

90. Isolde Hausser, Dietrich Jerchel und Richard Kuhn*): Über die Rot=Gelb-Umlagerung von Formazanen im Licht; Grenzfragen von Mesomerie und Isomerie.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Abteilung für Physikalische Therapie und Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 1. August 1949.)

Ähnlich wie Triphenyl-formazan, dessen rote Lösung in Benzol bei Belichtung gelb wird, um im Dunkeln wieder die ursprüngliche rote Farbe anzunehmen, verhalten sich auch andere Formazane. Die Erscheinung wird auf *cis-trans*-Isomerie zurückgeführt. Der Einfluß der Substituenten wurde durch quantitative Messungen der Absorptionsspektren an den vom Formaldehyd ($R' = H$), Acetaldehyd ($R' = CH_3$), Propionaldehyd ($R' = C_2H_5$), Octylaldehyd ($R' = C_7H_{15}$) und Benzaldehyd ($R' = C_6H_5$) sich ableitenden Diphenyl-formazanen ($R'' = R''' = C_6H_5$) sowie an 3 Formazanen, die Diphenylreste enthalten ($R' = C_6H_4 \cdot C_6H_5$, $R'' = R''' = C_6H_5$; $R' = C_6H_5$, $R'' = R''' = C_6H_4 \cdot C_6H_5$; $R' = R'' = C_6H_5$, $R''' = C_6H_4 \cdot C_6H_5$), untersucht. Im Falle des *C*-Äthyl-*N,N'*-diphenyl-formazans glückte es sowohl die gelbe Form (Schmp. 102–103°) als auch die rote Form (Schmp. 73–75°) kristallisiert zu erhalten.

Die bekannten Formazane¹⁾, bei denen $R' = \text{Alkyl}$ oder Aryl und R'' von R''' verschieden ist (vergl. die Formeln I, S. 516), sind bisher nur in einer Form isoliert worden²⁾.

Aus Laurinaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon und diazotiertem Anilin erhält man³⁾ dasselbe Formazan (Schmp. 108–109°) wie aus Laurinaldehyd-phenylhydrazon und diazotiertem *p*-Nitranilin. Ferner liefern Laurinaldehyd-*p*-brom-phenylhydrazon + diazotiertes Anilin sowie Laurinaldehyd-phenylhydrazon + diazotiertes *p*-Brom-anilin ein und dasselbe Kupplungsprodukt vom Schmp. 52 bis 53° mit identischen Debye-Scherrer-Diagrammen und Absorptionsspektren³⁾.

Für Formazane, bei denen auf Grund der Synthese R'' und R''' verschieden sind, hatte bereits H. von Pechmann⁴⁾ „merkwürdigerweise fast identische Schmelzpunkte“ festgestellt. Er kam zu der Annahme⁵⁾, daß „jene Verbindungen tatsächlich identisch“ sind⁶⁾. F. Fichter und E. Schieß⁷⁾ fanden allerdings beträchtliche Schmelzpunktsunterschiede in 3 Fällen. M. Busch und R. Schmidt⁸⁾ geben für die Kupplungsprodukte von Benzaldehydphenylhydrazon mit diazotiertem *p*-Brom-anilin und von Benzaldehyd-*p*-brom-

*) Vorgetragen von R. Kuhn im Kolloquium des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Medizinische Forschung am 22. November 1948.

¹⁾ Zur Nomenklatur vergl. Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 16, Berlin 1933, S. 4 usw.

²⁾ Die Formazyl-glyoxylsäure ($R' = CO \cdot CO_2H$, $R'' = R''' = C_6H_5$) haben bereits E. Bamberger u. J. Müller, Journ. prakt. Chem. [2] **64**, 199 [1901] in einer roten und in einer gelben Form erhalten.

³⁾ R. Kuhn u. D. Jerchel, B. **74**, 941 [1941].

⁴⁾ B. **27**, 1679 [1894].

⁵⁾ B. **28**, 876 [1895].

⁶⁾ Vergl. a. W. Marckwald u. P. Wolff, B. **25**, 3116 [1892].

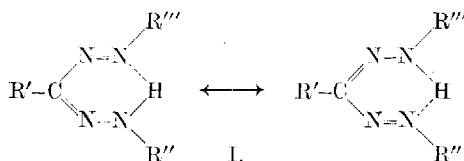
⁷⁾ B. **33**, 747 [1900]; Ztschr. Farb. Text. Chem. **2**, 251 [1903].

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 182 [1931].

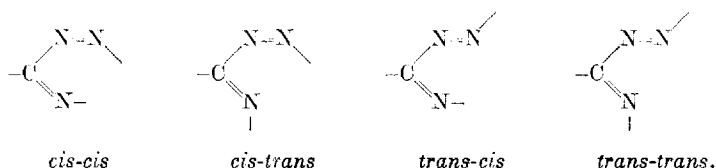
phenylhydrazon mit diazotiertem Anilin die Schmelzpunkte 189° bzw. 191° (Mischprobe 186–187°) an und sagen, daß diese Verbindungen „sehr große Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften aufweisen, aber nicht identisch sind“. Eine von L. Hunter und C. B. Roberts⁹⁾ durchgeführte Nachuntersuchung hat die Identität der von früheren Autoren beschriebenen „Isomeren“ erwiesen und damit die Feststellungen H. von Pechmanns^{4, 5)} sowie unsere eigenen³⁾ bestätigt.

Als mögliche Erklärung für die Identität der Stellungsisomeren wurde von R. Kuhn und D. Jerchel³⁾ sowie von L. Hunter und C. B. Roberts⁹⁾ die Vorstellung herangezogen, daß das H-Atom der Formazane nicht nur dem R'' benachbarten oder dem R''' benachbarten N-Atom zugehört, sondern durch Chelierung beiden zugleich (Nebenvalenz-Ringbildung und Wasserstoff-Brücke¹⁰⁾).

Man kann die Formazane in ihrer chelierten Form (I) unter dem Gesichtspunkt der Mesomerie¹¹⁾ betrachten und damit die Frage nach der Lokalisation der Doppelbindungen als unwesentlich erachten. Diese Betrachtungsweise enthebt jedoch den experimentierenden Chemiker nicht der Aufgabe, die Verwirklichung der klassisch möglichen Isomeriefälle anzustreben.



Klassisch möglich erscheinen — abgesehen von der bisher erörterten Isomeriemöglichkeit bei Verschiedenheit von R'' und R''' — auch bei Identität von R'' und R''', auf Grund des Vorliegens einer N–N- und einer C–N-Doppelbindung, vier *cis-trans*-isomere Formen, nämlich



Die vorliegende Untersuchung stellt einen Beitrag zur Frage nach der Existenz solcher *cis-trans*-isomerer Formazane dar. Sie führt durch Belichtung der bekannten roten Farbstoffe zu gelben Isomeren, die nur in bestimmten

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1941, 820.

¹⁰⁾ Über Mesomerie bei Formazanen vergl. auch J. M. Ragno u. G. Bruno, Gazz. chim. Ital. 67, 485 [1946], zit. nach Chem. Abstracts 41, 6542 b [1947]. Ob die von M. Ragno u. D. Oreste, Gazz. chim. Ital. 78, 228 [1948], beschriebenen isomeren Formazane (R''=R''') struktur-isomere oder *cis-trans*-isomere Verbindungen darstellen, können wir aus dem soeben in Chem. Abstracts 43, 4260 i [1949] erschienenen Referat nicht ersehen.

¹¹⁾ Zur Definition der Mesomerie vergl. B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948, S. 111.

Lösungsmitteln existenzfähig oder nur unter dem dauernden Einfluß von Licht bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, die sich im Dunkeln nach den Gesetzen einer Reaktion 1. Ordnung im Laufe von Minuten oder Stunden¹²⁾ ganz oder teilweise (bis zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes) in die energieärmeren geometrischen Isomeren zurückverwandeln, zu *cis-trans*-Isomeren, die auch in Lösung zu unbeständig sind, als daß man sie wie *cis-trans*-isomere Polyene oder so wie *cis*- und *trans*-Azobenzol chromatographisch trennen könnte, zu Verbindungen, die in den meisten Fällen bisher nur durch ihre sehr charakteristischen Absorptionsspektren in Lösung quantitativ gekennzeichnet werden konnten, an deren Realität man aber doch nicht zweifeln kann, nachdem es uns in einem Falle gelungen ist, beide Formen in kristallisierter Form rein darzustellen.

Wenn sich innerhalb ein und derselben Klasse von Verbindungen, je nach der chemischen Natur der Substituenten, so große Unterschiede in der Stabilität der einzelnen Vertreter zu erkennen geben, so wird man auch dann von Isomerie sprechen, wenn die in Frage stehenden Formen noch nicht als solche isoliert werden konnten, aber durch ihre Spektren quantitativ charakterisiert sind. Man wird darüber hinaus versuchen, ob nicht unter subtileren Bedingungen, vor allem bei tieferen Temperaturen und unter peinlichstem Ausschluß von Katalysatoren, entsprechende Unterschiede in den Absorptionsspektren ein und derselben Substanz im Licht und im Dunkeln feststellbar sein werden, bei der dies unter den bisher eingehaltenen Bedingungen noch nicht erkannt werden konnte, so daß die Versuchung besteht, Mesomerie anzunehmen, obwohl es sich um Isomere handeln kann, bei denen nur die Aktivierungsenergie, d. h. der Energieberg, der beim Übergang der einen in die andere Form überwunden werden muß, besonders klein ist.

Auf dem Gebiete der Polyene mußte vor Jahren gegen die Anwendung des Mesomerie-Begriffs die Existenz der *cis-trans*-isomeren Bixine und Crocetine angeführt werden. Inzwischen hat sich, vor allem dank den Untersuchungen von I. Zechmeister¹³⁾, die Zahl der *cis-trans*-isomeren Polyene wesentlich erweitert. Dadurch ist für Systeme mit konjugierten C—C-Doppelbindungen die Vorstellung wohlbegründet, daß die Doppelbindungen im klassischen Sinne scharf lokalisiert sind¹⁴⁾.

Wesentlich schwieriger erscheint ein Einblick in das Verhältnis von *cis-trans*-Isomerie zu Mesomerie bei den Formazanen, die N—N- und C—N-Doppelbindungen sowie chelierbare H-Atome enthalten. Im Gegensatz zu den Polyenen schließt hier die Annahme von Mesomerie die Existenz von *cis-trans*-Formen nicht zwangsläufig aus.

¹²⁾ Messungen der Reaktionskinetik hat Herr Dr. H. M. Weitz durchgeführt.

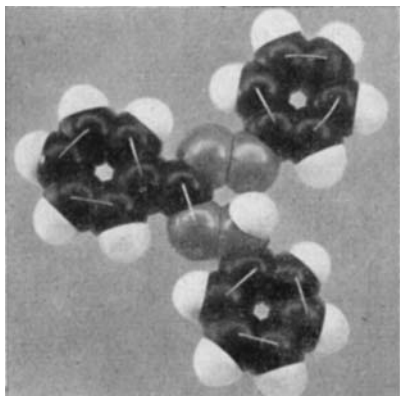
¹³⁾ Chem. Rev. **34**, 267 [1944].

¹⁴⁾ Die Quantenausbeute bei der Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Crocetindimethylester im Licht beträgt nach I. Hausser u. R. Kuhn (Fiat Report, Nr. 941 [1946]) nur 0.008, unabhängig von der Wellenlänge für $\lambda = 366, 435$ u. $450 \mu\mu$; noch beständiger gegen Licht ist *cis*-Methylbixin.

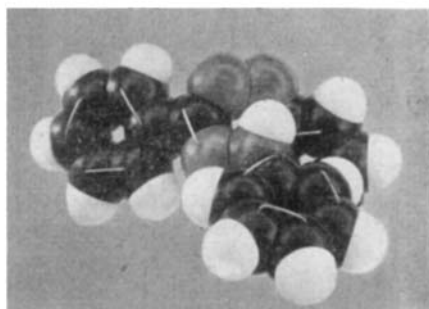
Anm. b. d. Korrektur (9. II. 1949): Durch neuere Untersuchungen der Quantenbilanz photochemischer Prozesse, so z.B. der *cis-trans*-Isomerie an Triphenylformazan von K. H. Hausser (Ztschr. f. Naturforsch., im Druck) konnte eine Deutung des kleinen Wertes der Quantenempfindlichkeit gegeben werden.

Auf den ersten Blick möchte man meinen, daß eine chelierte Form (I) nur dann existenzfähig sein wird, wenn die N–N-Doppelbindung *trans*-Stellung und die C–N-Doppelbindung (bezogen auf den Nebenvaleanzring) *cis*-Stellung einnimmt. In diesem Falle würde jede *cis-trans*-Umlagerung bzw. jeder Rot \rightleftharpoons Gelb-Übergang von einer Öffnung bzw. Schließung der H-Brücke begleitet sein. Diese Überlegung setzt die Annahme eines annähernd ebenen Baus des Moleküls voraus.

Eine genauere Betrachtung der Verhältnisse — soweit eine solche an Hand von Atom-Modellen nach Stuart durchführbar ist — läßt jedoch erkennen, daß bei nicht ebenem Bau des Moleküls eine H-Brücke auch dann bei Formazanen in Betracht zu ziehen ist, wenn die Azogruppe nicht *trans*- sondern *cis*-Konfiguration einnimmt (Abbild. 1 u. 2).



Abbild. 1



Abbild. 2

Gestützt auf die Tatsache, daß sowohl bei Azoverbindungen ($-N:N-$) wie bei Azomethinen ($=C:N-$) Lichtempfindlichkeit und *cis-trans*-Isomeren seit langem bekannt sind, kommt man mithin für die Deutung der in dieser Arbeit beschriebenen Rot \rightleftharpoons Gelb-Umlagerungen zu den beiden folgenden alternativen Möglichkeiten, zwischen denen eine Entscheidung vorerst nicht getroffen werden kann:

1.) *cis-trans*-Isomerie an $>C:N-$: Mesomerie kommt nur für die *cis*-Form in Betracht. Beim Übergang Rot \rightleftharpoons Gelb öffnet und schließt sich die H-Brücke; die sterische Anordnung der Azogruppe bleibt unverändert. Eine Untersuchung über die *cis-trans*-Umlagerung von Azobenzol mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen¹⁵⁾ hat ergeben, daß Einstrahlung in die langwelligste Bande keine Umlagerung *trans* \rightarrow *cis* bewirkt.

2.) *cis-trans*-Isomerie an $-N:N-$: Bei *cis*-ständiger $>C:N$ -Bindung (bez. auf den Nebenvaleanzring) kann während der Rot \rightleftharpoons Gelb-Umlagerung die H-Brücke geschlossen bleiben. Sowohl für die *cis*- wie die *trans*-Azoverbindung

¹⁵⁾ I. Hausser, Naturwiss., **36**, 315 [1949].

besteht Mesomeriemöglichkeit in strengem Sinne. Jede für sich ist in Zuständen denkbar, die sich bei genau gleicher Lage der Atome nur durch die Zuordnung der Elektronen unterscheiden.

Es mag sein, daß die Vorstellung der Mesomerie nicht nur erklärt, warum bei Verschiedenheit von R'' und R''' bisher keine stellungsisomeren Formazane isolierbar waren, sondern auch, warum an Stelle von 4 theoretisch denkbaren *cis-trans*-Formen, die es auch bei Identität von R'' mit R''' geben könnte, bis heute jeweils höchstens 2, nämlich 1 rote und 1 gelbe, in unseren Belichtungsversuchen mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Die Erwähnung dieser Möglichkeit soll aber von der Suche nach den fehlenden Formen nicht abhalten.

Belichtet man die rote Lösung von Triphenyl-formazan in Benzol, so wird sie gelb; im Dunkeln kehrt die ursprüngliche rote Farbe zurück¹⁶). Diese Erscheinung haben wir durch quantitative lichtelektrische Messungen der Absorptionsspektren an weiteren Formazanen in Benzol und in Alkohol verfolgt.

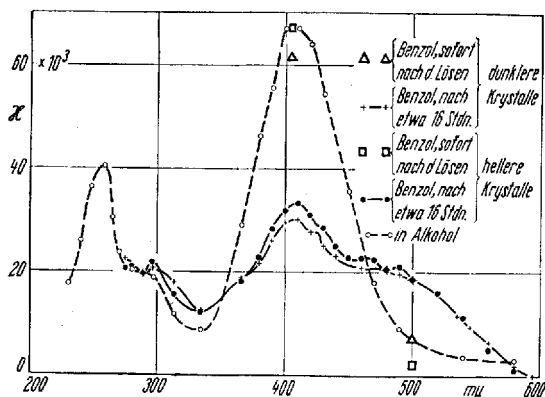
Vergleicht man die in der Tafel 1 (S. 520) zusammengefaßten Meßergebnisse für die 9 untersuchten Formazane, so erkennt man:

a) In Alkohol sind die Farbstoffe, in denen $R' = \text{Wasserstoff}$ oder Alkyl ist, „gelb“, diejenigen mit $R' = \text{Aryl}$ dagegen „rot“ (3. Vertikalspalte). Zeitliche Änderungen der Absorptionsspektren in Alkohol wurden nicht beobachtet.

b) In Benzol liegen diese Farbstoffe, wenn man sie mit sichtbarem Licht bestrahlt, alle in der „gelben Form“ vor (letzte Vertikalreihe), unabhängig davon, ob $R' = \text{Alkyl}$ oder Aryl ist.

c) Sofort nach dem Lösen in Benzol sowie nach längerem Aufbewahren der Benzollösung im Dunkeln liegen die Formazane mit aromatischem R' durchweg in der „roten“ Form vor (11, 12, 13, 14). Diese Verbindungen sind auch im kryst. Zustand als „rote“ Formen anzusprechen.

d) Bei aliphatischem R' werden dagegen zeitliche Änderungen der Absorptionsspektren der Lösungen in Benzol festgestellt. Sofort nach dem Lösen ist z.B. *C*-Methyl-*N,N'*-diphenyl-formazan in Benzol „gelb“; nach 16 Stdn. zeigt aber dieselbe Lösung ein Absorptionsspektrum, das einem Gemisch von „gelber“ und „roter“ Form entspricht (Abbild. 3). Im



Abbild. 3. *C*-Methyl-*N,N'*-diphenyl-formazan.

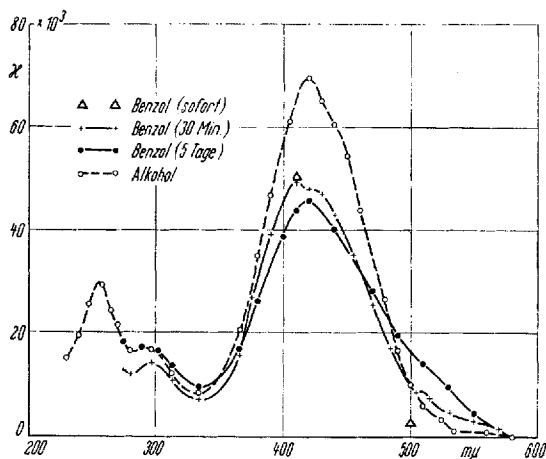
krystallisierten Zustand (Krystallisation aus Alkohol) ist die *C*-Methyl-Verbindung ebenso wie der Formazylwasserstoff (Abbild. 4) „gelb“.

¹⁶) I. Haussler, D. Jerchel u. R. Kuhn, B. 82, 195 [1949].

Tafel I. Formazane in Alkohol und in Benzol.

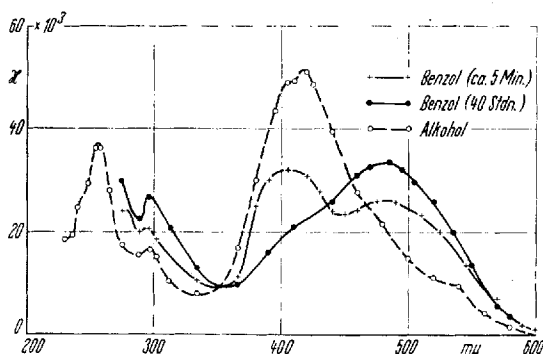
R' (vergl. I)	R'' R'''	Schmp.	Alkohol	Benzol (sofort)	→ Benzol (gest.) ⇌	Benzol (Licht)	Abbild.
H	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	114–116°	„gelb“ (420 m μ)	„gelb“ (410 m μ)	→ „gelb“ (420 m μ) ⇌	„gelb“ (410 m μ)	4
CH ₃	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	124–126°	„gelb“ (410 m μ)	„gelb“ (410 m μ)	→ „gelb“ und „rot“ (410 und 480 m μ) ⇌	„gelb“ (410 m μ)	3
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	103°	„gelb“ (410 m μ)	„gelb“ (410 m μ)	→ „rot“ (470 m μ) ⇌	„gelb“ (410 m μ)	6/7
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	75°	„gelb“ (410 m μ)	„rot“ (470 m μ)	→ „rot“ (470 m μ) ⇌	„gelb“ (410 m μ)	6/7
n-C ₇ H ₁₅	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	40°	„gelb“ (420 m μ)	„gelb“ und „rot“ (410 und 480 m μ)	→ „rot“ (485 m μ)	—	5
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	172–174°	„rot“ (485 m μ)	„rot“ (500 m μ)	→ „rot“ (500 m μ) ⇌	„gelb“ (405 m μ)	11
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ Cl C ₆ H ₅	164–165°	„rot“ (485 m μ)	„rot“ (490 m μ)	→ „rot“ (490 m μ) ⇌	„gelb“ (410 m μ)	12
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ ·C ₆ H ₅	167–168°	„rot“ (510 m μ)	„rot“ (510 m μ)	→ „rot“ (510 m μ) ⇌	„gelb“ (420 m μ)	13
C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	194–195°	„rot“ (490 m μ)	„rot“ (500 m μ)	→ „rot“ (500 m μ) ⇌	„gelb“ (410 m μ)	14
C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₅	172–173°	„rot“ (530 m μ)	„rot“ (550 m μ)	→ „rot“ (550 m μ) ⇌	„gelb“ (435 m μ)	15

Versuche, die *C*-Methyl-Verbindung aus Benzol, Petroläther u. anderen Kohlenwasserstoffen auch in der „roten“ Form zu gewinnen, führten nicht zum Ziel.



Abbild. 4. Formazylwasserstoff.

Immerhin gelang es auf diesem Wege dunklere¹⁷⁾ Krystalle als aus Alkohol zu erhalten, bei denen die sofort nach dem Lösen in Benzol gemessenen Extinktionen bei 405 $m\mu$ tiefer und bei 500 $m\mu$ höher lagen als bei den helleren Krystallen (vergl. \square und \triangle in der Abbild. 3). Hieraus ist zu schließen, daß die dunkleren Präparate des *C*-Methyl-*N,N'*-diphenyl-formazans Mischkrystalle bzw. Gemische von etwa 90 % gelber und 10 % roter Form darstellen. Das *C*-*n*-Heptyl-*N,N'*-diphenyl-formazan wurde aus Methanol + Wasser in roten Krystallen erhalten, deren sofort nach dem Lösen in Benzol gemessenes Absorptionsspektrum (Abbild. 5) deutlich das Absorptionsmaximum der



Abbild. 5. *C*-Heptyl-*N,N'*-diphenyl-formazan.

„gelben“ Form bei 410 $m\mu$ und dasjenige der „roten“ Form bei 480 $m\mu$ erkennen ließ. In Alkohol zeigte die *C*-Heptyl-Verbindung nahezu das reine

¹⁷⁾ Mit heller und dunkler sind hier Unterschiede in der Farbe des Strichs auf weißem Ton gemeint.

„gelbe“ Spektrum (Maximum bei 420 $m\mu$ und nur geringe Überhöhung bei 520–540 $m\mu$), in Benzol nach 40 Stdn. das „rote“ Spektrum (Maximum bei 485 $m\mu$ mit nur geringer Überhöhung bei 410 $m\mu$). Diese Meßergebnisse führen zu dem Schluß, daß die in beschriebener Weise gewonnene *C*-Heptyl-Verbindung Mischkristalle bzw. ein Gemisch von etwa gleichen Teilen der gelben und roten Form darstellt.

e) Die gewonnenen Einblicke in den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Stabilität der roten bzw. gelben Formen in Benzol ließen

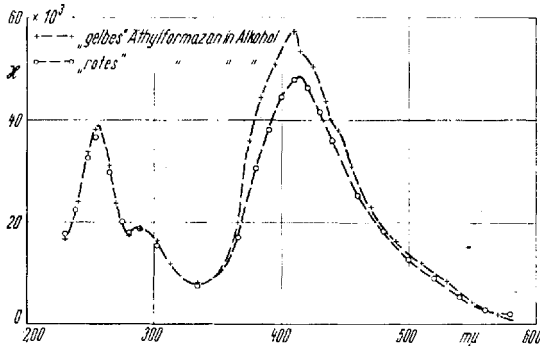


Abbildung 6. *C*-Äthyl-*N,N'*-diphenyl-formazane in Alkohol.

erkennen, daß bei Formazanen, in denen $R' = \text{Alkyl}$ ist, die größten Chancen für die präparative Reindarstellung beider Formen zwischen der *C*-Methyl- und der *C*-Heptyl-Verbindung liegen würden. Dabei konnte man erwarten, daß aus Alkohol die gelbe und aus Benzol bzw. anderen Kohlenwasserstoffen

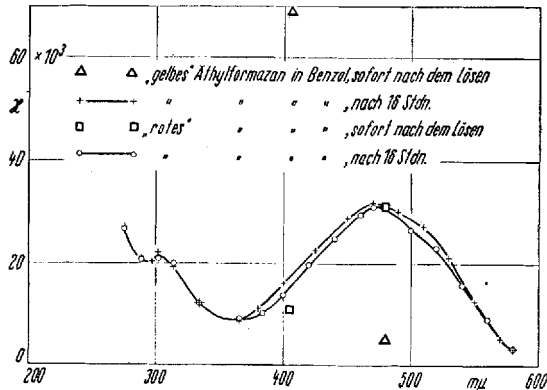


Abbildung 7. *C*-Äthyl-*N,N'*-diphenyl-formazane in Benzol.

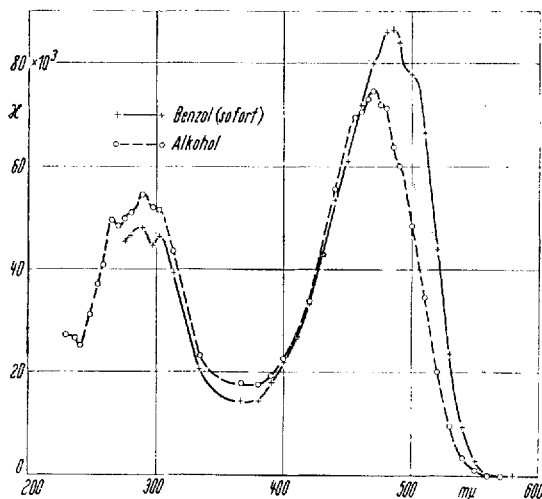
die rote Form zu gewinnen sein werde. In der Tat ließ sich das aus Propionaldehyd-phenylhydrazon und diazotiertem Anilin erhaltene *C*-Äthyl-*N,N'*-diphenyl-formazan in 2 stereoisomeren Formen darstellen. Durch Kristallisation aus Methanol erhält man orangerote Nadeln vom Schmp. 102–103°, deren sofort nach dem Lösen in Benzol gemessene Extinktionswerte bei 405 $m\mu$

hoch und bei 480 m μ niedrig sind (gelbe Form). Durch Krystallisation aus Benzin wurde das *C*-Äthyl-*N,N'*-diphenyl-formazan in roten Nadeln vom Schmp. 73–75° gewonnen, die sofort nach dem Lösen in Benzol bei 405 m μ niedrige und bei 480 m μ hohe Extinktion zeigen (rote Form). Die Absorptionskurve ist nach 16 Std. praktisch unverändert und stimmt mit derjenigen überein, die eine Lösung der gelben Form erst nach längerem Stehenlassen zeigt. Die sofort nach dem Lösen in Benzol gemessenen Absorptionswerte α betragen für die beiden *C*-Äthyl-*N,N'*-diphenyl-formazane (Abbild. 7):

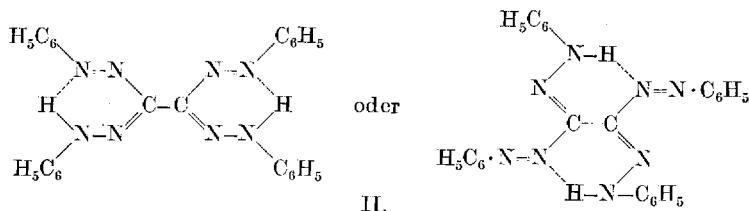
	$\lambda = 405 \text{ m}\mu$	$\lambda = 480 \text{ m}\mu$
„Gelbe“ Form Schmp. 103° Δ	$\alpha = 69 \cdot 10^3$	$\alpha = 5 \cdot 10^3$
„Rote“ Form Schmp. 75° \cdot	$\alpha = 11 \cdot 10^3$	$\alpha = 31 \cdot 10^3$

Der gelben und der roten Form eindeutig bestimmte *cis-trans*-Konfigurationen zuzuordnen, ist vorerst nicht möglich.

Das vom Glyoxal sich ableitende einfachste Doppelformazan¹⁸⁾ (II) erwies sich in Alkohol und in Benzol als rote Form (Abbild. 8). Bei stärkerem Belichten der Benzollösung trat kein gelbes Spektrum auf.



Abbild. 8. Tetraphenyl-diformazyl (II).

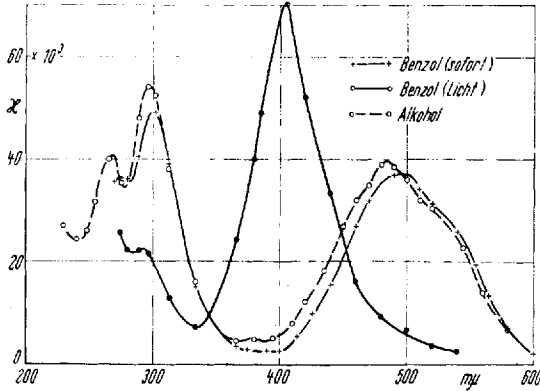


Das aus Succindialdehyd gewonnene Doppelformazan III¹⁹⁾ zeigte in Alkohol und in Benzol bemerkenswerte Unterschiede des Absorptionsspektrums (Abbild. 9, S. 524), doch verblaßte bei stärkerer Belichtung die Lösung in Benzol.

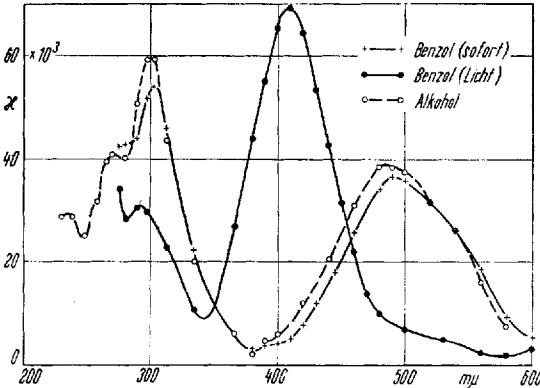
¹⁸⁾ E. Bamberger u. J. Müller, Journ. prakt. Chem. [2] **64**, 215 [1901].

¹⁹⁾ D. Jerchel u. H. Fischer, A. **563**, 208 [1949].

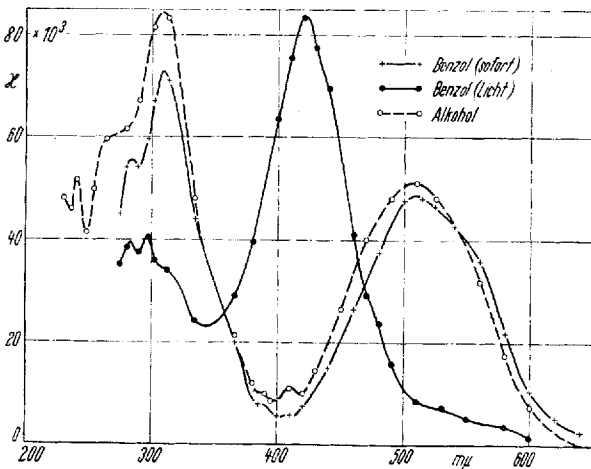
Spektrum“ zeigte, woraus folgt, daß *cis-trans*-Umwandlung in beiden Formazyl-Gruppierungen des Moleküls erzielt worden ist. Das Doppelformazan IV ohne die beiden Carbäthoxy-Gruppen verhielt sich ähnlich.



Abbild. 11. C.N.N'-Triphenyl-formazan.



Abbild. 12. C.N-Diphenyl-N'-[p-chlor-phenyl]-formazan.



Abbild. 13. C.N-Diphenyl-N'-p-diphenyl-formazan.

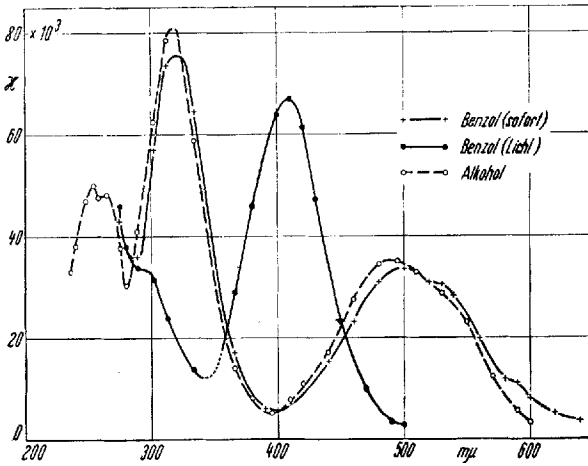


Abbildung 14. C-p-Diphenyl-yl-N,N'-diphenyl-formazan.

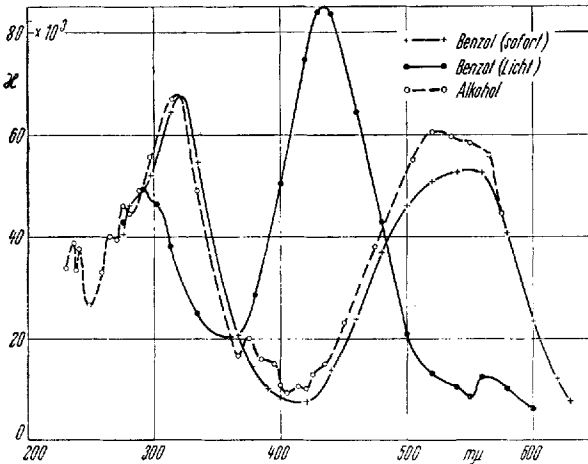


Abbildung 15. C-Phenyl-N,N'-p-diphenyl-yl-formazan.

Beschreibung der Präparate.

Der Formazyl-wasserstoff (I; $R' = H, R'' = R''' = C_6H_5$) war nach H. v. Pechmann²⁰⁾ dargestellt. Die 3 Formazane mit Diphenylresten entstammen der Arbeit von D. Jerchel und H. Fischer²¹⁾.

C-Äthyl-N,N'-diphenyl-formazan: 3.2 g Propionaldehyd-phenylhydrazon (Sdp.₁₄ 139–141°)²²⁾ wurden in 25 cem Methanol gelöst und mit 7 g kryst. Natriumacetat in 35 cem Methanol versetzt. Nach Kühlung auf 0° kuppelten wir mit einer aus 2 g Anilin (+ 9 cem konz. Salzsäure + 2 cem Wasser und 2 g 80-proz. Natriumnitrit + 3 cem Wasser) dargestellten Diazoniumsalz-Lösung. Nach 14 Stdn. war das zunächst als rotes Öl ausgefallene Formazan krystallisiert.

²⁰⁾ B. 25, 3186 [1892]. ²¹⁾ A. 563, 200 [1949]. ²²⁾ E. Fischer, A. 236, 137 [1886].

Gelbe Form: Nach 3maliger Krystallisation des Rohproduktes (Schmp. etwa 95–96°) aus Methanol lagen 3.5 g orangerote Nadeln vor, die bei 102–103° schmolzen und deren Absorptionsspektrum in der Abbild. 7 dargestellt ist.

$C_{15}H_{16}N_4$ (252.3) Ber. C 71.40 H 6.39 N 22.21 Gef. C 71.42 H 6.35 N 22.68.

Rote Form: 1 g gelbes Formazan (Schmp. 102–103°) wurde in 600 cem reinem Cyclohexan gelöst und die Lösung 4 Tage im Dunkeln aufbewahrt. Hierauf wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand aus Benzol (Sdp. etwa 60°) umkrystallisiert. Wir erhielten so dunkelrote Nadeln vom Schmp. 73–75° (Absorptionsspektrum in der Abbild. 7).

$C_{15}H_{16}N_4$ (252.3) Ber. N 22.21 Gef. N 22.03.

5-Äthyl-2,3-diphenyl-tetrazoliumchlorid: Die Dehydrierung von *C*-Äthyl-*N,N'*-diphenyl-formazan mit Bleitetraacetat in Chloroform führte zu einem Tetrazoliumsals, das als Chlorid in farblosen Prismen vom Schmp. 243° erhalten wurde.

$C_{15}H_{15}N_4Cl$ (268.8) Ber. C 62.82 H 5.27 N 19.50 Gef. C 62.07 H 5.66 N 19.43.

C-n-Heptyl-*N,N'*-diphenyl-formazan: 8 g Octylaldehyd-phenylhydrazon²³⁾ lieferten mit einer aus 3.5 g Anilin bereiteten Diazoniumsalz-Lösung ein zunächst ölig anfallendes Formazan, das bald zu Nadeln erstarrte (5.5 g). Umkrystallisation aus Methanol + Wasser (4 : 1) lieferte rote Nadeln vom Schmp. etwa 40°.

$C_{20}H_{26}N_4$ (322.4) Ber. C 74.49 H 8.13 N 17.38 Gef. C 74.81 H 8.38 N 17.40.

C,N-Diphenyl-*N'*-*p*-chlor-phenyl-formazan: 30 g Benzaldehyd-phenylhydrazon und 25 g kryst. Natriumacetat werden in 800 cem Methanol und 300 cem Pyridin gelöst. Zu dieser auf 0° abgekühlten Lösung wird eine wäbr. Diazoniumsalz-Lösung aus 20 g *p*-Chlor-anilin gegeben. So erhält man 28 g des Formazans in tiefroten Nadeln vom Schmp. 164–165° nach zweimaligem Krystallisieren aus Aceton + Wasser.

$C_{19}H_{15}N_4Cl$ (334.8) Ber. C 68.16 H 4.52 N 16.74 Gef. C 68.39 H 4.66 N 16.87.

Hrn. A. Dold danken wir für die Messung der Absorptionsspektren, Hrn. H. Fischer für Unterstützung des präparativen Teils der Arbeit.

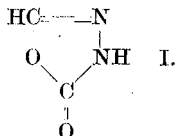
91. Th. Lieser und Günther Nischk: Die Umsetzung von Hydrazin-Derivaten mit Phosgen.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt/M.]

(Eingegangen am 8. August 1949.)

Es wird die Reaktion von Phosgen mit Säuremono- und -dihydraziden beschrieben, die zu den C^2 -alkylierten Derivaten des 1,3,4-Ox-diazolons-(5) führt. Phenylhydrazin-hydrochlorid liefert bei gleicher Behandlung intermediär das Isocyan säureanilid und freies Hydrazin das Carbohydrazid-dihydrochlorid. Hydrazin-dihydrochlorid und Phosgen reagieren nicht miteinander. Oxalsäurediazid führt nicht zum freien Diisocyanat.

A. Dornow und K. Bruncken haben in diesen Berichten¹⁾ die Einwirkung von Phosgen auf Säurehydrazide beschrieben; sie erhielten hierbei Derivate des 1,3,4-Ox-diazolons-(5) (I).



Diese Reaktionen haben wir vor einiger Zeit ebenfalls untersucht und sind zu denselben Ergebnissen gelangt. Unser Ziel war es, durch Einwirkung von

²³⁾ Aus Octylaldehyd von Haarmann u. Reimer, Holzminden. ¹⁾ B. 82, 121 [1949].