

Berechnet für

$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot 4HgCl_2$	$C_{17}H_{25}NO_3 \cdot HCl \cdot 4HgCl_2$	$C_{17}H_{27}NO_3 \cdot HCl \cdot 4HgCl$
C 14.49	14.45	14.36 pCt.
H 1.73	1.84	1.98 »

Die gefundenen Zahlen geben freilich keinen sicheren Aufschluss darüber, ob das Mandragorin ein Isomeres der Belladonna-Alkaloïde oder ob darin eine Hydroverbindung zu erblicken ist; doch wird das letztere wahrscheinlicher gemacht. Ich werde versuchen, hydrirte Atropine darzustellen; vielleicht trägt ein Vergleich derselben mit dem Mandragorin zur Klärung der Frage bei.

Die Lösungen des Mandragorins und seiner einfachen Salze erzeugen sowohl innerlich, wie direct ins Auge gebracht, Mydriasis.

Reactionen:

Wässrige Pikrinsäurelösung bildet mit Mandragorinchlorhydrat nach einiger Zeit ein in hellgelben Nadeln ausfallendes Pikrat.

Phosphorwolframsäure erzeugt einen weissen Niederschlag.

Jodjodkalium ein öliges Perjodid.

Ferrocyankalium giebt keine Fällung.

Concentrirte Mineralsäuren bringen keine Farbenreaction hervor.

Breslau, im August 1889.

402. Th. Curtius: Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe (N_2)".

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. August.)

Lässt man Hydrazinhydrat auf Diketone einwirken, oder auf Körper, welche eine Ketogruppe in einem kohlenstoff- oder auch kohlenstoffstickstoffhaltigen Ringe enthalten, so wird der Sauerstoff der Ketogruppen durch die Hydrazogruppe (N_2H_2)" ersetzt, indem mit jedem Sauerstoffatom ein Molekül Hydrazinhydrat in Reaction tritt.

So entsteht aus Benzil zunächst Monohydrazobenzil,

$$\begin{array}{c} (N_2H_2)C \cdot C_6H_5 \\ | \\ COC_6H_5 \end{array}$$

(Schmelzpunkt 151°), und weiter Dihydrazobenzil,

$$\begin{array}{c} (N_2H_2)C \cdot C_6H_5 \\ | \\ (N_2H_2)C \cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Schmelzpunkt 147°), aus Isatin Hydrazoisatin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{N}_2\text{H}_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$

(Schmelzpunkt 219°)¹⁾.

In diesen meist farblosen Körpern ist das Ketosauerstoffatom durch die Gruppe $(\text{HN}-\text{NH})''$, nicht durch $(\text{N}-\text{NH}_2)''$ ersetzt. Sie spalten beim Destilliren ihren Stickstoff gasförmig ab, wie die Aldazine²⁾, indem die Wasserstoffatome der Hydrazogruppe N_2H_2 an den Kohlen-

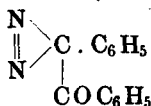
stoff wandern. So entsteht aus Monohydrazobenzil, $(\text{N}_2\text{H}_2)\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

Benzylphenylketon, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$; aus Hydrazoisatin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{N}_2\text{H}_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$,

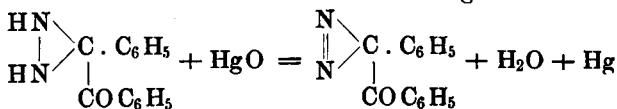
Pseudooxindol resp. Oxindol, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{array} > \text{CO}$.

Die Hydrazokörper sind keine starken Basen mehr, wie man hätte erwarten müssen, wenn in ihnen die Gruppe $(\text{N}-\text{NH}_2)''$ vorhanden wäre. Sie liefern aus demselben Grunde beim Schütteln mit Quecksilberoxyd in einer kalten Benzollösung, indem die beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe wegoxydirt werden, keine Tetrazone, sondern Körper, welche man als Ketone definiren muss, in welchen der Ketosauerstoff durch die Azogruppe $(\text{N}=\text{N})''$ ersetzt ist. Diese Körper sollen als Ketazoverbindungen bezeichnet werden.

Ketazodiphenylketon (Monoketazobenzil),



entsteht durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Monohydrazobenzil beim Schütteln in einer kalten Benzollösung nach der Gleichung:



ausserordentlich leicht und in berechneter Menge.

¹⁾ Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ketone, welche ich mit Hrn. Dr. Thun im hiesigen Laboratorium näher untersucht habe, erscheint demnächst eine ausführliche Abhandlung.

²⁾ Unter »Aldazinen« werden die Condensationsproducte von Aldehyden mit Hydrazinhydrat, $\text{R} \cdot \text{CH}=\text{N}$, z. B. Benzalazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}$ (cfr. Journ. f. prakt. Chem. [2], 39), verstanden.

Die anfangs farblose Lösung der Hydrazoverbindung färbt sich nach und nach tief orangeroth und hinterlässt nach dem Abfiltriren des Quecksilbers und dem Verdunsten des Benzols in der Kälte einen goldgelben, krystallinisch erstarrenden Rückstand, welcher abgepresst und aus trockenem Aether umkrystallisirt die gesuchte Verbindung in centimetergrossen, rechtwinkligen, glänzenden, durchsichtigen, ziegelrothen Tafeln erscheinen lässt.

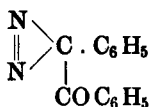
Ber. für		Gefunden
$\begin{array}{c} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CO C}_6\text{H}_5 \end{array}$		
C ₁₄	75.67	75.56 pCt.
H ₁₀	4.51	4.64 »
N ₂	12.61	12.70 »

Die Moleculargrösse der Verbindung wurde nach Raoult's Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung ermittelt.

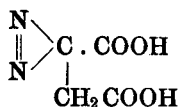
	Procentgehalt der Benzollösung an Ketazodiphenylketon	Gefundene Moleculargrösse	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O
I.	0.4445	M = 199.8—203.5	M = 222
II.	1.223	M = 198.5—201.8	M = 222
III.	2.487	M = 213	M = 222

Ketazodiphenylketon ist in allen seinen Eigenschaften den Diazofettsäuren täuschend ähnlich. Ist es doch, wie jene, durch die Gruppe

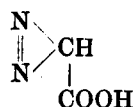
$\left(\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{N} \end{array} \right)$ charakterisirt. Die Ketazoverbindungen gehören daher in die Klasse der fetten Diazokörper:



Ketazobenzil



Diazobernsteinsäure



Diaoessigsäure.

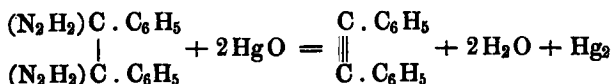
Ketazodiphenylketon ist stark gefärbt; es schmilzt bei 63° unter stürmischer Gasentwicklung und verpufft bei raschem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt. Mit Säuren übergossen braust der Körper auf; er wird schon durch kochendes Wasser unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung zersetzt. Bringt man Jod in die kalte ätherische Lösung von Ketazobenzil, so tritt sofort stürmische Gasentwicklung ein, eine Erscheinung, welche für die fetten Diazoverbindungen besonders charakteristisch ist.

Hydrazoisatin liefert durch Einwirkung von Quecksilberoxyd eine Verbindung von ganz analogen Eigenschaften, welche indessen noch nicht näher untersucht worden ist.

Dihydroazoverbindungen, wie das Dihydrazobenzil, $(\text{N}_2\text{H}_2)\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
 $(\text{N}_2\text{H}_2)\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 (Schmp. 147°), und das Dihydrazodiacetyl, $(\text{N}_2\text{H}_2)\text{C} \cdot \text{CH}_3$,
 $(\text{N}_2\text{H}_2)\text{C} \cdot \text{CH}_3$ (Schmp. 157°),

bilden unter den gleichen Umständen keine beständigen Diketazoverbindungen. Durch Schütteln mit Quecksilberoxyd in kalter Benzol-lösung entweicht aller Stickstoff unter vorübergehender Gelbfärbung der Flüssigkeit in Gasform.

So zerfällt Dihydrazobenzil mit Quecksilberoxyd nach der Gleichung:



glatt in Wasser, Quecksilber und Tolan (Schmelzpunkt 60°).

	Ber. für $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Gefunden
C_{14}	94.38	93.95 pCt.
H_{10}	5.62	5.74 „
	100.00	99.69 pCt.

Man ist also im Stande, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine Reihe von Ketokörpern — die gewöhnlichen einfachen Ketone reagieren in anderer Weise¹⁾ — den Sauerstoff der Ketogruppe durch die Azogruppe (N_2) zu ersetzen.

Da nun die Ketazokörper zweifellos die Gruppe $\left(\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \right)$ besitzen, weil dieselbe aus der Gruppe $\left(\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{NH} \end{array} \right)$ durch Oxydation

hervorgeht, und diese Substanzen den Diazofettsäuren in ihren Eigenschaften vollkommen ähnlich sind, so ist durch diese Synthese der Ketazoverbindungen umgekehrt auch ein neuer Beweis erbracht, dass die Diazofettsäuren in der That die von mir postulierte Constitution, d. h. die an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Azogruppe besitzen.

Ausführliche Untersuchungen über Ketazoverbindungen sind eingeleitet.

¹⁾ Es entstehen die »Ketazine« $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$, z. B. aus Aceton und Hydrazinhydrat Dimethylketazin, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$, welche unzersetzt destilliren. Vergl. darüber die später erscheinende ausführliche Abhandlung.