Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

44. Ueber symmetrisches Dibenzylhydrazin;

von

Th. Curtius und E. Quedenfeldt.¹⁾

Schon früher haben Curtius und Jay²⁾ gefunden, dass Benzalazin: $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$, das Kondensationsprodukt von Benzaldehyd mit Hydrazin, durch nascirenden Wasserstoff in symm. Dibenzylhydrazin, $C_6H_5CH_2.NH.NH.CH_2C_6H_5$, übergeführt werden kann. Sie stellten ein Chlorhydrat der Basis von Smpt. 140° dar. Bei dem Versuche, die Basis selbst abzuscheiden, erhielten sie einen schon in kürzester Zeit sich zersetzenden Körper, welcher nicht weiter untersucht wurde. Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen und berichten darüber im Folgenden.

Benzalazin, $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$, wird durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen zu symm. Dibenzylhydrazin reducirt gemäss der Gleichung:

Diese Base konnte in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen erhalten werden, doch gingen sie an der Luft alsbald in ein farbloses Oel über, wahrscheinlich unter Aufnahme von Sauerstoff. Einheitliche Produkte, welche die Zersetzung erklären konnten, liessen sich aus diesem Oel nicht erhalten. Mit 1 Aeq. einbasischer Säure bildet der Körper beständige Salze, von denen das Chlorhydrat und das pikrinsäure Salz sich besonders zur Charakterisirung eigneten.

Führt man die Reduction weiter, so geht symm. Dibenzylhydrazin unter Aufnahme von 2 weiteren H-Atomen unter Spaltung der Stickstoffbindung in 2 Mol. Benzylamin über:

¹⁾ Vergl. Erwin Quedenfeldt, „Ueber symm. Dibenzylhydrazin“, Inaug.-Dissertat., Kiel 1896, Druck von Schmidt u. Klaunig. — Ber. 28, 2345.

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 48.

Der Beweis für die angenommene Constitution des Dibenzylhydrazins wurde durch seine Ueberführung in eine Nitrosoverbindung geliefert.

Salpetrige Säure wirkt auf symm. Dibenzylhydrazin sofort unter Bildung eines sehr beständigen gelben Körpers, des Mononitrosodibenzylhydrazins: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, ein:

Vielfache Versuche haben gezeigt, dass es nur möglich ist, eine Nitroso-Gruppe einzuführen. Dasselbe Verhalten zeigt Hydrazobenzol, das symm. Diphenylhydrazin, indem auch bei diesem durch salpetrige Säure nur eine Nitroso-Gruppe eingeführt wird.¹⁾

Das Verhalten des Nitrosodibenzylhydrazins ist ganz dasjenige eines secundären Nitrosoamins.²⁾ So wird dasselbe durch conc. Salzsäure unter Abspaltung des leicht zersetzlichen Chlorides der salpetrigen Säure in symm. Dibenzylhydrazin zurückverwandelt:

Die allgemeine Reaction der Nitrosamine: durch vorsichtige Reduction in Hydrazine³⁾ überzugehen, legte den Versuch nahe, die eingeführte Nitrosogruppe zur Amidogruppe zu reduciren. Trotzdem die sorgfältigsten Versuche angestellt wurden nach Maassnahmen, wie solche Emil Fischer für die Reduction der Nitrosamine⁴⁾ angegeben hat, gelang es niemals, die Nitrosogruppe so zu reduciren, dass dieselbe in der Verbindung enthalten blieb. Dieselbe wurde als Ammoniak abgespalten und symm. Dibenzylhydrazin, oder bei stärkerer Reduction, besonders in saurer Lösung, Benzylamin zurückgebildet:

¹⁾ Ber. 2, 683; Ann. Chem. 190, 181.

²⁾ Ann. Chem. 128, 151.

³⁾ Das. 199, 308.

⁴⁾ Das. S. 228.

und

Das gleiche Verhalten hat Emil Fischer für das Aethylphenylnitrososemicarbazid¹⁾: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{NHCONHC}_2\text{H}_5$, für das Phenylnitrososemicarbazid²⁾: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{NHCONH}_2$, und für das Methylphenylnitrososemicarbazid³⁾: $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CONH}_2$,

nachgewiesen. Es gelang bei diesen 3 Verbindungen ebenfalls nicht, die Nitrosogruppe zu reduciren und dann zu Derivaten des Prozans, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, zu gelangen.

Ebenso wie es nur gelang, eine Nitrosogruppe einzuführen, liess sich auch nur ein Imid-Wasserstoffatom des symm. Dibenzylhydrazins durch Acetyl oder Benzoyl ersetzen. So wurden die schön krystallisirten, wohl beständigen Verbindungen des Acetyldibenzylhydrazins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, und des Benzoyldibenzylhydrazins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten.

Auch in diesen Verbindungen gelang es nicht, das zweite Imid-Wasserstoffatom etwa durch eine Nitrosogruppe zu ersetzen.

Trotz der dem Hydrazobenzol analogen Constitution zeigt symm. Dibenzylhydrazin, als Hydrazimethylenderivat, als Diphenylhydrazimethylen⁴⁾, wesentliche Unterschiede in seinem Verhalten gegenüber dem ersteren Körper. Dibenzylhydrazin zeigt schon eine stärkere Basicität, indem es mit Säuren Salze zu bilden vermag. Dibenzylhydrazin wird durch gelinde reducirende Mittel in 2 Mol. Benzylamin verwandelt, indem eine Spaltung zwischen den beiden Stickstoffatomen der Hydrazigruppe eintritt, während Hydrazobenzol unverändert bleibt oder sich in Benzidin umlagert. Eine derartige „Benzidinumlagerung“

¹⁾ Ann. Chem. 190, 113.²⁾ Das. S. 113.³⁾ Das. S. 165.⁴⁾ Dies. Journ. [2] 44, 96 u. ff.

wurde bei dem symm. Dibenzylhydrazin in keiner Weise beobachtet. Dieselbe hätte zu dem p-Diphenylmethyamin, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$, führen müssen. Dibenzylhydrazin ist aber gegen conc. Säuren vollkommen beständig. Ebenso verschieden ist das Verhalten des Hydrazobenzols und Dibenzylhydrazins gegen oxydirende Mittel. Schon gegen Luft höchst empfindlich, geht letzteres doch niemals in eine dem Azobenzol analoge Verbindung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, in Azophenylmethan, über. Durch Quecksilberoxyd wird es zwar angegriffen und in der That unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in einen Körper von der empirischen Zusammensetzung des gesuchten Azophenylmethans, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}_2$, verwandelt. Derselbe ist aber farblos und besitzt die doppelte Molekulargrösse. Da er ferner durch Einwirkung von conc. Säuren glatt im Sinne der Gleichung:

in 1 Mol. Benzalazin und in 1 Mol. salzsaures Dibenzylhydrazin gespalten wird, so besitzt er sehr wahrscheinlich die Constitution eines Bisazidiphenylmethans von der Formel:

Da Benzalazin beim Uebergang in Dibenzylhydrazin 4 Atome Wasserstoff aufnimmt, so liess sich erwarten, dass Benzalazin überhaupt die Rolle eines doppelt ungesättigten Körpers spielen und dem zufolge im Stande sein würde, auch Halogene oder Halogenwasserstoff zu binden, wobei Körper von der allgemeinen Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{XN} : \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{XN} \cdot \text{NX} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHX}_2 \cdot \text{N} : \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHX}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{X}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ erwartet werden mussten.

Bei der Einwirkung von Brom auf Benzalazin entstand das prachtvoll roth gefärbte und wohl krystallisirte Tetrabrombenzalazin:

welches dem symm. Dibenzylhydrazin analog zusammengesetzt ist. Dieser Körper ist noch unbeständiger als Dibenzyl-

hydrazin, indem er überaus leicht Brom abgibt, sobald er mit einer anderen Verbindung, wie z. B. Wasser, Alkohol oder Aceton in Berührung kommt. Durch Einwirkung von feuchter Luft entfärbt sich Tetrabrombenzalazin allmählich vollständig. Das Produkt besteht nach einiger Zeit wesentlich aus bromwasserstoffsauerm Benzalazin.

Durch Einwirkung von Alkohol wird das Tetrabromid schon in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt. Es entsteht hier Stickstoff und Benzalbromid, welch letzteres sich mit Wasser leicht in Benzaldehyd und Bromwasserstoff umsetzt:

und

Daher entsteht beim Erwärmen von Tetrabrombenzalazin mit Wasser allein nach der Gleichung:

sofort Stickstoff, Bromwasserstoff und Bittermandelöl.

Kommt das entstehende Benzalbromid nur mit Alkohol in Berührung, so zerlegt letzterer dasselbe in ganz eigenthümlicher Weise, ein Versuch, welcher übrigens auch mit auf gewöhnlichem Wege vorbereitetem Benzalbromid in gleicher Weise verlief. Es entsteht Bromäthyl und eine noch bromhaltige Flüssigkeit von constantem Siedepunkt, welche viel-

leicht die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{Br}}{\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}}$ besitzt und durch

Einwirkung von Wasser sofort in Benzaldehyd und Bromwasserstoff übergeht.

Die Fähigkeit des Tetrabrombenzalazins, in Berührung mit fremden Körpern leicht Brom abzugeben — für sich entwickelt es niemals Brom und ist bei Ausschluss der Feuchtigkeit vollkommen haltbar — liess die Substanz als guten Brom-

überträger erkennen. Aceton z. B. wird sofort nach der Gleichung:

quantitativ in 2 Mol. Monobromaceton und 1 Mol. zweifach-bromwasserstoffsäures Benzalazin umgewandelt.

Auch Chlor und Jod wirken auf Benzalazin addirend ein. Mit Chlor entsteht ein krystallisirtes, rosa gefärbtes Produkt, beim Zusammenschmelzen mit Jod erhält man tief stahlblaue Krystallprismen. Diese Verbindungen wurden noch nicht näher untersucht.

Behandelt man Benzalazin mit ätherischer Salzsäure, so verwandelt es sich spontan in einfach-salzsäures Benzalazin, indem in diesem Falle nur 1 Mol. Salzsäure addirt wird.

Experimentelles.

Symmetrisches Dibenzylhydrazin. (Hydraziphenylmethan.)

Zur Darstellung werden 26 Grm. reines Benzalazin in absolutem Alkohol gelöst und zu der lauwarmen Flüssigkeit allmählich 300 Grm. 4procent. Natriumamalgam zugegeben. Die Lösung erwärmt sich bei jedem Zusatz und wird durch Kühlung auf einer Temperatur von 40°—60° erhalten. Wenn nach 1½—2 Stunden alles Amalgam zu flüssigem Quecksilber geworden ist, wird die schmutzig graugrüne Lösung filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich bald in grossen, farblosen Blättern die Basis aus. Durch vorsichtigen Zusatz von kaltem Wasser vermehrt sich die Krystallisation bedeutend, doch muss zur Erhaltung eines reinen Produktes die Lösung nach jedem Zusatz von Wasser wieder klar werden. Die Ausbeute konnte, da die Basis sich an der Luft sehr rasch zersetzt, nicht genau festgestellt werden. Auch ihre directe Ueberführung in das beständige salzsaure Salz gab keine bessere Auskunft darüber. Durch Umwandlung in die Nitrosoverbindung lässt sich auf eine Ausbeute schliessen, die 60%₀

nicht übersteigt. Das von dem alkalischen Filtrat durch Absaugen befreite Dibenzylhydrazin wird mit viel Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Eine Analyse gab wegen der an der Luft sofort eintretenden Zersetzung nur annähernde Zahlen:

0,1317 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3805 Grm. CO_2 und 0,0833 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1038 Grm. C und 0,00925 Grm. H.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$:			Gefunden:
C_{14}	168	79,24 C	78,82 % C
H_{16}	16	7,54 H	7,02 „ H.

Symm. Dibenzylhydrazin bildet aus Alkohol grosse farblose Tafeln, welche bei 65° schmelzen. Mehrmaliges Umkrystallisiren setzt den Schmelzpunkt auf 61° — 62° herab. Wird die Basis längere Zeit in Alkohol gekocht, so lässt sie sich nicht mehr in der schön krystallisirten Form zurückerhalten. Ebenso lassen sich aus einer alkoholischen Lösung nach längerem Stehen die farblosen Krystalle durch Abdunsten nicht wiedergewinnen. Die Basis ist leicht löslich in Aether und Benzol, ein wenig schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig. Vollkommen unlöslich ist sie in Wasser. Unter Wasser schmilzt die Verbindung zu einem Oel, das auf der Oberfläche schwimmt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nach stundenlangem Kochen war eine Stickstoffabspaltung nicht bemerkbar. Beim Erkalten erstarrt das Oel zu krystallinischen Kugeln, die umkrystallisirt annähernd den Schmelzpunkt der unzersetzten Basis zeigen. Es tritt bei dieser gewaltsamen Behandlung des Basis der charakteristische Geruch des Benzaldehyds in Spuren auf; eine Probe gab mit Hydrazinsalz versetzt eine geringe Trübung von Benzalazin. An der Luft zersetzen sich die farblosen Blätter des Dibenzylhydrazins nach wenigen Stunden zu einem hellgelben, fast farblosen Oel, indem Sauerstoff der Luft aufgenommen wird. Versuche, die aufgenommene Menge Sauerstoff eudiometrisch zu bestimmen, scheiterten, da die sich bildende, an den Wandungen des Eudiometerrohres haftende ölige Masse von dem steigenden Quecksilber überdeckt und so der weiteren Einwirkung des Sauerstoffs entzogen wurde. Das an freier Luft entstehende farblose Oel wurde nach vielen Wochen zum Theil krystallinisch, doch zeigte das umkrystallisirte Produkt keinen constanten Schmelzpunkt. In

einer Kohlensäureatmosphäre halten sich die Krystalle der Basis völlig unzersetzt. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien sind sie ebenfalls selbst beim Kochen vollkommen beständig. Dibenzylhydrazin reducirt schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung. Nach längerem Stehen bildet sich ein schöner Metallspiegel; beim Kochen der Lösung entsteht der Silberspiegel sofort. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt.

Salzsaures symm. Dibenzylhydrazin,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}.$

Das Salz wird am reinsten durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung von Dibenzylhydrazin erhalten. Es fällt sofort ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der abgesogen, mit Aether gewaschen und am besten aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält so glänzende, grosse Tafeln, welche bei 153° schmelzen.

1. 0,1324 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3276 Grm. CO_2 und 0,0853 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0893 Grm. C und 0,00947 Grm. H.

0,0936 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 732 Mm. 10,0 Ccm. N; entsprechend 0,01844 Grm. N.

2. 0,1607 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 740 Mm. 16,4 Ccm. N; entsprechend 0,01903 Grm. N.

0,1191 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit AgNO_3 gefällt, 0,06871 Grm. AgCl; entsprechend 0,017 Grm. Cl.

Berechnet für				Gefunden:	
$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$:				1.	2.
C_{14}	168	67,60 C		67,45 % C	—
H_{17}	17	6,84 H		7,15 „ H	—
N_2	28	11,28 N		11,58 „ N	11,42 N
Cl	35,5	14,28 Cl		14,24 „ Cl	—
M	248,5	100,00		100,42 %.	

Salzsaures symm. Dibenzylhydrazin ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, schwerer in reinem Wasser. Auf Zusatz von Alkalien fällt aus der wässrigen Lösung die freie Basis in farblosen Blättern aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 65° zeigen. Das salzsaure Salz ist vollkommen beständig; an der Luft färbt es sich mit der Zeit schwach gelblich, ohne dass eine Veränderung des Schmelzpunktes eintritt.

Bei der Darstellung des salzsauren Dibenzylhydrazins wurden wiederholte Versuche angestellt, direct aus der Lösung des reducirten Benzalazins das salzsaure Salz der Basis in reiner Form zu gewinnen. Es hat sich ergeben, dass das erhaltene Produkt nicht nur von salzsaurem Benzalazin, welches von nicht reducirtem Benzalazin her stammt und nahezu denselben Schmelzp. 150° hat, verunreinigt wird, sondern auch von wechselnden, aber immerhin bedeutenden Mengen salzsauren Benzylamins, welch' letztere Basis sich stets bei noch so vorsichtiger Reduction des Benzalazins bildet. Eine vollständige Trennung dieser beiden salzsauren Salze gelang erst durch 4—5faches Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei das salzsaure Benzylamin sich zuletzt und zwar in schönen farblosen, glänzenden Blättern vom Schmelzp. 256° ausschied. Man gewinnt daher praktisch die Salze des Dibenzylhydrazins stets dadurch, dass man zunächst die Basis in der angegebenen Weise aus der alkalisch-alkoholischen Lösung, in welcher sie entstanden ist, krystallinisch abscheidet.

Pikrinsaures symm. Dibenzylhydrazin,
 $C_6H_5CH_2NH \cdot NHCH_2C_6H_5, C_6H_5 \cdot (NO_2)_3 \cdot OH.$

Zu der alkoholischen Lösung der freien Basis wird im Ueberschuss in Alkohol gelöste Pikrinsäure gegeben. Das Salz wird am besten durch Wasser als gelbe, flockige, leichte Masse ausgefällt, die abgesaugt und durch Auswaschen mit Wasser von der überschüssigen Pikrinsäure befreit wird. Das Produkt wird in heissem Alkohol gelöst, aus dem es beim Erkalten in prachtvoll intensiv gelben, strahlenförmigen Büscheln auskrystallisirt. Das Salz schmilzt bei 130° , ist in Aether und Alkohol schwer löslich und hält sich an der Luft vollkommen unzersetzt.

0,150 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2989 Grm. CO_2 und 0,0601 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0815 Grm. C und 0,0066 Grm. H.

0,3291 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 47 Ccm. N bei 22° und 748,8 Mm.; entsprechend 0,05245 Grm. N.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_6O_7$:			Gefunden:
C_{20}	240	54,42 C	54,33 % C
H_{16}	19	4,31 H	4,44 „ H
N_6	70	15,87 N	15,97 „ N
O_7	112	25,40 O	25,26 „ O
M	441	100,00	100,00 %.

Symm. Acetyldibenzylhydrazin,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{COCH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Zu der alkoholischen Lösung des reinen Dibenzylhydrazins wird Essigsäure-Anhydrid im Ueberschuss gegeben und die Flüssigkeit vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche aus Alkohol in schönen farblosen Krystallen prismatischer Form vom Schmelzpunkt 78° krystallisirt.

0,1763 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 0,4881 Grm. CO_2 und 0,1101 Grm. H_2O ; entsprechend 0,13311 Grm. C und 0,0122 Grm. H.

0,0912 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 9,6 Ccm. N bei 23° und 756,5 Mm.; entsprechend 0,0107712 Grm. N.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$:		Gefunden:
C_{16}	192	75,59 C	75,50 % C
H_{18}	18	7,08 H	6,92 „ H
N_2	28	11,03 N	11,08 „ N
O	16	6,30 O	6,50 „ O
M	254	100,00	100,00 % .

Symm. Acetyldibenzylhydrazin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether; unlöslich in Wasser. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es beständig. Das Wasserstoff-Atom der Imido-Gruppe kann durch langes Kochen mit überschüssigem Essigsäure-Anhydrid oder durch Erhitzen damit im geschlossenen Rohre durch eine zweite Acetylgruppe nicht ersetzt werden.

Symm. Benzoyldibenzylhydrazin,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Dibenzylhydrazin die auf 1 Mol. berechnete Menge Benzoylchlorid und verdampft auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist, so hinterbleibt ein dickes Oel, welches auf Zusatz von wenig Alkohol alsbald zu farblosen, körnigen Krystallen erstarrt, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 87° schmelzen.

0,1433 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,423 Grm. CO_2 und 0,0776 Grm. H_2O ; entsprechend 0,11517 Grm. C und 0,00862 Grm. H.

0,1220 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10 Ccm. N bei 21° und 759 Mm.; entsprechend 0,011357 Grm. N.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$:		Gefunden:
C_{21}	252	79,74 C	80,36 % C
H_{20}	20	6,32 H	6,15 „ H
N_2	28	8,86 N	9,10 „ N
O	16	5,08 O	4,39 „ O
M	316	100,00	100,00 %.

Symm. Benzoyldibenzylhydrazin ist leicht in Benzol und Aether löslich, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig. Gegen verdünnte Alkalien und Säuren ist es beständig.

Symm. Nitrosodibenzylhydrazin,
 $C_6H_5CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CH_2C_6H_5$.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung des symm. Dibenzylhydrazins concentrirte Natriumnitritlösung in geringem Ueberschuss, so fällt nach dem Ansäuern mit Essigsäure alsbald ein gelber, krystallinischer Körper aus, der auf Zusatz von Wasser allmählich vollständig abgeschieden wird.

Die Darstellung dieser Nitrosoverbindung kann auch unmittelbar in der alkalischen Lösung des Benzalazins, in welcher die Reduction vorgenommen wurde, erfolgen. Man giesst die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, säuert mit Essigsäure an und versetzt mit Natriumnitrit unter Kühlung. Zuweilen scheidet sich der Nitrosokörper in dicken, öligen Tropfen aus, welche jedoch nach längerem Stehen unter Wasser vollständig krystallisiren. Die Krystalle werden abgesaugt, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält prachttvoll hellgelb gefärbte, grosse Krystalle, welche den Schmelzp. 89° zeigen.

Aus 26 Grm. Benzalazin wurden auf diese Weise 15 Grm. Nitrosodibenzylhydrazin erhalten, was einer Ausbeute von 51% — 52% entspricht.

0,1620 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4175 Grm. CO_2 und 0,0848 Grm. H_2O ; entsprechend 0,11386 Grm. C und 0,00942 Grm. H.

0,1634 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24 Ccm. N bei 13° und 775,7 Mm.; entsprechend 0,0289 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$:		Gefunden:
C_{14}	168	69,70 C	70,08 % C
H_{15}	15	6,20 H	5,71 „ H
N_3	42	17,42 N	17,72 „ N
O	16	6,68 O	6,49 „ O
M	241	100,00	100,00 %.

Symm. Nitrosodibenzylhydrazin ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt bereits aus der warmen Lösung in schönen, gelben, wohlausgebildeten Säulen. Es ist vollkommen beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien, zeigt Liebermann's Nitrosoreaction aber reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Die Krystalle, welche aus Alkohol erhalten wurden, gehören dem triklinen System an.

Sie sind sehr breit in der makropinaköidalen Zone entwickelt, mit vorherrschenden Prismen, verschiedenen Domen, einer Pyramide und wahrscheinlich auch einem schmalen Makropinaköid. Die Ausbildung in der brachypinaköidalen Zone ist nur sehr schmal. Die Auslöschungsschiefe $\frac{a}{b} \propto \tilde{P} \propto$ ist eine verhältnissmässig nur geringe; für $\frac{a}{b} \propto \tilde{P} \propto$ beträgt sie jedoch etwa 45° .

Einwirkung von conc. Salzsäure auf Nitrosodibenzylhydrazin.

Concentrirte wässrige, oder alkoholische Salzsäure wirken schon in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung auf Nitrosodibenzylhydrazin ein. Die Lösung entfärbt sich vollständig. Beim vorsichtigen Eindampfen hinterbleibt ein weisses, krystallinisches Salz, welches nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 153° zeigt und sich als salzsaures Dibenzylhydrazin ausweist. Auf Zusatz von Alkali zur alkoholischen Lösung fällt nach dem Verdünnen mit Wasser die freie Basis vom Schmelzp. 65° aus.

0,1759 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4352 Grm. CO_2 und 0,1180 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1187 Grm. C und 0,0123 Grm. H.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$:		Gefunden:
C_{14}	168	67,60 C
H_{17}	17	67,48 % C
		6,90 „ H.

Das so gewonnene salzsaure Dibenzylhydrazin wurde mit Natriumnitrit wieder in die Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 89° übergeführt.

0,1615 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4151 Grm. CO_2 und 0,0843 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1132 Grm. C und 0,00936 Grm. H.

0,1664 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,0 Ccm. N bei 23° und 739,6 Mm.; entsprechend 0,02927 Grm. N.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$:			Gefunden:
C_{14}	168	69,70 C	70,09 % C
H_{15}	15	6,20 H	5,79 „ H
N_3	42	17,42 N	17,59 „ N
O	16	6,68 O	6,53 „ O
M	241	100,00	100,00 %

Reduction des symm. Nitrosodibenzylhydrazins.

Nitrosodibenzylhydrazin wird leicht von reducirenden Mitteln angegriffen.

A) Energische Reduction.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Nitrosokörpers etwas Eisessig und in kleinen Portionen Zinkstaub, so tritt lebhaftere Erwärmung ein. Nach kurzer Zeit ist die über dem Zink stehende Lösung vollkommen entfärbt. Nach dem Abfiltriren wurde die Flüssigkeit stark alkalisch gemacht und mit Wasser verdünnt. Neben Zinkhydroxyd schied sich ein farbloses Oel mit aminartigem Geruch aus. Letzteres wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Nach dem Eindampfen des Destillates blieb eine farblose, krystallinische Masse zurück, von der ein Theil in absolutem Alkohol unlöslich war. Letzterer erwies sich durch Ueberführung in das Platindoppelsalz als reines Chlorammonium. Der lösliche Theil krystallisirte aus der alkoholischen Flüssigkeit in grossen, blättrigen Krystallen vom Schmelzp. 256° und gab beim Uebergiessen mit Alkali ein farbloses Oel, welches Benzylamin war.

Analyse des Platindoppelsalzes:

0,14 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0614 Grm. Pt.

Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$:			Gefunden:
Pt	194	43,91 Pt	43,85 % Pt.

Analyse des salzs. Benzylamins:

0,1774 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3843 Grm. CO_2 und 0,1039 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1046 Grm. C und 0,01154 Grm. H.

0,1697 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,7 Cem. N bei 20° und 769 Mm.; entsprechend 0,017 Grm. N.

0,1665 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1671 Grm. $AgCl$; entsprechend 0,0413 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_7H_{10}NCl$:		Gefunden:
C ₇	84	58,44 C	58,50 % C
H ₁₀	10	6,96 H	6,50 „ H
N	14	9,86 N	10,02 „ N
Cl	35,5	24,74 Cl	24,80 „ Cl
M	143,5	100,00	99,82 % .

Das Nitrosodibenzylhydrazin wurde also bei dieser Art von Reduction in Ammoniak und 2 Mol. Benzylamin verwandelt.

B) Schwache Reduction.

1. In alkalischer Lösung. Zu der alkoholischen Lösung des Nitrosokörpers wurde die für 4 Wasserstoffatome berechnete Menge 4procent. Natriumamalgams bei Zimmertemperatur gesetzt. Es trat sofort eine lebhafte Reaction unter allmählicher Entfärbung der Lösung ein. Gegen Ende der Reaction roch die Flüssigkeit nach Ammoniak. Eine Probe lieferte mit Benzaldehyd nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern kein Condensationsprodukt. Eine andere Probe reducirte Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht. Die Hauptmenge der Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt. Es schied sich zum Theil nicht reducirtes Nitroso-Produkt, daneben Dibenzylhydrazin aus, welche gemeinsam abfiltrirt, durch Salzsäure getrennt und nach dem Umkrystallisiren durch die betreffenden Schmelzpunkte charakterisirt wurden.

2. In saurer Lösung. Bei diesen Versuchen wurden genau die Vorschriften eingehalten, welche E. Fischer¹⁾ für die Reduction der Nitrosamine und alkylirten Nitrosoharnstoffe vorschreibt. Nitrosodibenzylhydrazin wurde in Alkohol gelöst und eine genügende Menge Zinkstaub hinzugefügt. Zu dem mit Eiswasser gekühlten Gemisch wurde unter häufigem Durchschütteln in sehr kleinen Portionen die für 4 Wasserstoffatome berechnete Menge Eisessig hinzugegeben. Bei jedesmaligem Zusatz von Säure trat Erwärmung ein, die durch Kühlung des Gefäßes sich bald verringerte. Die Temperatur von 12° wurde während der ganzen Dauer der Reaction nicht überschritten. Nach Zusatz der letzten Säuremenge wurde durch eine sofort entnommene Probe der Flüssigkeit Fehling'sche

¹⁾ Ann. Chem. 199, 288.

Lösung nicht reducirt; ebenso wenig nach 1, 2 und 3 Stunden oder an den folgenden Tagen. Nun wurde die Lösung von dem Zinkstaub abfiltrirt und mit Wasser verdünnt. Dabei schied sich ebenfalls noch nicht reducirtes Nitrosodibenzylhydrazin aus. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht, wobei in weissen Blättchen Dibenzylhydrazin auskrystallisirte. Beide Körper zeigten ihre charakteristischen Schmelzpunkte.

**Versuche, Dibenzylhydrazin in Diphenyl-p-Dimethylamin,
 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$, umzuwandeln.**

Versuch I. Uebergiesst man Dibenzylhydrazin mit concentrirter Salzsäure in der Kälte, so ballt es sich zu festen Klumpen zusammen, welche allmählich hart werden. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen farblosen Blätter zeigten den Schmelzp. 153° des salzsauren Dibenzylhydrazins; sie konnten leicht in die Nitrosoverbindung vom Schmelzp. 89° übergeführt werden.

Versuch II. Die freie Basis wurde mit concentrirter Salzsäure lange Zeit gekocht. Hierbei trat ein schwacher Geruch nach Benzaldehyd auf, der eine geringe Zersetzung des Dibenzylhydrazins anzeigte. Nach dem Erkalten schieden sich schöne Krystalle des salzsauren Dibenzylhydrazins vom Schmelzp. 153° aus. Aus der alkalisch gemachten Mutterlauge schied sich wieder die unveränderte Basis vom Schmelzpunkt 65° ab.

Versuch III. Auf Dibenzylhydrazin wurde kalte concentrirte Schwefelsäure gegossen. Die Basis löste sich in derselben allmählich auf. Durch Eingiessen in verdünnte Natronlauge wurde die unveränderte Basis in farblosen Blättern vom Schmelzp. 65° zurückerhalten und durch Ueberführung in die gelbe Nitrosoverbindung charakterisirt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass symm. Dibenzylhydrazin durch Mineralsäuren nicht in einen benzidinähnlichen Körper umgewandelt werden kann.

Symm. Dibenzylhydrazin wird in alkoholischer, leichter noch in benzolischer Lösung durch Quecksilberoxyd schon bei

geringer Erwärmung zu einem vollkommen farblosen Körper oxydirt, der aus Alkohol in schönen langen Nadeln vom Schmelzp. 152° erhalten wird. Es ist rathsam, nicht mehr als die berechnete Menge Quecksilberoxyd zur Oxydation zu verwenden, da bei einem grösseren Ueberschuss desselben die Bildung einer bedeutenden Menge Benzalazin bemerkbar wird.

1. 0,1592 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4759 Grm. CO_2 und 0,0964 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1299 Grm. C und 0,0107 Grm. H.

2. 0,1515 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4459 Grm. CO_2 und 0,0886 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1216 Grm. C und 0,00984 Grm. H.

0,1319 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,7 Ccm. N bei 10° und 770 Min.; entsprechend 0,01784 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:	
$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4$:			1.	2.
C_{28}	336	80,10 C	80,52 C	80,27 % C
H_{28}	28	6,57 H	6,72 H	6,50 „ H
N_4	56	13,33 N	—	13,53 „ N
M	420	100,00 C	—	99,30 % .

Bestimmung der Molekulargrösse von Bis-Azidiphenylmethan durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes seiner Lösung in Eisessig:

	Gebrauchter Eisessig	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Eisessig	Gefrierpunkt der Lösung	Depression
1.	18,2 Grm.	0,0748 Grm.	0,4109 %	3,745	3,69	0,045
2.	22,85 „	0,2732 „	1,195 „	1,67	1,27	0,4

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4$:		1.	2.
M	420	423	422.

Bis-Azidiphenylmethan ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich. In Aether ist es fast unlöslich, in Eisessig löst es sich in der Wärme leicht und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es vollkommen beständig. Beim Erhitzen für sich im Glühröhrchen verpufft es mit starker Rauchentwicklung.

Zersetzung des Bis-Azidiphenylmethans durch concentrirte Salzsäure.

Bis-Azidiphenylmethan wird beim Erwärmen mit concentrirter alkoholischer Salzsäure glatt in 1 Mol. Benzalazin und 1 Mol. salzsaures Dibenzyldiazin gespalten.

4 Grm. wurden mit der 5fachen Menge concentrirter alkoholischer Salzsäure übergossen und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es tritt keine Stickstoffentwicklung auf. Die nach beendeter Zersetzung gelb gefärbte Lösung wurde mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich alles gebildete Benzalazin in gelben Flocken ausschied. Nach Klärung der Flüssigkeit wurde das Benzalazin abgesogen, gewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator gewogen. Das gesammte Filtrat wurde eingeeengt und in einem gewogenen Glasschälchen auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft. Schliesslich wurde das zurückgebliebene salzsaure Dibenzyldiazin völlig bei 100° getrocknet und gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzalazin	1,9 Grm.	1,96 Grm.
salzs. Dibenzyldiazin	2,3 „	1,99 „.

Tetrabrombenzalazin, $C_6H_5CHBr \cdot NBr \cdot NBr \cdot CHBrC_6H_5$.

Lässt man zu einer kalten Lösung von Benzalazin in trockenem Chloroform oder besser in Tetrachlorkohlenstoff die zur Aufnahme von 4 Atomen berechnete Menge Brom allmählich zufließen, so fällt alsbald ein prachtvoll rothes, grob krystallinisches Pulver aus, welches abgesogen und mit dem Lösungsmittel gewaschen wird. Man kann die Substanz aus reinem, trockenem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiren. Schmelzp. 134°. Nur das ganz frisch bereitete und sofort im Vacuum getrocknete Produkt ergab die richtige Zusammensetzung.

1. 0,3370 Grm. gaben, mit CuO und PbCrO₄ verbrannt, 0,4164 Grm. CO₂ und 0,0815 Grm. H₂O; entsprechend 0,11356 Grm. C u. 0,00905 Grm. H.

0,3392 Grm. gaben, mit CuO und PbCrO₄ verbrannt, 17 Ccm. N bei 21° und 760,6 Mm.; entsprechend 0,01935 Grm. N.

0,3143 Grm. gaben nach Carius 0,4502 Grm. AgBr; entsprechend 0,190 Grm. Br.

386 Curtius u. Quedenfeldt: Ueb. symm. Dibenzylhydrazin.

2. 0,1808 Grm. gaben, mit CuO und PbCrO₄ verbrannt, 0,2194 Grm. CO₂ und 0,0369 Grm. H₂O; entsprechend 0,0598 Grm. C und 0,0041 Grm. H.

0,2487 Grm. gaben, mit CuO und PbCrO₄ verbrannt, 14,2 Cem. N bei 22° und 756,2 Mm.; entsprechend 0,011999 Grm. N.

0,3210 Grm. gaben nach Carius 0,2828 Grm. AgBr; entsprechend 0,120 Grm. Br.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ Br ₄ :		1.	2.
C ₁₄	168	31,90 C	33,69 C	33,07 % C
H ₁₂	12	2,27 H	2,68 H	2,26 „ H
N ₂	28	5,53 N	5,70 N	6,30 „ N
Br ₄	320	60,50 Br	58,82 Br	59,65 „ Br
M	528	100,00	100,89	101,28 % .

Behandelt man das frische Bromprodukt nicht ganz genau unter den angegebenen Vorsichtsmassregeln, so erhält man in der Analyse viel zu wenig Brom. Gefunden wurden z. B. 54,48%, 53,09%, 45,4%, 45,1%, 44,4%, 43,1% Brom.

Tetrabrombenzalazin verliert an feuchter Luft die rothe Farbe in wenig Tagen, ohne dass Brom als solches entweicht. Es hinterbleibt eine gelbe, krystallinische Masse, welche lebhaft Feuchtigkeit anzieht und mit der Zeit vollständig zerfliesst. Die Flüssigkeit besteht zum grössten Theil aus in wässrigem Bromwasserstoff gelöstem Benzalazin. Tetrabrombenzalazin schmilzt unzersetzt bei 134° zu einem rothen Oele, welches bei weiterem Erwärmen nur Spuren von freiem Brom abgibt. Der Schmelzfluss erstarrt wieder krystallinisch. Die Verbindung überträgt Brom auf fast alle Lösungsmittel und kann daher nur aus Körpern wie Chloroform oder Chlorkohlenstoff umkrystallisirt werden. In kaltem Wasser ist die Verbindung zunächst unlöslich, wird aber von warmem Wasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Es entstehen Benzaldehyd, Bromwasserstoff und etwas Benzalazin.

Körper (C₁₇H₁₃N₃)₂.

Stellt man Tetrabrombenzalazin aus Benzalazin in Chloroformlösung mit überschüssigem Brom dar, so erhält man kaum mehr als die Hälfte der Ausbeute. Es nimmt jedenfalls das Chloroform an der Reaction theil. Denn lässt man Brom auf eine Lösung von Benzalazin in Tetrachlorkohlenstoff einwirken, so erhält man quantitativ und in sehr

schöner Form den Tetrabromkörper. Erhalten wurden aus 2 Grm. Benzalazin 5 Grm. Brombenzalazin (berechnet 5,2 Grm.). Das rothe Filtrat, welches von mehreren Darstellungen von Tetrabrombenzalazin in Chloroformlösung gesammelt wurde, enthält zunächst keine Spur, nach einigen Tagen aber grosse Mengen von Bromwasserstoff. Chloroform und Bromwasserstoff wurden auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein rothes Oel, welches beim Eingiessen in Wasser gelbliche Klumpen einer festen Substanz ausschied. Der ölige Theil wurde von diesen durch Aether leicht getrennt und erwies sich als Benzaldehyd. Die feste Masse wurde aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und ergab als einfachste Zusammensetzung die Formel $C_{17}H_1N_3$.

1. 0,1527 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4413 Grm. CO_2 und 0,0709 Grm. H_2O ; entsprechend 0,12035 Grm. C und 0,00787 Grm. H.

0,1814 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26 Ccm. N bei 19° und 760,8 Mm.; entsprechend 0,02988 Grm. N.

2. 0,1660 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4796 Grm. CO_2 und 0,0806 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1308 Grm. C und 0,00795 Grm. H.

Berechnet auf			Gefunden:		
$C_{17}H_{13}N_3$:			1.	2.	
C_{17}	204	78,80 C	78,81 C	78,79	% C
H_{13}	13	4,93 H	5,15 H	4,8	„ H
N_3	42	16,27 N	16,27 N	—	„ N
M	259	100,00	100,23	—	% .

Bestimmung der Molekulargrösse durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes einer Lösung der Substanz:

I. in Nitrobenzol:

	Gebrauchtes Nitrobenzol	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt von		Depression
				Nitrobenzol	der Lösung	
	28,5 Grm.	0,7069 Grm.	2,48	2,91	2,43	0,48

II. in Eisessig:

	Gebrauchter Eisessig	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt von		Depression
				Eisessig	der Lösung	
1.	24,6 Grm	0,5895 Grm.	2,39	3,66	3,39	0,27
2.	24,6 „	0,6598 „	2,68	3,39	3,12	0,27

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	
			1.	2.
M	518	516,6	577	582.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass die einfachste Formel $C_{17}H_{13}N_3$ verdoppelt werden muss. Ein Körper von der Formel $C_{34}H_{26}N_6$ besitzt die Molekulargrösse: 518. Die Constitution dieser Verbindung ist unbekannt. Grosse farblose Prismen vom scharfen Schmelzp. 207° , welche sehr schwer in Wasser löslich sind, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol oder Benzol, und ziemlich leicht in Eisessig oder Nitrobenzol. Der Körper verhält sich gegen Säuren wie eine schwache Base und ist im übrigen sehr indifferent. Weitere Untersuchungen sind über denselben noch nicht angestellt worden.

Tetrabrombenzalazin und Aceton.

In durch Bisulfit gereinigtes trocknes Aceton wurde in kleinen Portionen Tetrabrombenzalazin eingetragen. Die anfangs rothe Lösung wurde nach wenig Augenblicken völlig farblos. Es zeigte sich keine Gasentwicklung. Die Flüssigkeit nimmt einen furchtbaren, zu Thränen reizenden Geruch an. Bei Zusatz von Aether fällt sogleich gelbes, krystallinisches Doppel-Bromwasserstoff-Benzalazin aus. Das Filtrat von letzterem wurde der Destillation unterworfen. Auf dem Wasserbade geht Aether und überschüssiges Aceton über, dann durch langsam gesteigerte Evacuation die letzten Antheile von Aceton, bis schliesslich bei 70° unter 20 Mm. Druck ein farbloses Oel überging, das sich als Monobromaceton erwies.

0,3160 Grm. gaben nach Carius 0,4352 Grm. AgBr; entsprechend 0,1850 Grm. Br.

	Berechnet für C_3H_5OBr :		Gefunden:
Br	80	58,39 Br	58,54 % Br.

Analyse des bromwasserstoffsäuren Benzalazins:

0,1320 Grm. gaben nach Carius 0,138 Grm. AgBr; entsprechend 0,05872 Grm. Br.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2Br_2$:		Gefunden:
Br	80	43,24 Br	44,48 % Br.

Tetrabrombenzalazin und Alkohol.

Tetrabrombenzalazin löst sich in absolutem Alkohol leicht schon in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung auf. Die Flüssigkeit entfärbt sich dabei vollkommen. Der Stickstoff wurde durch das verdrängte Luftvolum in bekannter Weise¹⁾ gemessen.

1. 0,5028 Grm. gaben bei 17° und 760 Mm. 21 Ccm. N; entsprechend 0,02364 Grm. N.

2. 0,7072 Grm gaben bei 17° und 760 Mm. 26,5 Ccm. N; entsprechend 0,02982 Grm. N.

3. 0,5701 Grm. gaben bei 17° und 760 Mm. 22,0 Ccm. N; entsprechend 0,0253 Grm. N.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{14}H_{12}N_2Br_4$:		1.	2.	3.
N ₂	28	5,3 N	4,72 N	4,26 N
				4,48 % N.

Wie man sieht, wird der Stickstoff nur annähernd vollständig abgespalten; es findet sich dem entsprechend auch im Rückstand stets etwas Benzalazin.

Die alkoholische Auflösung des Tetrabromids wird im Vacuum auf dem Wasserbade fractionirt. Zunächst gehen Bromäthyl und überschüssiger Alkohol über, Bromwasserstoff ist nicht vorhanden. Die Hauptmenge geht bei 50° unter 15 Mm. Druck als farbloses, eigenthümlich ätherisch riechendes Oel über, welches einen Bromgehalt bis zu 14% aufwies. Die Zusammensetzung dieses Oeles ist noch nicht festgestellt.²⁾ Es ist identisch mit dem durch Zersetzen von auf anderem Wege bereitetem Benzalbromid mit Alkohol erhaltenem Oel. Beide Oele wurden durch Wasser in Benzaldehyd, Alkohol und Bromwasserstoff zerlegt.

Zum Vergleich wurde reines Benzalbromid aus Bittermandelöl und Bromphosphor dargestellt. Dasselbe ist merkwürdiger Weise ein noch wenig untersuchter Körper und Angaben über seine Darstellung finden sich nur bei Michaelson, Lippmann.³⁾ Die Quellen zu diesen Angaben haben wir nicht benutzen können.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 417.

²⁾ Eine Brombestimmung nach Carius explodirte äusserst heftig, als die Salpetersäure in der Kälte das Oel benetzte. Herr Dr. Quedenfeldt wurde dabei unglücklicher Weise schwer verletzt. Th. Curtius.

³⁾ Bull. poc. chim. 4, 251.

Phosphorpentabromid wirkt unter Erwärmung auf Benzaldehyd ein. In 70,3 Grm. Benzaldehyd werden allmählich 286 Grm. Phosphorpentabromid eingetragen. Praktischer lässt man auf das im geschlossenen Kolben abgewogene Phosphorpentabromid langsam die angegebene Menge Benzaldehyd träufeln. Das Gemisch wird längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und das sich daneben bildende Phosphoroxybromid, welches bereits in der Vorlage zu grossen farblosen Blättern erstarrt, ohne Kühler abdestillirt. Das zurückgebliebene Benzalbromid wird unter vermindertem Druck fractionirt und geht die Hauptmenge constant bei 156° unter 23 Mm. Druck über.

Benzalbromid ist ein an der Luft rauchendes, farbloses, schweres Oel vom spec. Gew. = 1,51 bei 15° nach Westfal. Es hat stark lichtbrechende Eigenschaften. Eine Bestimmung seines Brechungsexponenten wurde im hiesigen physikalischen Institut ausgeführt. Die Messungen wurden mit dem Spectrometer vorgenommen; das Oel wurde in die Höhlung eines Prismas eingelassen.

1. Berechnung des Prismenwinkels.

Für die eine brechende Kante war die Ablesung auf dem Spectrometer, auf das scharfe Bild des Spaltes eingestellt $85^{\circ} 34' = a$.

Für die zweite brechende Kante $187^{\circ} 53' = b$.

$$\text{Prismenwinkel} = \frac{b - a}{2} = 51^{\circ} 5' = g.$$

2. Berechnung des Brechungsindex.

Für den Lichtstrahl einer Natriumflamme war die Ablesung auf dem Spectrometer $173^{\circ} 20' = x$.

Für den durch das Benzalbromid-Prisma abgelenkten Lichtstrahl war die Ablesung auf dem Spectrometer eingestellt im Minimum der Ablenkung für die D-Linie $175^{\circ} 30' = y$.

Ablenkung $y - x = 32^{\circ} 10' = D$.

$$\text{Brechungsexponent } n = \frac{\sin \frac{1}{2} (D + g)}{\sin \frac{1}{2} g} = 1,541.$$

Benzalbromid besitzt demnach den Brechungsexponenten $n_D = 1,541$. Es siedet unter 20 Mm. Druck bei 155° unzer setzt. Durch Wasser wird es in der Kälte sofort in Benzaldehyd und Bromwasserstoff gespalten!

Mit Alkohol reagirt Benzalbromid eigenthümlich. Es müsste analog der Einwirkung von Benzalchlorid auf Alkohol¹⁾ im Sinne der Gleichung:

Benzylenglycoläthyläther erhalten werden unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Es entsteht aber Bromäthyl, welches bei 39° übergeht und eine ätherische Flüssigkeit, welche unter 20 Mm. Druck bei 50°—60° destillirt. Letztere ist noch bromhaltig und zerfällt durch Wasser in der Kälte alsbald in Benzaldehyd, Alkohol und Bromwasserstoff. Dieser Körper konnte noch nicht genauer untersucht werden. Er ist aber jedenfalls identisch mit dem bei der Zersetzung von Tetrabrombenzalazin und Alkohol erhaltenen Produkt.

Lässt man Alkohol auf Tetrabrombenzalazin einwirken und giesst die entstandene klare Flüssigkeit in kaltes Wasser, so wird sie sofort in Benzaldehyd und Bromwasserstoff, wie leicht nachgewiesen werden konnte, zerlegt. Zog man den Benzaldehyd mit Aether aus und verdunstete, so blieb nach dem Uebergang des Benzaldehyds etwas hochsiedendes Oel übrig, welches bald krystallinisch wurde und sich als Benzalazin auswies. Die Menge dieses Körpers entsprach der bei der Zersetzung des Tetrabrombenzalazins durch Alkohol nicht abgegebenen Stickstoffmenge. Ebenso wurde in den letzten Tropfen des Destillates, welches Bromäthyl und unter 20 Mm. Druck ein bei 50° siedendes Oel gegeben hatte, Benzalazin gefunden.

Einfach-chlorwasserstoffsäures Benzalazin,

Aus der ätherischen Lösung von Benzalazin wird durch trocknes Salzsäuregas sofort in gelblichen Flocken einfach salzsaures Benzalazin vom Schmelzp. 150° gefällt.

0,1522 Grm. gaben nach Carius 0,0921 Grm. AgCl; entsprechend 0,0228 Grm. Cl.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$:	Gefunden:
Cl	35,5 14,45 Cl	14,98 % Cl.

¹⁾ Ann. Chem. 102, 356.

Benzalazin und Chlor.

Benzalazin wird in Chloroform gelöst, und in die erkaltete Lösung trocknes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich und muss abgekühlt werden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein röthlich gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisch wird. Die aus Alkohol umkrystallisirten Nadeln zeigten den Schmelzp. 57° . Der Körper wurde noch nicht analysirt.

Benzalazin und Jod.

Benzalazin wird mit der für 4 Atome berechneten Menge Jod zusammengeschmolzen. Die erkaltete tiefblaue Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisirt. Stahlblaue Nadeln vom Schmelzp. 150° . Auch dieser Körper wurde noch nicht weiter untersucht.

Abgeschlossen, Kiel, im Februar 1896.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf die aliphatischen Ketone $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$;

von

G. Ponzio und A. De-Gaspari.

Wenn salpetrige Säure auf die aliphatischen Ketone $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ einwirkt, so bildet sich eine Isonitrosoverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{R}$, die auch als Monoxim von einem α -Diketone betrachtet werden kann; nun haben wir uns vorgenommen, zu untersuchen, welche von den zwei Methylengruppen in den Ketonen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ von salpetriger Säure angegriffen wird.

Aus folgenden Versuchen gelangten wir zu dem Schluss, dass: bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ketone $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ (wenigstens in denen,