert werden kann.

Die von Scholtz also als Tetraphenyl- β -tetracarbazon, $\text{C}_2\text{H}_{24}\text{N}_4$ bezeichnete Verbindung hat nicht diese Zusammensetzung, sondern $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4$.

Die Verbindung II reagiert mit Brom in kaliumacetathaltigem Eisessig sehr schnell. Charakteristische Produkte haben sich jedoch nicht isolieren lassen. Folgende Reagenzien waren ohne Einwirkung: Natriumhydrosulfit, Formalin, *o*-Phenylendiamin, Hydrazin, Malonsäure-ester und Acetessigester in

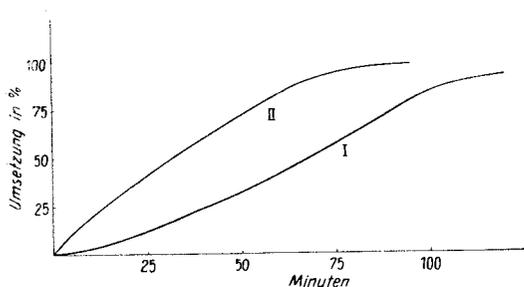
¹⁵⁾ Klages, B. **37**, 2310 [1904].

¹⁶⁾ B. **51**, 1646 [1918].

¹⁷⁾ Kapf u. Paal, B. **21**, 3056 [1888].

Die Bromwasserstoff-Abspaltung wurde durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt. Obgleich keine strenge Proportionalität zwischen HBr-Gehalt (oder richtiger Phenylhydrazin-hydrobromid-Gehalt, denn die Reaktion findet unter Anwendung von überschüssigem Phenylhydrazin statt) und Leitfähigkeit vorliegt, kann man in dieser Weise mit genügender Genauigkeit arbeiten. Die Extinktionsmessungen sind streng genommen auch nicht ganz exakt, denn die Lösungen von I folgen, wie oben erwähnt wurde, dem Beerschen Gesetz sicherlich nicht ganz genau.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Extinktions- und die Leitfähigkeitsänderungen mit derselben Geschwindigkeit verlaufen, so daß zweifelsohne der Reaktionsweg A anzunehmen ist. Da das Halogenketon die Augen angreift, so daß besonders die Extinktionsmessungen sehr schwierig sind, waren exakte Versuche, die mit den erwähnten Methoden ausgeführt werden



Abbild. 4. Bildungsgeschwindigkeit des „Tetra-phenyltetra-carbazons“ in Alkohol-Lösung nach lichtelektrischen Messungen.

können, unmöglich. Halbquantitativ kann man die Halogenwasserstoff - Abspaltung auch durch Titration mit Thalloacetat verfolgen, das in Alkohol genügend löslich ist.

Abbild. 4, Kurve I, stellt die Reaktionsgeschwindigkeit dar, gemessen auf lichtelektrischem Wege (monochromatisches Hg-Licht, λ 436) für eine Alkohollösung von 0.025 Mol Phenylhydrazin und 0.0125 Mol ω -Brom-acetophenon.

Die Leitfähigkeitskurve (korrigiert) stimmt mit Kurve I genügend überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach am Anfang des Versuches klein, geht durch ein Maximum, um dann wieder langsam abzunehmen. Dies entspricht dem, was nach Schema A zu erwarten ist.

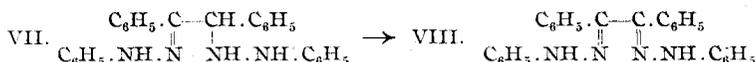
Kurve II entspricht der Umsetzung in einer Lösung von 0.025 Mol Phenylhydrazin, 0.0125 Mol Bromacetophenon, 0.025 Mol Essigsäure. Hier ist also die Wasserstoffionenkonzentration bedeutend größer als im ersten Falle. Die Reaktion verläuft jetzt viel schneller. Die Kurve zeigt aber einen anderen Verlauf. Die Geschwindigkeit der Umsetzung, dx/dt , hat ihren größten Wert am Anfang der Reaktion, und nimmt dann langsam ab. Auch das läßt sich mit Schema A gut erklären. Das Zwischenprodukt ist hier ein Phenylhydrazon. Nun ist bekannt, daß die Phenylhydrazonbildung durch Wasserstoffionen katalysiert wird²⁰). Es ist also wahrscheinlich, daß in dem Versuch mit 2 Mol. Essigsäure (die Säure wird natürlich zu Phenylhydrazinacetat gebunden) die Bildungsgeschwindigkeit des Zwischenkörpers so groß ist, daß der beobachtete Reaktionsverlauf eintreten kann.

Versuche, die Zwischenverbindung in reinem Zustande zu isolieren, sind mißlungen. Um möglichst gute Bedingungen zu finden, wurden die Umsetzungen von Phenylhydrazin mit ω -Jod-acetophenon, ω -Chlor-acetophenon und *p*-Methoxy- ω -chlor-acetophenon kinetisch verfolgt. Die Brom- und Jodverbindungen reagieren fast gleich schnell, lang-

²⁰) vergl. Bodforss u. Trumpy, Ztschr. physik. Chem. [A] 109, 223 [1924].

samer reagiert das Chloracetophenon und noch langsamer das Chloracetyl-anisol. Qualitativ beurteilt, ist die Reihenfolge dieselbe wie bei der Umsetzung der Halogenketone mit Natriumäthylat in Alkohol.

Bedeutend langsamer als die erwähnten Verbindungen setzt sich Phenylhydrazin mit Desylchlorid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, um. Als Produkt konnte nur β -Benzil-bisphenylhydrazon (VIII) isoliert werden. Die Reaktion verläuft also hier anders. Das Phenylhydrazon des Chlorketons reagiert mit einem zweiten Molekül Hydrazin zu VII, das unter Wasserstoff-Abspaltung oder Oxydation das Endprodukt VIII ergibt.



Die Umsetzung zwischen *p*-Nitrophenylhydrazin und ω -Bromacetophenon ist auch anomal. Es entsteht ein herrlich roter, sehr schwerlöslicher und hochschmelzender Körper, $C_{20}H_{16}O_4N_6$, der offenbar Phenylglyoxal-bis-*p*-nitrophenylhydrazon ist. Sein Bildungsmechanismus ist also analog dem des Benzil-bisphenylhydrazons. Die stark dunkelrote Farbe der Verbindung ist ein wenig verdächtig. Sie läßt an Osotetrazine denken, die aus Ozazonen durch Oxydation manchmal leicht entstehen²¹⁾. Das Benzil-bis-*p*-nitrophenylhydrazon z. B. ist in der Literatur als gelb beschrieben. Da meine Verbindung offenbar mit der von F. Straus²²⁾ und von Dakin und Dudley²³⁾ aus Phenylglyoxal dargestellten und als Ozazon bezeichneten Substanz identisch ist, will ich diese Auffassung nicht verlassen, besonders da die Analyse damit besser im Einklang steht.

Normal verhalten sich folgende Reaktionspartner und geben der Verbindung II analoge Verbindungen: ω -Bromacetophenon + *o*-Tolylhydrazin, *o*-Methoxy- ω -chloracetophenon + *o*-Tolylhydrazin, *p*-Methoxy- ω -chloracetophenon + *o*-Tolylhydrazin.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl- $[\alpha$ -phenyl-vinyl]-diimid.

43,2 g Phenylhydrazin (40 ccm) wurden mit 50 ccm Alkohol verdünnt und gekühlt. 40 g Bromacetophenon in 280 ccm absol. Alkohol wurden mit Eis gekühlt, bis das Bromketon auszukristallisieren begann. Dann wurden beide Lösungen vermischt. Die Temperatur der Lösung war etwa 5°; nach einigen Min. begann sie zu steigen (zuletzt auf etwa 22°), während die Lösung sich von ausgeschiedenen Krystallen trübte. Nach 3 Stdn. wurde der Krystallbrei abgesaugt, zuerst mit Alkohol, dann mit viel Wasser und zuletzt wieder mit Alkohol gewaschen. Kleine Mengen können bei schnellem Arbeiten aus Alkohol umkrystallisiert werden. Am besten wird aus heißem Pyridin umgelöst. Essigester, Benzol und Aceton lösen auch ziemlich gut, eignen sich aber für die Reinigung weniger. In ganz trockenem und reinem Zustand ist der Körper sehr haltbar. Schmp. 137—138° unter Gasentwicklung.

²¹⁾ Osotetrazine als Azoverbindungen vergl. Stollé, B. 59, 1742 [1926].

²²⁾ A. 393, 282 [1912].

²³⁾ Journ. biol. Chem. 15, 138 [1913].

Um die Hälfte des Hydrazins zu sparen, kann man sehr vorteilhaft folgendermaßen verfahren. 1 Mol. Bromacetophenon wird in eisgekühltem Alkohol gelöst, 2 Mol. Kaliumacetat und dann schnell 1 Mol. Phenylhydrazin zugesetzt.

Molekulargewichtsbestimmungen.

1) Nitrobenzol, Schuchardt zur Analyse. Getrocknet mit Calciumchlorid, neu-destilliert; konstant siedende Zwischenfraktion. 0.1262, 0.2363, 0.3333 g Sbst. in 24.14 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.123, 0.223, 0.308^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 293, 303, 309.

2) Benzol, Schuchardt zur Analyse. Getrocknet und redestilliert 0.1054, 0.1908 g Sbst. in 19.17 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.090, 0.152^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 312, 342.

3) Benzol, Präparat wie unter 2, in feuchtem Zimmer aufbewahrt. 0.093, 0.1819, 0.3191 g Sbst. in 19.13 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.067, 0.126, 0.218^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 371, 385, 390.

4) Benzol, Schuchardt zur Analyse, neubezogen. 0.1823, 0.3175 g Sbst. in 16.87 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.176, 0.291^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 313, 330.

5) Benzol, Kahlbaum zur Analyse. 0.1190, 0.2092 g Sbst. in 16.29 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.121, 0.201^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 308, 326.

6) Benzol, Kahlbaum, getrocknet, redestilliert, ausgefroren, mit trockner Luft gesättigt. 0.1073, 0.1353, 0.1907, 0.1600 g Sbst. in 15.50, 15.75, 15.20, 16.60 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.116, 0.138, 0.199, 0.152^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 304, 317, 322, 323.

7) Benzol, Kahlbaum, neubezogen, getrocknet, redestilliert, mit Luft gesättigt. 0.1657, 0.2929 g Sbst. in 17.50 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.150, 0.270^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 322, 316.

8) Acetophenon, getrocknet, redestilliert, ausgefroren, mit trockner Luft gesättigt. 0.1559, 0.2991 g Sbst. in 19.00 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.139, 0.261^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 333, 333.

9) Anilin, Kahlbaum. 0.1839, 0.1536, 0.0959, 0.2094 g Sbst. in 17.95, 23.53, 18.82, 18.82 g Lösungsmittel. $\Delta = 0.215, 0.135, 0.105, 0.220^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 280, 284, 285, 297.

Extinktionsmessungen.

Um eine möglichst große relative Genauigkeit zu erzielen, wurde eine Schottsche Projektionscuvette verwendet, die bis zu einer auf dem Hals angebrachten Marke 52 ccm faßte. Der gefüllten Cuvette wurde, nachdem die beiden Photozellen genau kompensiert waren, ein oder zwei ccm Lösungsmittel entnommen und mit ebensoviel einer Benzol-Lösung von II versetzt. Die gemessenen Lösungen enthielten also 2 oder 4% Benzol was kaum von Belang war, da es sich nur um orientierende Messungen handelte. c bezeichnet die Konzentration (Mol/l), ϵ den molaren Extinktionskoeffizienten für λ 436.

Tafel I.

	c	ϵ
Benzol, getrocknet	7.88×10^{-4}	$1.20_2 \times 10^2$
	15.46×10^{-4}	$1.19_5 \times 10^2$
Benzol, nicht getrocknet	7.88×10^{-4}	$1.21_6 \times 10^2$
	15.46×10^{-4}	$1.20_5 \times 10^2$
99.5-proz. Alkohol	7.88×10^{-4}	$1.15_3 \times 10^2$
	15.46×10^{-4}	$1.14_6 \times 10^2$
95-proz. Alkohol	7.88×10^{-4}	$1.15_7 \times 10^2$
Aceton	7.88×10^{-4}	$1.16_0 \times 10^2$
	15.46×10^{-4}	$1.15_3 \times 10^2$
Petroläther	7.88×10^{-4}	$1.34_5 \times 10^2$
	15.46×10^{-4}	$1.32_6 \times 10^2$

Die Messungen zeigen, daß trotz der großen Verdünnung, die Extinktion in sämtlichen vier untersuchten Lösungsmitteln mit steigender Konzentration abnimmt. Diese Abweichung vom Beerschen Gesetz dürfte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen auf einer Assoziierung der Moleküle beruhen.

Die Extinktionskoeffizienten sind jedoch in feuchtem und trockenem Benzol kaum verschieden²⁴⁾ (der Unterschied liegt hart an der Fehlergrenze). In Benzol, Alkohol und Petroläther sind sie deutlich verschieden.

Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Lichtabsorption ist ja bekannt; es wäre aber verlockend, ihn in Zusammenhang mit dem Molekularzustand der gelösten Verbindung näher zu untersuchen, und zwar bei Substanzen, die sich leichter reinigen lassen und stabiler sind als die hier vorliegende²⁵⁾.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Diphenacyl-bis-phenylhydrazon.

50 g reines Phenylhydrazin in 150 ccm Alkohol wurden bei Zimmertemperatur mit 25 g Bromacetophenon versetzt. Das Bromketon ging rasch in Lösung. Dann wurde erhitzt. Nach 2 Min. als die Temperatur 50—60° erreicht hatte, trübte sich die Flüssigkeit plötzlich durch ein gelbes Öl, das bald wieder in Lösung ging. Stark gelbe Krystalle (wahrscheinlich von Verb. II) erschienen etwa gleichzeitig, um sich bald wieder aufzulösen. Die Lösung, die jetzt tief orange war, wurde 10 Min. gekocht. Währendem entwickelte sich ein lebhafter Gasstrom, wahrscheinlich Stickstoff (das Gas war nicht brennbar und frei von Kohlendioxyd). Beim Impfen mit früher im Reagensglas hergestelltem Produkt, erstarrte die Lösung schnell zu einem Krystallbrei. Das Ausfällen mit Wasser nach Scholtz ist zu vermeiden. Zur Reinigung wurde aus einer Mischung von Aceton und Dioxan umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei raschem Erhitzen unter schwacher Gasentwicklung bei 195° schmelzen. Ausb. 25 g.

4.860 g Sbst.: 14.33 mg CO₂, 2.70 mg H₂O. — 2.840 mg Sbst.: 0.342 ccm N (26°, 751 mm).

C₂₈H₂₆N₄. Ber. C 80.4, H 6.2, N 13.4. Gef. C 80.4, H 6.2, N 13.6.

Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf II; wahrscheinlich entsteht sie immer über II.

0.5 g II wurden mit etwa 2 g Phenylhydrazin bis 125° im Ölbad erhitzt. Schon bei 70° begann die Gasentwicklung, die bei 120° lebhaft wurde. Die Lösung war tief orangerot geworden. Nach 3 Stdn. wurde gekühlt und verd. Essigsäure zugesetzt. Es fielen gelbliche Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren gereinigt wurden.

Ersetzte man bei diesem Versuch das Phenylhydrazin durch *asymm.* Methyl-phenylhydrazin, so fand ebenfalls Gasentwicklung statt. Es handelte sich hier um Wasserstoff. Das Gas wurde mit Hilfe von Kohlendioxyd über Kalilauge aufgefangen. Es wurden pro Mol. II 1.6 Atome (d. h. fast 1 Mol.) Wasserstoff erhalten. Die anderen Reaktionsprodukte konnte doch nur als unkrystallisierbare Schmierer erhalten werden.

²⁴⁾ Über den Einfluß eines Wassergehalts des Lösungsmittels auf die Extinktion vergl. Halban u. Szigeti, *Helv. chim. Acta* **20**, 746 [1937].

²⁵⁾ vergl. Scheibe, *B.* **60**, 1406 [1927].

Die Verbindung II reagierte ebenfalls unter Gasentwicklung bei vorsichtigem Erhitzen mit Anilin; feste Reaktionsprodukte konnten nicht isoliert werden.

Reduktion von II mit Natriumamalgam.

2 g II wurden mit 30 ccm Alkohol übergossen, mit halbfestem (elektrolytisch aus Natronlauge hergestelltem) Natriumamalgam versetzt und einige Tage geschüttelt. Die gelben Krystalle verwandelten sich dabei (ohne bemerkbare Gasentwicklung) langsam in einen weißen Krystallbrei. Die Verbindung war nach Umkrystallisation aus Alkohol + Dioxan mit Diphenacyl-bisphenylhydrazon identisch. Die so dargestellte Verbindung ist, wenn die Luft während des Schüttelns peinlich abgeschlossen wird, besonders rein.

Wurde das Hydrazon in Eisessiglösung (3 g in 10 g) mit 1 ccm konz. Salzsäure gekocht, so schieden sich nach Abkühlung weiße glänzende Blättchen ab, die unter heftiger Gasentwicklung bei 247° schmolzen. Sie waren in Wasser leichtlöslich und bestanden aus Phenylhydrazin-hydrochlorid.

Oxydation des Hydrazons: Wurde das Hydrazon in Alkohol mit Quecksilberoxyd gekocht, so färbte sich die Lösung stark rot. Krystallisierbare Produkte konnten aber kaum erhalten werden. Ebenso verlief die Einwirkung von Natriumnitrit in Eisessig. Wenn aber eine Aufschlammung des Hydrazons in Alkohol in einem offenen Kolben einige Wochen aufbewahrt wurde, konnte nach Abdampfen des Alkohols eine schmierige Krystallmasse erhalten werden, aus der reines Diphenacyl, Schmp. 146°, isoliert werden konnte.

5.116 mg Sbst.: 15.075 mg CO₂, 2.66 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.6, H 5.9. Gef. C 80.4, H 5.8.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf II.

5 g II wurden mit 25 ccm absol. Äther übergossen und mit 5 g Phenylisocyanat versetzt. Nach einigen Stunden wurde beobachtet, wie unter den kleinen gelben Nadeln von II schiefwinklige, gelbe Prismen entstanden waren, die nach und nach wieder verschwanden, indem sich der Niederschlag in einen rosafarbenen Krystallbrei umwandelte. Nach 2 Tagen wurde filtriert und der Niederschlag reichlich mit Äther gewaschen. Ausb. 6.5 g. Das Präparat ist schwer zu reinigen. Äther und Alkohol lösen sehr wenig. Aus Solvenzien, die besser lösen, scheidet sich die Verbindung beim Abkühlen nur sehr langsam wieder aus. Es wurden verschiedene Präparate zur Analyse hergestellt: durch partielle Fällung einer heißen Benzollösung mit Alkohol, durch Fällung von Benzol und Dioxan und schließlich durch Umkrystallisation aus Benzoylchlorid. Sämtliche Präparate bilden weiße, mikrokristallinische Nadeln. Schmp. 211°. Die Analysen stimmen gut überein.

4.429, 4.477, 5.239, 4.588 mg Sbst.: 11.28, 11.40, 13.26, 11.645 mg CO₂, 2.17, 2.16, 2.59, 2.22 mg H₂O. — 3.032, 2.940 mg Sbst.: 0.430 ccm N (23.5°, 752 mm), 0.419 ccm N (23°, 764 mm).

C₂₀H₁₈O₂N₄. Ber. C 69.4, H 5.2, N 16.2.
Gef. „ 69.4, 69.4, 69.0, 69.2, „ 5.5, 5.4, 5.5, 5.4, „ 16.2, 16.5.

Die Verbindung verhält sich wie eine sehr schwache Säure; sie ist löslich in genügend starker Natronlauge, wird aber beim Verdünnen mit Wasser teilweise, beim Ansäuern mit Salzsäure vollständig und unverändert wieder ausgefällt. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid oder Wasserstoffperoxyd nicht verändert.

Desylchlorid und Phenylhydrazin.

5 g Desylchlorid wurden in 60 ccm heißem absol. Alkohol gelöst, abgekühlt und mit 4.7 g (2 Mol.) Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten begann die Lösung sich gelb zu färben. Nach 3 Tagen war sie tief orange, und Krystalle von Phenylhydrazin-hydrochlorid hatten sich abgeschieden. Es wurde 10 Min. zum Kochen erhitzt. Beim Abkühlen fielen reichlich gelbe Krystalle schnell aus, die zuerst aus Dioxan, dann aus Benzol umkrystallisiert wurden. Gelbe Nadeln, Schmp. 233° unter Gasentwicklung. Es lag β -Benzil-bisphenylhydrazon vor.

3.192 mg Sbst.: 0.395 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{26}H_{22}N_4$. Ber. N 14.3. Gef. N 14.1.

ω -Brom-acetophenon und *p*-Nitrophenylhydrazin.

3 g Nitrophenylhydrazin und 2.5 g Kaliumacetat in einer siedenden Mischung von 125 ccm Alkohol und 25 ccm Dioxan wurden nach Abkühlen, aber bevor Auskrystallisation stattgefunden hatte, mit 4 g Bromacetophenon (1 Mol.) in Alkohol-Lösung versetzt. Nach 2 Tagen war eine schwere dunkelrote, in organischen Mitteln sehr schwerlösliche Fällung entstanden. Sie wurde aus siedendem Pyridin umkrystallisiert. Schönes hochrotes Krystallpulver, das bei 270° noch nicht geschmolzen ist. Die Pyridinlösung wird mit Natronlauge blau. Säuren fällen aus der Pyridin- oder Alkohol-Lösung unveränderte Substanz aus. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe, die beim Verdünnen mit Eisessig in Orangegelb umschlägt. Wird Wasser zugesetzt, so kommt die rote Verbindung unverändert heraus. Sie wird von starker Salzsäure nicht merkbar gelöst, dürfte also keine basischen Eigenschaften haben.

4.922 mg Sbst.: 10.755 mg CO₂, 1.81 mg H₂O. — 2.745 mg Sbst.: 0.498 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_6$. Ber. C 59.4, H 4.0, N 20.8. Gef. C 59.6, H 4.1, N 20.7.

[*o*-Toly]-[α -phenyl-vinyl]-diimid.

2 g ω -Brom-acetophenon in 50 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 1.2 g (1 Mol.) *o*-Tolyhydrazin versetzt. Die Lösung färbte sich langsam stark gelb. Nach 2 Stdn, wurde mit Wasser eine orangegelbe krystallinische Masse gefällt. Nach Waschen mit verd. Alkohol und mit Wasser, wurde die Substanz (die in Alkohol schwerlöslich ist) aus einer Mischung von Alkohol und Essigester umgelöst: Sechsseitige orangegelbe Prismen, Schmp. 160° unter starker Gasentwicklung und Braunfärbung.

2.150 mg Sbst.: 0.248 ccm N (25°, 752 mm).

$C_{15}H_{14}N_2$. Ber. N 12.6. Gef. N 13.1.

[*o*-Tolyl]-[α -(4-methoxy-phenyl)-vinyl]-diimid.

1.9 g *p*-Methoxy- ω -chlor-acetophenon wurden mit 75 ccm Alkohol übergossen und 1.2 g Kaliumacetat und 1.2 g *p*-Tolylhydrazin zugesetzt. Das Chlorketon ging beim Schütteln langsam in Lösung. Da nach 2 Stdn. noch etwas Chlorketon ungelöst war, wurde 15 Minuten auf 60° erhitzt und dann mit Wasser gefällt. Ein gelbes, bald erstarrendes Öl schied sich aus. Die Substanz kam, aus heißem Alkohol, beim Abkühlen langsam in orangefarbenen mikroskopischen, zu langen Ketten zusammengeklebten, runden Kugeln (wahrscheinlich erstarrten Öltropfen) ohne erkennbare krystallinische Struktur. Schmp. 80° (Präparat α).

3.043 mg Sbst.: 0.300 ccm N (24.5°, 752 mm).

C₁₆H₁₆ON₂. Ber. N 11.1. Gef. N 11.2.

Aus der Mutterlauge von α schieden sich über der Nacht rötlich-gelbe Krystalle aus, die nach Umlösen bei 134° schmolzen (Präparat β).

2.817 mg Sbst.: 0.279 ccm N (24°, 752 mm).

C₁₆H₁₆ON₂. Ber. N 11.1. Gef. N 11.3.

Sowohl α wie β scheinen einheitliche Körper zu sein. Die Art der Isomerie ist noch nicht untersucht worden. Beide Körper sind wie Verbindung II in Aceton gegen Kaliumpermanganat sehr resistent.

[*o*-Tolyl]-[α -(2-methoxy-phenyl)-vinyl]-diimid.

1.85 g *o*-Methoxy- ω -chlor-acetophenon in 50 g Alkohol wurde mit 2.4 g (2 Mol.) *o*-Tolylhydrazin versetzt. Die Lösung färbte sich langsam gelb, nach 2 Stdn. war sie tief orange. Wasser fällte ein bald erstarrendes Öl aus. Die schlechte Ausbeute und dunkle Färbung der Reaktionslösung sprechen dafür, daß die Reaktion nicht einheitlich verläuft. Die Verbindung zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise. Schmilzt unscharf unter Zers. bei 80°. Gelbe Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3.061 mg Sbst.: 0.298 ccm N (24°, 752 mm).

C₁₆H₁₆ON₂. Ber. N 11.1. Gef. N 11.1.

Die Absorptionskurven sind mit einem großen Hilger-Spektrograph in Verbindung mit dem „Spekker-Photometer“ aufgenommen. Die Apparatur wurde mit Hilfe des Pikratspektrums nach v. Halban, Kortüm und Szigetti²⁶⁾ geprüft. Da die Verbindung II photolytisch zersetzt wird (die alkoholische Lösung bei Bestrahlung mit der Quecksilberlampe unter deutlicher Gasentwicklung), wurde durch Kontrollversuche mit frischer und schon in Photometer bestrahlter Lösung kontrolliert, daß bei den Spektralaufnahmen keine in Betracht kommende Zersetzung eingetreten war.

²⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **42**, 628 [1936].