

102. K. v. Auwers und H. Wunderling:
Über Diphenyl-ketazin-oxyd.

(Eingegangen am 16. Februar 1934.)

Aus Anlaß unserer Mitteilung über Oxydationsprodukte des Benzophenon-oxims¹⁾ berichten Hunter und Dyer²⁾ über ähnliche, bereits einige Jahre zurückliegende, Versuche. Bei Verwendung von Ferricyankalium als Oxydationsmittel erhielten die Autoren als Endprodukte der Reaktion, wie wir, Benzophenon, einen gelben, bei 156—157° schmelzenden Körper und eine weiße Substanz³⁾ vom Schmp. 193°. Über die Struktur der beiden letzten Verbindungen äußern sie sich nicht.

Aus der Tatsache, daß der gelbe Körper, dessen Summenformel $C_{26}H_{20}ON_2$ ist, bei der Destillation ein Gemisch gleicher Teile von Benzophenon und Diphenyl-ketazin liefert, schlossen wir, daß er wahrscheinlich ein Oxyd dieses Ketazins sei und der Formel $(C_6H_5)_2C : N(:O).N : C(C_6H_5)_2$ entspreche. Diese Vermutung hat sich als richtig erwiesen, denn es gelang, die Substanz durch Zinkstaub und Eisessig zu jenem Ketazin zu reduzieren.

Vorher hatten wir vergeblich versucht, diese Reduktion durch Phosphorpentachlorid zu bewirken. Die Einwirkung der beiden Substanzen aufeinander in unverdünntem Zustand ist bei gewöhnlicher Temperatur äußerst heftig, denn es tritt fast augenblicklich eine explosionsartige Umsetzung ein. Erst bei Temperaturen unter 0° verläuft sie weniger gewaltsam. Wie bei den meisten Umsetzungen des Oxyds entsteht auch hierbei als Hauptprodukt Benzophenon, doch bildet sich daneben in beträchtlicher Menge Tetraphenyl-äthylendichlorid.

Daß die Hydrolyse des Ketazin-oxyds durch Mineralsäuren gleichfalls hauptsächlich Benzophenon liefert, entspricht seiner Struktur. Bei Verwendung heißer konz. Salzsäure erhielten Hunter und Dyer das Keton in quantitativer Ausbeute, während sie bei Anwendung schwächerer Säure etwas geringer war. Ähnliches beobachteten wir beim Kochen des Oxyds mit verd. Schwefelsäure, denn dem entstandenen Benzophenon war etwas einer ölichen, stickstoff-freien Substanz beigemengt, die bei 147—150°/11 mm siedete. Konz. Schwefelsäure greift schon bei gewöhnlicher Temperatur das Oxyd sehr energisch an; auch hierbei entsteht größtentheils Benzophenon.

Etwas anders wirkt Chlorwasserstoff auf die Substanz in heißer eisessigsaurer Lösung ein, denn neben dem Keton bildet sich Benzhydryl-äther in reichlicher Menge. Vermutlich lagert sich primär Chlorwasserstoff an die bei der Spaltung auftretenden Reste $(C_6H_5)_2C =$ an, worauf das entstandene Benzhydrylchlorid weiter in den Äther umgewandelt wird. Bei der oben erwähnten Zersetzung des Oxyds durch Phosphorpentachlorid reicht dagegen die verfügbar werdende Menge Chlor zur Absättigung jener Reste nicht aus, und so entsteht dort durch Zusammenlagerung von Radikalen $(C_6H_5)_2C(Cl) —$ das Dichlorid des Tetraphenyl-äthylens.

¹⁾ B. 66, 538 [1933]. ²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 5053 [1933].

³⁾ Wir haben diese Substanz in unserer ersten Mitteilung nicht erwähnt, weil wir sie nur einmal und nur in geringer Menge erhielten.

Daß auch Laugen, und zwar schon in der Kälte, das Oxyd in Benzophenon überführen, wurde bereits in unserer ersten Mitteilung gesagt. Auch in diesem Fall entsteht neben ihm etwas Öl. Es erwies sich bei der Analyse als sauerstoff-haltig; für eine weitere Untersuchung reichte die kleine Menge nicht aus.

Ein Vergleich des Diphenyl-ketazins mit seinem Oxyd ergibt, daß durch den Zutritt des Sauerstoffatoms seine Beständigkeit gegenüber den meisten Agenzien mehr oder weniger vermindert ist. Daß sich das Ketazin, im Gegensatz zum Oxyd, mit Phosphorpentachlorid minutenlang verreiben läßt, ohne daß eine Einwirkung stattfindet, ist verständlich, da seinem Molekül das den Angriffspunkt bildende Sauerstoffatom fehlt. Auch konz. Schwefelsäure wirkt bei $15-20^{\circ}$ nicht stürmisch auf das Ketazin ein, verwandelt es aber allmählich in Benzophenon. Kochende verd. Mineralsäuren bauen gleichfalls das Oxyd rascher ab, doch ist hier der Unterschied nicht so bedeutend. Gegen organische Säuren verhalten sich beide Substanzen ziemlich gleichartig, denn von siedender Ameisensäure werden beide rasch hydrolysiert, während sie von Eisessig bei Wasserbad-Temperatur nur langsam verändert werden. Am auffallendsten unterscheiden sie sich in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Laugen, denn das Ketazin wird selbst bei stundenlangem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge kaum angegriffen.

Bemerkenswerterweise wirken aber umgekehrt unter gleichen Bedingungen — Erwärmten in Eisessig auf etwa 50° — Keton-Reagenzien, wie Hydroxylamin, Phenyl- und *p*-Nitrophenyl-hydrazin, auf das Oxyd nur wenig ein, während das Ketazin mit ihnen glatt die betreffenden Derivate des Benzophenons liefert.

Was aus der Gruppe N_2O des Oxyds bei den verschiedenen Spaltungen wird, bleibt noch zu untersuchen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft sagen wir für ihre Unterstützung unseren besten Dank.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion des Oxyds: Ein Versuch, bei dem man 1 g Oxyd in Eisessig mit 0.6 g Zinnchlorür in Salzsäure einige Zeit auf 70° erwärmt, lieferte im wesentlichen Benzophenon. Darauf gab man zu einer siedenden Lösung von 1 g Oxyd in Eisessig allmählich 0.2 g Zinkstaub, brachte das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Zinkacetat durch Wasser in Lösung und filtrierte von einem gelblichen Rückstand ab. Nach 1-maligem Umkristallisieren aus Schwerbenzin schmolz diese, jetzt farblose, Substanz etwas höher als das Oxyd, nämlich bei 161° , entwickelte dabei im Gegensatz zu ihm kein Gas und gab mit ihm eine starke Schmelzpunkts-Depression. Dagegen hielt der Körper mit reinem Diphenyl-ketazin vom Schmp. $162-164^{\circ}$ die Mischprobe aus.

Oxyd und Phosphorpentachlorid: Als man 1 g Oxyd mit 0.6 g Pentachlorid verrieb, trat nach wenigen Sekunden eine heftige Verpuffung ein. Man verrieb das entstandene braune Öl mit etwas Äther und Eis, wodurch es sich in eine gelbe Schmiere verwandelte, die sich auf Zusatz von

Alkohol zum größten Teil löste. Ein zweiter Versuch, bei dem das Gefäß mit Eis gekühlt wurde, verlief ähnlich. Erst als man die Substanzen in einer Eis-Kochsalz-Mischung zusammenbrachte, ging die Umsetzung ruhig vor sich. Aus den gesammelten alkohol. Ausfällen dieser Versuche wurde durch Wasserdampf Benzophenon übergetrieben. Die vereinigten, in Alkohol schwer löslichen Rückstände krystallisierte man mehrfach aus Benzin oder Schwerbenzin um. Im ganzen wurden aus 3 g Oxyd 1.9 g Benzophenon und 0.45 g des anderen Körpers gewonnen.

Dieses zweite Produkt war chlor-haltig und gab bei den Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen Werte, die auf die Formel eines zweifach gechlorten Tetraphenyl-äthans stimmten.

4.115 mg Sbst.: 11.705 mg CO₂, 2.015 mg H₂O. — 0.1291 g Sbst.: 0.0933 g AgCl. — 0.1417 g Sbst.: 0.1003 g AgCl. — 0.1142 g, 0.2152 g Sbst. in 13.198 g Benzol: Δ = 0.115°, 0.200°.

C₂₆H₂₀Cl₂. Ber. C 77.6, H 5.5, Cl 17.6, Mol.-Gew. 403.
Gef., 77.6, .. 5.5, .. 17.9, 17.5, .. 384, 416.

Der Vergleich des Körpers mit einem aus Tetraphenyl-äthylen und Chlor dargestellten Präparat von Tetraphenyl-äthylenendichlorid ergab deren Identität. Das Vergleichs-Präparat schmolz bei 178—180°, die aus dem Oxyd gewonnenen Proben bei 178—179°, bzw. 181—182°. Gemische zeigten keine Depression. In der Literatur wird der Schmelzpunkt zu 182° angegeben⁴⁾. Er hängt nach unseren Beobachtungen von der Schnelligkeit des Erhitzens ab, da die Substanz in der Nähe des Schmelzpunktes sich zu zersetzen beginnt.

Oxyd und Chlorwasserstoff: In eine siedende Lösung von 3 g Oxyd in Eisessig leitete man Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, schied das Reaktionsprodukt durch Wasser aus, trocknete in Äther über Chlorcalcium und verjagte dann den Äther. Die Menge des zurückgebliebenen Öles betrug 2.9 g. Etwas mehr als die Hälfte von ihm ging unter 15 mm Druck bei 168—170° über und war ziemlich reines Benzophenon. Der Rest siedete oberhalb von 200° und begann bereits im Abflußrohr zu erstarren. Die Substanz wurde erst aus Äthyl-, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete derbe, glasglänzende Prismen vom Schmp. 109—110°. Analyse und Mischprobe ergaben, daß Benzhydryläther vorlag.

4.090 mg Sbst.: 13.350 mg CO₂, 2.370 mg H₂O.
C₂₆H₂₂O. Ber. C 89.1, H 6.3. Gef. C 89.0, H 6.5.

Oxyd und Hydroxylamin: 0.5 g Oxyd in Eisessig versetzte man mit einer konz. wäfigrigen Lösung von 0.23 g salzaurem Hydroxylamin und 0.32 g Kaliumacetat und erwärme das Gemisch 4 Stdn. gelinde auf dem Wasserbade. Als man darauf in Wasser goß und die Essigsäure abstumpfte, schied sich unverändertes Oxyd ab. Aus dem Filtrat konnte eine kleine Menge Benzophenon-Oxim isoliert werden.

Oxyd und Phenyl-hydrazin: 0.5 g Oxyd und 0.32 g Phenyl-hydrazin wurden in Eisessig 4 Stdn. auf etwa 50° erwärmt. Da das nach Zusatz von Wasser und Lauge erhaltenen Produkt schmierig war, nahm man es in Äther auf und schüttelte mit Salzsäure durch. Dabei fiel reines Oxyd aus.

Oxyd und p-Nitrophenyl-hydrazin: Als man 0.5 g Oxyd und 0.46 g p-Nitrophenyl-hydrazin in Eisessig erwärmt, färbte sich die Lösung

⁴⁾ Schmidlin u. v. Escher, B. 43, 1157 [1910].

rot, und es schied sich allmählich eine krystallinische Substanz aus. Man ließ verdunsten, verrieb den schmutzig graugelben Rückstand mit etwas Eisessig und krystallisierte ihn aus siedendem Wasser um. So erhielt man farblose, glasglänzende Nadeln, die bei 205—207° schmolzen⁵⁾ und sich auch durch ihre sonstigen Eigenschaften als *symm. Acetyl-p-nitrophenyl-hydrazin* erwiesen. Aus der essigsauren Mutterlauge wurde eine geringe Menge von Benzophenon-*p*-Nitrophenyl-hydrazon (Schmp. 155°) gewonnen.

Diphenyl-ketazin und Keton-Reagenzien: Je 0.5 g des Ketazins wurden mit der $2\frac{1}{4}$ Mol. entsprechenden Menge von Hydroxylamin, Phenyl-hydrazin und *p*-Nitrophenyl-hydrazin in Eisessig 4 Stdn. auf etwa 50° erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich das Oxim, Phenyl-hydrazon und *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Benzophenons annähernd rein und in guter Ausbeute aus. Die Produkte wurden durch Mischprobe identifiziert.

Oxyd und konz. Schwefelsäure: Als man 1 g Oxyd mit konz. Schwefelsäure übergoss, trat eine heftige Verpuffung ein, und die ganze Masse färbte sich schwarz. Man trug darauf 1 g Oxyd in kleinen Anteilen in eisgekühlte Schwefelsäure ein. Die Substanz ging unter Gelbfärbung in Lösung, doch verdunkelte sich die Farbe der Flüssigkeit rasch und wurde schließlich tiefgrünlich-schwarz. Auch begann bald nach dem Lösen ein Aufperlen kleiner Gasblasen, das allmählich stärker, jedoch nicht stürmisch wurde. Nach 2 Stdn. goß man in Wasser und leitete Dampf ein. Es gingen 0.6 g reines Benzophenon über; im Kolben blieb etwas zähes, farbloses Harz zurück.

Bei einem Gegenversuch mit Diphenyl-ketazin war keine sichtbare Einwirkung zu bemerken, doch war nach etwa 15-stdg. Stehen in konz. Schwefelsäure gleichfalls Benzophenon entstanden.

Oxyd und verd. Schwefelsäure: Als man das Oxyd mit verd. Schwefelsäure vom Platz kochte, begann es nach einiger Zeit weich zu werden und sich grünlich zu färben. Nach 2 Stdn. arbeitete man das halbfeste Reaktionsprodukt auf. Es bestand zum großen Teil noch aus Oxyd; daneben hatten sich Benzophenon und der ölige Körper gebildet.

Ein Gegenversuch mit dem Ketazin lieferte es nahezu unverändert zurück.

Oxyd und organische Säuren: Nach 1-stdg. Kochen mit reiner Ameisensäure war das Oxyd in Benzophenon verwandelt, dem wiederum etwas Öl beigemengt war. Dagegen blieb das Oxyd unverändert, als man es einige Stunden auf dem Wasserbade mit Eisessig erhitzte.

Aus dem Ketazin entstand durch kochende Ameisensäure in quantitativer Ausbeute reines Benzophenon. Bei der Behandlung mit Eisessig auf dem Wasserbade bildete sich nur eine kleine Menge dieses Ketons.

Oxyd und Natronlauge: Bei diesen Versuchen kochte man entweder das Oxyd einige Stunden in wäßrig-methylalkohol. Natronlauge, oder man gab zu einer Lösung des Oxyds in Alkohol 15-proz. wäßrige Natronlauge

⁵⁾ Hyde, B. 32, 1811 [1899]: 205.5—206°; Hernler u. Matthes, Monatsh. Chem. 47, 798 [1926]: 206—207°.

und ließ die Mischung einige Tage stehen. Die Aufarbeitung war verschieden. Beispielsweise verdampfte man bei einem Versuch der zweiten Art, der mit 4 g Oxyd angestellt wurde, zunächst den größten Teil des Alkohols, gab zum Rückstand 3 g salzaures Hydroxylamin, erhitzte 3 Stdn. auf dem Wasserbade und leitete dann Wasserdampf durch. Beim Ansäuern der im Kolben verbliebenen Flüssigkeit fielen 2.7 g Benzophenon-Oxim aus. Das Destillat zog man mit Äther aus und rektifizierte dann das ölige Produkt. Bei der zweiten Destillation siedete etwa die Hälfte bei 151—153°/10 mm; der Rest ging bis 170° über. Um noch vorhandenes Benzophenon zu entfernen, erwärmte man das gesamte Öl in wäßrig-alkohol. Lösung mit salzaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin einige Stunden auf dem Wasserbade, behandelte erneut mit Wasserdampf und zog wiederum das Destillat mit Äther aus. Unter 11 mm Druck ging nunmehr bei 147—150° eine geringe Menge eines sauerstoff-haltigen Öles über, das kein Benzophenon mehr enthielt. Auf die weitere Untersuchung dieses Körpers mußte vorläufig verzichtet werden.

Marburg, Chemisches Institut.

103. H. Ley und H. Wingchen: Gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen¹⁾.

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

(Eingegangen am 5. Februar 1934.)

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag liefern zu der Frage der gegenseitigen Beeinflussung chromophorer Gruppen durch Messung der Absorptionsspektren entsprechender Verbindungen, wobei auch nach Möglichkeit das Ultraviolett unterhalb 200 m μ berücksichtigt ist. Es wurden in erster Linie der optische Einfluß der Carbonyl- und Phenylgruppe in Verbindung mit konjugierten und nicht-konjugierten Systemen untersucht, ferner der Einfluß der Äthylen- und Carboxylgruppe in ein- und zweibasischen ungesättigten und stereoisomeren Säuren. Anhangsweise wurde die Änderung der Absorptionsspektren bei Verbindungen mit zwei Chromophoren, der Phenyl- und Carboxylgruppe, gemessen, falls diese durch eine steigende Zahl indifferenter CH₂-Gruppen getrennt sind.

Im Anschluß an Versuche, die einzelnen Banden bestimmten chromophoren Atomgruppen im Molekül der Ketone zuzuordnen, wurde auch der optische Effekt der Oximierung bei einigen einfach gebauten Carbonylverbindungen gemessen. In diesem Zusammenhange wurde auch das Absorptionspektrum des Knallnatriums untersucht.

1. Absorptionsmessungen an einigen aromatischen und gemischten Ketonen.

Zur Untersuchung des gegenseitigen Einflusses zweier Chromophore, der Carbonyl- und Phenylgruppe, wurden folgende fünf Ketone bezüglich

¹⁾ Diese Arbeit bildet den wesentlichen Inhalt der bei der Philosophischen Fakultät in Münster am 24. Februar 1933 eingereichten Dissertation von H. Wingchen.