

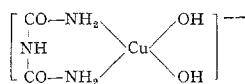
Table. Half wave potentials

Concentration of copper sulphate: 0.002 M.;  $m^{3/2}t^{1/2} = 1.778 \text{ mg}^{3/2} \text{ sec}^{-1/2}$ 

| $p_H$                    | 12.04 | 12.04 | 12.04 | 12.04 | 12.04 | 11.70 | 11.50 | 11.29 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cc. biuret <sup>a)</sup> | 0.028 | 0.034 | 0.043 | 0.057 | 0.085 | 0.085 | 0.085 | 0.085 |
| $i_d$ <sup>b)</sup>      | 3.52  | 3.36  | 3.28  | 3.20  | 2.72  | 3.60  | 3.72  | 4.16  |
| $-E_{1/2}$ <sup>c)</sup> | 0.480 | 0.490 | 0.495 | 0.500 | 0.510 | 0.490 | 0.485 | 0.480 |

a) Concentration of biuret (M). b)  $i_d$  in  $\text{amps} \cdot 10^{-7}$ . c)  $-E_{1/2}$  vs. S.C.E. in volts.

On plotting  $p_H$  against  $E_{1/2}$  a straight line was obtained (Fig. 2b). The slope of the line was found to be 0.24 and from this it was concluded that two hydroxyl groups take part in the formation of the complex. The point corresponding to  $p_H = 12.04$  does not lie on the straight line. This behaviour seems to be specific at this particular  $p_H$ . The straight line (Fig. 2a) obtained by plotting log. biuret concentration against  $E_{1/2}$ , was found to have a slope of 0.055, indicating that the violet complex contains one biuret molecule combined with one atom of copper. The structure of the complex can thus be represented as



These results are in conformity with those obtained by Kozo SONE<sup>3)</sup>,<sup>4)</sup> using spectrophotometric method.

Department of Chemistry, Muslim University, Aligarh, India

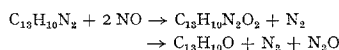
WAHID U. MALIK and A. AZIZ KHAN

Eingegangen am 2. März 1959

<sup>1)</sup> HAWORTH, R.C., and F. MANN: J. Chem. Soc. [London] 1943, 603. — <sup>2)</sup> TOMES, J.: Coll. českoslov. chem. Commun. 9, 81, 12, 150 (1937). — <sup>3)</sup> KOMURO, YASUYUKI, and KOZO SONE: F. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect. 75, 1134 (1954). — <sup>4)</sup> SONE, KOZO and MICHINOBU KATO: Symposium of National Acad. of Sci. (India), 1959.

#### Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit NO

Über Reaktionen der Diazogruppe mit Radikalen finden sich nur vereinzelte Angaben<sup>1)</sup>. Daher ist es bemerkenswert, daß sich Diphenyldiazomethan bereits im Dunkeln mit NO umsetzt. Dies beobachteten KIRMSE und HORNER<sup>2)</sup>, als NO zum Abfangen radikalischer Photolyseprodukte verwendet werden sollte. Inzwischen wurde aus Diphenyldiazomethan und NO (Lösungsmittel Cyclohexan) in 30 bis 40% Ausbeute eine kristalline Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  vom Schmp. 67 bis 68° isoliert (A). Daneben entstand Benzophenon und  $\text{N}_2\text{O}$ :

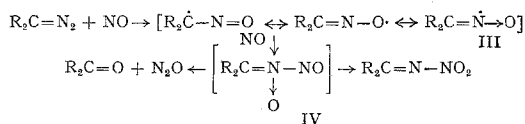


A gab bei energischer saurer Hydrolyse Benzophenon. Katalytische Hydrierung lieferte, je nach den Bedingungen, Benzhydramin (75%) oder Benzophenon-imin (73%) (Wasserstoffaufnahme 1 Mol!). Damit ist die Teilstruktur  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}$  für A gesichert. Auch das UV-Spektrum steht damit in Einklang. Für A kommen demnach die Formeln I oder II in Frage:



Für II spricht außer dem Hydrolyseverhalten auch das IR-Spektrum: Die asymmetrische N-O-Schwingung liegt mit  $6,48 \mu$  im Bereich der N-NO-Gruppen ( $6,5$  bis  $6,7 \mu$ ) und nicht im Bereich der O-NO-Gruppen ( $5,9$  bis  $6,0 \mu$ )<sup>3)</sup>. Ferner zeigt A auch die symmetrische N-O-Schwingung ( $7,7$  bis  $7,8 \mu$ ), die nur bei Nitrogruppen möglich ist.

Den Reaktionsmechanismus kann man sich folgendermaßen vorstellen: Diphenyldiazomethan liefert zunächst mit einer Molekel NO unter Stickstoffabspaltung ein radikalisches Primärprodukt; dieses nimmt aus der Grenzform III heraus eine zweite Molekel NO auf zu IV. Von dort kann Umlagerung entweder zu II oder zu Benzophenon und  $\text{N}_2\text{O}$  stattfinden:



Die Bildung von IV hat starke Ähnlichkeit mit Vorgängen, die sich bei Oxydation von Benzophenonoxim mit alkalischem Ferricyanid abspielen<sup>4)</sup>. Die Umlagerung von IV besitzt Analogien in der Umlagerung von Chinonanil-oxyden<sup>4)</sup>, Ketazin-oxyden<sup>6)</sup> und Nitronen<sup>7)</sup>.

Versuche über das Verhalten anderer Diazoverbindungen sind im Gang.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Mainz

W. KIRMSE

Eingegangen am 28. Februar 1959

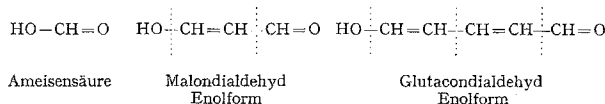
<sup>1)</sup> Zusammenfassung: HUISGEN, R.: Z. angew. Chem. 67, 450 (1955). — <sup>2)</sup> KIRMSE, W., L. HORNER u. H. HOFFMANN: Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958). — <sup>3)</sup> LÜTTKE, W.: Z. Elektrochem. 61, 981 (1957). — <sup>4)</sup> LAUER, W.M., u. W.S. DYER: J. Amer. Chem. Soc. 64, 1453 (1942). — <sup>5)</sup> PEDERSEN, C.J.: J. Amer. Chem. Soc. 79, 5014 (1957). — <sup>6)</sup> Eigene, unveröff. Versuche. — <sup>7)</sup> SPLITTER, J.S., u. M. CALVIN: J. Org. Chem. 23, 651 (1958).

#### Über Thiobarbitursäure-Methinfarbstoffe

Beim Erhitzen von oxydiertem Fett mit einer mineral-sauren, wäßrigen Thiobarbitursäure-(TBS)-Lösung entsteht ein roter Farbstoff, dessen Absorptionsmaximum bei  $532 \text{ m}\mu$ <sup>1)</sup>,<sup>2)</sup> liegt. Ein Farbstoff mit dem gleichen Maximum und der gleichen Absorptionskurve bildet sich bei der Einwirkung mineral-saurer TBS-Lösung auf Malondialdehyd bzw. sein Tetraäthylacetal Tetraäthoxypropan<sup>2b)</sup>,<sup>3)</sup>,<sup>4)</sup>.

Wir konnten ähnlich wie SINNHUBER u. Mitarb.<sup>5)</sup> zeigen, daß beide Farbstoffe im Papierchromatogramm mit konzentrierter Ammoniumhydroxydlösung als Lösungsmittel die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit besitzen. Die  $R_F$ -Werte lagen bei 0,86. Dieses Ergebnis ist ein zusätzlicher Beweis für die Identität beider Farbstoffe. Eine Formulierung für das Entstehen des gleichen Farbstoffes aus TBS und gewissen Pyrimidin-derivaten ist kürzlich veröffentlicht worden<sup>2)</sup>.

In Übereinstimmung mit SINNHUBER u. Mitarb.<sup>5)</sup> sind wir der Überzeugung, daß der Farbstoff aus 2 Mol TBS und 1 Mol Malondialdehyd bzw. Oxyacrolein unter Abspaltung von 2 Mol Wasser entsteht. Wasserbestimmungen nach KARL FISCHER lassen vermuten, daß der kristalline Farbstoff 1 Mol Kristallwasser enthält. Wir nehmen jedoch an, daß es sich um einen Trimethinfarbstoff handelt. Um diese Annahme zu stützen, stellten wir zwei vinyloge Farbstoffe her. Läßt man statt Malondialdehyd die vinyloge Ameisensäure auf TBS einwirken, so entsteht ein gelber Farbstoff mit dem Absorptionsmaximum bei  $451$  bis  $453 \text{ m}\mu$ . Diese Reaktion läßt sich für eine spezifische, kolorimetrische Methode zur Ameisensäurebestimmung verwenden, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.



Bei der Einwirkung des vinylogen Glutacondialdehyds\*) auf TBS entsteht ein blauer, rot fluoreszierender Farbstoff mit dem Absorptionsmaximum bei  $621$  bis  $623 \text{ m}\mu$  in wäßriger Lösung. Fig. 1 zeigt die Absorptionskurven von Tetraäthoxypropan sowie die der gelben, roten und blauen Mono-, Tri- und Penta-Methinfarbstoffe, die aus TBS und Ameisensäure bzw. Malondialdehyd bzw. Glutacondialdehyd erhalten worden sind. Der blaue Farbstoff dürfte einerseits für die quantitative Bestimmung des Pyridins und vieler seiner Derivate geeignet sein<sup>6)</sup>, andererseits zur kolorimetrischen Bestimmung von Cyan. Es gelang uns, den blauen Pentamethinfarbstoff in gelöster Form auch aus Pyrimidin, KCN, Chloramin T und TBS herzustellen.

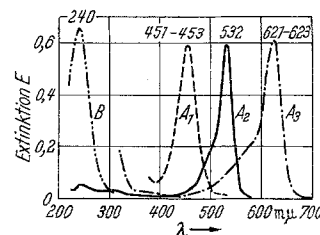


Fig. 1. A Absorptionsspektren der Farbstoffe aus TBS und 1 Ameisensäure in Pufferlösung  $p_H 2,5$ ; 2 Malondialdehydtetraacetal in Wasser bzw.  $0,7 \text{ n HCl}$ ; 3 Glutacondialdehyd-Na-Enolat in  $0,7 \text{ n HCl}$ . — B Absorptionsspektrum von Malondialdehydtetraacetal in 40%igem Äthanol