

digen Nadelchen heraus. Schmp. 130° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichtlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Das Sulfit ist im Gegensatz zum Hexachlorderivat noch sehr beständig, wird jedoch durch warmen Alkohol schon zersetzt.

Auch dieses Sulfit erleidet im Laufe der Zeit vollständige Zersetzung. Ein im September 1913 dargestelltes Präparat zeigte im August 1916 einen um 60° ermäßigten Schmelzpunkt.

$C_{12}H_4O_3Br_6S$. Ber. S 4.5. Gef. S 4.6.

Weitere Versuche: Die Einwirkung des Thionylchlorids in Gegenwart von Pyridin wurde noch weiter ausgedehnt auf 4-Nitrophenol, Resorcin, Hydrochinon, Salicylsäure, Salicylsäurephenylester und andere hydroxylhaltige Verbindungen. Das Sulfit aus 4-Nitrophenol ist infolge seines stark negativen Charakters außerordentlich unbeständig (Schmp. 86—87°, Rohprodukt aus Benzol). Die Sulfite aus Resorcin, Hydrochinon, Salicylsäure und Salicylsäurephenylester sind zähflüssige, oft wachsartige Substanzen, die zu weiterer Untersuchung nicht einladen.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, den 23. September 1916.

246. M. Busch und Herm. Kunder: Autoxydation von Benzal-phenylhydrazon in Alkohol.

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. September 1916.)

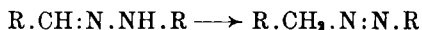
In der früheren Abhandlung über Hydrazon-peroxyde¹⁾ wurde bereits darauf hingewiesen, daß die primären Produkte der Autoxydation der Hydrazone nur aus indifferenten Lösungsmitteln, insbesondere Kohlenwasserstoffen, isolierbar sind, daß dagegen in Alkohol andere Verbindungen entstehen. Die freiwillige Oxydation von Benzal-phenylhydrazon in Alkohol haben Stobbe und Nowak²⁾ unlängst gelegentlich ihrer lichtchemischen Studien näher verfolgt und gefunden, daß die aus der roten Reaktionsflüssigkeit in geringer Menge auskrystallisierende Substanz identisch ist mit dem bekannten Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon, während beim Eindunsten der Lösung ein braunes Harz hinterblieb, aus dem sich neben Spuren des eben genannten Tetrazons nur Benzaldehyd und Benzoesäure isolieren ließen. Baly und Tuck³⁾ hatten dem-

¹⁾ Busch und Dietz, B. 47, 3277 [1914].

²⁾ B. 46, 2887 [1913].

³⁾ Soc. 89, 988 [1906].

gegenüber die Farbveränderung der alkoholischen Hydrazonlösung einer Photo-Umlagerung der farblosen Hydrazone in die farbigen Azo-Verbindungen



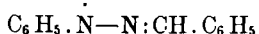
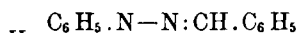
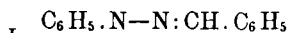
zugeschrieben.

Wir haben das Studium der Autoxydation des Benzal-phenylhydrazons in Alkohol wieder aufgenommen, nachdem wir gelegentlich der oben angeführten Untersuchung Beobachtungen gemacht hatten, die uns zeigten, daß die Mitteilung von Stobbe und Nowak nur ein Teilbild von dem Verlauf des Oxydationsprozesses gibt. Die s. Zt. schon angekündigte Untersuchung hat mehr Zeit und Mühe erfordert, als vorausgesehen wurde, da sich bald herausstellte, daß die Autoxydation des Hydrazons einen ganzen Komplex von Prozessen auslöst, die sich neben- und nacheinander vollziehen und zu einer Reihe z. T. neuer Reaktionsprodukte führen.

Da Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Mengen Hydrazon zu lösen vermag und andererseits der Autoxydationsprozeß an der Luft geraume Zeit bis zur Vollendung beansprucht, so sind wir bald dazu übergegangen, das Hydrazon in alkoholischer Suspension mit gasförmigem Sauerstoff zu behandeln; mit dem Fortschreiten der Oxydation geht das Hydrazon in Lösung, wodurch man zugleich einen Anhaltspunkt für den Verlauf und das Ende des Prozesses bekommt. Außer einem dickflüssigen, dunklen Rückstand haben wir nicht weniger als 8 verschiedene Verbindungen in der Reaktionsflüssigkeit vorgefunden, deren Untersuchung Aufschluß über den Verlauf des Oxydationsprozesses gebracht hat und zugleich ein anschauliches Bild von der Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoff-Stickstoff-Kette des Hydrazons entwirft. Die einzelnen Verbindungen seien in genetischer Folge behandelt.

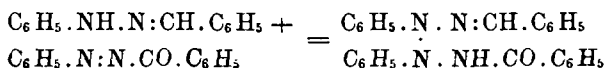
1. Nach Beendigung der Oxydation erscheint die rotgelbe alkoholische Flüssigkeit gewöhnlich durch flimmernde, gelbe Nadelchen getrübt, die sich als das durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Dibenzal-diphenyl-hydotetrazon (I.) erwiesen, ein längst bekanntes Oxydationsprodukt des Benzal-phenylhydrazons, das auch, wie bereits bemerkt, Stobbe und Nowak bekommen haben. Die Ausbeute an diesem Tetrazon überstieg 2—3% des Ausgangsmaterials nicht.

2. Es folgt in größerer Menge ein naher Verwandter obigen Tetrazons, das Benzal-benzoyl-diphenyl-hydotetrazon (II.),

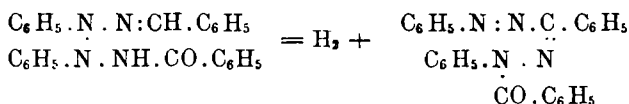


das in Aussehen wie Schwerlöslichkeit dem ersteren ähnelt, aber

keineswegs aus diesem entsteht. Die angegebene Konstitution ist dadurch sichergestellt, daß die Verbindung bei vorsichtiger Reduktion glatt in ihre beiden Hälften, Benzal-phenylhydrazon und Benzoyl-phenylhydrazin, zerfällt; andererseits steigt die Ausbeute an diesem Produkt erheblich, wenn die Oxydation des Hydrazons bei Gegenwart von *o*-Benzoyl-phenylhydrazin erfolgt. Seine Bildung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Oxydation des Benzal-phenylhydrazons zunächst dessen Peroxyd entsteht, das sich in Benzoyl-phenylhydrazin und weiter in Benzol-azo-benzoyl umwandelt¹⁾, worauf letzteres sich an unverändertes Hydrazon anlagert:



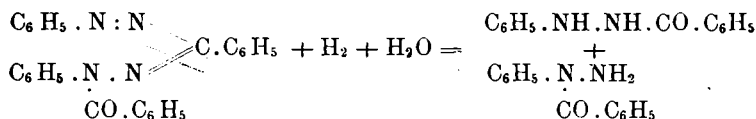
Tatsächlich läßt sich eine dementsprechende Synthese der fraglichen Verbindung auch verwirklichen; Hydrazon und Azoverbindung vereinigen sich so leicht mit einander, daß dieser Weg sich sogar als der beste zur Darstellung des Tetrazons erwiesen hat, nach einigen Versuchen zu urteilen, auch allgemein gangbar erscheint. Im Gegensatz zum Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon ist das neue Tetrazon auffallend labiler Natur; es wandelt sich außerordentlich leicht — schon bei gelindem Erwärmen in Benzol — in einen prächtig krystallisierenden, dunkelroten Körper um, in dem wir ein Derivat des Formazylobenzols erkannten. Der Prozeß vollzieht sich unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff und einer weitgehenden Neuorientierung der Stickstoff-Kohlenstoff-Kette folgendermaßen:



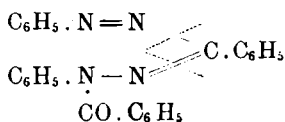
Die beiden Wasserstoffatome werden von einem Teil des Materials aufgenommen, wie daran zu erkennen ist, daß der Vorgang nicht quantitativ verläuft und stets ölige Nebenprodukte entstehen. In Gegenwart von Pyridin setzt der Umwandlungsprozeß schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, doch erscheint es fraglich, ob Pyridin hierbei als Wasserstoff-Aufnehmer funktioniert, nachdem Ammoniak ähnlich wirkt. Maßgebend für die Auffassung der Verbindung als Formazylderivat der gedachten Art war abgesehen von der Farbe a) das Ergebnis der Reduktion mit Zink- und Schwefelsäure, bei der das Molekül analog dem der Formazyilverbindungen in 2 Hälften zerlegt

¹⁾ Vergl. Busch und Dietz, B. 47, 3280 [1914].

wird, hier unter Bildung von α - und β -Benzoyl-phenylhydrazin im Sinne der Gleichung:

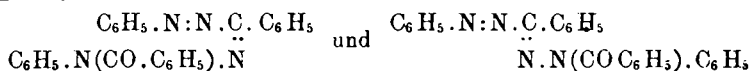


b) Das Verhalten gegen Salzsäure, durch welche die alkoholische Lösung der Substanz in kurzer Frist entfärbt wird; es entweicht Stickstoff, und Geruch nach Benzoesäure-äthylester tritt auf, während auf Zusatz von Äther salzsaures α -Benzoyl-phenylhydrazin niederfällt; die Säure veranlaßt also eine Aufspaltung in folgendem Sinne:



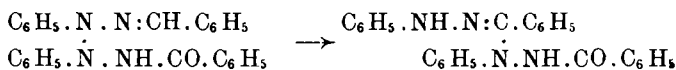
c) Gleich dem Formazylbenzol löst sich die fragliche Substanz in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Benzoyl-formazylbenzol existiert in zwei verschiedenen Modifikationen, in denen möglicherweise die beiden stereoisomeren Formen:

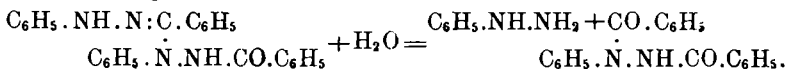


vorliegen.

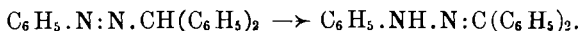
3. Das Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon erfährt eine weitere Umlagerung, die durch die Gleichung



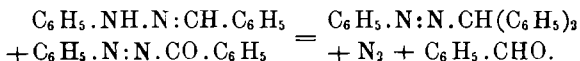
wiedergegeben wird; sie vollzieht sich bei längerem Verweilen des Tetrazons in essigsaurer, alkoholischer Lösung; deshalb findet man die den Dehydro-alkylidenhydrazonen analog gebaute Verbindung, die als Hydrazon-hydrazid bzw. als Derivat eines Hydro-formazylbenzols erscheint, immer und zwar meist in größerer Menge im Filtrat von Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon vor. Die in farblosen Prismen krystallisierende Verbindung liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosamin; Aufschluß über ihren Aufbau gab uns das Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, welche eine Spaltung in Phenylhydrazin und Dibenzoyl-phenylhydrazin, also Hydrolyse im Sinne folgender Gleichung herbeiführt:



4. Als viertes Reaktionsprodukt konnten wir den braunroten, öligen Rückständen einen in intensiv citronengelben Nadeln krystallisierenden Körper entziehen, der sich als das bisher noch nicht bekannte Benzolazo-diphenyl-methan entpuppte. In Gegenwart von Salzsäure lagert sich diese Azoverbindung außerordentlich leicht — schon bei gewöhnlicher Temperatur — und quantitativ in Benzophenon-phenylhydrazon um:



Wir haben also hier den gleichen Vorgang, wie er von Emil Fischer¹⁾ zuerst bei der Umwandlung von Benzolazo-äthan in Äthyliden-phenylhydrazon konstatiert worden ist. Was die Bildung des Azokörpers in unserm Falle anbetrifft, so sind wir mangels experimenteller Belege vorerst auf Vermutungen angewiesen. Es wäre nicht undenkbar, daß Benzal-phenylhydrazon und Benzolazo-benzoyl die Komponenten stellten und neben der oben erörterten eine Reaktion etwa folgender Art einträte:



5. Das nach der Isolierung des Benzolazo-diphenyl-methans bleibende dickflüssige Öl enthält Benzaldehyd und Benzoesäure, auch größere oder geringere Mengen von *b*-Benzoyl-phenylhydrazin. Außerdem findet sich in ihm etwas Benzophenon-phenylhydrazon vor, das zweifellos durch partielle Umlagerung des Benzolazo-diphenyl-methans entstanden ist. Die als letzter Rückstand verbleibende dunkle, harzige Masse beträgt immer noch reichlich 50 % vom Gewicht des angewandten Benzal-phenylhydrazons.

Experimentelles.

Benzal-phenylhydrazon (40 g), das pulverisiert bezw. in möglichst fein krystallinischer Form bereitet ist, wird in Alkohol (600 ccm) unter Zusatz von Eisessig (5 ccm) auf der Schüttelmaschine mit Sauerstoff unter geringem Überdruck behandelt, bis kein Gas mehr aufgenommen wird und das Hydrazon vollkommen in Lösung gegangen ist, wozu ca. 24 Stunden erforderlich sind. Gewöhnlich hat sich nun in der rotgelben Flüssigkeit eine geringe Menge Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon in flimmernden Nadelchen abgeschieden; diese werden entfernt und das Filtrat in eine geräumige Krystallierschale gegossen, um sowohl die Oxydation zu Ende zu führen, als auch einen Teil des Alkohols verdunsten zu lassen. Nach Verlauf von 2—3 Tagen beginnen gelbe Nadelchen (Produkt A) auszukrystalli-

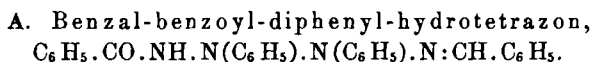
¹⁾ B. 29, 293 [1896].

sieren, deren Menge nach weiteren 24 Stunden nicht mehr zunimmt. Ausbeute ca. 1 g. Sollte die Abscheidung von A am 3. Tage noch nicht begonnen haben, so beschleunigt man die Verdunstung des Alkohols durch Abblasen oder Durchsaugen eines Luftstromes. Nachdem das Filtrat von A, das mittlerweile eine schön rote Farbe angenommen hat, in die Schale zurückgegossen ist, krystallisieren im Verlauf von weiteren 3—4 Tagen glänzende, derbe Prismen (B) aus (2.5—3 g). Bei weiterem Verdunsten liefert die Mutterlauge nunmehr ein braunrotes, dickflüssiges Öl, das nach Benzaldehyd riecht und, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen, langsam teilweise erstarrt. Nach etwa 8 Tagen saugt man das anhaftende Öl ab, wäscht mit wenig verdünntem Alkohol und erhält so Produkt C als gelbes Krystallpulver (ca. 1 g). Der mit dem Waschkohol vereinigte Rückstand enthält nun erhebliche Mengen von Benzoesäure, die durch Behandeln mit Sodalösung entfernt werden; dabei bleibt eine dunkelbraune, schmierige Masse zurück, die wiederum langsam fest wird. Durch Digerieren mit kaltem Alkohol kann die dunkle Schmiere entfernt und so Körper D in geringer Menge isoliert werden.

Um die Ausbeute an den verschiedenen Oxydationsprodukten zu erhöhen, sind die Versuchsbedingungen variiert worden, auch hinsichtlich der Verwendung von Säuren verschiedenen Dissoziationsgrades, wobei sich die oben angegebenen als die günstigsten erwiesen haben; jedoch ist zu bemerken, daß auch die Temperatur eine wesentliche Rolle spielt und z. B. Produkt A nicht oder nur in geringer Menge ausfällt, wenn die Zimmertemperatur bei der Behandlung der Hydrazonlösung mit Sauerstoff sich über 18° bewegt; in letzterem Falle wird neben dickflüssigem, dunklem Öl im wesentlichen nur Produkt B gewonnen.

Arbeitet man in weinsaurer, alkoholischer Suspension, so erhält man außer Produkt B (aus 10 g Hydrazon 1.8 g) vorzugsweise *b*-Benzoyl-phenylhydrazin, die nebeneinander auskrystallisieren. Beide lassen sich mittels Benzols trennen, das die Benzoylverbindung schwer, Produkt B dagegen sehr leicht löst.

Bei Abwesenheit von Säure geht die Autoxydation des Benzalphenylhydrazons etwas langsamer vor sich, verläuft aber zunächst in der gleichen Weise, d. h. es scheidet sich zuerst A aus, von B entsteht sehr wenig — und als Rückstand verbleibt wieder ein dunkles Öl.



Das oben als Produkt A bezeichnete Hydrotetrazon erwies sich nach Waschen mit wenig Alkohol als vollkommen rein; es bildet gelbe

Nädelchen, die bei 105—106° zu einem braunroten Öl schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön violettblauer Farbe lösen. In organischen Solvenzien erfährt die Substanz außerordentlich leicht Umwandlung in die unten beschriebene Formazylverbindung und kann nur bei Vermeidung höherer Temperatur mit einigen Lösungen unverändert zurückgewonnen werden. Von Alkohol wird sie schwer aufgenommen, erheblich leichter von Aceton und leicht von Benzol und Chloroform. Aus Alkohol, dem man etwa 10 % Eisessig zugefügt, besser noch aus der Lösung in Aceton, kann man durch Verdünnen mit Wasser das Tetrazon wieder in den gelben Nädelchen zur Abscheidung bringen, doch erscheint das so umkrystallisierte Produkt leicht etwas rötlich und der Schmelzpunkt immer um einige Grade herabgedrückt.

0.1117 g Sbst.: 0.316 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 13.6 ccm N (8.5°, 720 mm).

C₂₆H₂₂ON₄. Ber. C 76.85, H 5.42, N 13.79.

Gef. „ 77.16, „ 5.76. „ 13.49.

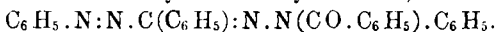
Eine erheblich bessere Ausbeute an obigem Hydrotetrazon wird erhalten, wenn man die Autoxydation des Benzal-phenylhydrazons in einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von *b*-Benzoyl-phenylhydrazin sich vollziehen läßt. Man erreicht dabei eine so hohe Konzentration der Lösung, daß das Tetrazon schon zur Abscheidung kommt, ehe das Ausgangsmaterial noch ganz in Lösung gegangen ist; doch läßt sich der Punkt, bei dem es verschwunden, unschwer erkennen, da die feinen, gelben Nädelchen des Tetrazons von den helleren, derberen des Hydrazons mit der Lupe wohl zu unterscheiden sind. Nach diesem Verfahren konnten bei einem Versuch aus 40 g Hydrazon in 600 ccm Alkohol, in dem 3 ccm Eisessig und 12 g Benzoyl-phenylhydrazin gelöst waren, nach 30-stündigem Behandeln mit Sauerstoff 6 g Hydrotetrazon gewonnen werden; ferner enthielt die Lösung auch Produkt B in größerer Menge neben unverändertem Benzoyl-phenylhydrazin, während C nicht vorgefunden wurde. — Bei der Gewinnung des Tetrazons ist im besonderen immer zu berücksichtigen, daß es in essigsaurer, alkoholischer Suspension allmählich geköst wird und dabei in Produkt B übergeht, wie wir durch einen besonderen Versuch feststellen konnten, bei dem diese Umwandlung innerhalb 8 Tagen eine vollkommene war; es soll deshalb das abgeschiedene Tetrazon bald abgesaugt werden, event. ist die Abscheidung durch Abblasen des Alkohols zu beschleunigen.

Schneller und glatter gelangt man zum Benzal-benzoyldiphenyl-hydrotetrazon durch direkten Aufbau aus Benzal-phenylhydrazon und Benzol-azo-benzoyl. Zu dem Zweck

nimmt man die nach E. Fischer¹⁾ dargestellte Azoverbindung in wenig Äther, sowie die gleiche Gewichtsmenge Hydrazon in Aceton unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig auf, vereinigt die beiden Lösungen mit einander und läßt über Nacht in offenem Kolben stehen; dabei scheidet sich gewöhnlich schon ein Teil des gebildeten Tetrazons ab. Man fügt nun das gleiche Volumen verdünnten Alkohols (ca. 70-prozentigen) hinzu; beim Verdunsten von Äther und Aceton krystallisiert dann das Tetrazon vollkommen rein in den bekannten gelben Nadelchen aus und zwar in einer Menge von ca. 70% des angewandten Hydrazons. In den letzten Mutterlaugen findet sich vorzugsweise *b*-Benzoyl-phenylhydrazin, das durch Reduktion seiner Azoverbindung entstanden zu denken ist, und zwar dürfte diese Reduktion auf partiellen Zerfall des Hydrazons, d. h. auf die Gegenwart von Phenylhydrazin zurückzuführen sein.

Reduktion des Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazons: Das Tetrazon wurde in Eisessig suspendiert und Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Substanz bald aufgenommen wird. Sobald die Lösung sich vollkommen entfärbt hat, was in kürzester Frist der Fall ist, wird das überschüssige Zink entfernt und die Flüssigkeit bis zur Trübung mit Wasser versetzt; worauf zunächst Benzal-phenylhydrazon zur Krystallisation kommt. Sobald dessen Menge sich auf Zusatz von Wasser nicht weiter vermehrt, saugt man ab und neutralisiert das Filtrat nahezu mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Das nunmehr sich abscheidende Produkt besteht vorwiegend aus *b*-Benzoyl-phenylhydrazin, dem aber immer noch Hydrazon beigemengt ist; zur Entfernung des letzteren suspendiert man die Substanz in Alkohol und fügt einige Tropfen konzentrierter Kalilauge hinzu, worauf die Benzoylverbindung glatt gelöst wird und aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt werden kann. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol zeigte das Präparat den Schmp. 168°, war also vollkommen rein.

Benzoyl-formazylobenzol,



Löst man Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon in siedendem Alkohol, so färbt sich die Lösung bald rot, namentlich bei Gegenwart von einigen Tropfen Ammoniak oder Lauge. Wie eingangs dargelegt, beruht der Vorgang auf einer Umwandlung in die oben bezeichnete Formazyloverbindung; besonders augenfällig tritt er in Benzol in Erscheinung. Übergießt man die Substanz mit der

¹⁾ A. 190, 126.

3—4-fachen Menge Benzol und erwärmt, so erfolgt bald Lösung; bei weiterem Erwärmen kocht die Flüssigkeit plötzlich lebhaft auf, und es hinterbleibt eine schön dunkelrote Lösung, aus der durch Zusatz von Petroläther die Formazylverbindung zum Auskrystallisieren gebracht wird. Durchtränkt man ferner das Tetrazon mit Pyridin, so setzt der Prozeß in wenigen Augenblicken unter deutlicher Erwärmung der Masse ein.

Für die Darstellung der Formazylverbindung verfährt man zweckmäßig derart, daß man das Tetrazon (1 g) mit etwa der gleichen Gewichtsmenge konzentrierter Ammoniakflüssigkeit in Alkohol (20 ccm) bis zur beginnenden Rotfärbung (bei 50—60°) erwärmt und die Flüssigkeit nun sich selbst überläßt; dabei erfolgt bald vollkommene Lösung, und nach einiger Zeit beginnt die Formazylverbindung auszukrystallisieren. Ausbeute: 80% vom angewandten Tetrazon.

Man gewinnt das Benzoyl-formazylbenzol so in schönen, lebhaft glänzenden, schwarzroten Prismen, die bräunlichrot durchscheinen und bei 139° schmelzen. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform; konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach grünstichigem Blau; ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich auch die Stammsubstanz, das Formazylbenzol.

0.1307 g Sbst.: 0.3715 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1455 g Sbst.: 17.1 ccm N (10°, 728 mm).

C₂₆H₃₀ON₄. Ber. C 77.23, H 4.95, N 13.86.

Gef. » 77.52, » 5.21, » 13.58.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzol:

0.2323 g Sbst. in 8.99 g Benzol: Siedepunkts-Erhöhung 0.155°.

Ber. M 404. Gef. M 440.

Bei der Umwandlung des Hydrotetrazons in Benzoyl-formazylbenzol erhält man neben den schwarzroten zuweilen auch schön orangerote Prismen, die die gleiche Löslichkeit besitzen und deshalb von ersteren nur mechanisch zu trennen waren, was aber bei der derben Krystallform beider Körper unschwer auszuführen ist. Die hellen Krystalle schmelzen um einige Grade höher wie die dunklen, d. h. bei 146—147° unter Blasenwerfen und zeigen im übrigen die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Verhalten; in siedendem Alkohol findet eine partielle Umwandlung in die dunkle Form statt. Wir haben die Isomerie-Erscheinung vorerst nicht weiter verfolgen können, da die orangerote Modifikation nur unter bestimmten, noch nicht festgelegten Bedingungen erhalten wird. Die Stickstoffbestimmung ergab die erwarteten Zahlen.

0.1618 g Sbst.: 19.1 ccm N (13.5°, 730 mm).

C₂₆H₃₀ON₄. Ber. N 13.86. Gef. N 13.53.

Reduktion: Die alkoholische Lösung des Benzoyl-formazylbenzols wird durch reduzierende Agenzien leicht entfärbt, z. B. durch aktiviertes Aluminium, Schwefelammonium oder durch Zinkstaub und Essigsäure bei niedriger Temperatur; hierbei scheint die entsprechende Hydrazoverbindung zu entstehen, denn das Reduktionsprodukt färbt sich an der Luft bald wieder rot. Arbeitet man dagegen mit Zinkstaub und Schwefelsäure in der Wärme, so fällt aus der sauren alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser zunächst *b*-Benzoylphenylhydrazin aus, das durch Schmelzpunkt, Krystallform und Bülow'sche Reaktion unzweifelhaft als solches zu erkennen war. Das Filtrat lieferte nach dem Abdunsten des Alkohols auf Zusatz von Natronlauge ein halbfestes Produkt, aus dessen ätherischer Lösung nach dem Trocknen mit Ätzkali durch alkoholische Salzsäure ein zunächst bläulich gefärbtes Chlorhydrat gefällt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gab sich dies Produkt als das salzsaure Salz des α -Benzoylphenylhydrazins zu erkennen, lieferte auch beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann Dibenzoylphenylhydrazin.

Einwirkung von Salzsäure: Fügt man zur alkoholischen Suspension des Benzoyl-formazylbenzols etwa das gleiche Volumen an alkoholischer Salzsäure, so setzt sofort Stickstoff-Entwicklung ein, die bei höherer Temperatur stürmisch wird; nach kurzem Erwärmen erscheint die Lösung fast farblos, und nun kann man durch Äther ein Salz in weißen Nadelchen fällen, während die Lösung stark nach Benzoesäure-äthylester riecht. Das Salz zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther den Schmp. 205° und erwies sich als das Chlorhydrat des α -Benzoylphenylhydrazins.

0.1578 g Subst.: 16 ccm N (16° , 738 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2.HCl$. Ber. N 11.27. Gef. N 11.45.

Die Identität wurde außerdem durch Isolierung der betreffenden Base (Schmp. $66-67^{\circ}$) sowie der Darstellung des Acetylderivats, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CO.CH_3$ (Schmp. 151°) und der Benzoylverbindung $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$ (Schmp. $177-178^{\circ}$) sichergestellt.

Der Versuch, das Benzoyl-formazylbenzol durch Benzoylierung des Formazylbenzols zu bekommen, führte nicht zum Ziel, da die Formazylverbindung der Acylierung scheinbar nicht zugänglich ist; auch erschien es aussichtslos, etwa eine direkte Synthese aus Benzalbenzoylphenylhydrazin, $C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).CO.C_6H_5$, und Phenyl diazoniumchlorid zu bewerkstelligen, nachdem von Pechmann¹⁾

¹⁾ B. 27, 1679 [1894].

bereits festgestellt hat, daß Diarylhydrazone, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NR_2$, mit Diazoniumsalzen nicht zu Formazylverbindungen zusammentreten.

B. Benzoylphenylhydrazino-benzalphenylhydrazon,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Wie eingangs dargelegt wurde und experimentell bestätigt werden konnte (vergl. S. 2351), entsteht Produkt B durch Umlagerung aus Benzalbenzoyl-diphenyl-hydrotetrazon. Die Verbindung besitzt die Neigung, mit verschiedenen Solvenzien zu krystallisieren; so scheiden sich aus Benzol weiße Nadelchen ab, die bereits bei 65° unter Abgabe von Benzol vorübergehend zusammenschmelzen, während die bald wieder erstarrende Masse nun bei 176° sich verflüssigt. Aus Alkohol erhält man bei langsamem Auskrystallisieren schwach gelbliche, derbe Blätter, die über 110° ihren Alkohol unter Aufschäumen abgeben; das resultierende, gelbliche Öl erstarrt bald wieder und schmilzt nun ebenfalls gegen 176° unter Blasenwerfen. Bei längerem Liegen an der Luft färben sich die alkoholhaltigen Krystalle unter Verwittern hellgelb. Läßt man dagegen das Produkt aus siedendem Alkohol durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung kommen, so schießen fast farblose, glänzende Nadeln oder Säulen an, die alkoholfrei sind und direkt bei 177° unter schwachem Blasenwerfen schmelzen. Löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Petroläther. Die Verbindung besitzt, ihrer Konstitution entsprechend, d. h. als Abkömmling des *b*-Benzoyl-phenylhydrazins, schwach saure Natur — sie wird von alkoholischem Kali in der Kälte leicht aufgenommen — und zeigt die Bülow'sche Reaktion.

Das aus Alkohol gewonnene Präparat enthält 1 Mol. Alkohol.

0.1999 g Subst. verloren bei 110° im Trockenschrank 0.0206 g.

$C_{26}H_{22}ON_4$, C_7H_6O . Ber. C_7H_6O 10.18. Gef. C_7H_6O 10.31.

Analyse der alkoholfreien Substanz:

0.1689 g Subst.: 0.4783 g CO_2 , 0.0855 g H_2O . — 0.1449 g Subst.: 17 ccm N (6.5° , 724 mm).

$C_{26}H_{22}ON_4$. Ber. C 76.85, H 5.42, N 13.79.

Gef. » 77.23, » 5.66, » 13.62.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrieremethode in Benzol:

I. 0.2208 g Subst. in 16.25 g Benzol: 0.170° Depr.

II. 0.3371 » » » 16.25 » » 0.257° »

Ber. M 406. Gef. M I. 400, II. 404.

Hydrolytische Spaltung: Wird die alkoholische Lösung des Phenylhydrazons unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure $\frac{3}{4}$ Stunden zum Sieden erhitzt, wobei man gegen Schluß der Operation den Alkohol zum Teil abdestillieren läßt, so bekommt man aus der ab-

gekühlten Lösung auf Zusatz von reichlich Wasser einen krystallinischen Niederschlag, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als reines *a.b*-Dibenzoyl-phenylhydrazin erwies, während aus der mit Alkali übersättigten Reaktionsflüssigkeit durch Wasserdampf Phenylhydrazin abgetrieben wurde.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht das

Nitrosamin, $C_6H_5.N(NO).N:C(C_6H_5).N(C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$.

Körper B wurde in Eisessig gelöst und unter Kühlung überschüssiges Nitrit in wäßriger Lösung eingetragen; auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt das Nitrosamin gleich als krystalliner, gelblicher Niederschlag aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther erhielten wir fast farblose, glasglänzende, derbe Kryställchen, die bei 114° schmelzen und sich an der Luft langsam gelblich färben; sie lösen sich sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in warmem Alkohol, doch macht sich bei stärkerem Erwärmen Zersetzung unter Gasentwicklung bemerkbar. Das Produkt gibt die Liebermannsche Reaktion.

0.1252 g Subst.: 18.2 ccm N (21° , 736 mm).

$C_{26}H_{21}O_2N_5$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.02.

C. Benzolazo-diphenyl-methan, $C_6H_5.N:N.CH(C_6H_5)_2$.

Die Azoverbindung (Körper C) krystallisiert aus Alkohol in intensiv citronengelben Blättern oder Nadeln, die bei $74-75^\circ$ schmelzen; sie wird sehr leicht von Äther und Benzol, etwas schwerer von Alkohol aufgenommen, auch in Petroläther ist sie löslich. Basische Eigenschaften sind nicht zu erkennen.

0.0988 g Subst.: 0.3058 g CO_2 , 0.0561 g H_2O . — 0.1526 g Subst.: 13.2 ccm N (12° , 741 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$. Ber. C 83.82, H 5.89, N 10.29.

Gef. » 84.42, » 6.35, » 10.10.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:

I. 0.1531 g Subst. in 12.73 g Benzol: 0.236° Depr.

II. 0.2968 » » » 12.73 » » 0.450° »

Ber. M 272. Gef. M I. 260, II. 264.

Die gelbe alkoholische Lösung des Benzolazo-diphenyl-methans wird auf Zusatz von Essigsäure und Zinkstaub sofort entfärbt und liefert nun beim Verdünnen mit Wasser ein farbloses Öl, in dem aller Wahrscheinlichkeit nach die entsprechende Hydrazoverbindung vorliegt.

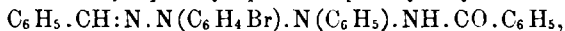
Fügt man zur ätherischen Lösung der Azoverbindung einige Tropfen alkoholische Salzsäure und läßt über Nacht stehen, so setzen sich beim Verdunsten des Lösungsmittels derbe, gelbliche Kry-

stalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sich als reines Benzophenon-phenylhydrazon vom Schmp. 137.5° erwiesen; die Identität wurde durch Mischprobe, hydrolytische Spaltung und Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure mit Eisenchlorid (grüne Färbung) festgestellt.

D. Der als fünftes Produkt aus den letzten Rückständen von der Autoxydation des Benzal-phenylhydrazons isolierte Körper D bildete nach dem Reinigen aus Alkohol gelbliche, derbe Nadeln oder blättrige Krystalle, die gegen 137° schmolzen, sich sehr leicht in Äther und Benzol, erheblich schwerer in Alkohol lösten. Das in sehr geringer Menge ausfallende Produkt wurde durch die oben angegebenen Proben als identisch mit Benzophenon-phenylhydrazon befunden.

Im Folgenden seien noch einige Hydrotetrazone beschrieben, die durch direkten Aufbau aus Hydrazonen und Aryl-azo-benzoyl-Derivaten dargestellt werden konnten, und zwar führte dabei das zur Gewinnung des Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazons angewandte Verfahren stets zum Ziel. Man nimmt die Azoverbindung in wenig Äther auf und fügt die mit etwas Eisessig versetzte Acetonlösung der äquimolekularen Menge Hydrazon hinzu, läßt mehrere Stunden stehen und bringt das Tetrazon in der oben angegebenen Weise durch Zusatz von verdünntem Alkohol zur Krystallisation.

Benzal-benzoyl-phenyl-*p*-bromphenyl-hydrotetrazon,

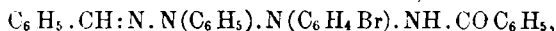


aus Benzal-*p*-bromphenylhydrazon und Benzol-azo-benzoyl. Das Tetrazon kann gleich den beiden unten beschriebenen unter Vermeidung stärkerer Erwärmung durch Lösen in Aceton-Eisessig und Verdünnen mit Wasser umkrystallisiert werden; es bildet hellgelbe Nadeln, die bei 97—98° unter Dunkelrotfärbung schmelzen, und zeigt ähnliche Löslichkeit in organischen Solvenzien wie die bromfreie Verbindung.

0.1785 g Sbst.: 17.9 ccm N (11°, 727 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ON}_4\text{Br}$. Ber. N 11.54. Gef. N 11.59.

Das isomere Bromderivat,



aus Benzal-phenylhydrazon und [*p*-Brom-benzol]-azo-benzoyl krystallisiert ebenfalls in gelben Nadelchen; sie schmelzen bei 109—110° zu einem dunkelroten Öl.

0.159 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 731 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ON}_4\text{Br}$. Ber. N 11.54. Gef. N 11.86.

Benzal-benzoyl-di-*p*-bromphenyl-hydrotetrazon,
 $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N(C_6H_4Br) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$,
 aus Benzal-[*p*-brom-phenyl]-hydrazon und [*p*-Brom-benzol]-
 azo-benzoyl. Dies Tetrazon fällt aus Aceton in kanariengelben
 Blättern nieder, die von den gebräuchlichen Solvenzien erheblich
 schwerer aufgenommen werden wie die beiden Monobromderivate und
 bei 120–121° zu einem dunkelroten Öl sich verflüssigen.

$C_{26}H_{20}ON_4Br_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.99.

Die beim Erwärmen in Benzol oder in Alkohol mit etwas Am-
 moniak resultierende Formazyilverbindung, Dibrom-benzoyl-form-
 azylbenzol, bildet schöne, granatrote Blätter, die bei 151° schmel-
 zen. Auch die beiden Monobromtetrazone lassen sich leicht in die
 entsprechenden Formazylderivate umwandeln.

247. Robert Schwarz: Ammoniumsilicat.

(Eingegangen am 7. September 1916.)

Die Frage über die Existenz von Ammoniumsalzen der Kiesel-
 säure taucht zum ersten Male in der Literatur im Jahre 1855 auf.
 Struckmann¹⁾ hielt Kieselsäurehydrat, das als Sol aus Wasserglas
 durch Ammoniumcarbonat koaguliert wurde und dabei kleine Mengen
 Ammoniak adsorbiert hatte, für Ammoniumsilicat, freilich ohne
 durch seine Analysenzahlen irgendeinen Beweis für eine einheitliche
 Verbindung erbringen zu können. Daher lehnt in einer Entgegnung
 J. Liebig²⁾ mit Recht die Schlußfolgerungen Struckmanns ab und
 erklärt, das Ammoniak sei lediglich an Kieselsäure adsorbiert. Erst
 im Jahr 1902 hat dann Jordis³⁾ die Frage der Existenz von Ammo-
 niumsilicaten wieder angeschnitten und auf Grund von Leitfähigkeits-
 messungen zu lösen versucht. Er faßt seine Resultate folgender-
 maßen zusammen: Setzte man zu 20 ccm einer $2.5 \cdot 10^{-2}$ molaren
 Kieselsäure-Lösung kubikzentimeterweise eine $1.31 \cdot 10^{-4}$ molare
 Ammoniaklösung, so ergab der Zahlengang und die zugehörige Kurve
 bei dem Molverhältnis 1 und $2 NH_3 : SiO_2$ deutliche, bei $3 NH_3 : SiO_2$
 ungewisse Änderungen, so daß über letzteres erst weitere Unter-
 suchungen nötig sind.

Meines Wissens sind weitere Untersuchungen hierüber nicht er-
 folgt. Auch über die Löslichkeit von Kieselsäure in Ammoniak sind
 anscheinend noch keine quantitativen Versuche angestellt worden.
 Es erschien daher zweckmäßig, diese Verhältnisse eingehender zu
 verfolgen.

¹⁾ A. 94, 337. ²⁾ A. 94, 373. ³⁾ Z. El. Ch. 8, 683.