

Zur Kenntnis des Diphenylcarbazon

Von

P. KRUMHOLZ und E. KRUMHOLZ

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien 16

Vorstand Prof. Dr. F. FEIGL

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

Gelegentlich der Untersuchung der Autoxydation des Diphenylcarbazon¹ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ wurde festgestellt, daß die Farbintensität alkoholischer Lösungen dieser Verbindung bei längerem Stehen beträchtlich zunimmt. Dieser Befund legte die Vermutung nahe, daß das verwendete Diphenylcarbazon noch Diphenylcarbazonid ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HN}\cdot\text{NH})_2\text{CO}$ enthält, durch dessen Oxydation das Diphenylcarbazon dargestellt wurde und welches durch Luftsauerstoff leicht zu Diphenylcarbazon oxydiert wird. Es wurde daher versucht, einen eventuellen Diphenylcarbazonidgehalt im Diphenylcarbazon festzustellen und gegebenenfalls zu entfernen. Für das durch Oxydation von Diphenylcarbazonid durch Luftsauerstoff in alkoholisch alkalischer Lösung² oder mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung³ hergestellte Diphenylcarbazon wird übereinstimmend ein Schmelzpunkt von 156° bis 158° angegeben, welcher sich auch beim Umlösen aus Benzol oder Alkohol nicht ändert. Ein Gehalt an Diphenylcarbazonid im Diphenylcarbazon kann durch Elementaranalyse kaum mit Sicherheit festgestellt werden, da sich die Analysenresultate der beiden Verbindungen nur unmerklich unterscheiden (z. B. in dem am meisten differierenden Wasserstoffwert um 0·8 %).

Da nun das Diphenylcarbazon im Gegensatz zu Diphenylcarbazonid einen sauren Charakter besitzt, wurde versucht, die Alkalisalzbildung des Diphenylcarbazon zu einer Trennung von eventuell darin vorhandenem Diphenylcarbazonid zu verwerten. Hierzu wurde Diphenylcarbazon von Schmp. 157° in verdünnter Sodalösung gelöst und zur Entfernung von nichtversalztem

¹ P. KRUMHOLZ u. H. WATZKE, Mh. Chem. **70** (1937) 437, bzw. S.-B. Akad. Wiss. (IIb) **146** (1937) 437

² G. HELLER, Liebigs Ann. Chem. **263** (1891) 269.

³ E. BAMBERGER, Liebigs Ann. Chem. **446** (1926) 260.

Diphenylcarbazon mehrmals ausgeäthert. Die ausgeätherte Soda-lösung ergab nach Fällung mit Säure einen hellgelben Niederschlag, der nach Umlösen aus Wasser-Alkoholgemisch oder aus reinem Alkohol im Kapillarröhrchen rasch erhitzt bei ca. 127° schmolz.

Werden etwas größere Mengen dieses Körpers sehr langsam erhitzt, dann schmilzt dieser bei 125°, verfestigt sich bei weiterem Erhitzen um bei etwa 138° neuerdings zu einer tiefroten Flüssigkeit zu schmelzen.

Das so erhaltene Produkt erwies sich im qualitativen Verhalten gegen Quecksilber, Kupfersalze und Molybdate als identisch mit dem Ausgangsmaterial. Im Gegensatz zu Letzterem und zu Diphenylcarbazon bleibt jedoch die Violettfärbung mit Chromaten⁴ in schwefelsaurer Lösung fast völlig aus. Die Chromatreaktion des Diphenylcarbazon von Schmp. 157° ist demnach zweifellos auf einen Gehalt desselben an Diphenylcarbazon zurückzuführen. Tatsächlich konnte auch aus den Ätherauszügen in unerwartet großer Menge (ca 30% des Ausgangsmaterials) Diphenylcarbazon isoliert werden.

Die Bestimmung des Äquivalentgewichtes des Produktes vom Schmp. 127° durch potentiometrische Titration mit Lauge an einer Antimonelektrode ergab einen Wert von 246 an Stelle des berechneten von 240. *Das Produkt vom Schmp. 127° dürfte demnach reines Diphenylcarbazon darstellen.*

Aus der Wasserstoffionenkonzentration des Äquivalenzpunktes bei der Titration mit Lauge von annähernd 10^{-10} in 0,01 molarer Lösung berechnet sich die Dissoziationskonstante des Diphenylcarbazon zu $K_s \sim 10^{-8}$.

Um den Gehalt der in der Literatur als Diphenylcarbazon beschriebenen Verbindung vom Schmp. 157° an reinem Diphenylcarbazon festzustellen, wurden die Extinktionen alkalischer Lösungen der beiden Verbindungen miteinander verglichen. Hierbei wurde gefunden, daß zur Erreichung des gleichen Extinktionswertes die Konzentration des Produktes vom Schmp. 157° genau doppelt so groß sein muß, als die des von uns hergestellten reinen Diphenylcarbazon. *Offenbar stellt das „Diphenylcarbazon“ vom Schmp. 157° eine Molekülverbindung von je einem Mol Diphenylcarbazon und Diphenylcarbazon dar.* In der Tat konnte aus äqui-

⁴ P. CAZENEUVE, C. R. Akad. Sci. Paris **131** (1900) 346.

molekularen Lösungen der beiden Komponenten die Verbindung vom Schmp. 157° isoliert werden.

Es wurde weiterhin versucht, die Existenz der oben erwähnten Molekülverbindung durch eine thermische Analyse sicherzustellen. Das Schmelzpunktsdiagramm (Fig. 1) ist wegen der unscharfen und unter Zersetzung erfolgenden Schmelzpunkte nicht sehr scharf. Immerhin geht aus diesem mit Sicherheit die Existenz einer unter Zersetzung schmelzenden Molekülverbindung hervor. Zwischen der Molekülverbindung und dem reinen Diphenylcarbazon scheint Mischkristallbildung einzutreten, da ein Eutektikum nicht zu beobachten ist.

P. CAZENEUVE⁵ hat vor längerer Zeit ein Natriumsalz des Diphenylcarbazon beschrieben, dem er auf Grund der Analysenwerte die Formel eines Mononatriumsalzes $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot NNa \cdot C_6H_5$ zuschreibt. Danach müßte durch Zerlegung des Natriumsalzes mit Säuren reines Diphenylcarbazon entstehen; der Versuch ergab aber lediglich die Molekülverbindung vom Schmp. 157°. Die von CAZENEUVE angegebene Formulierung kann demnach nicht zu Recht bestehen. Eine Analyse der nach CAZENEUVE durch Oxydation von Diphenylcarbazon in alkoholisch-alkalischer Lösung dargestellten Natriumsalze ergab wechselnden und geringeren Natriumgehalt, als für obige Formel berechnet ist. Überdies konnten in den Produkten beträchtliche Mengen von Natriumcarbonat nachgewiesen werden.

Durch Umsetzung der Molekülverbindung vom Schmp. 157° mit alkoholischer Lauge konnte nun ein Natriumsalz hergestellt werden, welchem nach den Analysenresultaten die Formel einer Verbindung zwischen einem Mol des Natriumsalzes des Diphenylcarbazon und einem Mol Diphenylcarbazon zukommt. In Farbe und Kristallgestalt stimmt die Verbindung vollkommen mit dem CAZENEUVESchen Salz überein. Danach stellt letzteres nicht das reine Natriumsalz des Diphenylcarbazon sondern dessen durch Natriumcarbonat verunreinigte Molekülverbindung mit einem Mol Diphenylcarbazon dar. Schließlich gelang es durch Umsetzung

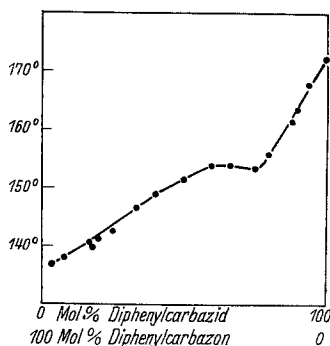


Fig. 1.

⁵ P. CAZENEUVE, Bull. Soc. chim. France (3) 23 (1900) 592.

von reinem Diphenylcarbazon mit alkoholischer Lauge das formelreine Mono-Natriumsalz des Diphenylcarbazon darzustellen, welches im Gegensatz zu der in schokoladebraunen Blättchen kristallisierenden CAZENEUVESchen Verbindung ein dunkelviolettes mikrokristallines Pulver darstellt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von reinem Diphenylcarbazon.

5 g Diphenylcarbazon vom Schmp. 157° werden in 75 cm³ heißen Alkohols gelöst und in eine einige Milligramm KCN⁶ enthaltende Lösung von 25 g Soda in 500 cm³ Wasser gegossen. Hierauf wird 3mal mit je 150 cm³ Äther ausgeschüttelt und die wässerige Schichte stets sauber von dem Äther und dem darin teilweise suspendierten Diphenylcarbazon getrennt. Die Sodalösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag nach einigem Stehen abgesaugt, in wenig heißem Alkohol gelöst, filtriert und vorsichtig mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, wobei das Diphenylcarbazon in dünnen Nadeln ausfällt, die mit verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 1 bis 1·5 g. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol, weniger in Benzol und Äther. Aus wenig Alkohol kristallisiert sie in langen, orangegelben Prismen.

Die vereinigten Ätherauszüge werden samt dem darin suspendierten Carbazon zwecks Entfernung von Diphenylcarbazon 2 mal mit je 500 cm³ 0·5 n NaOH ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umgelöst. Man erhält ca. 1·5 g Diphenylcarbazon vom Schmp. 173°. Beim Ansäuern der alkalischen Ausschüttlungen erhält man noch eine kleine Menge unreinen Diphenylcarbazon.

Eine 0·1%ige methanolische Lösung des reinen Diphenylcarbazon gibt auf Zusatz des doppelten Volumens einer 0·005%igen schwefelsauren Lösung von Kaliumbichromat nur eine schwache Rosafärbung im Gegensatz zu der intensiven Violettfärbung einer gleichkonzentrierten Lösung des Ausgangsmaterials.

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes wurden 0·05 g des reinen Diphenylcarbazon in 4 cm³ Methanol gelöst und in 16 cm³ Wasser gegossen, wobei das Diphenylcarbazon zum größten Teil ausflockt. Unter stetigem Rühren wurde nun aus einer

⁶ Zur Verhinderung der Autoxydation des Diphenylcarbazon.

Mikrobürette 0,155 n carbonatfreie Lauge zugesetzt und das Potential einer in die Lösung tauchenden Antimonelektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters gemessen. In Fig. 2 ist der Potentialgang während der Titration wiedergegeben. Wie daraus ersichtlich, liegt der Äquivalenzpunkt bei einem Verbrauch von ca. 1.31 cm^3 der 0,155 n NaOH, woraus sich das Äquivalentgewicht des Diphenylcarbazon zu 246 berechnet.

Zur Bestimmung der Extinktion wurde 1 cm^3 einer 0,08 % -igen Lösung der Molekülverbindung vom Schmp. 157° bzw. einer 0,04 % igen Lösung des reinen Diphenylcarbazon in Alkohol mit 0,2 n Lauge unter Zusatz von etwas Kaliumcyanid auf 25 cm^3 verdünnt und die Absorption der Lösung mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers ⁷ unter Verwendung eines Blaufilters bestimmt. Die Absorptionswerte (es wurden mehrere Proben der Verbindungen gemessen) waren innerhalb der Fehlergrenze der Methodik ($\pm 1-2\%$) identisch.

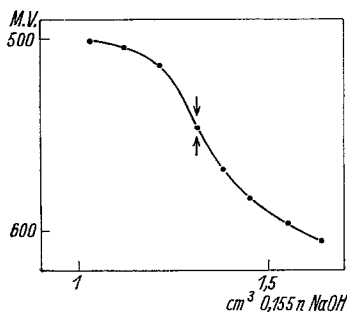


Fig. 2.

Zur Herstellung der Molekülverbindung aus den Komponenten wurden gleiche Mengen reinen Diphenylcarbazon und Diphenylcarbazon (Schmp. 173°) in wenig heißem Äthyl- oder Methylalkohol gelöst und erkalten gelassen. Die auskristallisierte Substanz erwies sich nach Schmelzpunkt und Extinktion ihrer alkalischen Lösung als identisch mit „Diphenylcarbazon“ vom Schmp. 157° .

Die thermische Analyse wurde so ausgeführt, daß reines Diphenylcarbazon und Diphenylcarbazon in einer Achatschale innig verrieben wurden und die Schmelzpunkte der Gemische in ca. 15 mm weiten Kapillarröhrchen bestimmt wurden. Die Gemische sintern — vor allem bei höherem Carbazongehalt schon lange vor dem Schmelzpunkt, der aber immerhin auf $\pm 1^\circ$ genau reproduziert werden kann.

Zur Herstellung der Natriumsalze aus reinem Diphenylcarbazon bzw. der Molekülverbindung Diphenylcarbazon-Diphenylcarbazon wurde 0,5 g derselben in wenigen cm^3 Methanol oder

⁷ P. KRUMHOLZ, Mikrochemie 20 (1936) 227.

besser Äthanol heiß gelöst und mit einer Lösung von 0·2 g NaOH in 2 cm³ Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheiden sich die Alkalisalze ab, die nach längerem Stehen unter Abschluß von CO₂ abgesaugt, mehrmals mit wenig Alkohol, hierauf mit Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Das Natriumsalz aus reinem Diphenylcarbazon stellt ein violett bis schwarzes Pulver dar, während das Natriumsalz aus der Molekülverbindung in schokoladebraunen dünnen Blättchen kristallisiert.

ber. für Mononatriumsalz des Diphenylcarbazon Na 8·78.

gef. Na 8·7, 8·5, 8·35, 8·9, 8·45.

ber. für das Natriumsalz der Molekülverbindung Na 4·56.

gef. Na 4·7, 4·4, 4·5.

Natriumsalze, die nach CAZENEUVE (loc. cit.) durch viertelstündiges Kochen von Diphenylcarbazon mit äthylalkoholischer Lauge hergestellt wurden, ergaben Natriumgehalte von 7·25% bzw. bei einer zweiten Herstellung von 8·3% während CAZENEUVE angibt, 9·3% gefunden zu haben. In den so erhaltenen Salzen konnte mikrochemisch^s leicht ein Carbonatgehalt festgestellt werden.

Wird das nach CAZENEUVE bereitete Natriumsalz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so erhält man nach Umlösen des Produktes aus Alkohol die Molekülverbindung vom Schmp. 157°, deren Carbazongehalt photometrisch zu 50% bestimmt wurde.

^s Nach F. FEIGL und P. KRUMHOLZ, Mikrochemie 8 (1930) 131.