

## 2. B. Overton: Ueber stereoisomere Phenyl- und Diphenylhydrazone.

(Eingegangen am 29. December.)

Vorliegende Arbeit bezweckte, die von Hantzsch und Kraft erhaltenen zwei verschiedenen Phenylhydrazone aus Anisylphenylketonchlorid<sup>1)</sup> näher zu untersuchen, ihre Stereoisomerie festzustellen und ferner weitere Beispiele ähnlicher Art innerhalb des Gebietes der aromatischen Ketone aufzufinden. Da in dem dieser Arbeit vorangehenden Artikel von Prof. Hantzsch die allgemeinen Resultate bereits zusammengestellt sind, so sollen hier nur die Versuche mitgeteilt werden, durch welche die obige Aufgabe gelöst worden ist.

### Allgemeine Darstellungsmethoden der stereoisomeren Hydrazone und ihrer Ausgangsproducte.

Während der Ausführung der Arbeit hat es sich wiederholt gezeigt, dass für die Gewinnung der beiden stereoisomeren Hydrazone aus Ketonchloriden und Hydrazinen die Ausgangsmaterialien in allen Fällen absolut rein sein müssen, was durch das wiederholte Misslingen der ersten Versuche, bei denen noch nicht so peinlich auf Reinheit gesehen wurde, in unliebsamer Weise bewiesen wurde. Es ist daher zweckmässig, eine kurze Beschreibung der geeignetsten Darstellungs- und Reinigungsmethoden der erforderlichen Präparate vorangehen zu lassen.

Die Ketone wurden, mit Ausnahme des Benzils, sämtlich nach der von Gattermann angegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> dargestellt, d. h. es wurde jeweilen das Säurechlorid mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff, Anisol etc. in Schwefelkohlenstoff gelöst und mittelst pulverisirten Aluminiumchlorids zur Reaction gebracht. Zur Reinigung des mit Aether extrahirten Ketons muss dasselbe stets destillirt werden; dadurch wird eine Verunreinigung entfernt, welche sich namentlich bei der Ueberführung der Ketone in die Chloride als lästig erweist. Nach der Destillation wird, zur Entfernung des mitübergegangenen Orthoketons, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und die Entstehung grösserer, leicht Mutterlauge einschliessender Krystalle durch Umrühren verhindert.

Die Ketonchloride wurden im Allgemeinen nach der von Hantzsch und Kraft beschriebenen Methode gewonnen. Das Product der Reaction zwischen Keton und Phosphorpentachlorid wurde demnach mit Aether verdünnt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Ausbleiben der Molybdänsäurereaction die Entfernung der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3527 u. ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1200.

Phosphorchloride aus der ätherischen Lösung anzeigte, worauf die letztere mit Chlorcalcium getrocknet und im Exsiccator verdunstet wurde. Hierbei bleiben die Chloride meist nahezu völlig rein zurück, ohne nachweisbare Mengen von regenerirtem Keton zu enthalten. Nur die Chloride der orthosubstituirten Benzophenone mussten wegen ihrer grossen Empfindlichkeit gegen Wasser so gewonnen werden, dass das Product der Reaction zwischen Keton und Phosphorpentachlorid längere Zeit auf den Siedepunkt des Phosphoroxychlorids, unter fortwährendem Durchleiten von über Phosphorpentoxyd getrockneter Luft, erwärmt wurde. Die Empfindlichkeit der aromatischen Ketonchloride ist übrigens sehr bemerkenswerth, wenn man bedenkt, dass die Aldehydchloride meist sehr beständige Verbindungen sind, obwohl die Aldehyde selbst weitaus reactionsfähiger sind als die Ketone. Es liegt die Vermuthung nahe, dass die Chloratome zwischen den beiden Benzolkernen nicht genug Platz haben, um eine feste Bindung eingehen zu können.

Bei Anwendung des käuflichen Phenylhydrazins konnten die Hydrazone vielfach gar nicht krystallisirt erhalten werden, selbst wenn die Base fast farblos war und bei niederer Temperatur völlig zu erstarren schien. Neben Spuren anderer Verunreinigungen enthält das gewöhnliche Phenylhydrazin nach E. von Meyer und Pfizinger<sup>1)</sup> stets eine unbeständige schwefelhaltige Substanz. Nach einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Prof. E. Fischer an Hrn. Prof. Hantzsch lässt sich die Base am besten vollständig reinigen durch mehrmaliges Ausfrieren aus dem doppelten Volumen Aether bei ca.  $-10^{\circ}$ . Dieses Verfahren hat auch im vorliegenden Fall die erwünschte Wirkung gehabt. Da hierzu absoluter Aether genommen wurde, konnte die nachherige Destillation des Phenylhydrazins im Vacuum unterlassen werden, um so eher als die Base später im gleichen Lösungsmittel gelöst mit dem Ketonchlorid zur Reaction gebracht wurde.

Das Diphenylhydrazin, nach E. Fischer durch Reduction des Diphenylnitrosamins mit Zinkstaub und Eisessig gewonnen<sup>2)</sup>, wurde, zur völligen Entfernung des zurückgebildeten Diphenylamins, als salzsaures Salz drei Mal in Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure gefällt. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base erstarrte alsdann nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Ort von selbst, während sie sonst erst nach dem Destilliren fest wird<sup>3)</sup>. Die etwas violett gefärbten Krystalle wurden mit wenig Ligroïn abgewaschen

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 32, 430.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 174.

<sup>3)</sup> R. Stahel, Ann. d. Chem. 258, 242.

und alsdann aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt, wobei sie vollständig farblos erhalten wurden und daher nicht mehr destillirt zu werden brauchten.

### Darstellung der normalen Hydrazone,

So scharf im Allgemeinen die Hydrazinreaction zum Nachweis der Ketone ist, so schwer ist es unter gewissen Umständen, die gebildeten Hydrazone in fester Form zu erhalten. Die normalen oder  $\alpha$ -Hydrazone krystallisiren fast durchweg am besten, wenn man das Keton in Eisessig auflöst, einen kleinen Ueberschuss von Phenylhydrazin zusetzt und in der Kälte stehen lässt. Nach wenigen Stunden scheiden sich dann die Hydrazone fast vollständig und meist in schönen Krystallen aus. In mehreren Fällen hat diese Methode allein zu festen Hydrazonen geführt, während durch die übliche Vorschrift, namentlich in Alkohollösung, ölige Producte entstanden. Die günstige Wirkung des Eisessigs beruht jedenfalls sowohl auf seiner Wasserentziehung als auch auf der Schwerlöslichkeit der Hydrazone in demselben. Die Methode eignet sich ebenso gut auch zur Darstellung der Diphenylhydrazone. Hierbei acetylirt sich allerdings das Diphenylhydrazin, im Gegensatz zu Monophenylhydrazin, langsam schon in der Kälte; doch ist sein Acetylderivat, das nur bei Anwendung von überschüssiger Base auftritt, so leicht löslich in Eisessig, dass es sich niemals zusammen mit dem Hydrazon abscheidet.

### Darstellung stereoisomerer Hydrazone aus Ketonchloriden.

Gemäss der Gleichung:

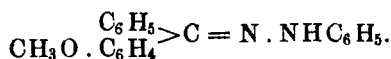


wird ein Molekül des genau abgewogenen, als phosphorfrei erkannten Ketonchlorids in Chloroform oder besser in absolutem Aether gelöst und mit drei Molekülen des gereinigten, ebenfalls in Aether gelösten Phenylhydrazins versetzt. Das von Hantzsch und Kraft verwendete Chloroform wird deshalb vortheilhafter durch absoluten Aether ersetzt, weil sich die Chlorhydrate daraus meist leichter und vollständig abscheiden. Obgleich dieser Process sich in der Regel anfangs rasch vollzieht, so läuft er doch, je nach der Natur des Ketonchlorids und des Hydrazins, mit sehr verschiedener Geschwindigkeit zu Ende. Dieselbe hängt eigenthümlicher Weise nicht direct mit der Beständigkeit des Chlorids gegen Wasser zusammen, denn das hierbei verhältnissmässig beständige Chlorid des Anisylphenylketons reagirt viel schneller mit den Hydrazinen als die wesentlich zersetzlicheren Chloride der anderen substituirten Benzophenone. Monophenylhydrazin reagirt durchweg schneller als Diphenylhydrazin. Von Zeit zu Zeit

wird das Chlorhydrat schnell abgezogen und mit absolutem Aether ausgewaschen. Das Ende der Reaction erkennt man natürlich an dem Klarbleiben der Lösung. In einigen Fällen ist es überhaupt nicht möglich, die Flüssigkeit in der Kälte oder beim Siedepunkt des Aethers chlorfrei zu bekommen, auch nicht bei Anwendung eines Ueberschusses an Hydrazin; alsdann ist es nahezu aussichtslos, krystallisirte Hydrazone zu erhalten, da beim höheren Erhitzen z. Th. andere Reactionen einzutreten scheinen. Betreffs der Trennung der allfällig entstandenen stereoisomeren Hydrazone muss auf die einzelnen Fälle verwiesen werden, da sie sich nicht immer gleich gestaltete.

### A. Hydrazone des gewöhnlichen Phenylhydrazins.

#### 1. Phenylhydrazone des Anisylphenylketons,



##### a) Normales oder $\alpha$ -Hydrazon aus Anisylphenylketon.

Dasselbe entsteht aus dem Keton und Phenylhydrazin aus Eisessig in weissen körnigen Krystallen, die, mit Alkohol abgespült, sofort scharf bei  $132^\circ$  schmelzen. Aus Alkohol erhält man das Hydrazon zwar auch augenblicklich fest, jedoch, wie von Hantzsch und Kraft angegeben, nur als undeutlich krystallinisches Pulver.

##### b) $\alpha$ - und $\beta$ -Hydrazone aus Anisylphenylketonchlorid.

Anisylphenylketonchlorid kann, bei Anwendung destillirten Ketons, nach den obigen Angaben in vollständig farblosen grossen Krystallplatten erhalten werden, während nicht destillirtes Keton stets ein rosa gefärbtes Product liefert. Da das Chlorid bisher nicht analysirt war, wurde eine titrimetrische Chlorbestimmung ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  Proc.: Cl 26.59; gef. Proc.: Cl 26.40.

Die Reaction zwischen dem Chlorid und Phenylhydrazin verläuft ganz nach der Angabe von Hantzsch und Kraft; sie beginnt augenblicklich und ist unter Abscheidung des salzsauren Phenylhydrazins nach 2—3 Stunden im Wesentlichen beendet. Man zieht das Salz ab, lässt noch einige Zeit stehen, da sich alsdann noch ein kleiner Rest des Chlorhydrats ausscheidet, und lässt hierauf im Becherglase an der Luft langsam verdunsten. Nachdem sich ein grosser Theil des  $\alpha$ -Hydrazons ausgeschieden hat und entfernt worden ist, setzt sich an die Seite des Gefässes eine feste, etwas braun gefärbte Kruste ab, deren oberster Theil meist gleich scharf bei  $90^\circ$  schmilzt, während die unteren und namentlich am Boden abgesetzten Massen noch beträchtliche Mengen des  $\alpha$ -Hydrazons enthalten. Nach zweimaligem Umlösen in Aether und Verdunsten des letzteren kann das  $\beta$ -Hydrazon

leicht rein erhalten werden. Versetzt man nämlich mit wenig Aether und giesst schnell ab, so bleibt das viel schwerer lösliche  $\alpha$ -Hydrazon zum grössten Theil zurück. Auch ich erhielt nie mehr als 10 pCt. des  $\beta$ -Hydrazons.

Die später zu erwähnende Thatsache, dass das  $\alpha$ -Hydrazon unter Umständen durch Ammoniak z. Th. in die stereoisomere Form umgewandelt werden kann, legte die Vermuthung nahe, dass das Ketonchlorid in alkalischer Lösung eine bessere Ausbeute an  $\beta$ -Hydrazon geben könnte; es zeigte sich aber sofort, dass das Chlorid gegen Alkalien allzu empfindlich ist, als dass ein Erfolg in dieser Richtung erzielt werden konnte.

Den von Hantzsch und Kraft gemachten Angaben ist noch einiges beizufügen. Das  $\beta$ -Hydrazon, welches man meist als schwach gefärbtes Pulver bekommt, kann krystallisirt erhalten werden, indess nur durch Auflösen in Essigsäureanhydrid. Setzt man die kalt bereitete Lösung ins Vacuum, so scheidet sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels eine kleine Zone unveränderten (weil der Wirkung des Anhydrids entzogenen)  $\beta$ -Hydrazons in kleinen durchsichtigen Krystallschüppchen ab, welche äusserst spröde sind; dieselben schmelzen ebenfalls bei 90°. Das in der Eisessiglösung gebliebene  $\beta$ -Hydrazon wird in der Kälte ganz allmählich in sein Isomeres umgewandelt; in der Hitze lagert sich das Anhydrid zum Theil an, genau wie das Acetylchlorid, worauf später zurückgekommen wird. Gegen Lösungsmittel verhalten sich die beiden Hydrazone im Allgemeinen ziemlich gleich; nur in Aether löst sich, wie schon erwähnt, das  $\beta$ -Hydrazon bedeutend leichter als sein Isomeres. In alkoholischer Lösung ist das  $\alpha$ -Hydrazon völlig unveränderlich; das  $\beta$ -Hydrazon fällt beim Abdunsten der Lösung nach kurzer Zeit ebenfalls unverändert aus, jedoch verschmiert die Lösung nach einigen Tagen vollständig.

Eine umlagernde Wirkung des Alkohols habe ich dagegen nicht beobachten können. Ist das  $\beta$ -Hydrazon nicht ganz frei von  $\alpha$ -Product, so bleibt eben nach der Zerstörung des ersteren das letztere unverändert zurück.

Die Spaltung beider Stereoisomeren in Keton und Hydrazin erfolgt leicht und quantitativ, wenn man die Hydrazone in ca. 90procentigem Alkohol löst und in die Lösung Salzsäuregas einleitet; in beiden Fällen scheidet sich sofort salzsaures Phenylhydrazin ab und die Spaltung ist nach wenigen Minuten beendet. Nach Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade wurde der Rückstand mehrfach mit Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung in einem gewogenen Schälchen zur Trockne verdampft, wobei fast weisses salzsaures Phenylhydrazin zurückblieb. Das in Wasser unlösliche, zurückgebliebene Keton wurde in Chloroform aufgenommen und ebenfalls in einer gewogenen Schale verdunstet. Es schmolz richtig bei 64°.

$\alpha$ -Hydrazon. Angewandt 1.000 g. Keton erhalten 0.7064 g; ber. 0.7020 g. Hydrazinchlorhydrat erhalten 0.4804 g; ber. 0.4768 g.

$\beta$ -Hydrazon. Angewandt 0.5320 g. Keton erhalten 0.3778 g; ber. 0.3734 g. Hydrazinchlorhydrat erhalten 0.2513 g; ber. 0.2536 g.

Moleculargewichtsbestimmung der beiden Hydrazone nach Raoult. Wegen der Schwerlöslichkeit der Hydrazone in Eisessig war dieses Lösungsmittel ausgeschlossen. Es wurde Benzol gewählt und dessen Constante zu 53 angenommen.

$\alpha$ -Hydrazon. Moleculargewicht von  $C_{20}H_{18}N_2O$  ber. 302; gef. 270 u. 286.

$\beta$ -Hydrazon. Moleculargewicht gef. 265 und 277.

Beim Verdunsten des Benzols wurde in beiden Fällen das ursprüngliche Hydrazon unverändert zurückerhalten.

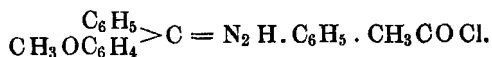
Im Folgenden werden verschiedene Versuche zur Gewinnung von Derivaten der beiden Hydrazone beschrieben, welche zwar nicht zum gewünschten Ziele führten, jedoch z. Th. nicht unwichtige andere Resultate ergaben.

Verhalten gegen Chlorwasserstoff bei Wasserabschluss.

Leitet man in die chloroformische Lösung beider Hydrazone über Phosphorpentoxyd getrocknetes Salzsäuregas ein, so entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine immer stärker werdende Braunfärbung, die beim  $\beta$ -Hydrazon bis zu ziemlich starker Verschmierung fortschreitet. Beim Verdunsten über Schwefelsäure hinterbleibt ein schwach chlorhaltiger Syrup; das aus  $\alpha$ -Hydrazon erhaltene Product schied bald Krystalle des letzteren in reichlicher Menge aus, das aus  $\beta$ -Hydrazon blieb zuerst flüssig; als es jedoch mit viel absolutem Aether stehen gelassen wurde, setzten sich auch hier Krystalle ab, die ebenfalls aus reinem bei  $132^\circ$  schmelzenden  $\alpha$ -Hydrazon bestanden. Es war also eine Umlagerung des  $\beta$ -Hydrazons in  $\alpha$ -Hydrazon erfolgt, freilich nicht glatt; denn es blieb eine grössere Menge verschmierten Productes zurück.

Im Gegensatz zum Phenylhydrazin<sup>1)</sup> bleiben die Hydrazone gegenüber Natrium oder Kalium unverändert. Von Brom werden beide Hydrazone allmählig verschmiert.

Additionsproduct mit Acetylchlorid



Zur weiteren Charakteristik der beiden Hydrazone wurde versucht, deren Acetylderivate darzustellen. Ueber die Producte der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Hydrazone sind in der Literatur keine Angaben zu finden. Wird das  $\alpha$ -Hydrazon in der Kälte mit Acetylchlorid behandelt, so löst es sich nur

<sup>1)</sup> Michaelis, diese Berichte 19, 2448.

langsam und scheidet sich dann beim sofortigen raschen Verdunsten im Vacuum z. Th. unverändert aus, während ein Theil ölig bleibt;  $\beta$ -Hydrazon verhält sich ähnlich, nur dass es sich dabei wie durch Salzsäure grösstentheils umlagert; denn das Ausgeschiedene besteht alsdann ebenfalls aus  $\alpha$ -Hydrazon.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrazon lösen sich beim Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid ohne Salzsäureentwicklung mit braungelber Farbe auf. Beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure bleibt eine durchsichtige hornartige Masse zurück, die aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden kann, so lange Wasser ausgeschlossen wird. Lässt man sie dagegen an der Luft liegen, so zieht sie rasch Wasser an, wird weich und scheidet bald in braunem Syrup eingebettete Krystalle ab. Dieselben werden durch wenig Aether gelöst, krystallisiren alsdann gut und sind zu Folge ihres Schmelzpunkts von  $64^{\circ}$  Anisylphenylketon. Der nach dem Behandeln mit Aether ebenfalls z. Th. erstarrte Rückstand bildet, nach dem Abpressen auf der Thonplatte und Waschen mit wenig Aether, ein weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt  $180^{\circ}$ . Dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich, wobei es sauer reagirt, giebt mit Silbernitratlösung Chlorsilber und stellt also ein Chlorhydrat dar.

Seine wässrige Lösung wird durch Natronlauge in Form eines weissen Niederschlags gefällt, der mit Aether aufgenommen bei  $128^{\circ}$  schmilzt und das symmetrische Acetylphenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$  darstellt. Der nicht erstarrte Antheil enthält kleine Mengen einer basischen Substanz, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte und wahrscheinlich aus dem asymmetrischen Acetylphenylhydrazin  $\text{COCH}_3 > \text{N}\cdot\text{NH}_2$  besteht, welche Substanz von Michaelis<sup>1)</sup> aus Phenylhydrazinnatrium in unreinem Zustand erhalten wurde.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass Acetylchlorid mit den Hydrazonen ein Additionsproduct giebt, was auch durch einen quantitativen Versuch bestätigt wurde. 2.364 g  $\alpha$ -Hydrazon, in überschüssigem Acetylchlorid gelöst und 24 Stunden in's Vacuum gestellt, nahmen um 0.628 g zu, während die Anlagerung von 1 Molekül des Säurechlorids eine Zunahme von 0.610 g verlangt.

#### Verhalten des Additionsproducts gegen Ammoniak bei Wasserausschluss.

Wie oben dargethan, zerfällt das Additionsproduct sehr leicht durch Wasser in Keton und salzsaures Acetylphenylhydrazin, ohne das Hydrazon zu regeneriren. Da es aber gerade von Interesse war, die Natur des aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrazon zurückgebildeten Ausgangsmaterials zu untersuchen, wurde das Acetylchlorid durch Ammoniak

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 47.

entfernt. Die Acetylchloridlösung des  $\alpha$ -Hydrazons wurde mit viel absolutem Aether verdünnt und mit sorgfältig getrocknetem Ammoniak übersättigt, wobei sich Ammonchlorid und Acetamid als voluminöser Niederschlag abschieden. Das Filtrat wurde eingedunstet und zur Entfernung des noch beigemengten Acetamids mit Wasser ausgezogen. Der Rückstand schien reines  $\alpha$ -Hydrazon zu sein; er schmolz indess regelmässig unter vorherigem Erweichen schon gegen  $126^{\circ}$  statt bei  $132^{\circ}$ . Dieses Verhalten wurde zuerst der Anwesenheit von Acetamid zugeschrieben, blieb aber auch bei wiederholter Behandlung mit Wasser bestehen. Es lag daher nahe, zu vermuthen, dass bei der Zersetzung des Additionsproducts aus  $\alpha$ -Hydrazon zugleich auch etwas  $\beta$ -Hydrazon entstanden sei. Und in der That liess sich durch sorgfältige KrySTALLISATION aus Aether in der oben beschriebenen Weise und UmkrySTALLISATION des am oberen Rande des Gefässes abgesetzten Antheils eine, wenn auch sehr geringe Menge des bei  $90^{\circ}$  schmelzenden Hydrazons isoliren. Aus 25 g vollständig reinem  $\alpha$ -Hydrazon konnte auf diese Weise eben nur eine zu einer Stickstoffbestimmung genügende Menge  $\beta$ -Hydrazon erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_2O$  Proc.: N 9.17; gef. Proc.: N 9.49.

Dadurch ist also nachgewiesen, dass sich auch das stabile Hydrazon, wenn auch nur in sehr geringer Menge, in das labile Isomere umlagern lässt.

Wurde  $\beta$ -Hydrazon der gleichen Behandlung mit Acetylchlorid und Ammoniak unterworfen, so trat zur Hauptsache ebenfalls  $\alpha$ -Hydrazon neben wenig  $\beta$ -Hydrazon auf; ob genau im gleichen Verhältniss, konnte der Kostbarkeit der Substanz halber freilich nicht ermittelt werden.

Das Verhalten der Hydrazone gegen Benzoylchlorid ist dem gegen Acetylchlorid ganz analog; es entsteht ein nicht krySTALLISIRbares Additionsproduct, welches in einer feuchten Atmosphäre in Keton und salzsaures asymmetrisches Benzoylphenylhydrazin neben wenig symmetrischem Benzoylphenylhydrazin gespalten wird. Das erstgenannte Chlorhydrat schmilzt bei  $202^{\circ}$ , die abgeschiedene Base bei  $70^{\circ}$ , während das symmetrische Product, das nicht in ganz reinem Zustand erhalten wurde, bei  $168^{\circ}$  schmilzt. Die Behandlung des benzoylirten Hydrazons mit trockenem Ammoniak ergab keine bessere Ausbeute an  $\beta$ -Hydrazon, als durch das analoge Acetylderivat erzielt wurde.

Das Verhalten der beiden Hydrazone, besonders die Bildung eines höchst wahrscheinlich identischen Additionsproductes mit Säurechloriden sowie die hierbei beobachteten Umlagerungserscheinungen

<sup>1)</sup> Michaëlis, loc. cit.



sind nur verständlich bei Annahme ihrer Constitutionsidentität, also ihrer Configurationsverschiedenheit. Ihre Stereoisomerie wird auch dadurch indirect bestätigt, dass das symmetrische Benzophenonchlorid mit Phenylhydrazin nur ein einziges, d. i. das normale bei 137° schmelzende Hydrazon liefert. Dasselbe krystallisiert leicht und vollständig aus; die Mutterlaugen, welche bei Anwendung asymmetrischer Ketonchloride stets auftreten, waren hier gar nicht zu beobachten.

2. *Hydrazon des p-Tolylphenylketons*,  $\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ .

a) Keton und Phenylhydrazin.

Wird *p*-Tolylphenylketon mit Phenylhydrazin und Alkohol oder mit essigsauerm Phenylhydrazin stehen gelassen oder erhitzt, so scheidet sich stets nur ein öliges Product ab, das bei Anwendung ganz reinen Hydrazins nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Löst man dagegen Keton und Hydrazin in Eisessig auf, so krystallisiert das Hydrazon schon beim Stehen nach wenigen Stunden in schönen Krystallen aus, wodurch wieder die günstige Wirkung des Eisessigs hervortritt. Von dem gebildeten Hydrazon wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$  Proc.: N 9.79; gef. Proc.: N 10.05.

Das normale oder  $\alpha$ -Hydrazon bildet schöne weisse Krystalle, die bei 109° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer löslich sind und mit Ausnahme des geringeren Krystallisationsvermögens in jeder Beziehung dem  $\alpha$ -Hydrazon des Anisylphenylketons sehr ähnlich sind.

b) Ketonchlorid und Hydrazin.

Das Tolyphenylketonchlorid, durch Erwärmen von Keton und Phosphorpentachlorid dargestellt und mit Eiswasser gewaschen, ist nur flüssig zu erhalten und etwas zersetzlicher als das Anisylphenylketonchlorid, was aus folgender titrimetrischer Chlorbestimmung ersichtlich ist.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  Proc.: Cl 28.24; gef. Proc.: Cl 27.75.

Die Einwirkung des Ketonchlorids auf Phenylhydrazin findet nur sehr langsam statt, besonders nachdem etwa die Hälfte des Chlorhydrats ausgefallen ist. Trotz häufigen Erhitzens bis zum Siedepunkt des Aethers war die Lösung erst nach mehreren Wochen annähernd chlorfrei. Durch Zusatz von überschüssigem Phenylhydrazin, das nachher durch Auswaschen mit Salzsäure entfernt wurde, konnte die Reaction kaum merklich beschleunigt werden. Nachdem endlich kein Chlorhydrat mehr ausfiel, wurde die Lösung auf übliche Weise behandelt, wobei jedoch nur sehr wenig normales Hydrazon auskrystallisierte. Weitaus die Hauptmenge fiel als zähes Oel aus und war

durch kein Mittel, selbst nicht durch Behandeln mit Eisessig, in feste Form zu bringen.

Da sich das isomere Hydrazon auf diese Weise nicht isoliren liess, wurde dessen Gewinnung durch Behandeln des gewöhnlichen Hydrazons mit Acetylchlorid und Ammoniak in der oben beschriebenen Weise versucht. Allein diese Behandlung hatte ebenfalls nur die Wirkung, dass das vorher krystallisirte Hydrazon alsdann auch nicht mehr zum Erstarren zu bringen war. Dieses Verhalten legt die Vermuthung nahe, dass das auf zwei verschiedene Weisen erhaltene Oel ein Gemisch der sich gegenseitig am Krystallisiren hindernden stereoisomeren Hydrazone des Tolyphenylketons sei. Hierfür spricht auch die Thatsache, dass das Oel, welches übrigens fast farblos war, sich quantitativ in Keton und Phenylhydrazin spalten liess.

Angewandt 2.1460 g Substanz. Keton erhalten 1.4763 g; ber. 1.4707 g. Hydrazinchlorhydrat erhalten 1.0821 g; ber. 1.0805 g.

3. *Hydrazon des p-Chlorbenzophenons*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl} \text{C}_6\text{H}_4 > \text{C}=\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ .

a) Keton und Hydrazin.

Das Keton wurde durch Verarbeitung von *p*-Chlorbenzoylchlorid aus *p*-Toluidin<sup>1)</sup> in guter Ausbeute vom Schmelzpunkt 76—77° erhalten.

Durch Erhitzen des *p*-Chlorbenzophenons mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin und Alkohol erhält man stets nur ein öliges Product, das auch nach langem Stehen nicht erstarrt. Nimmt man dagegen wieder Eisessig statt Alkohol, so scheidet sich nach 2 bis 3 Tagen ein festes Product aus, zwar nicht wie bei den schon beschriebenen Hydrazonen in deutlichen Krystallen, sondern in unregelmässigen Warzen. Dieselben sind jedoch von einem Oel durchtränkt, welches sich bei seinen fast gleichen Löslichkeitsverhältnissen nur schwer von der festen Masse trennen lässt. Am besten lässt man letztere längere Zeit auf der Thonplatte stehen und wäscht dann wiederholt mit Ligoïn und wenig Alkohol ab. Hierbei steigt der Schmelzpunkt von 93° auf 106°. Die so gereinigte weisse Substanz lässt sich dann aus Aether-Eisessig umkrystallisiren und ist das normale Hydrazon des *p*-Chlorbenzophenons.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$  Proc.: N 9.15; gef. Proc.: N 9.32.

Das schon erwähnte ölige Product lässt sich weder durch Zusatz von Hydrazonkrystallen noch durch irgend welches Lösungsmittel zum Erstarren bringen; trotzdem scheint es aus fast reinem Hydrazon zu bestehen, was durch eine quantitative Spaltung mit Salzsäuregas nachgewiesen wurde. Ob hierin ein Isomeres des bei 106° schmelzenden Hydrazons, bezw. ein Gemisch der beiden Isomeren zu suchen ist, konnte

<sup>1)</sup> R. Demuth und C. M. Dittrich, diese Berichte 23, 3609.

nicht entschieden werden; denn es genügt andererseits bisweilen nur eine Spur fremder Substanz, um ein fast reines Hydrazon am Krystallisiren zu verhindern.

#### b) Ketonchlorid und Hydrazin.

Das Chlorid des *p*-Chlorbenzophenons bildet ein gegen Wasser nicht sehr empfindliches farbloses Oel.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4Cl$  Proc.: 2 Cl 26.20; gef. Proc.: 2 Cl 25.85.

Dieses Chlorid reagirt nur sehr langsam mit Phenylhydrazin. Als schliesslich nach langem Erwärmen und wochenlangem Stehen annähernd die theoretische Menge salzsaures Hydrazin ausgefallen war, wurde die Lösung wie die der anderen Hydrazone behandelt. Trotz vielfachen Versuchen liess sich aber keine Spur eines krystallisirten Products erhalten, auch nicht bei Zusatz einiger Kryställchen des bei  $106^0$  schmelzenden Hydrazons.

#### 4. Hydrazon aus Chlorobenzil, $C_6H_5CO \cdot CCl_2C_6H_5$ .

Sowohl das Monohydrazon,  $C_6H_5CO \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C_6H_5$ <sup>1)</sup>, als auch das Dihydrazon,  $C_6H_5C(N_2HC_6H_5) \cdot C(N_2HC_6H_5)C_6H_5$ <sup>2)</sup>, des Benzils sind bereits bekannt; es handelte sich also nur darum, zu untersuchen, ob vielleicht aus Chlorobenzil zugleich noch isomere Hydrazone entstanden.

Das aus Benzil und Phosphorpentachlorid dargestellte Chlorid vom Schmelzpunkt  $71^0$ <sup>3)</sup> ist im Gegensatz zu den echten aromatischen Ketonchloriden gegen kaltes Wasser absolut unempfindlich. Mit Phenylhydrazin reagirt es zwar langsam, aber vollständig, bildet jedoch, auch wenn man auf 1 Mol. Chlorid nur 3 Mol. der Base verwendet, nie das Monohydrazon, sondern stets nur das Dihydrazon, indem alsdann der Ueberschuss des Chlorids in Lösung bleibt. Das Ketonsauerstoffatom ist also mindestens ebenso reactionsfähig wie die 2 Chloratome. Dasselbe normale Dihydrazon entstand auch bei der Reaction des Chlorids mit 4 Mol. Phenylhydrazin als einziges Product; es krystallisirt in bei  $225^0$  schmelzenden gelben Krystallen. Stereoisomere Hydrazone des Benzils, welche den Benziloximen entsprechen würden, werden also nicht gebildet. Versuche mit Tolantetrachlorid scheiterten an der allzu geringen Reactionsfähigkeit desselben.

#### 5. Hydrazon des *o*-Chlorbenzophenons.

##### a) Keton und Phenylhydrazin.

*o*-Chlorbenzophenon ist bisher noch nicht beschrieben worden. Zu seiner Darstellung wurde Salicylsäure mit 1 Mol. Phosphorpen-

<sup>1)</sup> Bülow, Ann. d. Chem. 236, 197.

<sup>2)</sup> Pickel, Ann. d. Chem. 232, 230.

<sup>3)</sup> Zinin, Ann. d. Chem. 119, 177.

chlorid <sup>1)</sup> destillirt, das Destillat fractionirt und das, allerdings in ungenügender Ausbeute gebildete, bei 236 — 238° übergehende *o*-Chlorbenzoylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid condensirt, wobei das Keton in üblicher Weise als ein gegen 330° siedendes Oel erhalten wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9OCl$  Proc.: Cl 16.39; gef. Proc.: Cl 16.16.

*o*-Chlorbenzophenon giebt mit Phenylhydrazin und Eisessig ein öliges Hydrazon, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Versuche, dieses Hydrazon, analog der Bildung des Phenylbenzoxazols, Phenylindoxazens, aus *o*-Oxim <sup>2)</sup> zu Phenylbenzimidazol zu condensiren, waren ebenso erfolglos wie die entsprechenden Bemühungen von V. Meyer und Cathcart <sup>3)</sup> mit *o*-Brombenzophenon.

#### b) Ketonchlorid und Hydrazon.

Das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Chlorbenzophenon ist gegen Wasser so empfindlich, dass es von den Phosphorchloriden durch anhaltendes Erwärmen unter fortwährendem Durchleiten von über Phosphorpentoxyd getrockneter Luft befreit werden musste. Dieses phosphorfreie, allerdings etwas dunkel gefärbte Oel reagierte zwar mit Phenylhydrazin ziemlich rasch, gab aber ebenfalls nur ein öliges Hydrazon, das sich durch Alkalien nicht condensiren liess.

Auch ein Versuch mit dem aus *o*-Brombenzophenonchlorid dargestellten öligen Hydrazon führte zu keinem besseren Resultate.

Versuche zur Gewinnung stereoisomerer Hydrazone des Methylphenylhydrazins,  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C = N \cdot N \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$ , scheiterten sämtlich an der Unfähigkeit der entstandenen Producte, zu krystallisiren. Es hat sich überhaupt durchweg gezeigt, dass der Eintritt einer Methylgruppe nicht nur im Hydrazinrest, sondern auch im Ketonrest nachtheilig auf die Krystallisation einwirkt, d. i. den Schmelzpunkt der entstehenden Hydrazone herunterdrückt, oder die Krystallisation überhaupt verhindert. So krystallisirt, wie erwähnt, das Hydrazon des *p*-Tolylphenylketons weit schwieriger als dasjenige des Benzophenons und des Anisylphenylketons, während das zum Vergleich dargestellte Hydrazon des *p*-Ditolylketons überhaupt nur flüssig erhalten wurde. Umgekehrt wirkt die Phenylgruppe; denn die Diphenylhydrazone krystallisiren weit besser als die Monophenylhydrazone; selbst das Diphenylhydrazon des eben erwähnten *p*-Ditolylketons erstarrt leicht und schmilzt bei 92°. Daher eignen sich die Körper aus Diphenylhydrazin besonders zur Isolirung der Stereoisomeren.

<sup>1)</sup> Chiozza, Ann. d. Chem. 83, 377.

<sup>2)</sup> V. Meyer und Cathcart, diese Berichte 25, 1498.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2188.

B) Stereoisomere Diphenylhydrazone,  $\text{R}_1 > \text{C} = \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

1. *Diphenylhydrazone des Anisylphenylketons.*

a) Normales oder  $\alpha$ -Hydrazon aus Keton.

Anisylphenylketon wurde in wenig Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Diphenylhydrazin versetzt. Nach etwa zweistündigem Stehen in der Kälte waren schöne gelbe Krystalle ausgeschieden und wenige Minuten später war die ganze Masse erstarrt. Das mit etwas Alkohol gewaschene Product war völlig reines  $\alpha$ -Hydrazon.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  Proc.: C 82.54, H 5.82, N 7.41; gef. Proc.: C 82.20, H 6.16, N 7.58.

Das normale Diphenylhydrazon des Anisylphenylketons stellt intensiv gelb gefärbte Prismen dar, die bei  $151-152^\circ$  schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und fast gar nicht in Eisessig lösen.

In alkoholischer Lösung oder in anderer Lösung als Eisessig bildet es sich viel langsamer und meist erst beim Erwärmen, jedoch immer nur in ein und derselben Modifikation. Nimmt man bei Anwendung von wenig Eisessig einen grossen Ueberschuss von Diphenylhydrazin, so scheiden sich zugleich mit dem Hydrazon feine weisse Nadeln ab, die sich mit kaltem Alkohol leicht ausziehen lassen und bei  $182^\circ$  schmelzen. Zufolge der Stickstoffbestimmung sind sie Monoacetyldiphenylhydrazin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  Proc.: N 12.39; gef. Proc.: N 12.36.

Diphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid geben natürlich dieselbe Substanz und zwar fast augenblicklich.

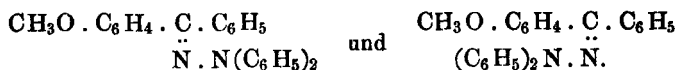
b)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrazone aus Anisylphenylketonchlorid.

Die Reaction zwischen dem Ketonchlorid und Diphenylhydrazin findet nur langsam statt, wird aber durch längeres Erwärmen der ätherischen Lösung etwas beschleunigt. Sobald sich die etwas braun gefärbte Flüssigkeit als chlorfrei erwies, wurde dieselbe, genau wie beim Monophenylhydrazon, in einem Becherglase langsam verdunstet. Hierbei hinterbleibt schliesslich ein von einem dicklichen, grünlich-braunen Oel durchtränkter Krystallkuchen. Wird das Oel durch Abspülen mit kaltem Alkohol entfernt, so schmelzen die zurückgebliebenen Krystalle ganz scharf bei  $151^\circ$ , sind also reines  $\alpha$ -Hydrazon. Das vom Alkohol befreite Filtrat wurde in Aether-Verdünnung, zur Entfernung des in kleinem Ueberschuss vorhandenen Diphenylhydrazins, mit Salzsäure ausgeschüttelt und dann wieder langsam verdunsten gelassen. Alsdann krystallisirte an den Rändern des Gefässes noch etwas  $\alpha$ -Hydrazon aus, wobei der rückständige Syrup aber bemerkenswerther Weise so lange ölig blieb, als sich nach wiederholter Behandlung mit

Aether noch Spuren von  $\alpha$ -Hydrazon ausschieden. Erst nach mehrtägigem Stehen dieses von  $\alpha$ -Hydrazon freien Syrups wurden in der Mitte der Masse Krystalle abgeschieden, bis die Hauptmenge erstarrt war. Das mit Alkohol abgewaschene Product schmolz bei  $114^{\circ}$ , nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei  $115^{\circ}$  und behielt diesen Schmelzpunkt unveränderlich bei. Die Substanz, welche sich äusserlich nur durch eine etwas dunklere Nüance und die länglichere Form der Krystalle von dem früher erhaltenen Hydrazon unterscheidet, war zufolge der vollständigen Analyse ebenfalls ein Diphenylhydrazon des Anisylphenylketons.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{22}N_2O$  Proc.: C 82.54, H 5.82, N 7.41; gef. Proc.: C 82.72, H 5.98, N 7.69.

Die beiden Producte aus Anisylphenylketonchlorid und Diphenylhydrazin sind also in der That isomer und zwar raumisomer; denn eine verschiedene Constitution ist bei der Natur der beiden Ausgangsproducte absolut ausgeschlossen; sie erhalten also nach Hantzsch und Werner die Raumformeln



Die Menge des erhaltenen niedrigerschmelzenden oder  $\beta$ -Hydrazons beträgt auch hier nicht mehr als 10 pCt.; doch geht vermuthlich ein Theil in dem nicht ganz unerheblichen schmierigen Rückstand verloren. Die beiden Hydrazone sind in ihrem Verhalten allen Reagentien gegenüber kaum von einander zu unterscheiden. Beide sind leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und fast unlöslich in Eisessig, Verhältnisse die übrigens für fast alle von mir untersuchten Hydrazone gelten. In concentrirter Salzsäure wie auch in concentrirter Schwefelsäure lösen sich beide Isomere in der Kälte mit rother Farbe auf und fallen bei Zusatz von Wasser unverändert aus; das  $\beta$ -Hydrazon wird hierbei allerdings etwas, wenn auch nur wenig, verharzt.

Die Spaltung der beiden Isomeren erfolgt erheblich schwieriger als die der Monophenylhydrazone; am besten durch Sättigen der 90procentigen alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas in der Kälte, Erhitzen bis zum Sieden und mehrmalige Wiederholung dieses Processes.

Das  $\beta$ -Hydrazon spaltet sich etwas leichter und schneller als das  $\alpha$ -Product. Die Trennung von Keton und salzsaurem Hydrazin wurde auf die früher beschriebene Weise vorgenommen, erwies aber, dass die Spaltung beider Producte nicht ganz vollständig erfolgt war; denn das ungespaltene Hydrazon musste beim Ausziehen mit Wasser beim Keton zurückbleiben und dessen Gewicht vermehren.

---

$\alpha$ -Hydrazon.	0.435 g Keton	gaben 0.256 g Keton;	berechnet 0.244 g
»	» » »	» 0.233 g Hydrazinchlorhydrat	» 0.253 g
$\beta$ -Hydrazon.	0.289 g	» » 0.173 g Keton;	» 0.162 g
»	» » »	» 0.161 g Hydrazinchlorhydrat	» 0.168 g.

---

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult (in Benzol-lösung).

$\alpha$ -Hydrazon: $C_{26}H_{22}N_2O = 378$ .	Gefundenes Moleculargew. = 335 und 363.
$\beta$ -Hydrazon:	» » » = 342 » 329.

Die Diphenylhydrazone können, ihrer Constitution zufolge, keine Substitutionsproducte, sondern nur mehr oder minder stabile Additionsproducte liefern. Allein hierbei waren keine positiven Resultate zu verzeichnen. Die Diphenylhydrazone sind allen Reagentien gegenüber viel beständiger als die entsprechenden Monophenylderivate. Beim Lösen in Acetylchlorid und Verdunsten im Vacuum halten sie zwar ebenfalls ein Molekül des Säurechlorids zurück; aus diesem nicht krystallisirenden Additionsproduct tritt aber bei Zusatz von Wasser das Acetylchlorid einfach aus, ohne die Hydrazone zu spalten oder auch ohne etwa das labile in das stabile umzuwandeln. Die Behandlung der Acetylchloridlösung mit trockenem Ammoniakgas führt zu keiner Umlagerung. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid lassen die Hydrazone unverändert. Aus der Lösung der Hydrazone in Schwefelkohlenstoff wird durch Zusatz von wenig Brom sofort ein dunkelroth gefärbter Niederschlag gefällt, der aus keinem Lösungsmittel anders als in halbfester Form zu erhalten ist. Behandelt man denselben mit ätherischem Ammoniak, so wird die Lösung unter Abscheidung von Bromammonium wieder schön gelb, und lässt, wenn  $\alpha$ -Hydrazon angewandt worden war, dasselbe zum grössten Theil unverändert auskrystallisiren; das  $\beta$ -Hydrazon dagegen büsst hierbei seine Krystallisationsfähigkeit vollständig ein, obwohl es sonst nur wenig verändert zu sein scheint. Wäre ein Gemisch der Hydrazone entstanden, müssten sich letztere durch Aether vermuthlich trennen lassen, was jedoch nicht gelungen ist. Jod wirkt auch beim Erhitzen nicht merklich auf die Hydrazone ein.

Umlagerungen konnten auch beim Erhitzen der Hydrazone mit verschiedenen Lösungsmitteln im Rohr, wie alkoholischem Ammoniak, Natriumäthylat, Essigsäureanhydrid, nicht beobachtet werden.

## 2. Diphenylhydrazone des *p*-Tolylphenylketons.

### a) $\alpha$ -Hydrazon aus Keton.

Tolylphenylketon und Diphenylhydrazin erzeugen in bekannter Weise nach kurzer Zeit schöne gelbe Krystalle des normalen Hydrazons vom Schmp.  $122^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{22}N_2$  Proc.: C 86.19, H 6.08, N 7.73; gef. Proc.: C 86.07, H 6.36, N 7.91.

Das Product verhält sich in jeder Beziehung, auch hinsichtlich der Lösungsverhältnisse, wie das entsprechende Derivat des Anisylphenylketons.

b)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrazone aus Ketonchlorid.

Tolylphenylketonchlorid und Diphenylhydrazin reagierten in berechneter Menge unter sehr langsamer, aber ziemlich gleichmässiger Ausscheidung von Chlorhydrat. Von Zeit zu Zeit wurde während einiger Stunden bis zum Siedepunkt des Aethers erhitzt. Erst nach etwa sechs Wochen war die berechnete Menge salzsauren Diphenylhydrazins ausgefallen und die ziemlich dunkel gefärbte Lösung dementsprechend chlorfrei. Um das Auskrystallisiren des Hydrazons zu erleichtern, erwies es sich als zweckmässig, die Lösung stark mit Aether zu verdünnen und in mehreren hohen Gläsern verdunsten zu lassen, wobei viel  $\alpha$ -Hydrazon auskrystallisirte. Der zurückbleibende Syrup wurde mehrmals derselben Behandlung unterworfen, wobei sich immer wieder bei  $122^\circ$  schmelzendes Product ausschied. Sobald dies nicht mehr geschah, wurde der ziemlich beträchtliche zähe Rückstand mit Salzsäure gewaschen, mit Aether aufgenommen, getrocknet und dann im Vacuum stehen gelassen. Nach einigen Tagen wurde das vorher durchsichtige Product allmählich trübe und schliesslich vollständig durchsetzt von ganz feinen Kryställchen.

Nachdem sich dieselben nicht mehr zu vermehren schienen, wurde die ganze Masse auf einem Thonteller mit Ligroin und wenig Alkohol abgespült; die zurückbleibenden gelben Kryställchen lassen sich aus einem Gemisch von Aether und Eisessig umkrystallisiren, bleiben aber immer ganz klein. Sie schmelzen scharf bei  $95-96^\circ$  und sind etwas heller gefärbt als die bei  $122^\circ$  schmelzenden Krystalle. Im Ganzen wurden ca.  $3\frac{1}{2}$  pCt. der Gesamtmenge des Hydrazons an  $\beta$ -Hydrazon gewonnen; doch mag ein nicht unbeträchtlicher Theil mit dem unkrystallisirt gebliebenen Product verloren gegangen sein.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{22}N_2$  Proc.: C 86.19, H 6.08, N 7.73; gef. Proc.: C 85.74, H 6.44, N 7.98.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult (in Benzollösung).

$\alpha$ -Hydrazon.  $C_{26}H_{22}N_2 = 362$ . Gefunden  $m = 334$ .

$\beta$ -Hydrazon. Gefundenes Moleculargewicht  $m = 315$ .

Die Spaltung der beiden Hydrazone wurde genau wie beim Diphenylhydrazon des Anisylphenylketons ausgeführt und ergab:



Aus 0.4132 g $\alpha$ -Hydrazon:	0.2341 g Keton.	Berechnet	0.2237 g.
	0.2387 g Hydrazinchlorhydrat.	»	0.2511 g.
Aus 0.1186 g $\beta$ -Hydrazon:	0.0606 g Keton.	»	0.0642 g.
	0.0664 g Hydrazinchlorhydrat.	»	0.0721 g.

### 3. Diphenylhydrazon des *p*-Chlorbenzophenons.

Aus Keton und Diphenylhydrazin erhält man in Eisessiglösung schöne gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 130°.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{19}N_2Cl$  Proc.: N 7.33; gef. Proc.: N 7.33.

*p*-Chlorbenzophenonchlorid und Diphenylhydrazon reagiren so langsam, dass die Reaction überhaupt nur durch Erhitzen im Rohr auf 90° zur Vollendung gebracht werden konnte. Hierbei scheinen aber zum Theil andere Zersetzungen einzutreten; die Lösung färbt sich dunkel, nimmt einen unangenehmen theerartigen Geruch an und giebt beim Verdunsten nur ganz kleine Mengen des bei 130° schmelzenden Hydrazons, während weitaus der grössere Theil als unkrystallisirbare Schmiere zurückbleibt.

### 4. Benzil und Diphenylhydrazin

geben in Eisessiglösung nach einigen Stunden sehr intensiv gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 108°. Dieselben sind zufolge der Stickstoffbestimmung das Monohydrazon,  $C_6H_5CO.C(N_2[C_6H_5]_2).C_6H_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{20}N_2O$  Proc.: N 7.45; gef. Proc.: N 7.55.

Auch bei Anwendung der doppelten Menge Diphenylhydrazin oder beim Erhitzen von Benzil in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Diphenylhydrazin entsteht nur das Mono-, und nie das Dihydrazon.

Chlorobenzil,  $C_6H_5.CO.CCl_2.C_6H_5$  und Diphenylhydrazin reagiren in der Kälte gar nicht, bilden aber bei längerem Erhitzen im Rohr auf 100° ebenfalls nur das eben erwähnte, bei 108° schmelzende Hydrazon. Auch die Diphenylhydrazone des Benzils scheinen also im Gegensatz zu den Oximen nicht in zwei resp. drei Stereoisomeren aufzutreten.

Je zwei struktur-identische Diphenylhydrazone sind also bisher nur bei den Producten aus Anisylphenylketonchlorid und *p*-Tolylphenylketonchlorid sicher nachgewiesen worden, was indess zur Constatirung des Factums völlig genügt. Im bemerkenswerthen Gegensatz zu dem Verhalten dieser asymmetrischen Ketonchloride liefert das symmetrische Benzophenonchlorid mit Diphenylhydrazin nahezu quantitativ ein einheitliches Hydrazon und zwar das gleiche, welches auch aus dem Keton entsteht. Es ist dies ein schön krystallisirender gelber Körper vom Schmelzpunkt 145°. Dadurch wird die Annahme der Stereoisomerie bei den oben beschriebenen asymmetrischen Diphenylhydrazonen indirect ebenfalls bewiesen.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.