

Kristalle wurden nach dem Erkalten abgesaugt und mit dem zur Kristallisation gebrachten Filtrat aus *n*-Propanol/Äther umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 184 bis 188°; Ausb. 2.40 g (82.2% d.Th.).

$C_{13}H_{26}ONBr$  (292.3) Ber. C 53.42 H 8.97 N 4.79 Br 27.35  
Gef. C 53.43 H 9.22 N 4.92 Br 27.10

Misch-Schmp. zwischen (2N4) und (4N2) zeigte starke Depression auf 133–135°.

Bei den niederen Homologen erfolgte sofort nach dem Zusammengießen der Reaktionskomponenten in Acetonitril die Ausfällung der quartären Salze.

Auf Seite 1085 beschreiben wir die einzelnen Substanzen nach Isomerenpaaren geordnet.

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurden die Substanzen in Kaliumbromid gepreßt. Da die Möglichkeit bestand, daß die Verschiedenheit der Spektren auf kristallographischen Unterschieden beruht, wurde ein Teil der Substanzen zusammen mit Kaliumbromid der Gefriertrocknung unterworfen und dann gepreßt. Diese Spektren waren jedoch mit den ersten identisch.

Die Messungen wurden durchgeführt mit dem registrierenden Doppelstrahlspektrophotometer, Modell 21 der Firma Perkin & Elmer, Corp. Spaltprogramm: 927.

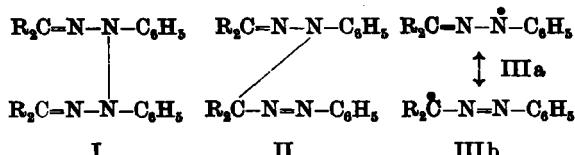
Sämtliche Substanzen zeigten auf den Papierchromatogrammen scharf umrissene Flecke.

### 153. Walter Theilacker und Hans Joachim Tomuschat: Die Dehydrierungsprodukte der Keton-phenylhydrazone und ihr Zerfall

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]  
(Eingegangen am 31. März 1955)

Die durch Dehydrierung der Keton-phenylhydrazone entstehenden „Tetrazane“ erleiden mit wäßrigem Isopropanol bzw. verd. Salzsäure in der Hitze eine Hydrolyse zu Keton-phenylhydrazon und einer Oxyazoverbindung, von denen die letztere sofort unter Abspaltung von Stickstoff in Keton und Benzol zerfällt. Die für die entsprechenden Aldehydderivate von P. Grammaticakis angenommene unsymmetrische Formel wird damit auch für die Ketonabkömlinge bestätigt.

In einer gelegentlich erhaltenen Substanz wurde auf Grund der analytischen Zusammensetzung das Tetrazan I ( $R = C_6H_5$ ) vermutet. Bei der Durchsicht der Literatur konnte nur eine einzige derartige Verbindung (I,  $R = CH_3$ ) aufgefunden werden, die von G. T. Whyburn und R. J. Bailey<sup>1)</sup> durch Dehydrierung von Aceton-phenylhydrazon mit Kaliumpermanganat als gelbe kristalline Verbindung erhalten worden war. In analoger Weise läßt sich I,  $R = C_6H_5$ ,



aus Benzophenon-phenylhydrazon als gelbe kristallisierte Substanz darstellen, die wesentlich zersetzerlicher als I,  $R = CH_3$ , ist. Von einem Tetrazan I sollte man

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 50, 911 [1928].

nach den Untersuchungen von St. Goldschmidt<sup>2)</sup> eine Dissoziation in Radikale IIIa erwarten. Die Molekulargewichtsbestimmung bei I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ergab in Benzol einen Wert, der zwischen dem des Tetrazans und dem des Radikals lag, die magnetische Messung zeigte jedoch, daß kein nennenswerter Radikalgehalt vorliegen kann. Die Messungen wurden durch die Zersetzungsschwierigkeit der Substanz erschwert, so daß das niedrige Molekulargewicht durch Zersetzungprodukte vorgetäuscht sein kann. Das Fehlen einer Radikaldissoziation spricht für die unsymmetrische Formel II der „Tetrazone“, wie sie auf Grund der Absorptionsspektren von P. Grammaticakis<sup>3)</sup> für die Dehydrierungsprodukte der Aldehyd-arylhydrazone angenommen worden ist. Die Formel II leuchtet auch ohne weiteres ein, wenn man bedenkt, daß das Stickstoffradikal IIIa mesomer als Kohlenstoffradikal IIIb reagieren kann und die Assoziation von IIIa und IIIb erfahrungsgemäß<sup>4)</sup> das stabilste Dimerisierungsprodukt liefert.

Whyburn und Bailey geben an, daß II, R = CH<sub>3</sub>, durch viel siedenden Alkohol wieder in das Aceton-phenylhydrazon zurückverwandelt wird, wobei der Alkohol offenbar hydrerend wirkt. In ähnlicher Weise soll beim Erhitzen mit verd. Salzsäure zunächst Aceton-phenylhydrazon entstehen, das dann in Aceton und Phenylhydrazin gespalten wird. Die nähere Untersuchung von II, R = CH<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ergab jedoch, daß die Zersetzung dieser Substanzen komplizierter verläuft. Während II, R = CH<sub>3</sub>, mit verd. Salzsäure schon bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwicklung reagiert, bleibt dieses „Tetrazan“ in siedendem wasserfreiem Isopropanol praktisch unverändert und wird erst durch Zusatz von Wasser zersetzt. Die bei der Umsetzung von II, R = CH<sub>3</sub>, mit verd. Salzsäure und von II, R = CH<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit siedendem wasserhaltigem Isopropanol erhaltenen Produkte sind in der Tafel 1 zusammengestellt. Wie man sieht, entstehen eine ganze Reihe von Verbindungen, deren Trennung recht mühevoll ist, so daß die in der Tafel aufgeführten Zahlen nur als angeneherte Werte zu betrachten sind, die auch noch bei verschiedenen Versuchen schwanken können. Hauptprodukte sind jeweils Keton, Keton-phenylhydrazon (bzw. Phenylhydrazin), Benzol und Stickstoff, dessen Menge aber nicht bestimmt wurde.

Daß nicht absolutes, sondern nur wasserhaltiges Isopropanol die „Tetrazone“ zersetzt, beweist, daß der Zerfall dieser Verbindungen mit einer Hydrolyse eingeleitet wird. Legt man die Struktur I zu Grunde, so ist eine hydrolytische Spaltung der die beiden Molekülhälften verknüpfenden N—N-Bindung unwahrscheinlich, eine Hydrolyse an einer der beiden C=N-Doppelbindungen könnte jedoch analog der hydrolytischen Spaltung der Hydrazone wohl kaum durch Erhitzen mit wäßrigem Alkohol bewirkt werden. Dies legt wieder die Struktur II nahe, bei der die hydrolytische Spaltung der die beiden Molekülhälften verknüpfenden C—N-Bindung sicher leicht möglich

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 44 [1920], und später.

<sup>3)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**, 1509 [1947].

<sup>4)</sup> So entsteht aus Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff das schwer dissoziierende Pentaphenyltrimethylamin (H. Wieland, Liebigs Ann. Chem. **381**, 204, 214 [1911]).

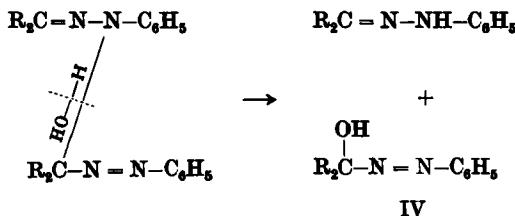
Tafel 1. Zerfall der „Tetraazane“  
Reaktionsprodukte in Mol. pro Mol. „Tetraazan“\*)

	II, R=CH <sub>3</sub> , mit verd. HCl	H <sub>2</sub> O in Iso- propanol	II, R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , mit H <sub>2</sub> O in Iso- propanol
Aceton (aus Isopropanol) .....	—	0.23**) .....	0.25 .....
Ammoniak .....	—	0.03 .....	0.01 .....
Keton .....	1.93 .....	0.52 .....	0.58 .....
Benzol .....	0.50 .....	0.48 .....	0.22 .....
Diphenyl .....	0.04 .....	0.02 .....	0.01 .....
Isopropenylbenzol (?) .....	0.04 .....	— .....	— .....
Anilin .....	0.09 .....	— .....	Spur .....
Phenylhydrazin .....	1.02 .....	— .....	— .....
Keton-phenylhydrazon .....	— .....	1.23 .....	1.30 .....
Keton-anil .....	— .....	— .....	0.03 .....
C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> , „Acetondianilid“ ? .....	0.01 .....	0.03 .....	— .....
Diphenylamin .....	0.02 .....	0.06 .....	0.02 .....
Triphenylamin (?) .....	— .....	— .....	0.03 .....
Keton-diphenylhydrazon (?) .....	— .....	— .....	0.01 .....
nicht destillierbarer Rückstand (in % der Ausgangssubstanz) .....	3.5% .....	3.9% .....	4.3% .....

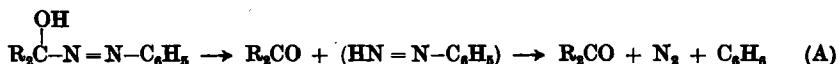
\*) Die Menge des entwickelten Stickstoffes wurde nicht bestimmt.

\*\*) Aus der 1 Mol. übersteigenden Menge Keton-phenylhydrazon berechnet und von der Gesamtmenge Keton abgesetzt.

ist, weil die Struktur an diesem Kohlenstoffatom der in den Alkylidendianilinen<sup>5)</sup> R·CH(NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> nahe kommt, die sehr veränderlich sind und sich beim Aufbewahren unter Wasser, durch kurzes Erhitzen mit Wasser oder durch Kochen mit Alkohol zersetzen. Die hydrolytische Spaltung von II



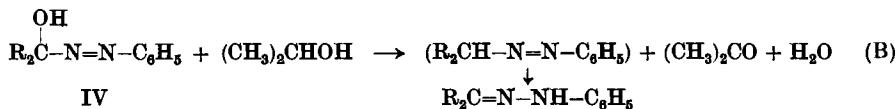
ergibt dann 1 Mol. Hydrazon und 1 Mol. einer Benzolazo-oxy-Verbindung IV, die weiter unter Bildung von Keton, Stickstoff und Benzol zerfällt (Weg A):



Diese Reaktion geht nach den allgemeinen Erfahrungen bei dem Zerfall von Azoverbindungen sicher nach einem Radikalmechanismus vor sich, die Bildung von kleinen Mengen Diphenyl ist dafür beweisend.

<sup>5)</sup> A. Eibner, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1444 [1897]; Liebigs Ann. Chem. **328**, 124 [1903].

Bei der Umsetzung von II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, mit wäßrigem Isopropanol treten erhebliche Mengen Aceton auf, die in diesem Falle nur durch Dehydrierung des Lösungsmittels entstanden sein können. Auffallend ist, daß die Menge des gefundenen Acetons der Menge von Benzophenon-phenylhydrazone entspricht, die 1 Mol. übersteigt. Da auch bei dem Zerfall von II, R = CH<sub>3</sub>, weit mehr als 1 Mol. Aceton-phenylhydrazone pro Mol. „Tetrazaan“ entstehen, legt dies den Schluß nahe, daß ein Teil des in diesem Falle gefundenen Acetons nicht aus dem „Tetrazaan“, sondern durch Dehydrierung von Isopropanol gebildet wird. IV muß demnach teilweise durch Isopropanol zu Hydrazon reduziert werden (Weg B):



Berücksichtigt man im Falle II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, die Ungenauigkeit in der Bestimmung von Benzophenon-phenylhydrazone, Benzophenon und Aceton, so dürfte der Umfang der Reaktion B bei 30–40 % liegen. Sie kann bei der Zersetzung von II, R = CH<sub>3</sub>, mit Salzsäure nicht eintreten, es müßte in diesem Falle also genau 1 Mol. Phenylhydrazin entstehen. Die gefundene Menge liegt bei Anrechnung des Anilins etwas zu hoch (1.11 Moll.), doch muß man Phenylhydrazin und Anilin zusammenrechnen, da bei der Hydrolyse des Aceton-phenylhydrazons mit wäßriger Salzsäure ebenfalls etwas Anilin erhalten wird. Das Auftreten von kleineren Mengen Ammoniak, Anilin, Diphenylamin zeigt aber deutlich, daß in geringem Umfange auch eine Sprengung der N–N-Bindung im Hydrazonrest (bzw. im Hydrazon selbst) stattfindet. Die Hauptprodukte des Zerfalls der „Tetrazaane“ stimmen jedoch mit einer primären hydrolytischen Spaltung in Phenylhydrazone und Benzolazo-oxy-Verbindung IV und einer sekundären Umwandlung der letzteren nach A und B überein.

Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß R. Huisgen und H.-J. Koch<sup>6)</sup> kürzlich Äther der Azoverbindung IV beschrieben haben, die empfindlich gegen Säure sind und beim Versuch der Umätherung mit katalytischen Mengen von Mineralsäure in Alkohol unter Reduktion in Hydrazon übergehen. Für die Zersetzung mit konz. Schwefelsäure wird von ihnen eine Reaktion nach A vorgeschlagen.

Man hat verschiedentlich<sup>7)</sup> die „Bülow'sche Reaktion“, die Arylhydrazone mit Oxydationsmitteln in konz. Schwefelsäure geben, mit der Bildung der „Tetrazaane“ in Zusammenhang gebracht. Daß ein derartiger Zusammenhang nicht besteht, zeigt Tafel 2.

Tafel 2. Verhalten der Hydrazone und „Tetrazaane“ gegen konz. Schwefelsäure

	Farbe in Schwefelsäure + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Farbe in Schwefelsäure
Aceton-phenylhydrazone .....	keine Färbung	„Tetrazaan“	oliv → blaugrün → tiefblau
Benzophenon-phenylhydrazone ....	tiefblau	„Tetrazaan“	intensiv grün

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 591, 205 [1955].

<sup>7)</sup> H. Wieland, Die Hydrazine, Verlag Enke, Stuttgart 1913, S. 118.

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet, den Farbwerken Hoechst A.G. für die Überlassung von Phenylhydrazin.

### Beschreibung der Versuche

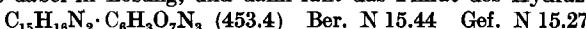
**Aceton-phenylhydrazon:** Aus Aceton und Phenylhydrazin in üblicher Weise dargestellt. Färbt sich an der Luft schnell dunkelbraun, hält sich, unter Luftabschluß aufbewahrt, unzersetzt.

**Pikrat:** Aus Benzollösung (Ausb. 90% d.Th.); durch Kristallisation aus Benzol oder Isopropanol gelbe Kristalle vom Schmp. 97°. In kaltem Benzol und Isopropanol schwer löslich, leichter in Methanol.



**Aceton-diphenylhydrazon:** Dargestellt aus asymm. Diphenylhydrazin und etwas mehr als der ber. Menge Aceton in 50-proz. Essigsäure. Man verdünnt mit Wasser, extrahiert mit Äther, trocknet mit Kaliumcarbonat und verdampft. Der Rückstand der ätherischen Lösung destilliert bei 140°/1.3 Torr, das ölige Destillat erstarrt beim Abkühlen und Anreiben zu einer farblosen Kristallmasse, die bei 21° schmilzt.

**Pikrat:** Aus Benzollösung; aus Benzol gelbe Kristalle vom Schmp. 181° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, noch schwerer in Methanol. Noch einfacher ist die Verbindung aus dem Pikrat des asymm. Diphenylhydrazins (aus Benzollösung, aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 123° (Zers.)) durch Übergießen mit Aceton darzustellen. Das Pikrat des Hydrazins geht dabei in Lösung, und dann fällt das Pikrat des Hydrazons aus.



„Tetrazan“ aus Aceton-phenylhydrazon (II, R = CH<sub>3</sub>): Die Darstellung erfolgte aus Aceton-phenylhydrazon mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung nach den Angaben von G. T. Whyburn und R. J. Bailey<sup>1)</sup>. Die von diesen Autoren angegebene Reinigung durch Kristallisation aus Alkohol ist nicht empfehlenswert, man löst besser in heißem Äther (auf 1 g Substanz 2 ccm Äther) und kühlst mit Kältemischung.

Dünne gelbe Blättchen vom Schmp. 89°, die, unter Luftabschluß aufbewahrt, längere Zeit haltbar sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst oliv, wird dann blau-grün und hat nach 3 Stdn. eine tiefblaue Farbe angenommen.

### Umsetzung des „Tetrazans“ II, R = CH<sub>3</sub>, mit verd. Salzsäure

Zu einer Aufschlammung von 100 g „Tetrazan“ in 700 ccm Wasser läßt man langsam 700 ccm n HCl tropfen. Dem Reaktionsgefäß mit absteigendem Kühler ist eine Kühlfaile mit Eis-Kochsalz zur Kondensation der leichtflüchtigen Reaktionsprodukte nachgeschaltet. Bei der Zugabe der Salzsäure tritt eine Gasentwicklung (Stickstoff!) auf, nach beendet Zugabe schwimmt auf der wäßrigen Flüssigkeit eine ölige rotbraune Schicht. Man erhitzt nun langsam im Ölbad, wobei immer noch Gasentwicklung auftritt, und destilliert sämtliche Flüssigkeit ab, wobei zuerst ein schwach gelb gefärbtes Destillat und schließlich mit dem Wasserdampf ein fester Stoff übergeht.

**Destillat:** Auf dem Destillat schwimmt ein orange gefärbtes Öl, das von der wäßr. Schicht abgetrennt wird. Aus der letzteren und dem Inhalt der Kühlfaile kann durch mehrfache fraktionierte Destillation Aceton isoliert werden. Aus dem orange gefärbten Öl läßt sich unter Normaldruck Benzol abdestillieren, das durch Siedepunkt und nach dem Erstarren in Eisswasser durch Mischprobe identifiziert wurde. Bei der anschließenden Destillation i. Wasserstrahlvak. geht bei 58°/15 Torr eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, die unter Normaldruck bei 161–162.5° siedet, jedoch bei jeder Destillation einen dunklen, zähen Rückstand hinterläßt. Da die Substanz in Chloroformlösung Brom entfärbt, dürfte auf Grund der Siedepunkte Isopropenylbenzol ( $\alpha$ -Methylstyrol) vorliegen (Lit.: Sdp.<sub>15</sub> 58°, Sdp.<sub>760</sub> 161–163°). Bei 124–131°/18 Torr destilliert Diphenyl über, das nach der Kristallisation aus Methanol bei 69° schmilzt und durch Mischprobe identifiziert wurde. Als letzte Fraktion kommt bei 170°/18 Torr etwas Diphenylamin, das mit Hilfe der Salpetersäure-Reaktion identifiziert wurde.

Rückstand: Der Rückstand wird mit wässr. Natronlauge geschüttelt, die entstandenen Basen mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat verdampft und der Rückstand i. Vak. destilliert, wobei Anilin bei 71.5 bis 72.5°/12 Torr (Lit.: Sdp.<sub>12</sub> 72°) und Phenylhydrazin bei 121–123°/16 Torr (Lit.: Sdp.<sub>16</sub> 124–125°) übergehen. Die Basen wurden noch über ihre Hydrochloride identifiziert. Aus dem Rückstand dieser Destillation läßt sich durch Aufnehmen in Methanol, Versetzen mit verd. Salzsäure und Erhitzen eine basische Verbindung abtrennen, die beim Alkalischmachen der sauren Lösung als schwach braune Substanz ausfällt und nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol bei 94° schmilzt (s. auch den folgenden Versuch). Aus der Toluollösung fällt mit benzolischer Pikrinsäurelösung ein gelbes Pikrat, das aus Wasser in langen dünnen Nadeln kristallisiert, sich bei 180–190° schwarz färbt und bei 230° verpufft.

$C_{27}H_{24}O_{14}N_8$  (684.5) Ber. C 47.37 H 3.53 N 16.37 Gef. C 48.22 H 3.56 N 16.76

Das Pikrat hat vermutlich die Zusammensetzung  $C_{15}H_{18}N_2 \cdot 2C_6H_4O_2N_3$ , die Base dann die Zusammensetzung eines „Aceton-dianilids“ (Isopropyliden-dianilins). Da eine solche Substanz nicht bekannt ist und sie auch gegenüber verd. Salzsäure nicht beständig wäre, ist anzunehmen, daß eine cyclische Base vorliegt.

#### Umsetzung des „Tetrazens“ II, R = CH<sub>3</sub>, in wäßrigem Isopropanol

In einen Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, an den eine Kühlflasche mit Eisessig und eine Waschflasche mit verd. Salzsäure angeschlossen ist, bringt man 150 g „Tetrazen“ und 400 ccm Isopropanol, das 30 ccm Wasser enthält, leitet einen langsamen Stickstoffstrom durch die Apparatur, erhitzt langsam zum Sieden (Gasentwicklung!), erhält 4 Stdn. im Sieden, läßt über Nacht im Stickstoffstrom bei 80° stehen und kühlte dann ab.

Das von den höher siedenden Anteilen abdestillierte Lösungsmittel, das die niedersiedenden Reaktionsprodukte enthält, wird mit dem Inhalt der Kühlflasche und dem bis 100° abdestillierten Anteil aus der Salzsäurevorlage vereinigt, mit Salzsäure schwach angesäuert und daraus mit Hilfe einer kleinen Kolonne der zwischen 56–80° siedende Anteil herausfraktioniert. Diese Fraktion, die Aceton und ein bei 66.5° siedendes ternäres Gemisch aus Benzol, Isopropanol und Wasser enthält, wird mit Calciumchloridlösung versetzt, wobei sich das Benzol abscheidet. Aus der Calciumchloridlösung läßt sich das Aceton durch mehrfache fraktionierte Destillation isolieren.

Der über 80° siedende Anteil der Isopropanollösung wird mit dem über 100° siedenden Anteil der Salzsäurevorlage vereinigt. Durch Eindampfen zur Trockne läßt sich daraus Ammoniumchlorid isolieren.

Die höher siedenden Reaktionsprodukte, die  $\frac{3}{4}$  der eingesetzten Tetrazen-Menge ausmachen, werden durch Destillation i. Vak. in 3 Fraktionen aufgeteilt, wobei ein dunkler, spröder Rückstand bleibt.

Die 1. Fraktion (Sdp.<sub>12</sub> 128–135°) enthält Aceton-phenylhydrazone und etwas Diphenyl, das durch Schütteln mit verd. Salzsäure isoliert werden kann. Identifizierung nach dem Umkristallisieren aus Methanol durch Schmp. und Misch-Schmelzpunkt. Die 2. Fraktion (Sdp.<sub>12</sub> 135–160°) scheidet beim Schütteln mit verd. Salzsäure ein dunkles Öl ab, das mit Äther extrahiert und zusammen mit der 3. Fraktion verarbeitet wird. Aus dem in der salzsäuren Lösung enthaltenen Phenylhydrazin (+ Anilin) kann die in der 2. Fraktion enthaltene Menge an Aceton-phenylhydrazone ermittelt werden. Die 3. Fraktion (Sdp.<sub>12</sub> 160–220°) wird zusammen mit dem neutralen Anteil der 2. Fraktion mehrfach i. Vak. fraktioniert und so in 2 Teile getrennt. Der 1. Anteil (Sdp.<sub>0.6</sub> 116 bis 122°) bildet ein orangef. Öl, das beim Abkühlen erstarrt und die Salpetersäure-Reaktion auf Diphenylamin gibt. Der 2. Anteil (Sdp.<sub>11</sub> 188–195°) erstarrt und läßt sich aus Toluol in farblosen Kristallen vom Schmp. 94° erhalten, die schon nach kurzer Zeit braun werden und die Zusammensetzung des „Aceton-dianilids“ haben.

$C_{15}H_{18}N_2$  (226.3) Ber. N 12.39 Gef. N 12.54

Die Toluolmutterläugen von der Kristallisation dieses Stoffes enthalten Aceton, Benzol, Diphenyl und Anilin.

**Benzophenon-phenylhydrazone:** Die Darstellung erfolgte nach M. Pickel<sup>8)</sup> aus Benzophenon mit Phenylhydrazin in siedendem Methanol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Schmp. 137°; i. Hochvak. unzersetzt destillierbar, Sdp. <sub>0,2</sub> 178–179°.

„Tetrazan“ aus Benzophenon-phenylhydrazone (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>9)</sup>

Eine Lösung von 130 g Benzophenon-phenylhydrazone in 1200 ccm Methyläthylketon wird unter gutem Rühren und Kühlung mit Eis mit 26 g feingepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, dann vom ausgeschiedenen Mangandioxhydrat abfiltriert und das letztere mit Methyläthylketon ausgewaschen. Aus den vereinigten Filtraten kristallisiert nach Zugabe des doppelten Volumens Methanol das „Tetrazan“ in gelben Kristallen aus. Man läßt dann noch über Nacht bei –10° stehen, filtriert und trocknet im Vak.-Exsiccator. Ausb. 66.3 g (51 % d.Th.) vom Schmp. 102.5° (Zers.).

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub> (542.7) Ber. C 84.10 H 5.57 N 10.33 Gef. C 84.39 H 5.99 N 10.35

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 362 (Zers.!).

In organischen Lösungsmitteln ist die Substanz mit orangegegelber Farbe löslich, die Lösungen werden jedoch ziemlich rasch schmutzigbraun. Selbst beim Aufbewahren i. Vak. ist der Schmp. nach 2 Tagen schon um 1° abgesunken. Konz. Schwefelsäure löst sofort mit intensiv grüner Farbe, die Färbung verschwindet beim Erhitzen schlagartig.

Umsetzung des „Tetrazans“ II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, in wäßrigem Isopropanol

128 g „Tetrazan“ werden in 400 ccm Isopropanol, das 10 ccm Wasser enthält, in analoger Weise wie II, R = CH<sub>3</sub>, zersetzt, die Reaktion verläuft jedoch in diesem Falle bedeutend lebhafter. Aceton, Benzol und Ammoniumchlorid lassen sich nach der selben Methode isolieren.

Aus der von Aceton und Benzol durch Destillation befreiten Isopropanollösung scheidet sich beim Abkühlen stark verunreinigtes Benzophenon-phenylhydrazone aus, eine weitere Menge kann durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden, die schließlich beim Eindampfen einen dunklen zähen Rückstand liefert.

Das verunreinigte Hydrazon läßt sich durch chromatographische Adsorption aus ätherischer Lösung reinigen, dabei wird als Schlufffraktion eine zähe, braune Masse erhalten, die mit dem Rückstand aus der Isopropanollösung zusammen erneut aus ätherischer Lösung an Aluminiumoxyd adsorbiert und so in 3 Fraktionen zerlegt wird:

1. Fraktion, rotbraune zähflüssige Masse;

2. Fraktion, geringe Menge rotbrauner Substanz, ungefähr 0.012% und

3. Fraktion, dunkles Harz, weniger als 0.005% des Ausgangsmaterials.

Die 1. und 2. Fraktion adsorbiert man zusammen aus Benzollösung an Aluminiumoxyd und erhält so als Anfangsfraktion eine feste Substanz, die nach der Kristallisation aus Methanol Diphenyl liefert. Aus der folgenden Fraktion läßt sich durch Behandeln mit Methanol ebenfalls noch etwas Diphenyl neben einem spröden Harz isolieren. Die darauf folgende Fraktion läßt sich mit Methanol in eine dunkle Schmiere und eine geringe Menge gelber kristallisierter Substanz vom Schmp. 130° trennen, die sich in konz. Schwefelsäure tiefrot löst und deren Lösung im Methanol durch Pikrinsäure oder Salzsäure rot-violett gefärbt wird. Danach liegt sehr wahrscheinlich Benzophenon-diphenylhydrazon (Schmp. 145.5°) vor, dessen alkoholische Lösungen durch Mineralsäuren rot gefärbt werden<sup>10)</sup>.

Die gesamten zähflüssigen Massen werden nun i. Vak. destilliert und in 2 Fraktionen zerlegt. Aus der 1. Fraktion vom Sdp.<sub>1</sub> 120–123° kristallisiert nach dem Aufnehmen in Methanol und Abkühlen Benzophenon aus (Mischprobe!), aus der 2. Fraktion vom Sdp.<sub>1,4</sub> 145–207° bei derselben Behandlung Benzophenon-phenylhydrazone (Mischprobe!). Der Destillationsrückstand ergibt beim Ausköcheln mit Methanol nach der Abtrennung der in Methanol unlöslichen Schmieren weiteres Hydrazon.

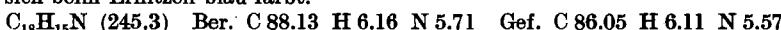
<sup>8)</sup> Liebigs Ann. Chem. 232, 228 [1885].

<sup>9)</sup> Im wesentlichen von Dr. H. Elliehausen ausgearbeitet.

<sup>10)</sup> R. Ciusa u. L. Vecchiotti, Gazz. chim. ital. 52 I, 128 [1922].

Die Rückstände der Mutterlaugen der 1. und 2. Fraktion werden erneut i. Vak. in 2 Destillate und einen Rückstand zerlegt. Das 1. Destillat vom Sdp.<sub>1</sub> 50° (nur 1 Tropfen) war Anilin (Rungesche Probe!). Aus dem 2. Destillat vom Sdp.<sub>2</sub> 128–137° kristallisiert nach dem Animpfen Benzophenon aus, das abgepreßt wird. Der Rückstand davon ergibt in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff Diphenylamin-hydrochlorid vom Schmp. 180° (Zers.) (Lit.: 179–181° (Zers.)), Salpetersäure-Reaktion tiefblau. Aus dem Rückstand der äther. Mutterlauge kristallisiert beim Animpfen weiteres Benzophenon. Der Destillationsrückstand wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung von unlöslichen Harzen abfiltriert und eingedampft. Aus dem Rückstand destilliert i. Vak. bei 184–187°/1.2 Torr Benzophenon-anil, Schmp. 112° aus Methanol, Hydrochlorid Schmp. 187° (Lit.: 190°).

Die aus dem Rückstand der ersten Destillation durch Auskochen mit Methanol erhaltenen Schmieren destilliert man mit dem Rückstand der letzten Destillation zusammen erneut im Vakuum. Aus der ersten Fraktion vom Sdp.<sub>0.1</sub> 203–210° kann weiteres Hydrazon isoliert werden, die 2. Fraktion vom Sdp.<sub>0.05</sub> 240–255° erstarrt zu einer gelbbraunen amorphen Masse, die zwischen 55° und 60° erweicht und nicht kristallin zu bekommen war. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen braunviolett, so daß verunreinigtes Triphenylamin vorliegen könnte, dessen Lösung in konz. Schwefelsäure sich beim Erhitzen blau färbt.



#### 154. Kurt Schilling, Fritz Kröhnke<sup>\*)</sup> und Botho Kickhöfen<sup>\*\*)</sup>: Synthesen von Imidazopyridinen, I<sup>\*\*</sup>) (I. Mitteil. über Imidazopyridine und verwandte Ringsysteme)

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Berlin und Göttingen und dem Dr. A. Wander-Forschungsinstitut, Säckingen (Baden)]

(Eingegangen am 2. April 1955)

Es werden zwei neue Synthesewege von Imidazopyridinen beschrieben, die von den  $\alpha$ -Acylamino-pyridinen ausgehen. Quartäre Salze solcher Imidazopyridine mit aktiven *N*-Methylengruppen zeigen im reaktiven Verhalten im wesentlichen Übereinstimmung mit *N*-Methylen-pyridiniumsalzen.

Imidazo-(1,2-a)-pyridin ist der systematische Name für ein Ringsystem (I), das bisher, besonders in der europäischen Literatur, als „Pyrimidazol“ bezeichnet wurde. Es wird im Ring Index<sup>1)</sup> mit einer Bezeichnung gemäß I unter Nr. 765 geführt. Da der Name Pyrimidazol gelegentlich auch für Imidazopyrimidine<sup>2)</sup> gebraucht wurde, soll hier der Bezeichnung Imidazo-(1,2-a)-pyridin, oder kurz Imidazopyridin, der Vorzug gegeben werden.

Zum Ringsystem des Imidazo-(1,2-a)-pyridins (I) gab es bisher zwei verschiedene Wege. Der eine (A. E. Tschitschibabin<sup>3)</sup>) geht vom  $\alpha$ -Amino-

<sup>\*)</sup> Anschrift: Säckingen (Baden), Dr. A. Wander-Forschungsinstitut.

<sup>\*\*)</sup>  Die vorliegende und die drei folgenden Arbeiten sind Auszüge aus den Dissertationen K. Schilling, Berlin 1943, und B. Kickhöfen, Göttingen 1949. Eine Zusammenfassung aller bisherigen Arbeiten über Imidazopyridine erscheint demnächst von dem einen von uns (B. K.) im „Archiv der Pharmazie“.

<sup>1)</sup> A. M. Patterson u. L. T. Capell, The Ring Index, a list of Ring Systems used in Organic Chemistry, New York 1940.

<sup>2)</sup> Siehe Ring Index<sup>1)</sup>, Nr. 755, 756. <sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1168 [1924].