Über die Reduktion von Phenylhydrazonen in alkalischer Lösung;

von

Oskar Schlenk.

Eine Notiz in der Chemikerzeitung (1908, S. 290) über Darstellung von symmetrischem Benzylphenylhydrazin durch G. Pontio und E. Valenta veranlaßt mich, über eine Arbeit kurz zu berichten, in welcher die gleiche Verbindung auf anderem Wege erhalten wurde. Sie wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Prof. J. Thiele bereits vor einer Reihe von Jahren im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.¹⁾

Bei der Reduktion von Benzalhydrazinisobuttersäure fand C. Frank²⁾, daß mit Natriumamalgam in saurerer Lösung Spaltung eintrat, daß aber in alkalischer Lösung in sehr glatter Weise Benzylhydrazinisobuttersäure entstand. Diese Erfahrung sollte auf einfachere Hydrazone angewendet werden. Bei der Reduktion von Phenylhydrazonen mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung tritt nach Tafel³⁾ Spaltung in Anilin und eine dem verwendeten Aldehyd oder Keton entsprechende Amidoverbindung ein, z. B.

In alkalischer Lösung verläuft die Reaktion tatsächlich anders, es gelingt nämlich, als Zwischenprodukt der Reduktion symmetrisch substituierte Phenylhydrazinverbindungen zu isolieren, z. B.

Diese Reaktion ist nicht so vielseitig verwendbar, wie die von Tafel gefundene; sie gelang nur bei Phenylhydrazonen aus aromatischen Aldehyden, nicht mit solchen aus aliphatischen

¹⁾ Dissertation, München 1900.

²⁾ Dissertation, München 1898.

³⁾ Ber. 19, 1925 (1886); 22, 1854 (1889).

oder aus Ketonen. Besonders glatt verläuft sie bei Benzaldehydphenylhydrazon, welches dadurch in symmetrisches (β)-Benzylphenylhydrazin übergeführt wird. Diese Verbindung vermuteten zuerst A. Michaelis und H. Hermens¹⁾ als Spaltungsprodukt von Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure erhalten zu haben, ohne sie aber näher zu untersuchen. W. Schlömann²⁾ beschreibt sie als Reaktionsprodukt von Phenylhydrazin mit Benzylchlorid bei langem Erhitzen auf 160° als einen gut kristallisierten Körper vom Schmelzp. 155°. Das von mir aus Benzaldehydphenylhydrazon gewonnene Reduktionsprodukt ist ganz verschieden von dieser Verbindung, auch Ponzio und Valenta können die Beobachtungen Schlömanns nicht bestätigen. Nach dem angegebenen Schmelzp. 155° scheint das Produkt Benzaldehydphenylhydrazon gewesen zu sein, das aus intermediär gebildetem Benzylphenylhydrazin entstanden sein kann.

Alkalische

Reduktion des Benzaldehydphenylhydrazons.

50 g Benzaldehydphenylhydrazon werden in einem tubulierten Kolben, der mit Rückflußkühler und Rohr zum Eintragen des Amalgams versehen ist, in 600 ccm Alkohol (96prozent.) durch Erhitzen aufgelöst und mittels eines am Ende erweiterten Rohres durch den Tubus ein langsamer Kohlensäurestrom eingeleitet. In die kochende Lösung trägt man im Laufe von 12—15 Stunden 850 g Natriumamalgam (3prozent.)³⁾ in Teilen von ungefähr 100 g ein, bis eine Probe in verdünnter Säure klar löslich ist. Dann gießt man die Flüssigkeit von dem Quecksilber ab in einen Kolben und vertreibt aus der mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung durch einen Dampfstrom den größten Teil des Alkohols. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit, aus der sich ein helles Öl abscheidet, wird ausgeäthert; aus der filtrierten Ätherlösung fällt Salzsäure einen dicken Brei von Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins, mit wenig Anilinsalz verunreinigt. Die Reinigung geschieht durch Auswaschen des abgesaugten Niederschlages mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorkalkreaktion. Da man aus dem Waschwasser das mit aufgelöste Chlorhydrat der darzustellenden Base durch starke Salzsäure ausfällen kann, entsteht auf diese Weise kein Verlust und die Ausbeute an reinem Chlorid beträgt 80—85 % der Theorie.

¹⁾ Ber. 26, 679 (1893).

²⁾ Ber. 26, 1022 (1893).

³⁾ Auch bei den folgenden Reduktionen wurde immer dreiprozent. Amalgam verwendet.

Die freie Base erhält man aus dem Chlorhydrat, indem man dasselbe im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge übergießt und mit Petroläther (bei größeren Mengen mit Ather gemischt) ausschüttelt, das Lösungsmittel zum größeren Teile abdestilliert und den Rest im Exsikkator an der Luftpumpe langsam abdunstet. Die Base scheidet sich in großen farblosen, flachen Rhomboedern aus. Sie schmilzt bei 35° , siedet unter Zersetzung bei ungefähr 290° und ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen, Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert.

0,1953 g gaben 0,5639 g CO_2 und 0,1275 g H_2O .

0,2384 g gaben 30,0 ccm N bei 11° und 725,5 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$:	Gefunden:
C	78,79	78,74 %
H	7,07	7,24 „
N	14,14	14,33 „

An der Luft verwandeln sich die Kristalle bald, besonders in hellem Licht, in eine gelbliche, halbflüssige Masse, aus welcher am folgenden Tage Benzaldehydphenylhydrazon auskristallisiert. Im Vakuum kann man das Hydrazin, vor Lichtwirkung geschützt, einige Tage lang unverändert aufbewahren.

Salze des β -Benzylphenylhydrazins.

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, fast unlöslich in konzentrierter Salzsäure. Es kristallisiert aus Wasser in dünnen weißen Blättchen mit dem Schmelzp. 205° . Bei längerem Erhitzen der wäßrigen Lösung trübt sich dieselbe durch Ausscheidung eines Teiles der Base.

0,1707 g gaben 18,4 ccm N bei 12° und 723 mm Druck.

0,1885 g gaben 0,1144 g AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2, \text{HCl}$:	Gefunden:
N	11,94	12,09 %
Cl	15,13	15,06 „

Das saure Oxalat wird erhalten, indem man die ätherische Lösung der Base in eine alkoholische Lösung von überschüssiger Oxalsäure eingießt. Der Niederschlag spaltet beim

52 Schlenk: Über die Redukt. von Phenylhydrazonen etc.

Umkristallisieren leicht Oxalsäure ab, wodurch der Schmelzpunkt sinkt. Das reine, saure Oxalat schmilzt bei 190°

0,1843 g gaben 0,4232 g CO₂ und 0,0947 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ :	Gefunden:
C	62,50	62,62 %
H	5,55	5,71 „

Das essigsäure Salz dissoziiert beim Kochen mit Wasser beinahe vollständig.

Oxydation des β -Benzylphenylhydrazins.

Wider Erwarten gelang es nicht, durch Oxydation der Hydrazoverbindung zu einem gemischten Azokörper zu gelangen, sondern es wurde immer Benzaldehydphenylhydrazon gebildet. Als Oxydationsmittel wurden angewendet Quecksilberoxyd, Eisenchlorid, Chromsäure, Permanganat, Sublimat, Amylnitrit, alle unter verschiedenen Versuchsbedingungen, aber ohne den gewünschten Erfolg. Die Lösungen wurden gewöhnlich gelbrot durch Bildung von Tetrazon¹⁾, welches bei längerer Einwirkung von Quecksilberoxyd isoliert werden konnte.

Reduktion des β -Benzylphenylhydrazins.

2 g Base wurden in Alkohol gelöst und nach Zugabe von Eisessig bei ungefähr 40° 80 g Natriumamalgam langsam eingetragen. Hierauf wurde der Alkohol mit Wasserdampf vertrieben, dann aus der alkalisch gemachten Lösung die gebildeten Basen überdestilliert. Das genau neutralisierte Destillat wurde eingeeengt, von Anilin (Chlorkalkreaktion) durch Äther befreit und eingedampft. Der Rückstand gab beim Umkristallisieren aus Alkohol breite Blättchen von Benzylaminchlorhydrat mit dem Schmelzp. 244°. Mit Platinchlorid entstand daraus das charakteristische Platindoppelsalz mit dem Schmelzp. 212°. Das symmetrisch substituierte Phenylhydrazin erwies sich durch die Reduktionsprodukte als wirkliches Zwischenprodukt bei der Hydrazonspaltung nach Tafel. E. Fischer²⁾ hat in analoger Weise das β -Äthylphenyl-

¹⁾ v. Pechmann, Ber. 26, 1054 (1893).

²⁾ Ann. Chem. 199, 325 (1879).

hydrazin durch Zinkstaub und Essigsäure in Anilin und Äthylamin zerlegt. Bemerkenswerter Weise gibt er dabei an, daß diese Reaktion nur in saurer Lösung erfolge. Also auch hier hat sich ein Unterschied zwischen saurer und alkalischer Reduktion bemerkbar gemacht.

β -Benzylacetylphenylhydrazin,

12 g β -Benzylphenylhydrazin werden langsam in eine gekühlte Lösung von 0,5 g Chlorzink in 15 ccm Essigsäureanhydrid eingetragen, wobei dafür gesorgt ist, daß die Temperatur unter 10° bleibt, weil sonst Verschmierung eintritt. Nach erfolgter Lösung läßt man die Mischung kurze Zeit stehen, gießt sie dann in Wasser und scheidet die Acetylverbindung durch Schütteln aus. Dieselbe kristallisiert aus hochsiedendem Ligroin in breiten, rosettenförmig vereinigten Prismen, die bei 91° schmelzen. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

0,1859 g gaben 19,8 ccm N bei 12° und 714 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$:	Gefunden:
N	11,66	11,88 %.

Die Acetylverbindung ist leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Säuren und Alkalien, reduziert Fehlingsche Lösung erst bei längerem Kochen, d. h. nach Abspaltung der Acetylgruppe.

Eine Diacetylverbindung konnte weder durch Erwärmen der Base mit Anhydridschwefelsäure, noch beim Kochen mit Anhydrid allein oder durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Pyridinlösung erhalten werden.

β -Benzylacetyl- α -nitrosophenylhydrazin,

15 g der eben beschriebenen Acetylverbindung werden in 40 ccm Eisessig warm gelöst, dann wird mit Eis gekühlt und langsam eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in wenig Wasser

54 Schlenk: Über die Redukt. von Phenylhydrazonen etc.

eingegossen. Die Flüssigkeit wird gelb und trübt sich durch Ausscheidung eines Öles, welches bald erstarrt. Durch Schütteln mit Wasser wird alles Nitrosamin ausgefällt. Es kristallisiert aus hochsiedendem Ligroin in prächtigen, gelben Rhomboedern mit dem Schmelzp. 84° .

0,1961 g gaben 0,4802 g CO_2 und 0,0991 g H_2O .

0,1813 g gaben 25 ccm N bei 11° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$:	Gefunden:
C	66,91	66,78 %
H	5,58	5,61 „
N	15,61	15,52 „

Das Nitrosamin ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; es gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion und zeichnet sich durch gute Haltbarkeit aus.

Reduktion des Nitrosamins.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure trat Spaltung ein in Phenylhydrazin und Acetylbenzylamin. Ersteres wurde als Benzaldehydverbindung isoliert und analysiert, letzteres konnte durch Kristallisieren aus Ligroin in farblosen, breiten Blättchen mit dem Schmelzp. 59° isoliert werden, deren Analyse die verlangten Zahlen gab. Das Entstehen des Acetylbenzylamins beweist, daß im β -Benzylphenylhydrazin die Acetylgruppe beim Benzyl, also in β -Stellung sich befindet.

β -Benzylbenzoylphenylhydrazin,

10 g Base werden in 100 ccm Äther gelöst, auf -15° abgekühlt und langsam 3,5 g Benzoylchlorid, in Äther gelöst und ebenfalls stark gekühlt, eingetropft. Die Lösung scheidet einen dicken Niederschlag aus, der abgesaugt und zur Entfernung des entstandenen Chlorhydrats mit Wasser ausgekocht wird. Der Rückstand besteht aus der weiter unten beschriebenen Dibenzoylverbindung. Das ätherische Filtrat läßt nach dem Verdampfen des Äthers ein bräunliches Öl als Rückstand, das nach einigen Stunden erstarrt. Nach Auskochen mit Wasser zur Entfernung von etwas anhängendem

Chlorhydrat bekommt man durch 5—6 maliges Kristallisieren aus Alkohol eine geringe Menge (ungefähr ein Gramm) reiner Monobenzoylverbindung in Form von farblosen, seideglänzenden Nadelchen mit dem Schmelzp. 121° — 122° .

0,1061 g gaben 9,1 ccm N bei 14° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
N	9,27	9,53 %.

β -Benzylbenzoyl- α -nitrosophenylhydrazin,

Dieser Körper wurde auf dieselbe Weise wie die entsprechende Acetylverbindung dargestellt. Er kristallisiert aus Ligroin in glänzenden hellgelben Nadelchen, die Liebermanns Reaktion geben. Schmelzp. 102° .

0,1934 g gaben 22,2 ccm N bei 14° und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3O_2$:	Gefunden:
N	12,68	12,76 %.

Zur Reduktion genügte die vorhandene Menge nicht. Man darf aber wohl annehmen, daß in den beiden letzten Verbindungen die Benzoylgruppe dieselbe Stelle einnimmt, wie die Acetylgruppe in den vorausgehend beschriebenen Acetylderivaten.

β -Benzyl dibenzoylphenylhydrazin,

Diese Dibenzoylverbindung entsteht bei der Darstellung des Monoderivats in überwiegender Menge, wird aber zweckmäßiger nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen. Sie kristallisiert aus Alkohol in farblosen glasglänzenden sechsseitigen Prismen mit Pyramide und hat den Schmelzp. 131° .

0,1700 g gaben 10,2 ccm N bei 9° und 723 mm Druck.

	Berechnet für $C_{27}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden:
N	6,89	6,86 %.

Beim Aufbewahren färbt sich das Präparat bald rötlich.

Alkalische Reduktion des Benzaldehyd-
p-tolylhydrazons.

Ganz entsprechend dem Benzaldehydphenylhydrazon verhält sich bei alkalischer Reduktion das Benzaldehyd-p-tolylhydrazon. Dasselbe erwähnt von Pechmann¹⁾ kurz, ohne es näher zu beschreiben, weshalb das hier geschehen möge.

32 g p-Tolylhydrazin werden in verdünnter Essigsäure gelöst und 28 g Benzaldehyd zugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich das Hydrazon bald aus. Es kristallisiert aus Alkohol in feinen, fast farblosen Nadeln mit dem Schmelzp. 125°.

0,1793 g gaben 21,8 ccm N bei 16° und 715,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
N	13,33	13,33 %.

An der Luft färbt sich das Hydrazon intensiv rot.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte in der nämlichen Weise wie die des β -Benzylphenylhydrazins, doch war etwas mehr Amalgam und längere Zeitdauer notwendig. 50 g Hydrazon werden in 700 ccm kochendem Alkohol gelöst und während 3 Tagen unter Kohlensäureeinleitung 1100 g Amalgam eingetragen, bis schließlich eine Probe sich fast klar in verdünnter Schwefelsäure löst. Aus der angesäuerten Flüssigkeit wird der Alkohol abgeblasen, alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Salzsäure fällt aus der filtrierten Lösung einen dicken Brei von Chlorhydrat, das durch Kristallisieren aus Wasser gereinigt wird. Aus dem Salz wird die Base durch Alkali frei gemacht, ausgeäthert und, da sie nicht kristallisiert, der Destillation im Vakuum unterzogen. Bei einem Druck von 17 mm geht der Hydrazokörper größtenteils bei 212° als ein dickes, schwach gelbes Öl über, welches nicht erstarrt.

0,2140 g gaben 0,6200 g CO_2 und 0,1479 g H_2O .

0,2239 g gaben 27,4 ccm N bei 15° und 724 mm Druck.

¹⁾ Ber. 27, 1697 (1894).

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	79,24	79,02 %
H	7,55	7,68 „
N	13,20	13,34 „.

Die Base reduziert Fehlingsche Lösung beim Erhitzen; beim Stehen an der Luft oder durch Oxydationsmittel verwandelt sie sich wieder in das Hydrazon zurück. In Säuren ist sie klar löslich, beim Kochen der Lösungen aber tritt, auch bei Sulfat und Chlorid, starke Dissoziation ein.

Das Chlorhydrat, durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure erhalten, kristallisiert aus Wasser in sehr dünnen, zolllangen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 185° (unscharf unter Zersetzung). Es enthält ein Mol. Kristallwasser, das im Vakuum über Schwefelsäure erst in zwei Wochen gänzlich entfernt ist.

0,3000 g verloren 0,0195 g H_2O .

0,1721 g gaben 16,4 ccm N bei 16° und 716 mm Druck.

0,1931 g gaben 0,1059 g AgCl nach Carius.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2HCl + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,75	6,53 %
N	10,50	10,45 „
Cl	13,32	13,59 „.

β -Benzylbenzoyl-p-tolyldiazin,

3 g Base werden mit verdünnter Natronlauge übergossen, dazu wird unter Schütteln ein Überschuß von Benzoylchlorid gegeben. In kurzer Zeit scheidet sich eine halbfeste Masse aus, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Ligroin kristallisiert wird. Glänzende weiße Nadelchen mit dem Schmelzp. 159° .

0,2156 g gaben 17,4 ccm N bei 17° und 724 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
N	8,86	8,93 %.

Reduktion des Benzylidenacetonphenylhydrazons.

4-Phenylbutyl-2-amin,

58 Schlenk: Über die Redukt. von Phenylhydrazonen etc.

Um die Reduktionsversuche auf ein Ketonphenylhydrazon auszudehnen, wurde das Phenylhydrazon des Benzylidenacetons gewählt und dieses zunächst nach der Methode von Tafel reduziert.

50 g Hydrazon werden in einer dickwandigen Flasche mit 600 ccm Alkohol (96 prozent.) auf 55° erwärmt und unter Rühren mit der Turbine während 5 Stunden 1,8 kg Natriumamalgam und so viel Eisessig eingetragen, daß immer saure Reaktion herrscht. Die Temperatur wird zwischen 55° und 60° gehalten, gegen Ende sich ausscheidendes Natriumacetat durch ganz wenig Wasser wieder gelöst. Nachdem die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwunden und eine Probe säurelöslich geworden ist, wird vom Quecksilber abgegossen, der Alkohol durch Dampf vertrieben und stark alkalisch gemacht. Bei weiterer Dampfdestillation gehen die beiden entstandenen Amine über. Das Destillat wird mit Salzsäure genau neutralisiert, ziemlich weit eingeeengt, das Anilin durch Ausschütteln mit Äther entfernt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand erstarrt kristallinisch. Um daraus die Base zu gewinnen, übergießt man das Chlorid mit starker Natronlauge, äthert aus, trocknet den Auszug mit CaO, verdampft den Äther und destilliert.

Das Amin geht konstant bei 222° (unkorrigiert, 716 mm Luftdruck) als farblose, ölige Flüssigkeit über. Die Ausbeute erreicht 68 % der Theorie.

0,2292 g gaben 0,6758 g CO₂ und 0,2108 g H₂O.

0,1942 g gaben 16,4 ccm N bei 15° und 714 mm.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₅ N:	Gefunden:
C	80,53	80,40 %
H	10,07	10,21 „
N	9,39	9,28 „

Das Phenylbutylamin ist schwer löslich in Wasser, besitzt schwach ammoniakalischen Geruch und stark alkalische Reaktion. Das spezifische Gewicht bei 15°/4° ist 0,9289.

Beim Stehen an der Luft zieht die Base begierig Kohlensäure an und erstarrt zu einem kristallinischen Carbamat. Die übrigen Salze der Base entstehen, wenn man die ätherische Lösung derselben mit in Alkohol gelösten Säuren zusammenbringt.

Das Chlorhydrat bildet feine seidenglänzende Nadelchen mit dem Schmelzp. 144°. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich, sehr leicht auch in Alkohol. Man kann es aus Benzol oder Aceton kristallisieren, besser noch fällt man es aus der alkoholischen Lösung durch Äther.

0,1642 g gaben 0,3884 g CO_2 und 0,1281 g H_2O .

0,1955 g gaben 0,1233 g AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}$, HCl :	Gefunden:
C	64,68	64,53 %
H	8,62	8,67 „
Cl	19,13	19,19 „.

Platinchloriddoppelsalz.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, das aus heißem Wasser in hellgelben Blättchen kristallisiert und sich bei 220° , ohne zu schmelzen, zersetzt.

0,1218 g gaben 0,0336 g Pt.

	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ClN})_2\text{PtCl}_4$:	Gefunden:
Pt	27,74	27,57 %.

Das neutrale Sulfat der Base schmilzt unter Zersetzung um 255° , das saure Oxalat bei 110° , das neutrale Oxalat bei 232° , das Benzoylderivat (feine Nadeln aus Ligroin) bei 107° .

Einwirkung

von salpetriger Säure auf das Phenylbutylamin.

5 g der Base wurden mit Wasser übergossen und mit Salzsäure schwach angesäuert, dann 2,5 g Natriumnitrit zugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt. Bei ungefähr 50° trübte sich die Lösung und im Laufe von zwei Stunden schieden sich unter Stickstoffentwicklung Öltropfen in der Flüssigkeit aus. Dieselben wurden in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde bei stark vermindertem Druck destilliert, wobei der größte Teil bei 80° — 82° überging, das übrige ohne konstanten Siedepunkt von 90° — 130° . Der niedrig siedende Teil wurde noch dreimal bei Luftdruck destilliert, und ergab bei 175° — 177° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit starkem, nicht unangenehmem Geruch. Die Analyse bestätigte die Vermutung, daß Phenylbutylen vorliege.

0,1718 g gaben 0,5715 g CO_2 und 0,1424 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$:	Gefunden:
C	90,90	90,72 %
H	9,09	9,21 „.

Der Kohlenwasserstoff entfärbt Brom sofort, das entstandene Bromid ist flüssig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Phenylbutylen unter Gelbfärbung gelöst, beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd verkohlt. Diese Eigenschaften sowohl, als auch der Siedepunkt lassen darauf schließen, daß das erhaltene Olefin mit dem von Aronheim¹⁾ dargestellten identisch ist, also die Formel

besitzt.

Aus dem höher siedenden Teil des durch die Einwirkung von Nitrit auf Phenylbutylamin entstandenen Öles konnte keine konstant siedende Substanz gewonnen werden. Vielleicht enthält dasselbe den Alkohol

oder es ist teilweise Polymerisation des Phenylbutylens eingetreten.

Alkalische

Reduktion des Benzylidenacetonphenylhydrazons.

Da sich bei der alkalischen Reduktion in Siedehitze viel Ammoniak entwickelte, so wurde bei niedrigerer Temperatur gearbeitet. 25 g Benzylidenacetonphenylhydrazon werden in 300 cem Alkohol gelöst, auf 55° erwärmt und bei dieser Temperatur unter Durchleiten von Kohlensäure und Rühren mit der Turbine während 10 Stunden 400 g Natriumamalgam eingetragen. Auf diese Weise bleibt die Ammoniakentwicklung fast ganz vermieden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols mittels Wasserdampf scheidet sich ein bräunliches Öl aus, welches beim Erkalten erstarrt, besonders leicht, wenn man zur Entfernung basischer Produkte (Anilin) mit Essigsäure ansäuert.

Die abgesaugte Masse kristallisiert aus Ligroin in fast farblosen dicken Blättchen mit dem Schmelzp. 59°, die sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. An der Luft wird die Substanz in kürzester Zeit gelb und zerfließt bald zu einem rotgelben Öl. Auch im Vakuum färbt sie sich schon in 1 bis 2 Stunden oberflächlich gelb, unter Ligroin aber kann sie einige Tage unverändert liegen bleiben. Die Verbindung zeigt schwach basische Eigenschaften, d. h. sie löst sich etwas in starken Säuren, wird aber schon durch Natriumacetat wieder ausgefällt.

¹⁾ Ann. Chem. 171, 237 (1874).

0,1948 g gaben 0,5746 g CO_2 und 0,1352 g H_2O .

0,2288 g gaben 24,2 ccm N bei 13,5° und 722 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$:	Gefunden:
C	80,67	80,45 %
H	7,56	7,71 „
N	11,76	11,82 „

Aus der Analyse ergibt sich, daß nur zwei Wasserstoffatome aufgenommen worden sind. Die Einwirkung ist bei der Addition von Wasserstoff an die Kohlenstoffdoppelbindung stehen geblieben und dadurch Benzylacetonphenylhydrazon entstanden. Dieses Hydrazon wurde zum Vergleich aus Benzylaceton und Phenylhydrazin dargestellt und als identisch mit dem beschriebenen Reduktionsprodukt erkannt. Eine weitere Reduktion desselben gelang nicht.

Reduktion des Benzilosazons.

Die Reduktion von Benzilosazon ergab nicht ein einfaches Reaktionsprodukt, sondern nahm einen ziemlich komplizierten Verlauf, wie nach den vorausgehenden Arbeiten über diesen Gegenstand von Purgotti¹⁾, Auwers und V. Meyer²⁾, Goldschmidt und Polonowska³⁾ und von F. Feist⁴⁾ zu erwarten war.

Zur Reduktion des Benzilosazons wurde wieder die beschriebene Methode angewendet. 12 g wurden mit 300 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und unter Einleiten von Kohlensäure während 10 Stunden 350 g Amalgam eingetragen, wobei ziemlich starke Ammoniakentwicklung zu bemerken war. Nachdem die Lösung farblos geworden, wurde vom Quecksilber abgegossen und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Alkohol durch Dampf verjagt. Dabei schied sich wenig gelbes Harz aus das abfiltriert und aus Eisessig kristallisiert wurde.

Die sich ergebenden gelben Nadeln hatten den Schmelzpunkt 244° und die übrigen Eigenschaften des Tetraphenylaldins, für welches Pyrazinderivat eine intensive Rotfärbung mit Schwefelsäure besonders charakteristisch ist. Eine Stickstoffbestimmung gab die verlangte Zahl.

0,1387 g gaben 9,5 ccm N bei 20° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$:	Gefunden:
N	7,29	7,32 %

¹⁾ Gazz. chim. ital. 22, 611 (1892); 23, 225 (1893).

²⁾ Ber. 21, 3525 (1888).

³⁾ Ber. 21, 489.

⁴⁾ Ber. 27. 214 (1894).

62 Schlenk: Über die Redukt. von Phenylhydrazonen etc.

Die von dem Harz abfiltrierte und auf die Hälfte eingedampfte Lösung gab mit Natronlauge eine starke weiße Fällung, die nur teilweise in Äther ging. Aus der ätherischen Lösung, die hauptsächlich Anilin enthielt, fällte Kohlensäure das Carbamat einer Base, die mit warmer Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen desselben blieb ein weißer Rückstand, der aus Ligroin in Blättchen mit unscharfem Schmelzp. 107° — 110° kristallisierte. Die Analyse gab annähernd den Stickstoffgehalt des Diphenyläthylendiamins.

0,0918 g gaben 10,9 ccm N bei 21° und 727 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden:
N	13,20	12,88 %.

Der Schmelzpunkt der Substanz stimmt nicht mit dem von Feist¹⁾ für das Diphenyläthylendiamin als 90° — 92° angegebenen, doch bezeichnet Grossmann²⁾ als Schmelzpunkt derselben, auf anderem Wege dargestellten Substanz 120° . Auch die Schmelzpunkte der Derivate gehen ziemlich weit auseinander, so daß man an das Vorhandensein von Stereoisomeren, die theoretisch vorauszusehen sind, denken könnte. Eine nähere Untersuchung der Base war wegen der äußerst geringen Ausbeute (aus 12 g Benzilosazon nur 0,05 g Diamin) leider nicht möglich.

Das Hauptprodukt der Reduktion stellte endlich die durch Natronlauge in weißen Flocken ausgeschiedene Base dar, welche beim Ausschütteln nicht in den Äther ging. Sie wurde abfiltriert und getrocknet. Aus Benzol kristallisierte sie in feinen weißen Nadeln mit dem Schmelzp. 162° , aus Alkohol in durchsichtigen Prismen mit dem nämlichen Schmelzpunkt und der von Erlenmeyer³⁾ für Diphenyloxyäthylamin angegebenen Kristallform.

0,2143 g gaben 0,6185 g CO_2 und 0,1375 g H_2O .

- I. 0,2008 g gaben 13 ccm N bei 19° und 709 mm Druck.
- II. 0,1834 g gaben 11,1 ccm N bei 15° und 714 mm Druck.

¹⁾ Ber. 27, 215 (1894).

²⁾ Ber. 22, 2299 (1889).

³⁾ Ann. Chem. 307, 134 (1899).

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{14}H_{15}NO$:	I.	II.
C	78,87	78,71	— %
H	7,04	7,12	— „
N	6,57	6,93	6,65 „

Das Chlorhydrat des Diphenyloxyäthylamins schmilzt nicht ganz scharf um 230° , was im Gegensatz steht zu den älteren Angaben 210° , in Übereinstimmung mit der genauen Untersuchung Erlenmeyers¹⁾, der 234° gefunden hat.

Die optisch aktiven Thiomilchsäuren und Thiodilactylsäuren;

von

J. M. Lovén.

Die α -Thiodilactylsäure $[HOCOCH(CH_3)_2]_2S$ existiert, wie ich vor 12 Jahren gezeigt habe²⁾, in zwei gut charakterisierten, zweifellos stereoisomeren Formen, von denen der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie gemäß die eine als die racemische, die andere als die meso-Form anzusehen ist. Versuche, diese oder jene Säure durch Überführung in Alkaloidsalze in optisch aktive Komponenten zu spalten, blieben indessen erfolglos.

Nachdem die optisch aktiven Formen des Phenyläthylamins, $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$, verhältnismäßig leicht zugänglich geworden sind³⁾, habe ich auch damit Spaltungsversuche an den Thiodilactylsäuren ausgeführt. Nach einigem Bemühen wurden von der monosymmetrischen Säure, worin ich zunächst die Racemform vermutete, sowohl das neutrale, wie das saure Salz in gut kristallisiertem Zustand erhalten; diese Salze gaben jedoch auch nach anhaltender fraktionierter Kristallisation lediglich inaktive Säure oder höchstens eine mit geringfügiger, möglicherweise von irgend einer Verunreinigung herrührender Aktivität.

¹⁾ Ann. Chem. 307, 133.

²⁾ Ber. 29, 1132 (1896).

³⁾ Dies. Journ. [2] 72, 307 u. ff. (1905).