

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone und Orthodiketone;

von

Th. Curtius und K. Thun.

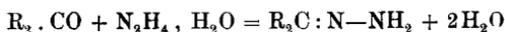
Diamid wirkt bekanntlich auf Aldehyde noch in stark mineral-saurer Lösung unter Bildung von Condensationsprodukten leicht ein.

Mit Ketonen der verschiedensten Art reagirt es dagegen in saurer Lösung gar nicht, weil die entstehenden Körper nicht wie die Condensationsprodukte von Hydrazin mit Aldehyden in dieser Lösung beständig sind, sondern durch Säuren schon in der Kälte wieder in ihre Componenten zerfallen. Man gewinnt die Condensationsprodukte von Hydrazin und Ketonkörpern daher am besten durch Einwirkung des Hydrates auf die letzteren, mit oder ohne Zusatz von Alkohol.

I. Hydrazinhydrat und Monoketone.

Hydrazinhydrat wirkt auf die gewöhnlichen Monoketone in zweierlei Weise ein.

1. Trägt man die Ketone in überschüssiges Hydrazinhydrat ein, so entstehen nach der Gleichung:



secundäre, unsymm. Hydrazine, welche sehr unbeständiger Natur sind, indem sie ausserordentlich leicht schon in der Kälte unter Hydrazinabspaltung nach der Gleichung:



in die sehr beständige Form der Azine übergehen.

2. Dieselben Azine gewinnt man unmittelbar, wenn man die berechnete Menge Hydrazinhydrat zu 2 Mol. Keton hinzufügt:

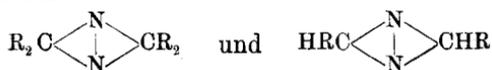


Wir haben zunächst die nach dieser zweiten Reaction entstehenden, beständigen Azine näher untersucht und die allgemeine Gültigkeit des Processes festgestellt¹⁾; und zwar haben wir Hydrazinhydrat auf Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Methylhexylketon, Diäthylketon und Acetophenon einwirken lassen.

Sämmtliche Körper reagiren in derselben Weise mit Diamid unter Bildung gut charakterisirter Körper, und zwar die niederen Glieder mit grosser Heftigkeit in der Kälte, die höheren durch Erwärmen, Acetophenon erst im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur.

Die Reaction geht also in der Weise vor sich, dass sich gerade wie bei der Einwirkung von Aldehyden auf Hydrazin 2 Mol. Keton mit 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigen.²⁾ Will man die entstehenden Azine mit einem allgemeinen Namen bezeichnen, so erscheint uns der Ausdruck „Ketazin“ im Gegensatz zu den „Aldazinen“, den analog constituirten Condensationsprodukten von Hydrazin mit Aldehyden, zweckmässig zu sein. Streng genommen sind diese Körper im Sinne der früher gegebenen Nomenclatur³⁾ Derivate des Azimethylens $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$.

Die Ketazine und Aldazine könnten, wie früher von dem Einen von uns schon ausgeführt wurde⁴⁾, auch im Sinne nachstehender Formel:



constituirt sein.

Nachdem sich aber, wie in der nachfolgenden Abhandlung über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzophenon gezeigt werden wird, herausgestellt hat, dass in den Monoketonen der Ketosauerstoff nicht durch die Gruppe $(\text{NH}-\text{NH})''$ sondern durch die Gruppe $(\text{N}-\text{NH}_2)''$ ersetzt wird, erscheint

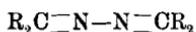
¹⁾ Ueber die unsymm. secund. Hydrazine, welche als Condensationsprodukte von 1 Mol. Hydrat und 1 Mol. Keton entstehen, vergl. die nachfolgenden Abhandlungen von Curtius und Rauterberg und Curtius und Pflug.

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 43.

³⁾ Dies. Journ. [2] 44, 96.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 39, 137.

sowohl für die Aldazine wie für die Ketazine die Constitutionsformel:



die meiste Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

Die Ketazine sind unzersetzt destillirende Körper. Diejenigen von ihnen, welche fette Alkyle enthalten, sind flüssig und spec. leichter als Wasser; diejenigen, welche mit aromatischen Kohlenstoffresten verbunden sind, bilden feste Substanzen.

Die Aldazine zerfallen dagegen bekanntlich durch Destilliren in Stickstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzalazin $C_6H_5CH:N-N:CHC_6H_5$ z. B. in Stickstoff und Stilben.¹⁾ Bei manchen Gliedern wird diese Spaltung allerdings erst durch anhaltendes Kochen erreicht.

Die Ketazine lösen sich in Alkohol und in Aether. Die kohlenstoffärmsten Glieder mischen sich aber auch mit Wasser; die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome rasch ab. Im Gegensatz zu den Aldazinen werden die Ketazine ferner schon durch verdünnte Säuren in der Kälte unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt. Gegen Alkalien sind sie sehr beständig, sogar in der Wärme; ebenso gegen alkalische Reductionsmittel (Natrium in alkoholischer Lösung), während die Aldazine bei der gleichen Behandlung leicht in symm. secundäre Hydrazine, resp. 2 Mol. des betreffenden primären Amins übergehen.²⁾

Bisdimethylazimethylen und Bismethylpropylazimethylen scheinen durch Natriumamalgam gar nicht verändert zu werden; Bisphenylmethylazimethylen wurde zunächst ebenfalls nicht angegriffen, bei längerem Stehen oder durch Erwärmen ging es unter Wasseraufnahme wieder in Acetophenon und Hydrazin über.

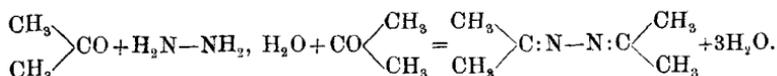
Die Ketazine reduciren Fehling's Lösung in Folge ihrer Beständigkeit gegen Alkali gar nicht, ammoniakalische Silberlösung erst durch anhaltendes Kochen oder durch langes Stehen in der Kälte. Am Lichte und an der Luft färben sich insbesondere die kohlenstoffreichen Glieder gelb und erleiden allmählich Zersetzung. Bismethylphenylazimethylen ist auch in reinem Zustande strohgelb.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 45.

²⁾ Das. S. 47.

Bisdimethylazimethylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}-\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Hydrazinhydrat wirkt, auf Aceton getropft, mit explosionsartiger Heftigkeit und unter starker Erhitzung.



Zu 22 Grm. Aceton wurden 10 Grm. Hydrazinhydrat allmählich unter Abkühlung gefügt. Der Acetongeruch verschwindet schon nach kurzer Zeit und macht einem bitterlichen Geruch nach Coniin Platz; nach Zusatz des letzten Tropfens des Hydrates ist auch die Reaction beendet. Die wasserklare Flüssigkeit wurde über viel Pottasche einige Stunden getrocknet, hierauf abgegossen und der fractionirenden Destillation unterworfen. Nahezu der ganze Kolbeninhalt destillirte bei 131° über. Erhalten wurden 16,5 Grm. reines Produkt.

Bisdimethylazimethylen ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlich scharfem, bitterlichem Geruch. Es siedet vollkommen unzersetzt bei 131° , besitzt das spec. Gew. 0,8365 bei $21,5^\circ$, (nach Westphal) und ist mit Wasser, Aether oder Alkohol in jedem Verhältniss mischbar.

Durch Mineralsäuren, auch durch Pikrinsäure, wird es schon in der Kälte in Aceton und Hydrazin gespalten; gegen Alkalien ist es vollkommen beständig.

0,1639 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3848 Grm. CO_2 und 0,1588 Grm. H_2O ; entsprechend 0,10494 Grm. C und 0,017644 Grm. H.

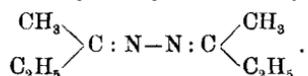
0,2666 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 744 Mm. 61 Ccm. N, entsprechend 0,067612 Grm. N bei 760 Mm. und 0° .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$:		Gefunden:
C ₆	72	64,28	64,03 %
H ₁₂	12	10,72	10,76 „
N ₂	28	25,00	25,36 „
M	112	100,00	100,15 % .

Bestimmung der Molekulargrösse nach V. Meyer im Anilinbade.

$p = 0,0735$ Grm.	$V = 16,5$ Ccm.	$B = 736$ Mm.
Gefunden:		Berechnet:
D 3,682		3,843
M 106,3		112.

Bismethyläthylazimethylen:



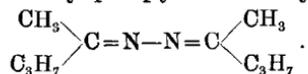
Zu 27 Grm. Methyläthylketon wurden 10 Grm. Hydrazinhydrat tropfenweise zugefügt. Die Mischung erwärmt sich bis zum Sieden und trübt sich bald durch Ausscheidung von Wasser. Das über Pottasche getrocknete Produkt (23 Grm.) wurde der fractionirenden Destillation unterworfen. Die Fraction von 167°—172° ergab 20 Grm. Substanz und bestand, wie aus der Analyse ersichtlich, aus reinem Ketazin, obgleich kein ganz constanter Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck erhalten werden kann. Das so gewonnene Bismethyläthylazimethylen ist in seinen Eigenschaften den Bisdimethylazimethylen sehr ähnlich, es besitzt nicht so intensiven Geruch, ist farblos und hat bei 24° das spec. Gew. 0,8335 (nach Westphal). Siedepunkt 168°—172°; bei 12 Mm. 75°. Es ist in Wasser schwerer löslich als die Bisdimethylverbindung.

0,1335 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3354 Grm. CO₂ und 0,1398 Grm. H₂O; entsprechend 0,91472 Grm. C und 0,015333 Grm. H.

0,1568 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,8 Ccm. N bei 24° und 747 Mm., entsprechend 0,031726 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet für C ₈ H ₁₆ N ₂ :		Gefunden:
C ₈	96	68,57	68,51 %
H ₁₆	16	11,43	11,63 „
N ₂	28	20,00	20,23 „
M	140	100,00	100,37 %.

Bismethylpropylazimethylen:



34 Grm. Methylpropylketon wurden mit 10 Grm. Hydrazinhydrat vermischt; es tritt nur schwache Erwärmung ein. Man beendet die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Erhalten wurden 30 Grm. über Pottasche getrocknete Flüssigkeit, welche durch zweimaliges Fractioniren 19 Grm. bei 195°—200° siedendes Bismethylpropylazimethylen ergaben. Dieser Körper ist den vorherbeschriebenen Ketazinen sehr ähnlich; es löst sich schwer in Wasser, besitzt einen eigen-

166 Curtius u. Thun: Einwirk. von Hydrazinhydrat

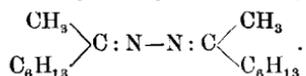
thümlichen, an Pfeffermünz erinnernden Geruch, und hat das spec. Gew. 0,8330 bei 24° (nach Westphal). Siedepunkt 95° bei 12 Mm.

0,1215 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3172 Grm. CO₂ und 0,1315 Grm. H₂O; entsprechend 0,086509 Grm. C und 0,014611 Grm. H.

0,1317 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 739 Mm. 20,7 Ccm. N; entsprechend 0,022432 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf C ₁₀ H ₂₀ N ₂ :		Gefunden:
C ₁₀	120	71,43	71,20 %
H ₂₀	20	11,90	12,02 „
N ₂	28	16,67	17,03 „
M	168	100,00	100,25 ⁰ / ₅ .

Bismethylhexylazimethylen:



5 Grm. Hydrazinhydrat wurden mit 25 Grm. Methylhexylketon 3 Stunden gekocht. Beim Fractioniren des über Pottasche getrockneten Produktes gingen noch 5 Grm. des unveränderten Ketons vom Siedepunkt 170° über, zwischen 286°—290° destillierte das Ketazin als schwach gelbe Flüssigkeit. Zurück blieb ein braunes Oel, welches nicht weiter untersucht wurde. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 13 Grm.

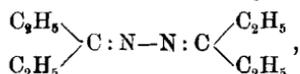
Bismethylhexylazimethylen ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlich basischem Geruch. Es besitzt das spec. Gew. 0,8300 bei 24° (nach Westphal). Siedep. 150° bei 12 Mm.

0,1500 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4172 Grm. CO₂ und 0,1721 Grm. H₂O; entsprechend 0,11377 Grm. C und 0,019122 Grm. H.

0,1234 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 746 Mm. und 24° 12,5 Ccm. N; entsprechend 0,013742 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf C ₁₆ H ₃₂ N ₂ :		Gefunden:
C ₁₆	192	76,19	75,85 %
H ₃₂	32	12,70	12,75 „
N ₂	28	11,11	11,13 „
M	252	100,00	99,73 % .

Bisdiäthylazimethylen:



wurde wie die beschriebenen Ketazine dargestellt. Die Beendigung der Reaction musste durch Kochen herbeigeführt werden.

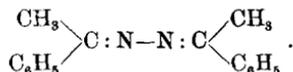
Aus 26 Grm. Diäthylketon und 9 Grm. Hydrazinhydrat wurden 20,5 Grm. Ketazin vom Siedep. 190° — 195° und dem spec. Gew. 0,836 bei 24° (nach Westphal) gewonnen. Es ist den beschriebenen Ketazinen sehr ähnlich; sein Geruch gleicht demjenigen des Bisdimethylazimethylens. Siedep. 92° bei 12 Mm.

0,1870 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3572 Grm. CO_2 und 0,1440 Grm. H_2O ; entsprechend 0,094718 Grm. C und 0,01600 Grm. H.

0,1350 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 740 Mm. 20,7 Cem. N; entsprechend 0,022583 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$:		Gefunden:
C_{10}	120	71,48	71,10 %
H_{20}	20	11,90	11,67 „
N_2	28	16,67	16,72 „
M	168	100,00	99,49 % .

Bismethylphenylazimethylen:



Acetophenon wirkt nicht in der Kälte, sehr schwer nur durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf Hydrazinhydrat ein; die Einwirkung vollzieht sich am besten im geschlossenen Rohr. 5 Grm. Acetophenon wurden mit $1\frac{1}{2}$ Grm. Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Das Ketazin schied sich nach dem Erkalten in Gestalt einer gelben Krystallmasse aus, welche von einem gelben Oel und einer wässrigen Flüssigkeit (Hydrazinhydrat enthaltend) durchtränkt war. Der feste Körper wurde von dem Oel abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten. Das abfiltrirte Oel verwandelte sich durch Schütteln und längeres Stehenlassen mit Wasser in einen feinen, gelblichen Niederschlag, der sich nach dem

Umkrystallisiren aus Alkohol als identisch mit dem festen Körper erwies.¹⁾

Bismethylphenylazimethylen krystallisirt in gelben, anisotropen Prismen, welche in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in Wasser unlöslich sind. Es schmilzt bei 121° und siedet über 360° völlig unzersetzt. Der Schmelzpunkt änderte sich durch viermaliges Destilliren nicht. Durch Kochen mit Säuren zerfällt es leicht wieder unter Wasseraufnahme in Acetophenon und Hydrazinsalz.

1. 0,1530 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4545 Grm. CO₂ und 0,170 Grm. H₂O; entsprechend 0,1239 Grm. C und 0,0177 Grm. H.

0,1270 Grm. gaben bei 14° und 742 Mm. 13,5 Ccm. N, entsprechend 0,015509 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1430 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4250 Grm. CO₂ und 0,0868 Grm. H₂O; entsprechend 0,1159 Grm. C und 0,009644 Grm. H.

0,1430 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 742 Mm. 15 Ccm. N, entsprechend 0,0171895 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

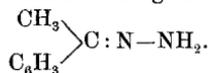
Berechnet auf C ₁₅ H ₁₆ N ₂ :			Gefunden:	
			1.	2.
C ₁₅	192	81,35	81,01	81,04 %
H ₁₆	16	6,78	7,05	6,74 „
N ₂	28	11,87	12,21	12,02 „
M	236	100,00	100,27	99,80 %

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone.²⁾

In den Diketonen werden durch Einwirkung von Hydrazinhydrat die Ketosauerstoffatome successive durch die Hydrazin-Gruppe (N₂H₂)' ersetzt.³⁾ Untersucht wurden Benzil und Diacetyl, welch' letzteres Hr. Prof. von Pechmann uns in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

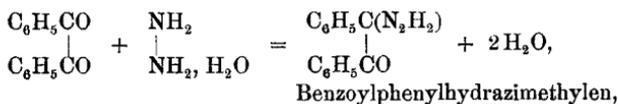
Kocht man 1 Mol. Hydrazinhydrat mit 1 Mol. Benzil in alkoholischer Lösung, so entsteht in berechneter Menge nach der Gleichung:

¹⁾ Vergl. die nachfolgende Abhandlung von Curtius und Pflug über unsymm. secund. Hydrazine. Das gelbe Oel ist der Körper



²⁾ Ber. 22, 2161.

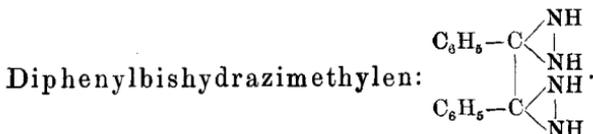
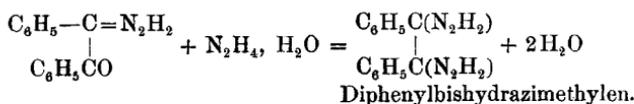
³⁾ Die in dies. Journ. 39, 131 ausgesprochene Ansicht über die Einwirkung von Diamid auf Ketone hat sich nur in einem Falle (siehe Diacetyl und Hydrazinhydrat) bestätigt.



ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ | \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$, welcher

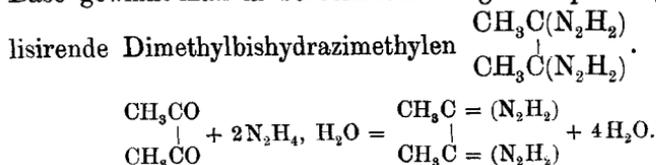
als Hydrazimethylen¹⁾ $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ | \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ zu bezeichnen ist, in welchem

die beiden Wasserstoffatome des Methylens durch Benzoyl und Phenyl ersetzt sind. Diese Reaction vollzieht sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Kocht man dagegen Benzil mehrere Tage in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Hydrazinhydrat, oder erwärmt man die Mischung im geschlossenen Rohre einige Stunden auf Wasserbadtemperatur, so wird auch die zweite Ketogruppe durch die Gruppe (N_2H_2) ersetzt. Es entsteht nach der Gleichung:



Denselben Körper erhält man, wenn man das schon fertige Benzoylphenylhydrazimethylen mit wenig Alkohol und 1 Mol. Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohre einige Zeit lang im Wasserbade erhitzt.

Auf Diacetyl wirkt dagegen Hydrazinhydrat schon in der Kälte sehr heftig ein. Durch Zusatz von 2 Mol. der Base gewinnt man in berechneter Menge das prächtig krystallisirende Dimethylbishydrazimethylen



¹⁾ Dies. Journ. 44, 96.

Acetylmethylhydrazimethylen $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2\text{H}_2) \end{array}$ ist bisher nicht isolirt worden.¹⁾

Für derartige Condensationsprodukte zwischen Hydrazin und Ketonen, z. B. für dasjenige, welches sich aus äquimolekularen Mengen von Diamid und Benzil bildet, sind a priori folgende zwei Constitutionsformeln möglich:



Wären diese Körper unsym. Hydrazine im Sinne der Formel I, so würden dieselben nach Analogie der später zu beschreibenden, wirklich also constituirten Körper²⁾ basischer Natur sein. Sie verhalten sich aber vielmehr wie schwache Säuren. So giebt Benzoylphenylhydrazimethylen auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak noch ein gelbes Silbersalz. Es besitzt ferner 2 Wasserstoffatome, welche durch Acetyle vertreten werden können.

Diese Hydrazimethylenverbindungen condensiren sich weiter nicht mehr in wässriger Lösung mit Aldehyden, eine Reaction, welche bei allen Hydrazinen, welche die Gruppe (N—NH₂)" oder (NHNH₂)" enthalten, niemals ausbleibt. Sie bilden durch Oxydation nicht Tetrazokörper³⁾, sondern die Hydrazigruppe (NH—NH)" geht in die Azogruppe (N=N)" über.⁴⁾ Sie destilliren nicht unzersetzt wie die prim. und unsymm. secund. Hydrazine³⁾, sondern gehen unter Stickstoffverlust in die betreffenden Kohlenwasserstoffe über. Durch verdünnte Säuren und durch Alkalien werden diese Körper nur verhältnissmässig schwierig angegriffen. Durch Kochen mit Wasser werden sie nicht verändert.

Wir haben vor allem das interessante Verhalten dieser Hydrazimethylenderivate gegen Quecksilberoxyd und beim Destilliren für sich in den Kreis unserer Untersuchung gezogen.

¹⁾ Vergl. den experimentellen Theil dieses Abschnittes.

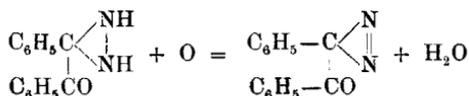
²⁾ Vergl. die nachfolgenden Abhandlungen von Curtius und Rauterberg und Curtius und Pflug.

³⁾ Dasselbst.

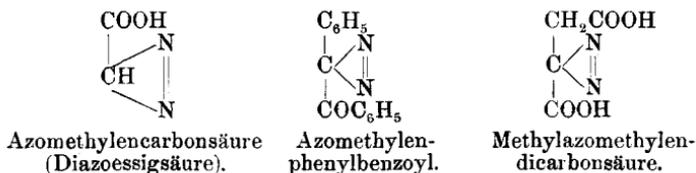
⁴⁾ Ber. 22, 2161.

Verhalten der Hydrazimethylenderivate gegen Quecksilberoxyd.

Schüttelt man Benzoylphenylhydrazimethylen in einer Benzollösung in der Kälte mit Quecksilberoxyd, so treten die beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe (N₂H₂)' mit dem Sauerstoff des Quecksilberoxyds als Wasser aus; es entsteht nach der Gleichung:

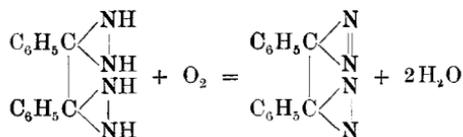


Benzoylphenylazomethylen, welches sich ganz wie die analog constituirte Azomethylen-carbonsäure (Diazoessigsäure) und die Methylazomethylen-dicarbon-säure (Diazobernsteinsäure) verhält.¹⁾



Diese Azoverbindung und ihre Umsetzungsprodukte werden in einer besonderen Abhandlung beschrieben werden.²⁾

Diphenylbishydrazimethylen wird unter denselben Bedingungen ebenfalls sehr leicht durch Quecksilberoxyd oxydirt. Es sollte nach der Gleichung:



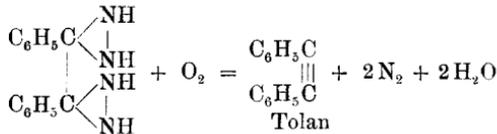
Diphenylbisazomethylen entstehen.

Dieser Körper zersetzt sich jedoch spontan in der kalten Benzollösung unter Stickstoffentwicklung. Die anfangs roth

¹⁾ Ber. 22, 2161.

²⁾ Siehe Curtius u. Lang: „Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe“.

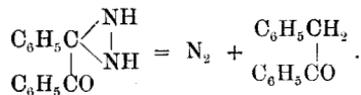
gewordene Lösung wird farblos, und liefert beim Verdunsten die berechnete Menge an Tolan. Diphenylbishydrazomethylen zerfällt demnach durch Einwirkung von Quecksilberoxyd nach der Gleichung:



glatt in Wasser, Stickstoff und Tolan.

Verhalten der Hydrazimethylen-derivate beim Erhitzen für sich.

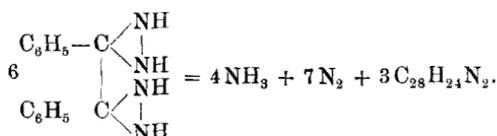
Die Hydrazimethylenverbindungen spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sehr leicht den Gesamtgehalt an Stickstoff gasförmig ab, während die beiden Wasserstoffatome der Hydrazigruppe mit dem Kohlenstoffatom, an welchem diese Gruppe sich befindet, verbunden werden. Nebenher verläuft eine secundäre Reaction, indem ein kleiner Theil des Stickstoffs mit Wasserstoff als Ammoniak abgespalten wird. Letztere Reaction tritt stärker auf, wenn man bei gewöhnlichem, nicht vermindertem Luftdruck arbeitet. Erhitzt man Benzoylphenylhydrazimethylen auf 150°, so schmilzt es, indem gleichzeitig eine regelmässige Stickstoffentwicklung beginnt, die sich durch weiteres Erhitzen lebhaft steigert; als Endprodukt erhält man Benzoylphenylketon. (Desoxybenzoin.)



Während Benzoylphenylhydrazimethylen durch Erhitzen im Sinne obiger Gleichung fast quantitativ zerfällt, zersetzt sich Diphenylbishydrazimethylen beim Destilliren im Vacuum gegen 230° unter reichlicher Ammoniak- und Stickstoffentwicklung. Nach Beendigung der Reaction krystallisirt neben Spuren eines nach Benzotrinitril riechenden Oeles beim Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2$ in feuriggelben, blitzenden Prismen

(Schmelzp. 161°) aus. Die Ausbeute an dieser Substanz beträgt mehr als 60%.

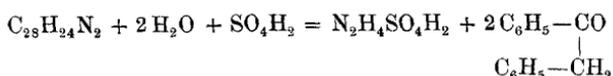
Diese Reaction verläuft vielleicht nach der Gleichung:



Das Produkt ist, wie aus folgenden Reactionen hervorgeht, eine ächte Aziverbindung.

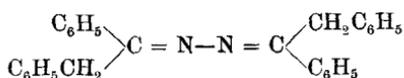
1. Die Substanz wird von Quecksilberoxyd beim Kochen in Benzollösung nicht verändert, enthält also keine oxydirbaren Wasserstoffatome mehr am Stickstoff.

2. Sie zerfällt durch Kochen mit Mineralsäuren glatt nach der Gleichung:

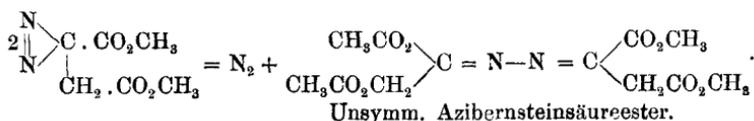


in Hydrazinsalz und Benzylphenylketon.

3. Sie zerfällt durch längeres Erhitzen für sich bis zur Siedetemperatur in Stickstoff und einen bei 258° schmelzenden weissen Körper, welcher nicht näher untersucht wurde. Auf Grund dieser Reactionen ist der Körper als Bisbenzylphenylazimethylen zu betrachten und ihm sehr wahrscheinlich die Constitutionsformel:

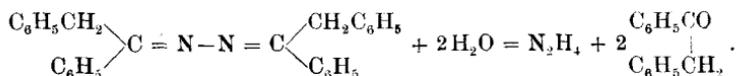


zuzuschreiben, d. h. der Körper entspricht in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten der früher beschriebenen unsymm. Azibernsteinsäure¹⁾, deren Ester sich durch Erhitzen aus Diazobernsteinsäureester unter Stickstoffentwicklung bildet.

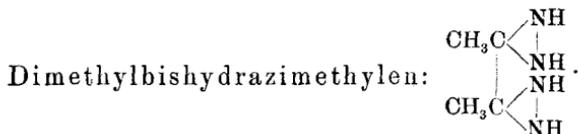


¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 134.

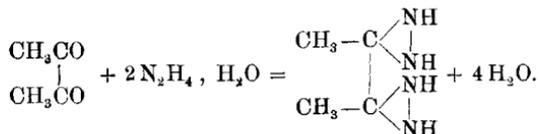
Der Zerfall der Verbindung durch Kochen mit Säuren in Benzylphenylketon und Hydrazinsalz erläutert fast mit Sicherheit die Constitution der Verbindung:



Diesen Körper kann man ebenfalls durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzylphenylketon synthetisch darstellen.



2 Mol. Hydrazinhydrat wirken auf Diacetyl unter Bildung von Dimethylbishydrazimethylen sehr lebhaft ein:



Zu 2 Grm. Diacetyl wurden allmählich 2,5 Grm. Hydrazinhydrat zugesetzt. Die Reaction geht unter heftigem Zischen und grosser Wärmeentwicklung vor sich, so dass sorgfältiges Kühlen angezeigt erscheint. Nach Zusatz der Hälfte des Hydrates scheidet sich ein gelbes, in der Kälte erstarrendes Oel (wahrscheinlich die noch nicht isolirte Monohydrazimethylen-

verbindung Acetylmethylhydrazimethylen $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} | \\ \text{NH} \end{array} \end{array}$) aus.

Um die Reaction nach dem Eintragen der zweiten Hälfte des Hydrates zu beendigen, ist Erwärmen erforderlich, bis das Produkt zu einer festen, schwach gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrt, die aus heissem Alkohol leicht umkrystallisirt werden kann. Bei langsamem Erkalten scheidet sich der Körper in prachtvollen, farblosen, glänzenden Prismen aus, welche bei 158° schmelzen. Das so erhaltene Dimethylbishydrazimethylen ist in kaltem Wasser und in Benzol schwer löslich. Von heissem Alkohol werden sehr beträchtliche Mengen aufgenommen. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Sie ergiebt

auf Zusatz von Silbernitrat ein gelblich gefärbtes Silbersalz, welches sehr schnell reducirt wird. Von Säuren wird der Körper schon in der Kälte zerlegt, gegen Alkalien ist er ebenfalls recht unbeständig. Fehling's Lösung wird in der Kälte reducirt.

0,175 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2730 Grm. CO₂ und 0,1393 Grm. H₂O; entsprechend 0,074454 Grm. C und 0,015477 Grm. H.

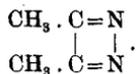
0,1231 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 743 Mm. 56 Ccm. N; entsprechend 0,061023 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf C ₄ H ₁₀ N ₄ :		Gefunden:
C ₄	48	42,11 C	42,49 % C
H ₁₀	10	8,77 H	8,83 „ H
N ₄	56	49,12 N	49,57 „ N
M	114	100,00	100,89 % .

Dimethylaziäthan: $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{N} \\ | \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{N} \end{array}$. Dieser Körper wurde an Stelle des erwarteten Methylacetylhydrazimethylens

$\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{C} \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array}$ durch äquimolekulare Einwirkung von Diacetyl

auf Hydrazinhydrat erhalten. Die Constitution dieses Körpers entspricht, da diese sauerstofffreie Verbindung durch Kochen mit Säuren wieder in die Componenten zerfällt, sehr wahrscheinlich der Formel:



Es ist dies der einzige bisher beobachtete Fall, in welchem 1 Mol. Diamid sich mit 2 Ketogruppen in einem Mol. Diketon condensirt, eine Erscheinung, welcher man auf Grund der postulirten Gleichwerthigkeit der beiden Amide des Diamids a priori wohl oftmals zu begegnen hätte erwarten müssen.¹⁾ Die Verbindung besteht nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol aus einem mattgelben, mikrokristallinischen Pulver, welches über 270° schmilzt. Der Körper wird durch Reiben eminent elektrisch. In siedendem Alkohol und Benzol ist er sehr schwer, in Wasser fast unlöslich.

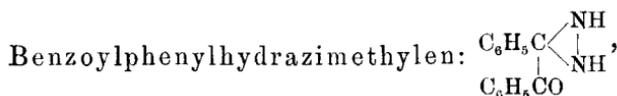
¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 131.

176 Curtius u. Thun: Einwirk. von Hydrazinhydrat

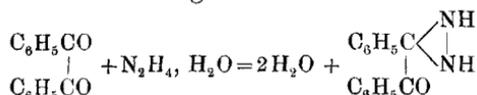
1. 0,0655 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1403 Grm. CO₂ und 0,0471 Grm. H₂O; entsprechend 0,03825 Grm. C und 0,05233 Grm. H.

2. 0,1257 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 36,6 Cem. N bei 10° und 733 Mm., entsprechend 0,04225 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf C ₁₄ H ₆ N ₂ :		Gefunden:
C ₄	48	58,55 C	58,30 % C
H ₆	6	7,30 H	7,99 „ H
N ₂	28	34,15 N	33,60 „ N
M	82	100,00	99,89 % .



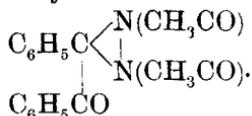
entsteht nach der Gleichung:



aus äquimolekularen Mengen von Hydrazinhydrat und Benzil langsam schon in der Kälte.

20 Grm. Benzil wurden in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, zu der Lösung 6 Grm. (1 Mol.) Hydrazinhydrat hinzugefügt und einige Minuten gekocht. Schon nach kurzer Zeit wird die anfangs gelbe Flüssigkeit vollkommen farblos. Nach dem Erkalten, Absaugen und Waschen mit Alkohol wurde fast die berechnete Menge (20 Grm.) in weissen Krystallschuppen gewonnen. Durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man nur noch wenig von der Substanz in Gestalt eines etwas gelb gefärbten Krystallpulvers.

Benzoylphenylhydrazimethylen ist in Wasser schwer, in kaltem Alkohol ziemlich, in heissem leicht löslich. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht ein gelbes, sehr empfindliches Salz. Der Körper schmilzt bei 151° unter Stickstoffentwicklung. Durch Kochen mit Säuren wird er wieder in Hydrazinsalz und Benzil zerlegt. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht die später zu beschreibende Verbindung



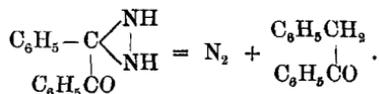
0,1720 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4710 Grm. CO₂ und 0,0840 Grm. H₂O; entsprechend 0,12845 Grm. C und 0,00933 Grm. H.

0,1505 Grm. gaben, mit Natronkalk erhitzt, soviel NH₃, dass 13,1 Ccm. $\frac{1}{10}$ normaler SO₄H₂ gesättigt wurden; entsprechend 0,01834 Grm. N.

	Berechnet auf C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O:		Gefunden:	
C ₁₄	168	75,00 C	74,68	% C
H ₁₂	12	5,85 H	5,42	„ H
N ₂	28	12,50 N	12,18	„ N
O	16	7,15 O	7,72	„ O
M	224	100,00	100,00	% .

Derivate des Benzoylphenylhydrazimethylens.

Benzoylphenylhydrazimethylen zerfällt beim Destilliren ziemlich glatt in Stickstoff und Phenylbenzylketon (Desoxybenzoïn):



5 Grm. Substanz wurden unter stark vermindertem Druck zuerst am Rückflusskühler gekocht und dann überdestillirt. Beim Schmelzen des Körpers beginnt bereits eine lebhaft Gasentwicklung, welche durch stärkeres Erhitzen bald zu Ende geführt werden kann. Es destillirt bei etwa 30 Mm. Druck eine klare Flüssigkeit über, welche bei 220° constant siedet und durch Abkühlen sofort zu einer weissen, strahlig krystallinen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man den Körper in grossen weissen Blättern. Im Fractionskölbchen bleiben noch geringe Mengen eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs zurück, welcher nicht näher untersucht wurde. Die Ausbeute an reinem Destillat betrug nahezu 60%. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt (55°) und Siedepunkt (315°) des Benzylphenylketons (Desoxybenzoïn).

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

1. 0,1230 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3835 Grm. CO₂ und 0,0690 Grm. H₂O; entsprechend 0,10459 Grm. C und 0,00766 Grm. H.

2. 0,1010 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3160 Grm. CO₂ und 0,0602 Grm. H₂O; entsprechend 0,086181 Grm. C und 0,006888 Grm. H.

	Berechnet auf C ₁₄ H ₁₂ O:		Gefunden:	
			1.	2.
C ₁₄	168	85,72	85,04	85,32 %
H ₁₂	12	6,12	6,23	6,61 „
O	16	8,16	8,73	8,07 „
M	196	100,00	100,00	100,00 % .

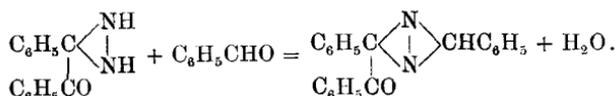
Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoylphenylhydrazimethylen.

Phenylbenzoylhydrazimethylen lässt sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt condensiren. Die Reaction zwischen dem Wasserstoff der Hydrazigruppe und dem Aldehydsauerstoffatom tritt jedoch nicht, wie bei Körpern, welche die Gruppe (= NNH₂)' oder (= NHNH₂)' enthalten, beim Schütteln mit Wasser ein, sondern vollzieht sich nur, wenn man die Componenten direct auf dem Wasserbade erhitzt.¹⁾

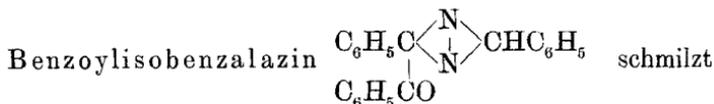
20 Grm. Phenylbenzoylhydrazimethylen wurden mit 10 Grm. Benzaldehyd durch Erwärmen auf dem Wasserbade verflüssigt; es entsteht nach kurzer Zeit eine gelbbraune, zähe Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Das von dem Reactionswasser durch Abpressen und Zerreiben auf dem Thonteller befreite Produkt wird aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Man erhält es daraus in grossen, kugeligen Krystallaggregaten. Aus siedendem Alkohol scheidet es sich als gelbes Krystallmehl, oder bei langsamem Erkalten der Lösung in kleinen, glänzenden, hochgelben Prismen aus.

Der Körper ist, wie die Analyse beweist, durch Condensation gleicher Moleküle Bittermandelöl und Phenylbenzoylhydrazimethylen entstanden.



Man kann denselben als ein Benzoylbenzalazin auffassen, in welchem die Stickstoffatome beiderseits mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Derselbe soll als Benzoylisobenzalazin bezeichnet werden.



bei 150°, ist in Wasser nicht, in heissem Alkohol schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Der Körper siedet unter 80 Mm. Druck gegen 300° völlig unzersetzt.

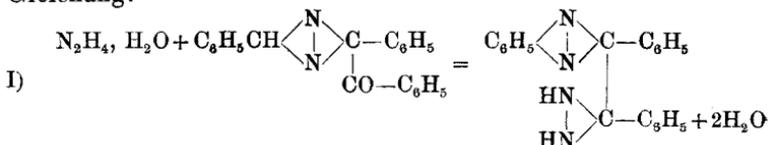
¹⁾ Vergl. S. 192 die Abhandlung von Curtius u. Rauterberg.

0,1505 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 746 Mm. 11,8 Ccm. N; entsprechend 0,013808 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

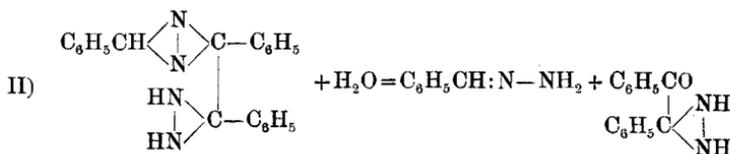
	Berechnet auf C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O:		Gefunden:
N ₂	28	8,97 N	9,16 % N.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylisobenzalazin.

Wir haben versucht, die noch übrige Ketogruppe dieser Verbindung durch Einwirkung von Hydrazinhydrat ebenfalls durch die Hydrazigruppe $\begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{NH} \end{matrix}$ zu substituieren. Die Reaction verläuft in der That in der erwarteten Weise im Sinne der Gleichung:



Gleichzeitig wird aber durch die verseifende Wirkung des gebildeten Wassers das bisher noch unbekannte Benzalhydrazin C₆H₅CH:N—NH₂ abgespalten, während Benzoylphenylhydrazimethylen regeneriert wird.



10 Grm. Benzoylisobenzalazin wurden mit 2 Grm. Hydrazinhydrat (ca. 1 Mol.) unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol in geschlossenem Rohr 4—5 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohre kein Druck vorhanden.

Der Inhalt bestand aus einer in weissen Nadeln krystallirten Masse, und einer klaren öligen Flüssigkeit, welche einen scharfen, an heisse Seifenlauge erinnernden Geruch zeigte.

Das feste Produkt (7 Grm. Schmelzp. 131°—139°) ergab bei der Analyse, ohne umkrystallisirt zu werden, 18,9 und 19,1% N; dasselbe bestand aber aus einem Gemisch von 2 Körpern, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus

siedendem Benzol getrennt werden konnten. Dabei schied sich zuerst reines Benzoylphenylhydrazimethylen, Schmelzpt. 144°, aus.

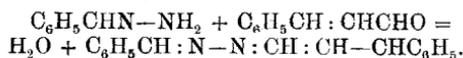
1. 0,1628 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 5° und 741 Mm. 17,2 Ccm. N; entsprechend 0,020511 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1642 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 5° und 745 Mm. 17,2 Ccm. N; entsprechend 0,02062 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O:		Gefunden:	
		1.	2.
N	28	12,50 N	12,59 12,55 % N.

Aus dem benzolischen Filtrat schied sich in Nadeln eine zweite, stickstoffreiche Verbindung aus, welche nicht ganz rein erhalten wurde, sehr wahrscheinlich aber Diphenylbishydrazimethylen (Schmelzpt. 147°) darstellt. Die Schmelzpunkte beider Hydraziverbindungen liegen zu nahe bei einander, als dass man nach denselben die Körper charakterisiren könnte. Die Bildung von Tolan durch Oxydation mit Quecksilberoxyd, welche besonders charakteristisch ist, wurde nicht nachgewiesen.

Die oben erwähnte ölige, starkbasische Flüssigkeit enthält, wie in einer besonderen Abhandlung demnächst gezeigt werden soll¹⁾, das secundäre Hydrazin C₆H₅CH:NNH₂. Wir haben dasselbe durch Ueberführung in das Cinnamalbenzalazin charakterisirt. Letzterer Körper entsteht nach der Gleichung:



Man gewinnt ihn durch kurzes Kochen des beschriebenen Oeles mit Zimmtaldehyd und Umkrystallisiren des Productes aus heissem Alkohol.

Cinnamalbenzalazin C₆H₅CH:N₂:CH:CHCHC₆H₅ krytallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 114° schmelzen.

0,1305 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 5° und 743 Mm. 13,5 Ccm. N; entsprechend 0,016145 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1850 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5540 Grm. CO₂ und 0,1019 Grm. H₂O; entsprechend 0,15109 Grm. C und 0,011322 Grm. H.

Berechnet auf C ₁₆ H ₁₄ N ₂ :		Gefunden:	
C ₁₆	192	82,05 C	81,67 % C
H ₁₄	14	5,98 H	6,12 „ H
N ₂	28	11,97 N	12,30 „ N
M	234	100,00	100,00 %.

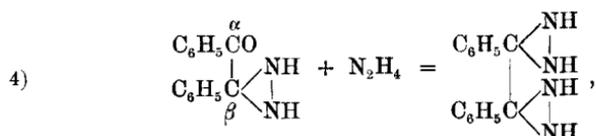
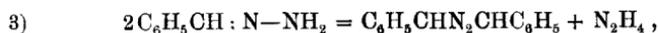
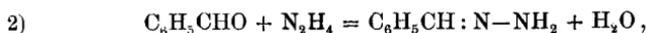
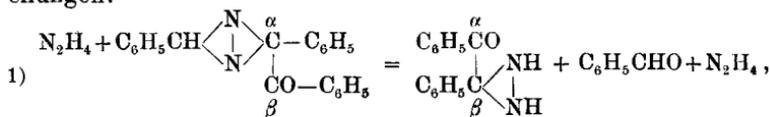
¹⁾ Vergl. die nachfolgende Abhandlung von Curtius und Pflug: „Ueber unsymm. sec. Hydrazine“.

Da das secundäre Benzalhydrasin ein sehr unbeständiger Körper ist, indem es sich in Gegenwart von Wasser schon beim Stehen in der Kälte im Sinne der Gleichung:

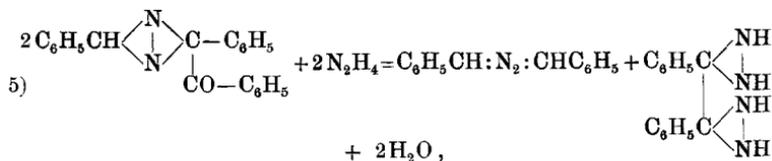


unter Hydrazinabspaltung in das beständige Benzalazin umwandelt, welchen Körper wir ebenfalls aus der Mutterlauge des Reactionsproductes haben isoliren können (Schmelz. 93°; durch Kochen mit Schwefelsäure entstand das charakteristische schwer lösliche Hydrazinsulfat), so erklärt sich hierdurch auch, weshalb das Reactionsproduct neben Benzoylphenylhydrazimethylen auch die Bishydraziverbindung enthält. Das durch Spaltung frei werdende Hydrazin wirkt auf die zunächst gebildete Hydraziverbindung ein und substituirt nun auch noch das zweite Ketosauerstoffatom.

Die Wirkung äquimolecularer Mengen Hydrazinhydrat und Benzoylisobenzalazin verläuft demnach im Sinne folgender Gleichungen:



oder zusammengefasst nach der Gleichung:

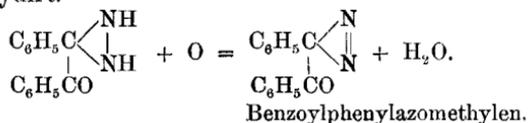


obwohl in der Wirklichkeit die Reaction, wie aus dem Beschriebenen hervorgeht, niemals vollständig im Sinne der Gleichung (5) sich vollzieht, auch dann nicht, wenn man die Componenten lange Zeit in alkoholischer Lösung kocht.

Bemerkenswerth scheint uns zu sein, dass die aus Benzoylisobenzalazin zunächst erhaltene Monohydraziverbindung die Stickstoffgruppe zweifellos an einem andern (mit β bezeichneten) Kohlenstoffatom enthält, als die Monohydraziverbindung, aus welcher durch Einwirkung von Benzaldehyd Benzoylisobenzalazin zunächst dargestellt wurde. Diese Beziehungen gehen aus der Gleichungen 1) und 4) deutlich hervor. Beide Hydraziverbindungen erwiesen sich als vollkommen identisch.

Oxydation von Benzoylphenylhydrazimethylen zu Benzoylphenylazomethylen.¹⁾

Benzoylphenylhydrazimethylen wird durch geeignete Oxydationsmittel nach folgender Gleichung zu Benzoylphenylazomethylen oxydirt.



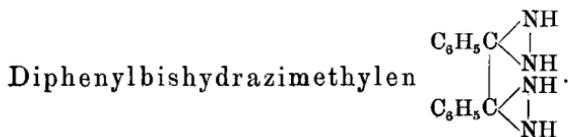
2 Grm. Benzoylphenylhydrazimethylen wurden in Benzol suspendirt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Quecksilberoxyd anhaltend geschüttelt.

Nach $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung ist die Reaction ohne Gasentwicklung beendet. Die tieforange gefärbte benzolische Lösung wird abfiltrirt und das zurückbleibende Quecksilber mit Benzol ausgewaschen. Durch Verdunsten der Filtrate mittelst eines Luftstromes erhält man einen gelben, krystallinischen Rückstand, welcher nach dem Abreiben auf Thon sofort aus absolutem Aether umkrystallisirt wird.

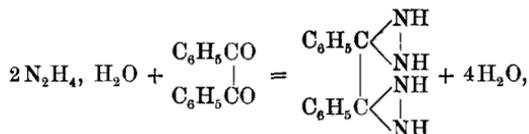
Man gewinnt die Substanz in herrlichen, orangerothern, durchsichtigen Tafeln. Die Ausbeute betrug 2 Grm.; die Reaction verläuft also quantitativ. Benzoylphenylazomethylen schmilzt bei 63° unter Stickstoffentwicklung; durch Kochen mit Wasser, sowie durch Berühren mit Mineralsäuren oder Jodtinctur entwickelt es schon in der Kälte Stickstoff.²⁾

¹⁾ Ber. 22, 2161.

²⁾ Vergl. die folgende Abhandlung von Curtius und Lang: Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe N₂.



Dieser Körper entsteht im Sinne der Gleichung:



wenn man Benzil längere Zeit mit 2 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung anhaltend kocht. Die Reaction ist aber nach mehreren Tagen noch keine ganz vollständige, indem zunächst nur die Monohydraziverbindung sich bildet. Man beobachtet ihre Beendigung daran, dass das Produkt beim Erkalten der Lösung nicht mehr in kleinen Schuppen (Benzoylphenylhydrazimethylen), sondern ausschliesslich in langen Nadeln sich ausscheidet. Im geschlossenen Rohre vollzieht sich dagegen die Reaction bei Wasserbadtemperatur leicht und quantitativ.

5 Grm. Benzil wurden mit 3 Grm. Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° 10 Stunden erhitzt. Der nach dem Erkalten zu einer strahligh krystallinischen, etwas gelblich gefärbten Masse erstarrte Röhreninhalt wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, worauf sich nach dem Erkalten die reine Verbindung in langen, farblosen Nadeln ausschied.¹⁾

Diphenylbishydrazimethylen schmilzt bei 147°, zerfällt beim Erhitzen auf 190° unter Stickstoff und Ammoniakentwicklung und ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich. Von Säuren wird die Substanz schon in der Kälte in ihre Componenten zerlegt. Sie ist am Licht und an der Luft ganz unveränderlich, während die Monohydrazi-

¹⁾ Durch tagelanges Kochen haben wir auch ein goldgelb gefärbtes Präparat erhalten, dessen Farbe durch Umkrystallisiren sich nicht änderte. Dasselbe besitzt Krystallgestalt, Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der hier beschriebenen farblosen Verbindung.

verbindung sich am Lichte vorübergehend schwach gelblich färbt.

1. 0,1550 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3990 Grm. CO₂ und 0,0835 Grm. H₂O; entsprechend 0,1088181 Grm. C und 0,00927 Grm. H.

0,1512 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 742 Mm. und 21° 32,4 Ccm. N; entsprechend 0,036899 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

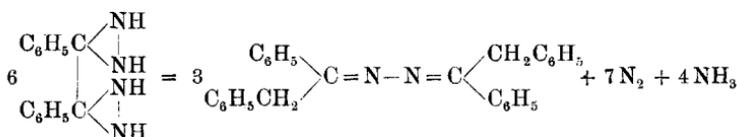
2. 0,1672 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4326 Grm. CO₂ und 0,0947 Grm. H₂O; entsprechend 0,1178909 Grm. C und 0,01052 Grm. H.

Berechnet auf C ₁₄ H ₁₄ N ₄ :		Gefunden:	
		1.	2.
C ₁₄	168	70,58	70,20
H ₁₄	14	5,98	70,50 %
N ₄	56	23,53	5,98
M	238	100,00	6,29 „
			—
		100,05	

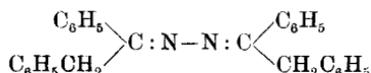
Die Substanz giebt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein farbloses, schwer lösliches Pulver vom Schmelzpunkt 238°.

Verhalten des Diphenylbishydrazimethylens beim Erhitzen für sich.

Diphenylbishydrazimethylen zerfällt durch Erhitzen auf 200° nach der Gleichung:



in Stickstoff, Ammoniak und eine Substanz, welche durch Kochen mit Säuren glatt in Hydrazinsalz und Benzylphenylketon zerfällt, und daher als unsymmetrisches Dibenzylazin



aufzufassen ist.

5 Grm. Diphenylbishydrazimethylen wurden in einem Fraktionskölbchen unter stark vermindertem Druck im Oelbade erhitzt. Die Gasentwicklung begann bei 190°, und wurde durch 12 stündiges Erhitzen auf 200° beendet. Es hinterbleibt ein dickes, grün gefärbtes Oel, aus welchem sich auf Zusatz von Alkohol Dibenzylazin als gelbes, schwer lösliches Pulver in reichlichen Mengen abscheidet. Letzteres wurde abfiltrirt, mit

Alkohol ausgewaschen und aus viel heissem Alkohol umkristallisiert. Nach dem Erkalten scheidet sich die Substanz in gelben, glänzenden Nadeln aus. Aus den alkoholischen Auszügen scheidet sich beim Verdunsten noch eine ziemliche Menge derselben Verbindung aus. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

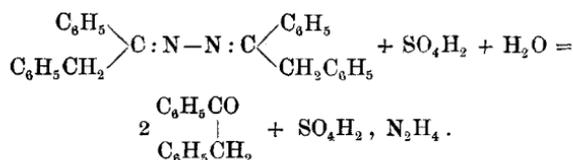
Unsymmetrisches Dibenzylazin (= Bisphenylbenzylazimethylen) schmilzt bei 161° – 162° , ist in heissem Alkohol schwer, in heissem Wasser nicht löslich, leicht löslich in Benzol. Mit Silbernitrat giebt es eine weisse Fällung. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Benzollösung wird es nicht verändert.

0,1548 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4936 Grm. CO_2 und 0,0885 Grm. H_2O ; entsprechend 0,134618 Grm. C und 0,009833 Grm. H.

0,1185 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 741 Mm. 8 Ccm. N; entsprechend 0,0086936 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

	Berechnet auf $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$:		Gefunden:
C_{28}	336	86,60	86,96 %
H_{24}	24	6,19	6,34 „
N_2	28	7,21	7,33 „
M	388	100,00	100,63 %.

Dibenzylazin zerfällt beim Kochen mit Säuren unter Wasseraufnahme in Phenylbenzylketon und Hydrazinsalz nach der Gleichung:



Durch diese Reaction ist die Constitution des Körpers bestimmt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure destillierte Phenylbenzylketon mit den Wasserdämpfen über, welches aus dem Destillat mit Aether extrahirt wurde und nach dem Verdunsten des Aethers in weissen Blättern sich ausschied, die bei 55° schmolzen bei 315° siedeten, stickstofffrei waren und die Zusammensetzung des Benzylphenylketons zeigten.

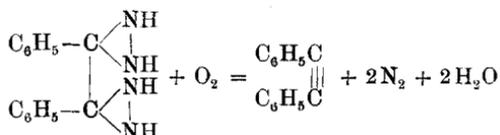
0,1070 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3347 Grm. CO_2 und 0,0585 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0912818 Grm. C und 0,00650 Grm. H.

	Berechnet auf C ₁₄ H ₁₂ O:		Gefunden:
C ₁₄	168	85,72	85,31 %
H ₁₂	12	6,12	6,14 „
O	16	8,16	8,55 „
M	196	100,00	100,00 %.

Aus dem schwefelsauren Rückstande krystallisirte das schwer lösliche Diammoniumsulfat SO₄H₂N₂H₄ (Schmelzp. 254°), welches durch Schütteln in wässriger Lösung mit Benzaldehyd das charakteristische Benzalazin (Schmelzp. 93°) ergab.

Verhalten von Diphenylbishydrazimethylen gegen Quecksilberoxyd.

Diphenylbishydrazimethylen zertfällt beim Oxydiren mit Quecksilberoxyd in Benzollösung nach der Gleichung:



glatt in Stickstoff, Wasser und Tolan.

Behandelt man in Benzol suspendirtes Diphenylbishydrazimethylen mit Quecksilberoxyd, so färbt sich die Lösung sofort roth, entwickelt schon in der Kälte lebhaft Gas und wird nach kurzer Zeit vollständig farblos. Nach dem Verdunsten des Benzols im Luftstrom hinterbleibt ein farbloser Rückstand, welcher aus Alkohol in langen, farblosen Spiessen krystallisirte. Schmelzp. 60°. In Uebereinstimmung mit diesen Eigenschaften ergab die Analyse unzweifelhaft, dass dieser Körper Tolan ist. Ausser demselben wurden neben Wasser und Stickstoff bei dieser Reaction keine anderen Produkte erhalten.

0,1769 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6129 Grm. CO₂ und 0,0912 Grm. H₂O; entsprechend 0,167154 Grm. C und 0,010166 Grm. H.

	Berechnet auf C ₁₄ H ₁₀ :		Gefunden:
C ₁₄	168	94,38	93,95 %
H ₁₀	10	5,62	5,74 „
M	178	100,00	99,69 %.

Erlangen, im Juli 1889; revidirt und ergänzt, Kiel, im Juni 1891.