

# 81. Hans R. Hensel: Verhalten von Diazomethanderivaten gegen Rhodan und Bleitetraacetat

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg,  
Institut für Chemie]

(Eingegangen am 19. Januar 1955)

Diazoketone und diarylsubstituierte Diazomethane zeigen beträchtliche Unterschiede in ihrem Verhalten gegenüber Jod, Rhodan und Bleitetraacetat. 9.9-Dirhodan- und 9.9-Diacetoxy-fluoren sowie Diphenyl-methyl-rhodanid und Benzophenon-diacetat wurden als kristallisierte, beständige Verbindungen erhalten. Für das Bis-diphenylen-äthen wird eine ergiebige Darstellungsweise angegeben.

Die aus Säurechloriden durch Einwirkung von Diazomethan erhältlichen Diazoketone (A) und die aus aromatischen Ketonen über die Hydrazone durch Dehydrierung mit gelbem Quecksilberoxyd zugänglichen diarylsubstituierten Diazomethane (B) unterscheiden sich bekanntlich durch ihre Farbe:

(A) $R \cdot CO \cdot CHN_2$	(B) $Ar \cdot CO \cdot CN_2 \cdot Ar$ ; $Ar_2 : C : N_2$
blaßgelb	tief orange bis dunkelrot

H. Staudinger<sup>1)</sup> erkannte auch schon Zusammenhänge zwischen Farbe und Reaktionsvermögen derartiger Verbindungen. Eigene Beobachtungen erweitern diese Erkenntnis. Untersucht wurden von Gruppe A die aus Benzoesäure, 4-Nitro-benzoesäure und 2.4-Dichlor-phenoxyessigsäure gewonnenen Diazoketone, von Gruppe B Phenyl-benzoyl-diazomethan (Azibenzil), Diphenyl- und Diphenylen-diazomethan. Schon qualitativ erkennt man im Verhalten gegenüber Jod beträchtliche Unterschiede, wenn man das Halogen, in Chloroform gelöst, einwirken läßt. Bei den Verbindungen der Gruppe A tritt nur allmählich, oft erst nach längerem Erwärmen, Entfärbung unter Abspaltung von Stickstoff ein, während die der Gruppe B spontan reagieren. An Stelle eines Halogens wurden jetzt auch Rhodan und Bleitetraacetat zum Vergleich herangezogen. Im letzteren Falle sind es die bei der Umsetzung frei werdenden beiden Acetoxyreste, die als Pseudohalogen angesehen werden können.

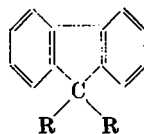
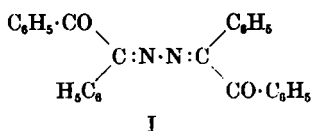
Bei der Einwirkung von Rhodan war nur dann ein Reaktionsprodukt zu erwarten, wenn die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung aus der Diazoverbindung die Polymerisationsgeschwindigkeit des Rhodans übertrifft. Bei der Einwirkung auf die Diazoketone A wurde stets nur Polyrrhodan isoliert. Die Verbindungen der Gruppe B hingegen reagieren sofort unter Stickstoffabgabe. Azibenzil geht hierbei in Phenyl-benzoyl-ketazin (I) über. Aus Diphenylen-diazomethan ist das geminale Dirhodanid des Fluorens, das 9.9-Dirhodan-fluoren (II) in farblosen, unter Ausschluß von Feuchtigkeit beständigen, rautenförmigen Kristallen vom Schmp. 144° in guter Ausbeute erhalten worden. Diphenyl-diazomethan setzt sich in ganz analoger Weise um. Man erhält ein gelbes Öl, das sich beim Fraktionieren teilweise zersetzt. Aus dem beim Sdp. 160–170° übergehenden Destillat, dessen tief kobaltblaue Farbe

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1884 [1916].

an die des Thiobenzophenons erinnert, wurde in geringer Menge Diphenylmethyl-rhodanid,  $(C_6H_5)_2CH \cdot SCN$ , als farblose kristalline Substanz vom Schmp. 58.5–59° isoliert.

Gegen Bleitetraacetat in wasserfreiem Dioxan blieben die Diazoketone A beständig. Das  $\alpha$ -[2.4-Dichlor-phenoxy]- $\gamma$ -diao-aceton konnte sogar nach mehrstündigem Kochen aus dem Reaktionsgemisch unverändert zurückgewonnen werden. Die Verbindungen der Gruppe B zeigten dagegen dasselbe Verhalten wie gegenüber Rhodan: rasche Entfärbung unter Stickstoffentwicklung. Aus Diphenylen-diazomethan entstand auch hier ein geminales Fluorenderivat, das 9.9-Diacetoxy-fluoren (III) vom Schmp. 149°, dessen Konstitution durch Überführung in Fluorenon sichergestellt werden konnte<sup>2)</sup>. Aus Diphenyl-diazomethan wurde in entsprechender Weise das Benzophenon-diacetat,  $(C_6H_5)_2C < (O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ , in Form von farblosen langen Prismen vom Schmp. 121° gewonnen.

Anm. b. d. Korrr.: Neuere Versuche ergaben, daß man die genannten Diacetate auch aus den Hydrazonen direkt durch Einwirkung von Bleitetraacetat darstellen kann. Auf demselben Wege ließen sich auch die Hydrazone aromatischer Aldehyde in die entsprechenden Diacetate überführen.



II: R = SCN

III: R = O · CO · CH<sub>3</sub>

Wärme bzw. Licht zersetzen die Diazoverbindungen der Gruppe B unter Bildung verschiedenartiger Produkte. Während Azibenzil bei UV-Bestrahlung (0°) unter Umlagerung Diphenyl-keten liefert<sup>3)</sup>, entsteht beim Erwärmen in Benzol auf 60–80° außer Diphenyl-keten<sup>4)</sup> auch das Ketazin I<sup>5)</sup>, dieselbe Verbindung, die auch bei der Einwirkung von Rhodan auf Azibenzil erhalten wurde. (Ältere Bildungsweisen des Ketazins beruhen auf der Hitzebehandlung von Monohydrazonen des Benzoin<sup>6)</sup> oder des Benzils<sup>7)</sup>.) Im Gegensatz zum Azibenzil ist das Diphenyl-diazomethan nicht befähigt, ein Keten zu bilden. Es geht beim Erwärmen oder beim Bestrahlen mit Licht in Diphenyl-ketazin  $(C_6H_5)_2C : N : N : C(C_6H_5)_2$  über<sup>8)</sup>. Aus Diphenylen-diazomethan wurde hingegen auf diesem Wege nie ein Ketazin erhalten. Hier steht die Bildung des Bisdiphenylen-äthens im Vordergrund. Für diesen in granatroten Prismen

<sup>2)</sup> Vergl. die Umsetzung von Diphenylen-diazomethan mit Perbenzoesäure, A. Schönberg, J. chem. Soc. [London] 1951, 1368.

<sup>3)</sup> L. Horner, E. Spietschka u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 578, 17 [1951].

<sup>4)</sup> G. Schroeter, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2346 [1909].

<sup>5)</sup> J. J. Ritter u. G. M. Wiedeman, J. Amer. chem. Soc. 51, 3586 [1929].

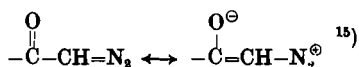
<sup>6)</sup> Th. Curtius u. A. Blumer, J. prakt. Chem. 52, 132 [1895].

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. A. Gaule, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1956 [1916].

<sup>8)</sup> H. Staudinger, E. Anthes u. F. Pfenninger, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1933 [1916].

vom Schmp. 187° kristallisierenden sog. Graebeschen Kohlenwasserstoff<sup>9,10,11</sup>), den H. Staudinger aus Diphenylen-diazomethan erst im Rohr bei 130–140° erhalten hatte<sup>12</sup>), wurde jetzt eine einfache Darstellungsweise gefunden. Es genügt, eine benzolische Lösung des Diphenylen-diazomethans in Gegenwart von Kupferpulver zum Sieden zu erwärmen. Ab 65° beginnt die Stickstoffentwicklung. Es spaltet sich 1 Mol. Stickstoff ab, und man erhält den Kohlenwasserstoff in quantitativer Ausbeute. Verfährt man in derselben Weise mit einer benzolischen Lösung von Diphenyl-diazomethan, so wird stets – auch bei gleichzeitiger Bestrahlung – nur 1/2 Mol. Stickstoff abgespalten; beim Aufarbeiten erhält man Diphenyl-ketazin.

Die Stickstoffabspaltung der Diazomethane ist als eine homolytische Spaltung anzusehen, bei der Methylenradikale entstehen. Am Beispiel des Diphenyl-diazomethans sind diese mit dem Triphenylmethyl-Radikal verglichen worden<sup>13</sup>). Weitere Analogiebeispiele bilden die von H. Wieland entdeckten und von L. Horner weiter untersuchten Azodiaroyle<sup>14</sup>). Bei dieser Verbindungsklasse zeigte sich eine Abhängigkeit der Stärke der C=N<sub>2</sub>-Bindung von der Art der Substituenten. Sie wird durch Elektronenspende erhöht, durch Elektronenacceptoren herabgesetzt. In entsprechender Weise war bei den jetzt vorliegenden Diazomethanderivaten eine leichte Abspaltbarkeit des Stickstoffs dann zu erwarten, wenn die Elektronendichte am Methylenkohlenstoff durch Elektronenacceptoren stark herabgesetzt wurde. Dies ist bei den vollaromatischen, resonanzfähigen Systemen der Gruppe B der Fall. Bei den Diazoketonen A wird dieser Effekt weitgehend dadurch abgeschwächt, daß die eine Bindung des Schlüssel-C-Atoms statt mit einem Phenylrest mit einem H-Atom besetzt ist. Beim  $\alpha$ -[2.4-Dichlor-phenoxy]- $\gamma$ -diao-aceton erklärt sich die auffallende Beständigkeit der C=N<sub>2</sub>-Bindung dadurch, daß darüber hinaus der positivierende Einfluß der Carbonylgruppe durch den benachbarten, elektronenspendenden Phoxymethyl-Rest kompensiert wird. Hinzu kommt bei den Diazoketonen noch eine Stabilisierung zwischen Carbonyl- und Diazogruppe im Sinne von



Die Methylenradikale der Gruppe B können sich in vier verschiedenen Richtungen weiter umsetzen: 1. Sie addieren elektrophile Reaktionspartner (2J, 2SCN, 2O·CO·CH<sub>3</sub>). 2. Ein Methylenradikal addiert ein unverändertes Molekül Diazoverbindung unter Bildung eines Ketazins. 3. Zwei Radikale paaren sich unter Bildung einer C=C-Doppelbindung. 4. Das Radikal lagert sich zu einem Ketenderivat um. Welche dieser Produkte auftreten, hängt von den jeweiligen Geschwindigkeiten der miteinander konkurrierenden Reak-

<sup>9</sup>) C. de la Harpe u. W. A. van Dorp, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 1048 [1875].

<sup>10</sup>) C. Graebe, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3146 [1892].

<sup>11</sup>) Vergl. R. J. S. Jennings u. A. Fowler-Williams, Brennstoff-Chem. 35, 371 [1954]. <sup>12</sup>) H. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2208 [1911].

<sup>13</sup>) A. Schönberg u. L. v. Vargha, Liebigs Ann. Chem. 483, 179 [1930].

<sup>14</sup>) L. Horner u. W. Naumann, Liebigs Ann. Chem. 587, 93 [1954].

<sup>15</sup>) B. Eistert, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 213 [1935].

tionen ab. Um die Frage zu entscheiden, ob sich nicht die schwer verständliche Tendenz der Verbindungen der Gruppe B zur Ketazinbildung damit erklären ließe, daß sie vielleicht als Tetrazine mit doppelter  $-N=N-$ Brücke vorliegen, wurde am Beispiel des Diphenylen-diazomethans das Molekulargewicht überprüft. Kryoskopische Messungen in Benzol (gef. Mol.-Gew. = 188, 189; ber. Mol.-Gew. = 192) ergaben jedoch eindeutig, daß es sich um aromatisch substituierte Derivate des Diazomethans handelt.

In der folgenden Tafel seien für die drei untersuchten Verbindungen der Gruppe B die Ergebnisse zusammengestellt:

Übersicht über die Reaktionen der diarylsubstituierten Diazomethane

Ausgangsprodukt	Einwirkung von	Umsetzungsprodukt
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C:N}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Phenyl-benzoyl-diazomethan (Azibenzil)	UV-Licht (0°) Wärme (60–80° in Benzol)	Diphenyl-keten <sup>3)</sup> Diphenyl-keten <sup>4)</sup> daneben Phenyl-benzoyl-ketazin <sup>5)</sup>
	Rhodan	Phenyl-benzoyl-ketazin
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:N}_2$ Diphenyl-diazomethan	Licht bzw. Wärme  Rhodan  Pb(OAc) <sub>4</sub>	Diphenyl-ketazin <sup>6)</sup>  als Sekundärprodukt blaues Öl mit wenig Diphenyl-methyl-rhodanid Benzophenon-diacetat
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \quad \text{C:N}_2$ Diphenylen-diazomethan	Licht bzw. Wärme Jod in Äthanol Jod in Chloroform  Rhodan Pb(OAc) <sub>4</sub>	Bis-diphenylen-äthen <sup>12)</sup> Bis-diphenylen-äthen <sup>7)</sup> 9.9-Dijod-fluoren  9.9-Dirhodan-fluoren 9.9-Diacetoxy-fluoren

Herrn Prof. Dr. Richard Kuhn danke ich für die Anregung zum vorliegenden Thema und für die eingehende Besprechung der Ergebnisse.

### Beschreibung der Versuche

4-Nitro- $\omega$ -dijod-acetophenon: 3.4 g 4-Nitro- $\omega$ -diao-acetophenon vom Schmp. 116°<sup>18)</sup>, erhalten durch Einwirkung von Diazomethan auf *p*-Nitro-benzoylchlorid, wurden in 80 ccm Kohlenstofftetrachlorid unter Zugabe von 4.5 g Jod 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf 20° schieden sich aus der noch violetten Lösung allmählich tiefgelbe rautenförmige Kristalle ab (6.1 g = 81% d.Th.). Die Jodverbindung, die in Aceton und Chloroform gut, in Benzol, Äthanol, Äther mäßig löslich ist, kristallisiert aus Äthanol in Rauten vom Schmp. 111–111.5°.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{NJ}_2$  (416.9) Ber. C 23.05 H 1.21 N 3.36 J 60.87

Gef. C 23.23 H 1.45 N 3.25 J 60.99

Die Verbindung ist bei Raumtemperatur beständig. In Chloroform + Äther gelöst, scheidet sie im Tageslicht Jod ab. Bei der Behandlung mit alkalischer Hydrogensulfatlösung wurde in geringer Menge 4-Nitro-acetophenon erhalten.

<sup>18)</sup> W. Bradley, J. chem. Soc. [London] 1928, 2904.

$\alpha$ -[2.4-Dichlor-phenoxy]- $\gamma$ -diaz-o-aceton: Eine aus 14 g 2.4-Dichlor-phenoxyessigsäure mit 20 ccm Thionylchlorid bereitete äther. Lösung des Säurechlorids wurde unter Kühlung in eine aus 28 g Nitrosomethylharnstoff dargestellte ätherische Diazomethanolösung eingetropft. Das Diazoketon, das in einer Ausb. von 11 g (75% d.Th.) erhalten wurde, ist in Benzol und Chloroform leicht, in Petroläther wenig löslich. Beim Umkristallisieren aus Cyclohexan wurden blaß grünlichgelbe Prismen vom Schmp. 71° erhalten.

$C_6H_4O_2N_2Cl_2$  (245.0) Ber. C 44.12 H 2.47 N 11.43 Gef. C 44.28 H 2.56 N 11.70

Das Diazoketon ist gegen eine Reihe von Reagenzien auffallend beständig. Beim Versuch, durch Erwärmen in Petroläther auf 60° unter Zusatz von Kupferoxyd<sup>17)</sup> Stickstoff abzuspalten, wurde das Diazoketon unverändert zurückerhalten; desgleichen beim Erwärmen in Dioxan auf 100° in Gegenwart von Bleitetraacetat.

$\alpha$ -[2.4-Dichlor-phenoxy]- $\gamma$ -dijod-aceton: 7.7 g des oben beschriebenen Diazoketons wurden in 80 ccm Kohlenstofftetrachlorid unter Zugabe von 8.5 g Jod 16 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Ausschütteln mit wäßr. Thiosulfat wurde als Abdampfrückstand ein braunes Produkt erhalten, das beim Umkristallisieren aus Äthanol, dann aus Cyclohexan, schwachgelbe, rechtwinklige, kurze Prismen vom Schmp. 88.5° bildete. Die in Benzol und Chloroform leicht lösliche Verbindung ist im Dunkeln längere Zeit haltbar, spaltet jedoch im Tageslicht, besonders leicht in Lösung, allmählich Jod ab.

$C_6H_4O_2Cl_2J_2$  (470.9) Ber. C 22.95 H 1.29 Gef. C 22.97 H 1.51

9.9-Dijod-fluoren: 4 g Diphenylen-diazomethan wurden in 30 ccm Chloroform gelöst und nach Zugabe von 5 g Jod + 100 ccm Chloroform 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Die durch Ausschütteln mit wäßrigem Thiosulfat entfärbte Chloroformlösung wurde rasch eingeeengt und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Es wurden 3.5 g schräg auslöschende, rautenförmige Tafeln vom Schmp. 85–86° erhalten. Die Jodverbindung ist sowohl in fester Form, als auch in Lösung, auch im Dunkeln, nur kurze Zeit haltbar.

$C_{12}H_8J_2$  (418.0) Ber. C 37.36 H 1.93 Gef. C 37.56 H 2.08

Einwirkung von Rhodan auf Azibenzil: Eine nach Staudinger<sup>7)</sup> aus 5.9 g Benzil-monohydraxon durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd gewonnene benzolische Lösung von Azibenzil wurde mit einer nach A. Söderbäck<sup>18)</sup> aus 8.5 g Bleirhodanid bereiteten Lösung von Rhodan in Chloroform versetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde nach 48stdg. Aufbewahren bei 20° von ausgeschiedenem Polyrhodan filtriert. Beim Einengen i. Vak. hinterblieb ein sirupöser Rückstand, der beim Verreiben mit Äthanol 2 g eines gelben kristallinen Produktes lieferte. Die Analyse der aus Aceton umkristallisierten Verbindung vom Schmp. 203° ergab die Zusammensetzung des Phenyl-benzoyl-ketazins (I)<sup>5, 6, 7)</sup>.

Einwirkung von Rhodan auf Diphenyl-diazomethan: Eine aus 49 g Benzo-phenon-hydraxon (0.25 Mol) mit 55 g Quecksilberoxyd unter Zusatz von 25 g Natriumsulfat in 500 ccm wasserfreiem Benzol durch 3–4stdg. Rühren bereitete Lösung von Diphenyl-diazomethan wurde mit einer aus 79 g Bleirhodanid + 12.7 ccm Brom in 400 ccm Chloroform erhaltenen Rhodanlösung versetzt. Es entwickelten sich unter Erwärmen 5.3 l Stickstoff, wobei sich gegen Ende der Umsetzung die Farbe von Kirschrot nach Gelb aufhellte. Aus dem nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebenen Sirup konnte kein kristallines Produkt erhalten werden. Es wurde in wasserfreiem Benzol gelöst und an einer Aluminiumoxyd-Säule adsorbiert. Das Chromatogramm zeigt eine ausgedehnte gelbe Zone, der eine schmale blaugüne Zone vorausläuft. Das Eluat derselben wurde eingedampft und der blaugüne, ölige Rückstand destilliert. Beim Sdp.<sub>2</sub> 145–160° ging ein kobaltblaues Öl über, das wie folgt analysiert wurde: C 79.2, H 9.3, N 4.3, S 7.2%. Der beim Sdp.<sub>2</sub> 160–170° blaugrün übergehende Nachlauf erstarrte zu einem Kristallbrei. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man farblose, vierseitige Prismen vom Schmp. 58.5–59°. Das Produkt ist beständig, in den

<sup>17)</sup> Ch. Grundmann, Liebigs Ann. Chem. 586, 29 [1938].

<sup>18)</sup> Liebigs Ann. Chem. 419, 217 [1919].

üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser unlöslich. Die Analyse zeigt die Zusammensetzung von Diphenyl-methyl-rhodanid.

$C_{14}H_{11}NS$  (225.3) Ber. C 74.63 H 4.92 N 6.22 S 14.23

Gef. C 74.67 H 4.76 N 6.20 S 13.85

Nimmt man das bei der Rhodanierung primär entstehende gelbe Öl in Äther auf und wäscht mit Eiswasser neutral, so erhält man nach zweimaligem Destillieren ein beim Sdp.<sub>1.5</sub> 134–136° übergehendes, tief kobaltblaues Öl, das im Chromatogramm mit Benzol oder Petroläther eine gleichmäßig durchlaufende blaue Zone zeigt. Aus dem Eluat wurde nach nochmaligem Destillieren ein kristallines Produkt erhalten, das die Zusammensetzung des Benzophenons mit einem Gehalt von 0.1% Schwefel aufwies.

9.9-Dirhodan-fluoren (II): 4 g Diphenylen-diazomethan wurden, in 40 ccm Chloroform gelöst, mit einer aus 7 g Bleirhodanid bereiteten Rhodanlösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Gelb versetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein sirupöser Rückstand, der beim Verrühren mit wenig absol. Äthanol Kristalle abschied (2 g). Diese bildeten nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther farblose, rautenförmige Blättchen vom Schmp. 144°; leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, mäßig in Äthanol. Die Verbindung ist unter Feuchtigkeitsausschluß beständig.

$C_{15}H_8N_2S_2$  (280.4) Ber. C 64.25 H 2.85 N 9.99 S 22.87

Gef. C 64.19 H 2.65 N 10.25 S 22.80

9.9-Diacetoxy-fluoren (III)\*): 1.9 g Diphenylen-diazomethan wurden in 30 ccm wasserfreiem Dioxan mit 4.4 g Bleitetraacetat versetzt. Es trat Selbsterwärmung unter Stickstoffentwicklung ein. Nach 1stdg. Erwärmen auf 70° wurde vom Rückstand abgesaugt, das Filtrat eingengt und aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden 1.5 g farblose Prismen vom Schmp. 149° erhalten, leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, mäßig in Alkohol, Äther und Wasser.

$C_{17}H_{14}O_4$  (282.3) Ber. C 72.33 H 5.00 Gef. C 71.94 H 5.00

Das Diacetat liefert beim Verseifen mit Äthanol. Salzsäure Fluorenon.

Benzophenon-diacetat;  $\mu,\mu$ -Diacetoxy-diphenylmethan\*): Eine aus 20 g Benzophenonhydrazon, 25 g Quecksilberoxyd und 10 g Natriumsulfat in 200 ccm Benzol bereitete Lösung von Diphenyl-diazomethan wurde mit einer Suspension von 44.5 g Bleitetraacetat in 200 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran vereinigt und das Gemisch unter Rühren 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die rote Farbe hellte sich nur allmählich nach Gelb auf. Nach dem Abfiltrieren von ungelöstem Blei(II)-acetat wurde eingedampft und der Rückstand mit Benzol/Petroläther zur Kristallisation gebracht. Aus Äthanol kristallisiert das Produkt in langen Prismen vom Schmp. 121°.

$C_{17}H_{16}O_4$  (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67 Gef. C 71.86 H 6.02

Thermische Zersetzung von Diphenyl-diazomethan: Eine aus 49 g Benzophenonhydrazon mit 55 g Quecksilberoxyd bereitete Lösung von Diphenyl-diazomethan in 500 ccm wasserfreiem Benzol wurde kalt filtriert und nach Zugabe von 10 g Kupferbronze unter Rühren langsam erwärmt. Die Stickstoffentwicklung begann bei 60–70°, steigerte sich rasch bis zu 80° und war nach 20 Min. beendet. Die abgespaltene Menge Stickstoff betrug 2.6 l, also annähernd die halbe molare Menge. Gleichzeitig hellte sich die Farbe der Lösung von Kirschrot nach Gelb auf. Beim Eindampfen der filtrierten Lösung hinterblieben Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus viel Äthanol blaßgelbe Prismen vom Schmp. 161° bildeten. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Diphenyl-ketazins<sup>6)</sup>. Beim Umkristallisieren aus Benzol wurden goldgelbe rautenförmige Tafeln erhalten, die jedoch beim Trocknen das Kristall-Lösungsmittel abgeben und in ein fast farbloses Pulver vom selben Schmp. 161° zerfallen.

Thermische Zersetzung von Diphenylen-diazomethan: 19.2 g Diphenylen-diazomethan wurden in 150 ccm wasserfreiem Benzol gelöst und nach Zugabe von 5 g Kupferbronze erwärmt. Die nach 15 Min. beendete Stickstoffabgabe betrug 2.1 l. Beim Eindampfen der filtrierten Lösung wurde ein fester roter Rückstand erhalten, der beim Lösen in Chloroform und Fällen mit Äthanol granatrote Prismen vom Schmp. 187° bildete (15 g). Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Bis-diphenylen-äthens.

\*) Vergl. Anm. S. 528.