

Wir vermuten, daß sich die Methode mit geringen Änderungen, die von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen abhängen, auf eine Reihe analoger Reaktionen wird anwenden lassen.

Bei der Untersuchung standen uns Mittel aus der Leo-Gans-Stiftung zur Verfügung, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

**378. Hans Stobbe und Robert Nowak:
Einfluß des Lichtes auf die Farbänderungen von Aldehyd-phenylhydrazen-Lösungen.**

(Eingegangen am 14. August 1913.)

I. Lösungen des Benzaldehyd-phenylhydrazons.

Während einer demnächst zu publizierenden Untersuchung über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe von Hydrazonen beobachteten wir, daß die ursprünglich farblosen, alkoholischen Lösungen des Benzaldehyd-phenylhydrazons allmählich eine gelbe, orange, ja sogar rote Farbe annahmen. Der Grad solcher Farbänderungen ist abhängig vom Lösungsmittel und von der Intensität des Lichtes. Alkoholisch-essigsaure Lösungen dunkeln unter sonst gleichen Bedingungen schneller als gleich konzentrierte, neutrale. Lösungen bei völligem Lichtabschluß ändern ihre Farbe langsamer als im diffusen Tageslicht oder gar im direkten Sonnenlicht. Als Beispiel hierfür sei das Verhalten von zwei Paaren äquimolarer $\frac{n}{100}$ -Lösungen während einwöchiger Aufbewahrung angeführt.

Zeit	Im Licht	Im Dunkeln
1. Neutrale alkoholische Lösungen.		
2 Tage	citronengelb	blaßgelb
1 Woche	orange	citronengelb
2. Essigsaure alkoholische Lösungen.		
2 Tage	hellrot	rosa
1 Woche	erdbeerrot	himbeerrot

Wir dürfen an dieser Stelle nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß diese Farbänderungen, die teilweise wohl schon von andern Forschern wahrgenommen, aber unseres Wissens nicht besonders erwähnt wurden, grundsätzlich verschieden sind von der phototropen Zustandsänderung¹⁾ des Hydrazons, d. h. von der Scharlach-

¹⁾ H. Biltz, Ph. Ch. 30, 527 [1899]. — H. Stobbe, A. 359, 42 [1908].

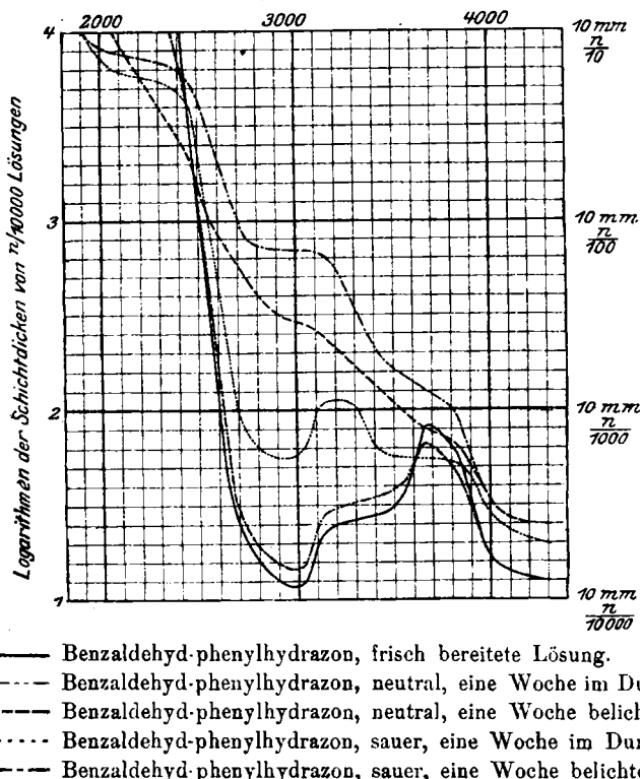
rotfärbung, die bei der Belichtung des festen Stoffes auftritt und die nachher in der Dunkelheit wieder verschwindet. Das phototrop erregte, scharlachrote Hydrazon löst sich in Alkohol farblos auf; es ist also ganz etwas anderes, als die in den Lösungen entstandenen farbigen Stoffe.

Die Absorptionsspektren unbelichteter und belichteter Benzaldehyd-phenylhydrazon-Lösungen.

Die Messungen der Lichtabsorption dieser Lösungen, ausgeführt nach der bekannten Methode von Hartley und Baly, haben folgendes ergeben (vergl. Fig. 1).

Figur 1.

Schwingungszahlen



— Benzaldehyd-phenylhydrazon, frisch bereitete Lösung.

- - - - Benzaldehyd-phenylhydrazon, neutral, eine Woche im Dunkeln.

— - - - Benzaldehyd-phenylhydrazon, neutral, eine Woche belichtet.

— - - - Benzaldehyd-phenylhydrazon, sauer, eine Woche im Dunkeln.

— - - - Benzaldehyd-phenylhydrazon, sauer, eine Woche belichtet.

1. Neutrale Lösungen. Die frisch bereitete, neutrale, farblose Lösung des Benzaldehyd-phenylhydrazons hat bei $n/10000$ -Konzentration ein typisches Band zwischen $1/\lambda$ 2620—3650 mit einem Maximum bei $1/\lambda$ 2950. Nach einwöchigem Verweilen im Dunkeln zeigt

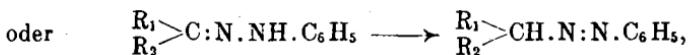
die Lösung zwar noch dasselbe Band, läßt aber doch schon eine kleine Änderung des Absorptionsspektrums erkennen. Wird hingegen die Lösung 1 Woche lang, auch nur an sonnenarmen Wintertagen, belichtet, so verschwindet das typische Band; es macht einer mehr kontinuierlichen Absorption Platz, die entsprechend der tiefen Färbe der Lösung weiter nach dem sichtbaren Spektralbereich zu verschoben ist.

2. Saure Lösungen. Die Absorptionskurve der frisch bereiteten alkoholisch essigsauren Lösung (10% $C_2H_4O_2$) des Benzaldehyd-phenylhydrazons ist die gleiche wie die der neutralen Lösung. Die rascheren Farbänderungen der sauren Lösungen prägen sich deutlich in den Absorptionskurven aus. So hat z. B. die, 1 Woche lang im Dunkeln belassene saure Lösung zwar noch ein Band bei $1/\lambda$ 2900, das aber doch gegenüber dem Bande der korrespondierenden neutralen Lösung erst bei größeren Schichtdicken erscheint.

Die Ursache der Farbänderung. Baly und Tuck¹⁾ berichten, daß Benzaldehyd-phenylhydrazone-Lösungen selbst nach 14-tägigem Stehen im Sonnenlicht keine Farbänderung und keinerlei Änderung des Absorptionsspektrums erfahren sollen. Die Beobachtungen und Messungen dieser beiden Forscher stehen also im krassen Gegensatz zu den unsrigen. Wir haben versucht, die Ursachen dieser Unstimmigkeiten zu ermitteln, haben aber bisher keinen Anhalt hierfür finden können.

Nach unseren Befunden verhält sich das Benzaldehyd-phenylhydrazone genau so wie die Phenylhydrazone des Acetophenons, der aliphatischen Aldehyde und Ketone, deren neutrale und essigsaurer Lösungen (auch nach Beobachtungen von Baly und Tuck) im Lichte gelb bis rot werden.

Da nun die Farbänderungen der zuletzt genannten Stoffe von diesen beiden Forschern als Photo-Umlagerungen der farblosen Hydrazone in die isomeren, farbigen Azoverbindungen:

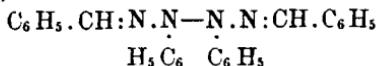


gedeutet worden sind, haben wir natürlich nachzuweisen versucht, ob nicht auch das Benzaldehyd-phenylhydrazone unter den von uns eingehaltenen Bedingungen in das isomere orange Benzylazobenzol,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH:N.NH.C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N:N.C}_6\text{H}_5$, umgelagert würde. Wir haben daher zunächst neutrale und essigsaurer alkoholische Lösungen des frisch bereiteten Hydrazons bei

¹⁾ Soc. 89, 988 [1906].

Gegenwart von Luft noch mehrmals belichtet. Hierbei hat sich ergeben, daß außer den oben erwähnten Farbänderungen ein charakteristischer Aldehydgeruch auftritt, und daß nach zwei Tagen einige gelbe Krystalle niederfallen, die als das Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazen,



erkannt wurden.

Da dieser Körper von Minnuni¹⁾ durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf das Benzaldehyd-phenylhydrazone, von v. Pechmann²⁾ durch Oxydation des Hydrazons mit Amylnitrit, von Ingle und Mann³⁾, sowie von Ortoleva⁴⁾ durch Einwirkung von Jod auf das Hydrazon erhalten worden ist, mußte er auch bei unseren Belichtungsversuchen durch einen Oxydationsvorgang unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes entstanden sein.

Das Filtrat des Hydrotetrazons hinterließ beim Eindunsten ein stark riechendes, braunes Harz, aus dem sich Benzaldehyd, Benzoesäure, Spuren von Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazen, sonst aber kein andrer definierbarer Stoff isolieren ließ. Hieraus ist ersichtlich, daß in den Lösungen des Benzaldehyd-phenylhydrazons mehrere Reaktionen nebeneinander verlaufen, und daß also die eingangs beschriebenen Absorptionskurven Mischkurven sein müssen, an deren Zustandekommen alle Reaktionsprodukte mit Ausnahme des in Alkohol fast unlöslichen Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazons beteiligt sind. Die spektroskopische Methode ist demnach in diesem Falle ungeeignet zur eingehenderen Untersuchung der sich in Lösung abspielenden Prozesse.

Wir mußten also einen andern Weg einschlagen. Wenn oben erwiesen wurde, daß das Benzaldehyd-phenylhydrazone bei der Umwandlung in das Hydrotetrazen eine Autoxydation erfahren hatte, so mußte weiterhin ergründet werden, ob nicht auch die andern Reaktionen, insbesondere die Bildung farbiger Produkte, auf eine anderweite Oxydation des Hydrazons oder seiner erst durch Hydrolyse oder Alkoholyse entstandenen Spaltprodukte zurückzuführen seien. Zu diesem Zwecke haben wir die Belichtungen mit diffusem Tageslicht in Kohlensäure-Atmosphäre⁵⁾ unter sorgfältigem Ausschluß der Luft aus-

¹⁾ G. 22, II, 228 [1892].

²⁾ B. 26, 1045 [1893]; vergl. auch Bamberger und Pemsel, B. 36, 62 [1903].

³⁾ Soc. 67, 611 [1895]. ⁴⁾ G. 33, II, 51 [1903].

⁵⁾ Ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung siehe unten im speziellen Teile.

geführt. Das Ergebnis war, daß weder in den neutralen noch in den sauren farblosen Lösungen mit dem bloßen Auge die geringste Färbung nachgewiesen werden konnte, und daß die einwöchig belichteten Lösungen ein Absorptionsspektrum zeigten, das völlig übereinstimmte mit dem der Lösungen des frisch bereiteten Hydrazons.

Hieraus folgt erstens, daß alle Farbänderungen der Benzaldehyd-phenylhydrazone-Lösungen auf Oxydationsprozessen beruhen. Die Oxydationen des Hydrazons verlaufen in saurer Lösung schneller als in neutraler. Licht beschleunigt die schon in der Dunkelheit langsam verlaufenden Vorgänge.

Ferner folgt hieraus, daß eine Photo-Isomerisation des Hydrazons zum Benzylazobenzol unter den von uns gewählten Bedingungen nicht stattfindet. Die Beobachtungen von J. Thiele¹⁾, nach denen das orange Benzylazobenzol immer bestrebt ist, in das farblose Benzaldehyd-phenylhydrazone überzugehen, nach denen also gerade umgekehrt eine Tendenz zur Umlagerung der labileren farbigen Verbindung in das stabile farblose Isomere vorhanden ist, steht mit unseren Befunden im besten Einklang.

Das *p*-Bromphenyl-hydrazone des Benzaldehyds verhält sich nach unseren Untersuchungen genau so wie das Phenylhydrazone.

Das Methyl-phenyl-hydrazone und das Diphenyl-hydrazone des Benzaldehyds sind nicht lichtempfindlich; sie sind weder in neutraler noch in saurer Lösung oxydabel, vorausgesetzt, daß keine Hydrolyse eingetreten ist. Die Bildung eines Hydrotetrazone ist ja ohnehin unmöglich.

II. Lösungen der Phenylhydrazone des Cuminols, Anisaldehyds und Piperonals.

Um die bisher gewonnenen Resultate zu stützen, war es angezeigt, auch die Phenylhydrazone anderer aromatischer Aldehyde in gleicher Weise wie das Benzaldehyd-phenylhydrazone zu untersuchen.

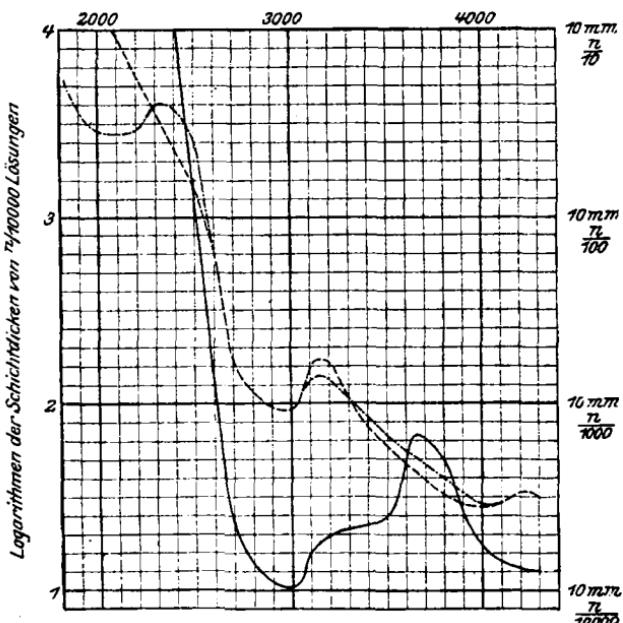
a) Belichtungsversuche in Gegenwart von Luft. Die Phenylhydrazone des Cuminols, Anisaldehyds und Piperonals wurden in neutraler und essigsaurer (10% C₂H₄O₂) v/v alkoholischer Lösung dem Tageslichte exponiert. Sie verhielten sich ganz ähnlich wie die Benzaldehyd-phenylhydrazone-Lösungen, zeigten auffällige Farbänderungen, charakteristischen Aldehydgeruch und schieden auch die entsprechenden Hydrotetrazone²⁾ ab.

¹⁾ A. 376, 268 [1910].

²⁾ Minnuni, G. 27, II, 229, 261 [1897].

Belichtungs-dauer	neutrale Lösung	saure Lösung	Bemerkungen
Cuminol-phenylhydrazone			
1 Tag	citronengelb	hellrot	
3 Tage	goldgelb		
1 Woche	orange	erdbeerrot	Nach 1 Tage beginnt die Abscheidung des Dicuminol - diphenyl - hydro-tetrazone
Anisaldehyd-phenylhydrazone			
1 Tag	citronengelb	hellrot	Nach 4 Tagen beginnt in der neutralen, nach 5 Tagen in der sauren Lösung die Abscheidung des Dianisal - diphenyl-hydrotetrazone
3 Tage	goldgelb		
1 Woche	orange	erdbeerrot	
Piperonal-phenylhydrazone			
1 Tag	citronengelb	gelbrot	Nach 3 Tagen beginnt in der neutralen, nach 7 Tagen in der sauren Lösung die Abscheidung des Dipiperonal - diphenyl-hydrotetrazone
3 Tage	goldgelb		
1 Woche	orange	himbeerrot	

Figur 2.
Schwingungszahlen

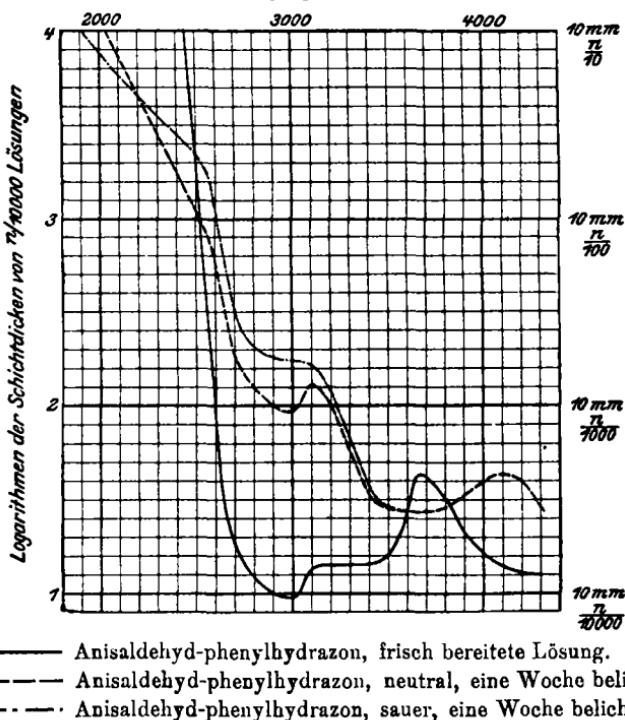


— Cuminolphenyl-hydrazone, frisch bereitete Lösung.
 - - - Cuminolphenyl-hydrazone, neutral, eine Woche belichtet.
 - - - - Cuminolphenyl-hydrazone, sauer, eine Woche belichtet.

Die frisch bereiteten farblosen Lösungen der drei Hydrazone haben Absorptionsspektren (vergl. Fig. 2, 3 und 4), die dem des Benzaldehyd-phenylhydrazons sehr ähnlich sind. Die typischen Hydrazonbänder haben ihre Maxima zwischen $\lambda/10$ 2900—3000.

Figur 3.

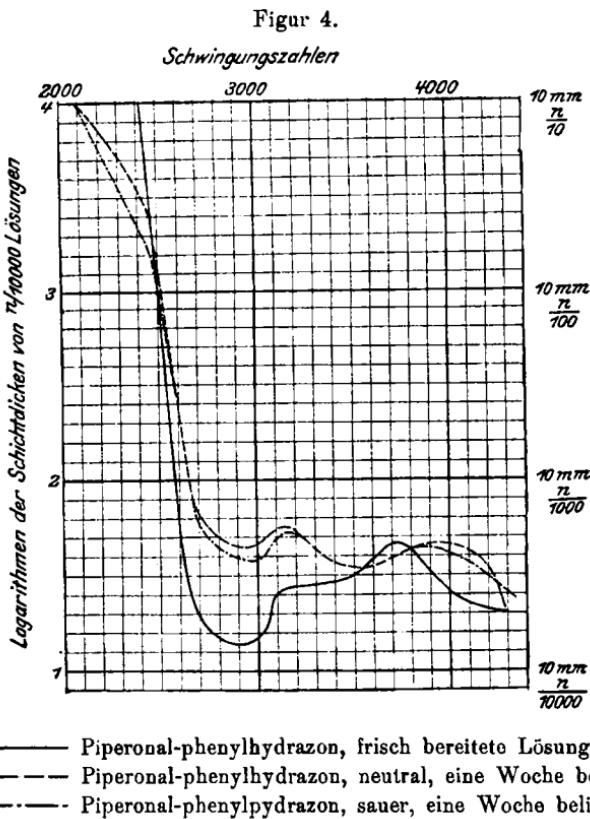
Schwingungszahlen



Bei den einwöchig belichteten Lösungen zeigen sich große Änderungen der Absorptionskurven. Das Hydrazonband ist fast vollkommen verschwunden, die allgemeine Absorption bei größter Schichtdicke, entsprechend der tieferen Farbe der Lösung, um 300—500 Schwingungszahlen nach dem langwelligeren Teile des Spektrums vorgerückt.

Die sauren Lösungen zeigen, besonders in letzterer Hinsicht, größere Änderungen als die neutralen.

Da in den belichteten Lösungen verschiedene Stoffe vorhanden sind, sind die Absorptionskurven auch hier wieder Mischkurven, die nur die starke Zustandsänderung der Hydrazone anzeigen, sonst aber keine weiteren Schlüsse zulassen.



b) Belichtungsversuche in sauerstoff-freier Kohlensäure. Die Lösungen der drei Hydrazone blieben im Verlauf von einer Woche farblos; die Absorptionsspektren waren die gleichen geblieben. Hieraus ergibt sich, daß auch diese drei Hydrazone sich im Lichte nicht in isomere Azoverbindungen umlagern und daß die bei Gegenwart von Sauerstoff auftretenden Farbänderungen auf Oxydationsreaktionen beruhen.

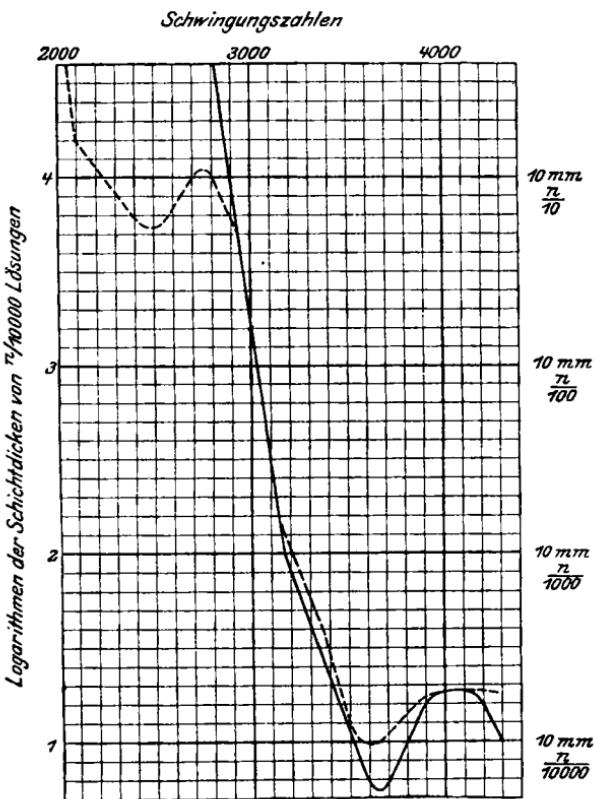
III. Lösungen des Acetaldehyd-phenylhydrazons.

Bevor wir unsere eigenen Versuche beschreiben, seien des leichteren Vergleichs wegen die Beobachtungen von Baly und Tuck über die Acetaldehyd-phenylhydrazone-Lösungen in wenigen Sätzen vorangestellt.

Nach diesen Forschern hat die farblose, alkoholisch-essigsäure Lösung des frisch bereiteten Acetaldehyd-phenylhydrazons ein Absorptionsspektrum, in dem ein Band bei $1/10000$ -Konzentration zwi-

schen $1/\lambda$ 3400—4150 mit einer Maximalabsorption bei $1/\lambda$ 3700 auftritt (Fig. 5, ausgezogene Kurve). Eine solche Lösung werde nach Bestrahlung mit Sonnenlicht tief gelb. Das Absorptionsspektrum der gelben $n/10$ -Lösung weise, im Gegensatz zu der farblosen, gleich konzentrierten, ein zweites wohl ausgebildetes Band bei $1/\lambda$ 2500 im sichtbaren Spektralbereiche auf (Fig. 5, Strichkurve), das typisch sei für

Figur 5.



— Acetaldehyd-phenylhydrazone, frisch bereitete Lösung } nach Baly
 —— Acetaldehyd-phenylhydrazone, nach dem Belichten } und Tuck.

eine Azoverbindung und das daher dem Benzolazoäthan zugesprochen wird. Weiterhin finden Baly und Tuck, daß farblose, neutrale, alkoholische Hydrazolösungen schon während der Spektralaufnahmen durch die ultravioletten Strahlen des hierzu benutzten elektrischen Lichtbogens so schnell gelb werden, daß das wahre Spektrum der farblosen Hydrazolösung nicht zu bestimmen sei. Die Isomerisation

des Hydrazons zur Azoverbindung, $\text{CH}_2\text{.CH:N.NH.C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_2\text{.N:N.C}_6\text{H}_5$, verlaufe also in der neutralen Lösung weit schneller als in der sauren Lösung. Die Säure verhindere die Isomerisation.

Nach den Ergebnissen unserer oben beschriebenen Untersuchungen mit den Lösungen der Hydrazone aromatischer Aldehyde durften wir vermuten, daß die Baly-Tuckschen Erklärungsversuche für die Färbungen der Acetaldehyd-phenylhydrazon-Lösungen nicht zutreffend seien, daß vielmehr auch die Lösungen aliphatischer Aldehyde sich analog verhalten würden, wie die der aromatischen Aldehyde. Wir haben daher die Acetaldehyd-phenylhydrazon-Lösungen ebenfalls geprüft und sind dabei in der Tat zu ganz wesentlich andren Resultaten wie Baly und Tuck gelangt. Nach unseren Beobachtungen erfahren die frisch bereiteten neutralen und ebenso auch die sauren (10 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) alkoholischen Lösungen des schneeweißen Hydrazons unter der Einwirkung des zur Spektralaufnahme verwandten Eisenlichtbogens niemals die von Baly und Tuck wahrgenommene rasche Änderung. Der Ermittlung der wahren Absorption des Hydrazons steht also nichts im Wege. Die Absorptionskurven (Fig. 6, ausgezogene Kurve I) der neutralen und sauren Lösungen sind identisch, fallen aber nicht vollständig mit der Baly-Tuckschen Kurve (Fig. 5, ausgezogene Kurve) zusammen. Da die letztere durchweg um 100—150 Schwingungszahlen nach dem Rot verschoben ist, glauben wir, der Baly-Tuckschen Hydrazonlösung den erreichbaren Grad von Reinheit absprechen zu dürfen.

Belichtungsversuche.

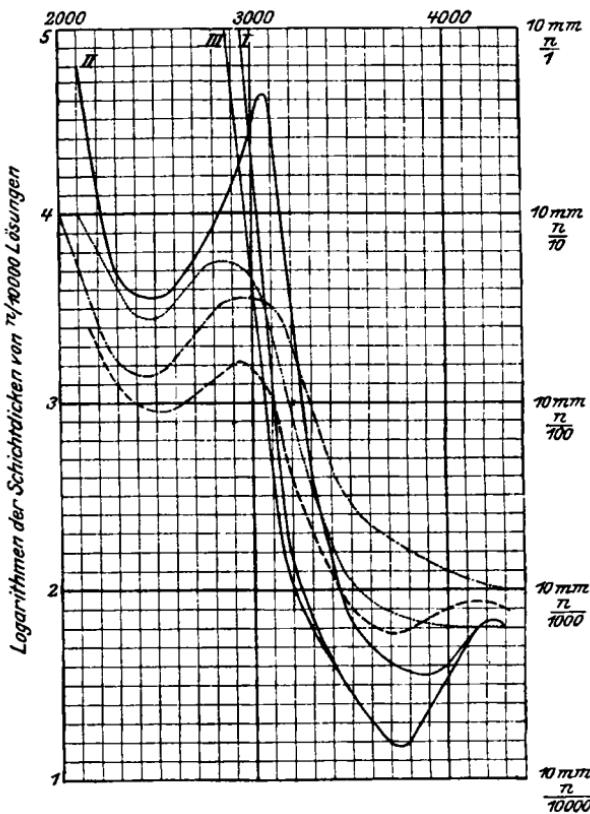
In Kohlensäure-Atmosphäre. Nach achttägiger Bestrahlung mit Tageslicht blieben die neutralen und sauren $\text{n}/_{100}$ -Lösungen äußerlich ganz unverändert. Nur das Spektrum der belichteten Lösungen (Fig. 6, ausgezogene Kurve III) zeigt eine ganz geringe Verschiebung, ohne aber irgend eine Andeutung für das Auftreten eines zweiten Bandes im sichtbaren Spektralbereich zu verraten.

In Gegenwart von Luft. Bleibt eine neutrale oder essigsäure $\text{n}/_{100}$ -alkoholische Lösung des Hydrazons in einem bis zur Marke aufgefüllten Meßkolben ruhig, ohne jedes Umschütteln, im Lichte eines nach Norden gelegenen Zimmers stehen, so zeigen sich im Verlaufe der unten angegebenen Zeiten folgende Farbänderungen:

Belichtungsdauer	Neutrale Lösung	Saure Lösung
2 Tage	hellgelb	goldgelb
4 »	goldgelb	hellorange
8 »	orange	dunkelorange

Die Absorptionskurven der am längsten belichteten Lösungen (Fig. 6 Strichkurve und Strich-Punktkurve) sind ähnlich der von Baly und Tuck gefundenen (Fig. 5 Strichkurve), aber auch sehr ähnlich der des Benzolazoäthans, das von uns nach E. Fischer¹⁾

Figur 6.
Schwingungszahlen



- I Acetaldehyd-phenylhydrazone, frisch bereitete neutrale oder saure Lösung.
- III Acetaldehyd-phenylhydrazone, neutrale oder saure Lösung, unter Kohlensäure, eine Woche belichtet.
- IV Acetaldehyd-phenylhydrazone, neutrale Lösung bei Gegenwart von wenig Luft, 8 Tage belichtet.
- Acetaldehyd-phenylhydrazone, saure Lösung bei Gegenwart von wenig Luft, 8 Tage belichtet.
- II Benzolazoäthan.
- Acetaldehyd-phenylhydrazone, saure Lösung, 8 Tage im Dunkeln bei Gegenwart von wenig Luft.

¹⁾ A. 199, 328 [1879]; B. 29, 793 [1896].

in möglichster Reinheit dargestellt und spektroskopisch untersucht worden ist (Fig. 6 ausgezogene Kurve II). Um zu entscheiden, ob bei unseren Versuchen aus dem Hydrazon wirklich Benzolazoäthan entstanden wäre, wurden die belichteten Lösungen eingedampft und über den dunkelbraunen, ölichen Rückstand ein Wasserdampfstrom geleitet. Es ging ein gelbes Öl über, das bereits im Kühler, vollständig aber erst in der Vorlage zu Krystallen des Acetaldehyd-phenylhydrazons erstarrte. Andre Produkte und vornehmlich das so leicht mit Wasserdämpfen flüchtige Benzolazoäthan waren in dem Destillate nicht vorhanden.

Aus diesen beiden unter Kohlensäure und unter Luft ausgeführten Versuchen folgt, daß die Acetaldehyd-phenylhydrazon-Lösungen nur in Gegenwart von Luft verändert werden und daß also die auftretenden Färbungen und die farbigen, harzigen Produkte ihre Entstehung der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffes verdanken. Wenn sich eine kleine spektrale Änderung auch in Kohlensäure-Atmosphäre gezeigt hat, so ist diese entweder auf eine nicht ganz vollkommene Abwesenheit von Sauerstoff oder auf geringfügige Zersetzung anderer Art zurückzuführen. Eine Isomerisation des Hydrazons zur Azoverbindung findet jedenfalls nicht statt. Sie ist ja wohl auch schon deshalb unwahrscheinlich, weil nach E. Fischer¹⁾ und nach Bamberger und Pemsel²⁾ gerade das farbige Benzolazoäthan in Gegenwart von Säuren oder Natriumäthylat in das stabile farblose Acetaldehyd-phenylhydrazon umgelagert wird³⁾.

Im übrigen ist noch zu bemerken, daß sowohl Baly und Tuck als auch wir die Beobachtung des Absorptionsbandes im sichtbaren Spektralbereiche nur einem Zufall verdanken. Bestimmt man nämlich die Spektren einer dauernd belichteten Hydrazonlösung zum ersten Mal nach 24 Stunden und dann immer wieder von derselben Lösung, die inzwischen mehrmals aus den Belichtungsgefäßen in die Meßgefäße (Baly-Rohre) umgefüllt worden war, nach je weiteren 24 Stunden, so erhält man die in Fig. 7 eingezeichneten Kurven. Die Kurve der am kürzesten belichteten, nicht geschüttelten Lösung (Strichkurve) ist der Kurve der ursprünglichen Hydrazonlösung (ausgezogene Kurve) noch sehr ähnlich. Die Kurve der insgesamt 48 Stunden belichteten, mehrfach umgeschütteten Lösung (punktierter Kurve) zeigt das früher beobachtete Band an, während bei einer 72 Stunden lang belichteten Lösung das Band sich ganz verflacht

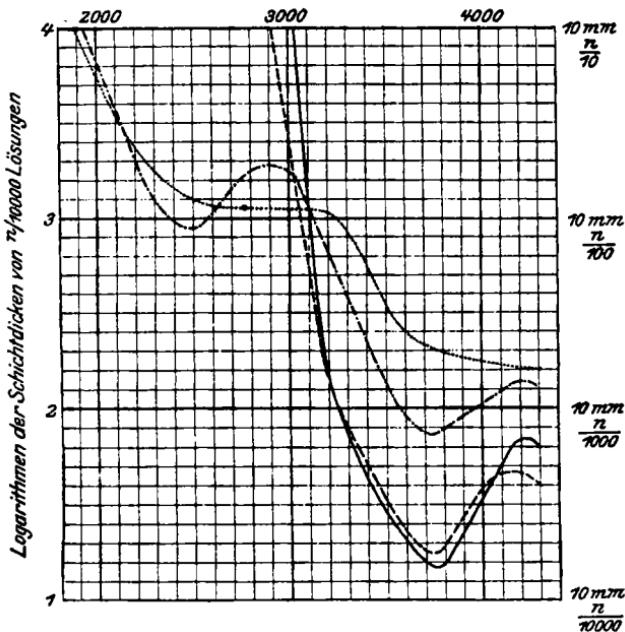
¹⁾ B. 86, 56 [1903]. ²⁾ loc. cit.

³⁾ Vergl. hierzu im Abschnitt I die Umlagerung des Benzylazobenzols zu Benzaldehyd-phenylhydrazon.

hat (Strich-Punkt-Kurve). Der Grund der rascheren Absorptionsänderung gegenüber den zuerst beschriebenen Versuchen liegt eben in der gründlicheren Durchmischung mit Luft, also in der schnelleren Oxydation des Hydrazons. Das Wiederverschwinden des Bandes nach längerer Belichtung und bei größerer Zufuhr von Sauerstoff ist ja ohnehin schon ein Beweis gegen das Vorliegen eines Azo-körpers.

Figur 7.

Schwingungszahlen



- Acetaldehyd-phenylhydrazone, frisch bereitete Lösung.
- Acetaldehyd-phenylhydrazone, neutrale Lösung, 24 Stunden bei Gegenwart von wenig Luft mit Tageslicht bestrahlt.
- Acetaldehyd-phenylhydrazone, neutrale Lösung, 48 Stunden bei Gegenwart von viel Luft mit Tageslicht bestrahlt.
- Acetaldehyd-phenylhydrazone, neutrale Lösung, 72 Stunden bei Gegenwart von viel Luft mit Tageslicht bestrahlt.

Verhalten von Acetaldehyd-phenylhydrazone-Lösungen im Dunkeln. Eine neutrale Lösung bleibt in absoluter Dunkelheit nach 8 Tagen farblos; sie zeigt ein Absorptionsspektrum, das mit dem einer frisch bereiteten Lösung identisch ist. Erst nach mehreren Wochen wird eine Gelbfärbung beobachtet.

Im Gegensatz dazu wird eine saure Lösung nach achttägigem Verweilen in der Dunkelheit orange; ihr Absorptionsspektrum gleicht einer in Gegenwart von wenig Sauerstoff belichteten Lösung. (Fig. 6, punktierte Kurve.)

Zusammenfassung.

Aus allen diesen, in den drei Abschnitten niedergelegten Beobachtungen folgt, daß die Lösungen der Phenylhydrazone des Acetaldehyds und der aromatischen Aldehyde in Gegenwart von Luft stark lichtempfindlich sind.

Saure Lösungen werden schneller verändert als neutrale.

Die Veränderungen sind aber nicht, wie Baly und Tuck bewiesen zu haben glauben, Photo-Isomerisationen der Hydrazone zu Azoverbindungen, sondern Oxydationsreaktionen, die schon im Dunkeln mit kleiner Geschwindigkeit verlaufend, durch Lichtwirkung erheblich beschleunigt werden.

Man darf auf Grund des vorliegenden Materials die berechtigte Vermutung aussprechen, daß auch die Farbänderungen der Lösungen aller andern monosubstituierten Hydrazone, einschließlich der Osazone¹⁾, auf Oxydationsreaktionen beruhen.

Experimentielles.

Darstellung der Phenylhydrazone.

Da man für die Spektralaufnahmen nur ganz reine Präparate verwenden durfte, wurden die Hydrazone immer nur aus frisch destilliertem Phenylhydrazin und aus frisch destillierten Aldehyden bereitet. Man beseitigte so von vornherein die zum Teil farbigen Beimengungen der Ausgangsmaterialien, die andernfalls mit in die Hydrazone übergegangen wären und die teilweise nur schwer von ihnen zu trennen waren.

Benzaldehyd-phenylhydrazon, dargestellt nach Biltz²⁾. Farblose Nadeln, phototrop, Schmp. 155°.

Benzaldehyd-*p*-bromphenylhydrazon, dargestellt nach Biltz und Sieden³⁾. Gelblich weiße Blättchen, phototrop, Schmp. 127.5°.

Cuminol-phenylhydrazon, nach Rudolph⁴⁾. Farblose Nadeln, phototrop, Schmp. 129.5°.

¹⁾ Vergl. Baly, Tuck, Marsden und Gazdar, Soc. 91, 1572 [1907]. Die Osazone sollen demnächst von dem einen von uns, Robert Nowak, in der oben vorgezeichneten Richtung untersucht werden.

²⁾ A. 805, 170 [1899].

³⁾ A. 324, 314 [1902].

⁴⁾ A. 248, 100 [1888].

Anisaldehyd-phenylhydrazon, nach Rudolph¹⁾. Farblos, phototrop, Schmp. 121°.

Piperonal-phenylhydrazon, nach Rudolph²⁾. Farblose Nadeln, Schmp. 102—103°.

Acetaldehyd-phenylhydrazon wurde bereitet nach einer von Lockemann und Liesche³⁾ angegebenen Methode, die wir nur in einigen wenigen Punkten variiert haben. In eine auf 0° gekühlte Lösung von Acetaldehyd in niedrig siedendem Petroläther wird so lange Phenylhydrazin gegeben, als der Aldehydgeruch eben nicht mehr wahrnehmbar ist. Das anfangs ölig ausgeschiedene Hydrazon erstarrt nach wenigen Minuten. Beim Umkristallisieren aus Ligroin fallen schneeweisse Blättchen aus, die nach dem Trocknen im Vakuum über Paraffin bei 94—95° schmolzen. Da das Hydrazon sich sehr bald an freier Luft zersetzt, mußte es für jeden einzelnen Versuch frisch dargestellt werden. Lockemann und Liesche berichten, daß die Zersetzung in Kohlensäure-Atmosphäre schneller erfolge als in Luft. Wir können diese Angabe auf Grund der folgenden mehrfach wiederholten Versuche nicht bestätigen.

Zwei gleiche Gefäße wurden mit frisch dargestelltem, schneeweissen Hydrazon beschickt. Das eine war mit Luft, das andre mit kontinuierlich strömendem Kohlendioxyd gefüllt. Beim Stehen im diffusen Tageslicht wurde das erste Präparat allmählich gelb, orange und zerfloß schließlich zu einem rotbraunen Öl. Das andre in Kohlendioxyd aufbewahrte Präparat behielt die ursprüngliche Farbe und Krystallform bei.

Die Belichtungsreaktionen.

Die Hydrazolösungen wurden immer nur in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas belichtet. Bei den Versuchen in Kohlensäure-Atmosphäre passierte das ständig strömende Gas eine Reihe von Gefäßen; zuerst eine Woulffsche Flasche, in der eine nach von der Pfordten⁴⁾ bereitete saure Chromochloridlösung vorhanden war; weiterhin eine Natriumbicarbonatlösung, ein leeres, zur späteren Aufnahme der Versuchslösung dienendes 50 ccm-Kölbchen, schließlich noch eine Flasche mit Chromochloridlösung.

Erst wenn alle Gefäße sauerstofffrei waren, wurde das leere Gefäß mit der zu untersuchenden Hydrazolösung beschickt. Die Verdrängung der Luft dauerte in unserem Apparate meist 10—15 Stunden.

Die Hydrotetrazone.

Zu ihrer Identifizierung wurden die bei unseren Versuchen erhaltenen Hydrotetrazone zunächst nach den früher bekannten Methoden⁵⁾ dargestellt. Zu den unten angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten gelangt man nur, wenn der zu prüfende Stoff in ein auf 150° vorgewärmtes Bad getaucht wird und wenn die Temperatur in je 5 Sekunden um 1° gesteigert wird.

¹⁾ A. 248, 103 [1888]. ²⁾ loc. cit. ³⁾ A. 342, 25 ff. [1905].

⁴⁾ A. 228, 119 [1885].

⁵⁾ Mionuni, G. 22, II, 228 [1892]; derselbe und Angelico, G. 29, II, 425 [1899]; von Pechmann, B. 26, 1046 [1893]; Biltz, A. 305, 175 [1899].

Die Zersetzungspunkte hängen hier, wie in so vielen andern ähnlichen Fällen, sehr bedeutend von der Schnelligkeit des Erhitzen ab. Wir selbst haben unter andern Erhitzungsbedingungen Differenzen bis zu 20° beobachtet.

Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon. Citronengelbe Nadeln, Schmp. 190° (Minunni 180°, v. Pechmann 190°, Biltz 190—191°).

Dicuminal-diphenyl-hydrotetrazon. Citronengelb, Schmp. 186—187° (Minunni 156.5—157.5°).

Dianisal-diphenyl-hydrotetrazon. Citronengelb, Schmp. 173—174° (Minunni 152°).

Dipiperonal-diphenyl-hydrotetrazon. Citronengelb, Schmp. 171—172° (Minunni 150—151°).

Der Identitätsnachweis stützt sich auf Krystallform, Löslichkeit, Mischschmelzpunkte und Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Benzol-azo-äthan

wurde genau nach dem Verfahren von E. Fischer (loc. cit.) bereitet. Das im Wasserdampfstrom überdestillierte Öl siedete unter einem Druck von 20 mm bei 82.5—83° (Thermometer ganz im Dampf).

Die Absorptionsmessungen

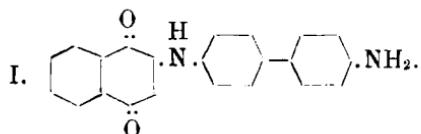
wurden in dem großen Steinheilschen Quarzspektrographen ausgeführt. Für jede Aufnahme war eine Exposition von 15 Sekunden ausreichend. Entwicklung der Platten 3—4 Minuten in Metol-Adurol. Alle andern Daten s. B. 34, 963 [1911] und die dortigen Zitate von Ley und Schaefer. Das Beersche Gesetz erwies sich in allen Fällen gültig.

379. Kurt Brass: Über Chinon-benzidin und sein Umwandlungsprodukt.

[Aus dem Chemisch-technischen Laborat. der Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1913.)

Gelegentlich der Untersuchungen über Küpenfarbstoffe aus α -Naphthochinon¹⁾ wurden aus α -Naphthochinon und Benzidin, substituierten Benzidinen, sowie andren Diaminen verschiedene brauchbare Küpenfarbstoffe erhalten. Abgesehen vom *p*-Amino-anilido- α -naphthochinon, ist der einfachste Vertreter dieser Klasse hinsichtlich der Diamin-Komponente, das aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. α -Naphthochinon dargestellte Benzidino- α -naphthochinon (I).



¹⁾ B. 44, 1647 [1911].