

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXIV. Abhandlung.

9. Das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure;

von

F. H. Dellschaft.<sup>1)</sup>

Herr Geheimrath Curtius veranlasste mich, das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure darzustellen und näher zu untersuchen. Diese Arbeit sollte der erste Versuch sein, der in dieser Richtung mit einer höheren Fettsäure gemacht wurde und schien deshalb Interesse zu bieten. Aus den nachstehenden Zeilen geht hervor, dass auch in diesem Fall alle Reactionen äusserst glatt verliefen und ausgezeichnete Ausbeuten an krystallisirten Verbindungen lieferten. Die erhaltenen Derivate der Palmitinsäure behielten alle die Eigenschaften einer hochmolekularen Fettsäure. Sie fühlten sich fettig an, bildeten keine grossen Krystalle, hatten keinen hohen Schmelzpunkt und waren sämmtlich in Wasser unlöslich.

Die Esterificirung der Palmitinsäure<sup>2)</sup> wurde in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff bewirkt und lieferte quantitative Ausbeuten. Durch mehrstündiges Kochen des Aethylesters mit einem Ueberschuss von Hydrazinhydrat wurde in guter Ausbeute das schön krystallisirende Palmitinsäurehydrazid  $C_{15}H_{31}CONHNH_2$  dargestellt.

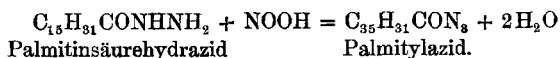
Durch die Einwirkung von rothen Stickgasen auf einen wässrigen Brei des salzsauren Palmitinsäurehydrazids erhielt

---

<sup>1)</sup> Vgl. F. H. Dellschaft: „Ueber das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900; Druck von J. Hörning.“

<sup>2)</sup> J. B. 1853, S. 447.

ich leicht, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln zu gebrauchen, stets 87 % Palmitinazid,  $C_{15}H_{31}CON_3$ . Dieses, der Peter Griess'schen Diazotirungsmethode analoge Verfahren ist bisher noch nicht zur Darstellung von Aziden angewandt worden:

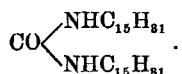


Man kann Palmitinsäureazid auch nach den gewöhnlichen Methoden aus dem Hydrazid oder dessen Chlorhydrat mit Nitritlösung bereiten, doch stellt die Schwerlöslichkeit der Verbindungen diesen Reactionen Schwierigkeiten entgegen. Das Azid wurde aus Aether krystallinisch erhalten.

Dass die Azidgruppe durch das Vorhandensein der langen Kohlenstoffkette nicht ihre Reactionsfähigkeit einbüsste, wurde durch die Einwirkung von Ammoniak und Anilin bewiesen. Bei gewöhnlicher Temperatur und in ätherischer Lösung konnte ich so Palmitinsäureamid,  $C_{15}H_{31}CONH_2$ , und Palmitinsäureanilid,  $C_{15}H_{31}CONHC_6H_5$ , darstellen.

Palmitinsäureazid lieferte beim Kochen mit absolutem Alkohol das krystallisirende Pentadekylurethan<sup>1)</sup>,  $C_{15}H_{31}NH.CO_2C_2H_5$ .

Durch Kochen mit Wasser erhält man aus Palmitylazid den sich in Pulverform ausscheidenden Dipentadekylharnstoff<sup>2)</sup>,



Urethan und Harnstoff lieferten beide bei der Hydrolyse mit concentrirten Mineralsäuren das salzsaure n-Pentadekylamin,  $C_{15}H_{31}NH_2$ .<sup>3)</sup> Während sich nach zweistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 100° das Urethan schon spaltet, bedarf der Harnstoff weit höherer Temperatur und längerer Zeit, um dieselbe Spannung zu erleiden.

Zur Darstellung des freien n-Pentadekylamins werden Urethan oder Harnstoff am besten mit der 3—4 fachen Menge gelöschten Kalkes<sup>4)</sup> gemischt und destillirt.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 41.

<sup>2)</sup> Das. S. 28.

<sup>3)</sup> Ber. 30, I, 901.

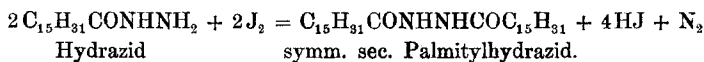
<sup>4)</sup> Das. S. 900.

Es wurde die Beobachtung gemacht, dass durch Erhitzen des Palmitylazids in einer Lösung von Benzaldehyd ein Körper<sup>1)</sup> entstand, der in allen seinen Eigenschaften mit dem Harnstoff übereinstimmte. Auch lieferte er durch Destillation mit gelöschem Kalk eine Substanz, welche mit dem n-Pentadekylamin vollständig identisch war. Es wurden die Platinchloriddoppelsalze von beiden Körpern dargestellt und analysirt mit übereinstimmenden Resultaten. Die Base erwies sich als identisch mit der von Jeffreys<sup>2)</sup> dargestellten. Aus dem freien Amin wurde wieder das salzsaure und das Platinchloriddoppelsalz dargestellt und analysirt; ebenfalls wurden mit Quecksilberchlorid und Cadmiumchlorid schwerlösliche Doppelverbindungen erhalten.

Um Palmitinsäurehydrazid als primäres Hydrazid zu charakterisiren, wurden einige Condensationsprodukte desselben mit Aldehyden und Ketonen dargestellt. Die Körper bildeten sich äusserst leicht und zeigten sich, mit Ausnahme der Acetonverbindung, beständig.

Es wurde weiter die Einwirkung von Acetanhydrid und Benzoylchlorid auf Palmitinhydrazid untersucht; es gelang nicht, mehr wie einen Acetyl- oder Benzoylrest in das Palmitinhydrazidmolekül einzuführen. Es wurde so Acetylpalmitylhydrazin  $C_{15}H_{31}CONHNHCOCH_3$  und Benzoylpalmitylhydrazin  $C_{15}H_{31}CONHNHCOC_6H_5$  dargestellt.

Sämmtliche Condensationsprodukte waren krystallisirt. Das symm. Di-Palmitylhydrazin,  $C_{15}H_{31}CONHNHCO C_{15}H_{31}$ , wurde durch Einwirkung von Jod auf die Lösung des Säurehydrazids unter Abspaltung von Stickstoff erhalten. Nach meinen Erfahrungen erhielt ich die beste Ausbeute im Sinne folgenden Schemas:



<sup>1</sup>) Dies. Journ. [2] 52, 270.

<sup>2)</sup> Ä. a. O.

**Experimentelles.****Palmitinsäureäthylester,  $C_{15}H_{31}COOC_2H_5$ .**

Da sich in der Litteratur keine genauere Beschreibung für die Darstellung von Palmitinester<sup>1)</sup> findet, folgt dieselbe hier nach meinen Erfahrungen.

100 Grm. Palmitinsäure vom Schmelzp.  $62^{\circ}$  wurden in einem weithalsigen Kolben von 500 Ccm. Inhalt in 300 Ccm. absolutem Alkohol gelöst. Der Kolben ist mit Rückflusskühler und einem Einleitungsrohr, welches auf den Boden des Gefässes reicht, versehen. Während der Alkohol auf dem Wasserbade siedet, leitet man einen lebhaften Strom von Chlorwasserstoff durch das Einleitungsrohr in die Lösung. Sobald der Alkohol gesättigt war, schied sich der gebildete Ester als Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Die Reaction dauert  $\frac{3}{4}$  Stunden. Sie gelingt auch bei Anwendung von Alkohol von 96  $\%$ , dann sind aber 2—3 Stunden nöthig, um die Esterbildung zu Ende zu führen. Sobald die Oelschicht sich nicht mehr vergrößert, giesst man das heisse Reactionsgemisch in eine Porzellanschale und lässt an einem kühlen Orte erstarren. Den fettigen Esterkuchen bringt man in eine mit heissem Wasser gefüllte Schale und rührt die geschmolzene Masse um. Die Salzsäure und der Alkohol des unreinen Esters werden dadurch entfernt. Nach dem Erkalten ist der auf dem Wasser schwimmende erstarrte Ester direct für die Hydraziddarstellung verwendbar. Die Ausbeute an mit Fliesspapier abgepresstem Rohprodukt war durch eingeschlossenes Wasser stets etwas höher wie berechnet.

Angewandt 100 Grm. Palmitinsäure.

**Ausbeute.**

Theoretisch  
111 Grm.

Praktisch  
115 Grm.

Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lag der Schmelzpunkt des reinen Esters bei  $24^{\circ}$ .<sup>2)</sup>

**Palmitinsäurehydrazid,  $C_{15}H_{31}CONHNH_2$ .**

20 Grm. Hydrazinhydrat, Siedep.  $117,5$ — $119^{\circ}$ , wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben von 300 Ccm. Inhalt mit

<sup>1)</sup> J. B. 1853, S. 447.

<sup>2)</sup> Das.

eingeschliffenem Rückflussrohr zum gelinden Sieden erhitzt und hierzu allmählich während 2 Stunden kleine Stückchen festen Palmitinsäureesters hinzugefügt: im Ganzen 70 Grm. Die Reaction beginnt fast sofort und giebt sich durch energisches Aufschäumen zu erkennen, indem der sich bildende Alkohol in Berührung mit dem siedenden Hydrat sofort vergast. Nachdem das Gemenge im Ganzen 16 Stunden lang gekocht hat, lässt man erstarren. Die Flüssigkeit krystallisirt sehr schnell zu einer weissen strahligen Masse, ein Gemisch von Hydrazid, Ester und Hydrazinhydrat. Am Rückflussrohr war kein Kühler angebracht, und das Sieden des Gemenges wurde so geleitet, dass der entstehende Alkohol sich eben oben verflüchtigen konnte. Die Anwesenheit von Alkohol beeinträchtigt die Ausbeute an Hydrazid bedeutend, jedenfalls verlangsamt sie die Reaction in hohem Maasse. Die erstarrte Masse ist kaum noch von dem unverbrauchten Hydrazinhydrat filtrirbar. Deshalb empfiehlt es sich, die heisse Flüssigkeit in wenig siedenden Alkohol zu giessen, und die Lösung oberhalb 20° krystallisiren zu lassen, damit sich nicht unangegriffener Ester mit dem Hydrazid ausscheidet. Man destillirt von dem Filtrat den Alkohol langsam ab, damit kein Hydrazinhydrat dabei übergeht. Der Rückstand wurde dann weitere zehn Stunden lang gekocht und dieselbe Operation wiederholt. Das einmal aus Alkohol krystallisirte Hydrazid hatte den Schmelzpunkt von 109°. Das zum zweiten Mal daraus krystallisirte war ganz rein und zeigte den Schmelzp. 111°. Die erste Operation ergab 49 Grm. Hydrazid, die zweite 13 Grm., Aus 70 Grm. Ester erhält man also 62 Grm. Hydrazid = 93% der Theorie.

0,3206 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 760 Mm. 28,2 Ccm. N, entsprechend 0,0335 Grm. N.

0,1330 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3463 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1504 Grm. H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,0944 Grm. C und 0,0167 Grm. H.

Berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>2</sub>:

C<sub>16</sub> = 192 = 71,11

H<sub>34</sub> = 34 = 12,59

N<sub>2</sub> = 28 = 10,37

O = 16 = 5,93

---

270 100,00

Gefunden:

70,98 %

12,57 „

10,44 „

6,01 „

---

100,00 %.

Palmitinhydrazid krystallisirt aus alkoholischer Lösung in kleinen, flachen Nadelchen, radialstrahlig wachsend. Auf dem Filter drücken sie sich zusammen zu einem schuppigen, silberglänzenden, sich fettig anführenden Körper vom Schmelzp.  $111^{\circ}$ . In kaltem Alkohol ist es wenig löslich, aber sehr leicht in heissem; letzterer bildet das Krystallisationsmittel. In Aether ist es nur in der Wärme wenig löslich. Gegen Benzol verhält es sich wie gegen Alkohol. In Chloroform ist es schon in der Kälte äusserst leicht löslich; ebenso in Benzaldehyd oder Aceton. In Wasser ist Palmitinhydrazid vollständig unlöslich. Es wird durch concentrirte Säuren und Alkalien leicht in seine Componenten gespalten. Die alkoholische Lösung des Hydrazids giebt schon in der Kälte mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel.

Salzsaures Palmitylhydrazid,  $C_{15}H_{31}CONHNH_2$ , HCl.

Das Hydrazid wurde in siedendem Aether gelöst, und zu dieser Lösung mit Salzsäuregas gesättigter Aether allmählich hinzugefügt. Sofort scheidet sich das salzsaure Salz in winzigen, wie Mehl aussehenden Kryställchen aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und zur Beseitigung der Salzsäure einen Tag lang über Kali stehen gelassen. Dasselbe Chlorhydrat lässt sich auch darstellen, indem man Palmitylhydrazid in einem Mörser mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei verreibt und das Gemisch einige Tage im Vacuum über Kali und Schwefelsäure stehen lässt. Da diese letztere Methode ziemlich Zeit in Anspruch nimmt, ist die erstere vorzuziehen, obgleich sie grössere Mengen Aether erfordert. Versucht man das salzsaure Salz in alkoholischer Lösung zu erhalten, wird stets ein Theil des Hydrazids in Ester zurückverwandelt. Salzsaures Palmitylhydrazid ist in Alkohol leicht löslich und röthet feuchtes Lackmuspapier. Es ist in Aether unlöslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in winzig kleinen Nadelchen, die sich auf dem Filter zu dünnen Häutchen oder silberglänzenden Schuppen zusammendrücken. In heissem Wasser ist es sehr wenig löslich. Bei sehr langsamem Erhitzen schmilzt der Körper bei  $143^{\circ}$ , bei schnellem Erhitzen bei  $138^{\circ}$ . Er kann auf  $160^{\circ}$  erhitzt werden, ohne dass er Zersetzung erleidet.

0,3721 Grm. gaben, mit  $\text{AgNO}_3$  aus alkoholischer salpetersäurehaltiger Lösung gefällt, 0,1710 Grm.  $\text{AgCl}$ , entsprechend 0,0423 Grm.  $\text{Cl}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OCl}$ :  
 $\text{Cl} = 35,5 = 11,58$

Gefunden:  
 11,37 %.

Benzalpalmitylhydrazid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ .

In alkoholischer Lösung wurde das Hydrazid mit der berechneten Menge Benzaldehyd kurze Zeit erwärmt und die Flüssigkeit darauf mit etwas Wasser verdünnt, da die Benzaldehydverbindung in Alkohol sehr leicht löslich ist. Sie schied sich in radial strahlig wachsenden Klümpchen aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp.  $78^\circ$ . Benzalpalmitylhydrazid fühlt sich fettig an und krystallisirt in mikroskopisch kleinen Nadelchen, welche in Wasser nicht, leicht dagegen in Aether oder Benzol löslich sind.

I. 0,1731 Grm. lieferten, mit  $\text{CuO}$  verbrannt, 12,5 Ccm.  $\text{N}$  bei  $19,5^\circ$  und 748 Mm., entsprechend 0,01407 Grm.  $\text{N}$ .

0,1403 Grm. gaben, mit  $\text{CuO}$  verbrannt, 0,3958 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1323 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,10795 Grm.  $\text{C}$  und 0,0147 Grm.  $\text{H}$ .

II. 0,2890 Grm. lieferten, mit  $\text{CuO}$  verbrannt, 27,8 Ccm  $\text{N}$  bei  $20^\circ$  und 760 Mm., entsprechend 0,0318 Grm.  $\text{N}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{ON}_2$ :

Gefunden:

	I.	II.
$\text{C}_{28} = 276 = 77,10$	76,94	—
$\text{H}_{38} = 38 = 10,61$	10,48	—
$\text{N}_2 = 28 = 7,82$	8,13	8,17 %
$\text{O} = 16 = 4,47$	4,45	—
358 = 100,00	100,00 %.	

o-Oxybenzalpalmitylhydrazid,

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONHN}:\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OH})$ .

Das Hydrazid wird in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Salicylaldehyd kurze Zeit erwärmt, darauf mit etwas Wasser verdünnt. Es scheidet sich, ähnlich der Benzaldehydverbindung, in weissen, radialstrahligen Schwämmchen aus. Die Verbindung wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $104^\circ$ . Der Körper fühlt sich fettig an und zeigt erst unter dem Mikroskop, dass er krystallisirt ist. o-Oxybenzalpalmitylhydrazid ist in Wasser

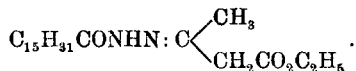
# 426 Dellschaft: Das Hydrazid u. Azid der Palmitinsäure.

unlöslich, dagegen leicht löslich in Aether, Benzol und im Ueberschuss von Salicylaldehyd.

0,2282 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,1 Ccm. N bei 26° und 756 Mm., entsprechend 0,0178 Grm. N.

Berechnet für $C_{23}H_{38}O_4N_2$ :	Gefunden:
$N_2 = 28 = 7,49$	7,80 %.

## Acetessigesterpalmitylhydrazid,



Das Hydrazid wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Acetessigester versetzt und kurze Zeit erwärmt. Die entstandene Verbindung setzte sich bei dem Erkalten in weissen Schwämmchen auf dem Boden des Gefässes ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Acetessigesterpalmitylhydrazid krystallisirt aus Alkohol in winzigen Nadelchen, die sich zu fettigen Klümpchen vereinigen. In Wasser ist der Körper unlöslich, dagegen leicht löslich in Aether und im Ueberschuss von Acetessigester. Er lässt sich auch darstellen, indem man das Hydrazid in überschüssigem Acetessigester löst und die Lösung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade in einem offenen Kolben stehen lässt. Die Flüssigkeit wird dabei dunkelroth, und die beim Erkalten ausgeschiedene Verbindung hat noch nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine blassrosa Farbe, die jedoch nach kurzem Kochen mit Thierkohle leicht entfernt werden kann. Nach beiden Methoden erhält man denselben Körper. Bei 79° fällt er zu einer weichen Masse zusammen und wird gelblich, bei 122° schmilzt er klar.

0,2414 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,4 Ccm. N bei 25° und 757 Mm., entsprechend 0,0182 Grm. N.

Berechnet für $C_{22}H_{42}O_3N_2$ :	Gefunden:
$N_2 = 28 = 7,33$	7,55 %.

## Acetonpalmitylhydrazid, $C_{15}H_{31}CONHN:C(CH_3)_2$ .

Diesen Körper kann man erhalten, indem man das Hydrazid in wenig überschüssigem, wasserfreiem Aceton unter



Erwärmen löst. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer fettigen, krystallinischen Masse. Dieselbe wird dann auf einen Thonteller gestrichen und im Vacuum eine Nacht stehen gelassen. In absolutem Alkohol ist die Verbindung äusserst leicht löslich. Durch Kochen mit verdünntem Alkohol tritt bereits Hydrolyse ein. Es krystallisirt ein Gemisch der Acetonverbindung mit Hydrazid aus. Noch leichter zersetzt sich die Verbindung bei der Berührung mit Wasser, und ist deshalb bei deren Darstellung Anwesenheit von Wasser vor- sichtig zu vermeiden. Acetonpalmitylhydrazid krystallisirt in farblosen, mikrokrySTALLINEN NÄDELCHEN vom Schmelzp.  $71^{\circ}$ , welche in Aether leicht löslich sind.

I. 0,2190 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,3 Ccm. N bei  $26^{\circ}$  und 756 Mm., entsprechend 0,0202 Grm. N.

II. 0,3385 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,3 Ccm. N bei  $28^{\circ}$  und 758 Mm., entsprechend 0,0321 Grm. N.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{18}H_{38}N_2O$ :	I.	II.
$N_2 = 28 = 9,03$	9,23	9,48 %.

#### Acetylpalmitylhydrazin, $C_{15}H_{31}CONHNH.COCH_3$ .

Das Hydrazid wurde in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst, 5 Minuten lang gekocht und darauf auf dem Wasserbad zum Trocknen eingedampft. Das Produkt wurde aus Alkohol in winzig kleinen Nadelchen, die sich zu Kügelchen aggregiren, erhalten. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei  $129^{\circ}$ .

0,1516 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,2 Ccm. N bei  $32^{\circ}$  und 759 Mm., entsprechend 0,0141 Grm. N.

Berechnet für $C_{18}H_{38}N_2O_2$ :	Gefunden:
$N_2 = 28 = 8,97$	9,31 %.

#### Benzoylpalmitylhydrazin, $C_{15}H_{31}CONHNH.COC_6H_5$ .

Auf dem Wasserbad wurde die Mischung von Hydrazid mit der berechneten Menge Benzoylchlorid eine Stunde lang erwärmt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Produkt in winzig kleinen Nadelchen, die nur unter dem Mikroskop wahrnehmbar sind, erhalten. Die Verbindung

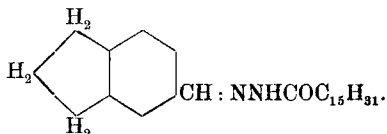
## 428 Dellschaft: Das Hydrazid u. Azid der Palmitinsäure.

ist in Alkohol und Aether löslich, fühlt sich fettig an, wird bei 100° weich und schmilzt bei 108°.

0,1470 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10 Ccm. N bei 27° und 758 Mm., entsprechend 0,0110 Grm. N.

Berechnet für $C_{28}H_{48}N_2O_2$ :	Gefunden:
$N_2 = 28 = 7,49$	7,48 %.

### Hydrindylpalmitylhydrazid,



Berechnete Mengen von Hydrindylaldehyd<sup>1)</sup> und Palmitylhydrazid wurden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen krystallisirt das Produkt in weissen feinen Nadeln, die sich fettig anfühlen und nach nochmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 86° schmelzen. In Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. In Aether löslich.

0,1368 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 9,3 Ccm. N bei 31° und 753 Mm., entsprechend 0,0099 Grm. N.

Berechnet für $C_{28}H_{42}N_2O$ :	Gefunden:
$N_2 = 28 = 7,04$ %	7,24 %.

### Symmetrisches secundäres Palmitylhydrazin,



20 Grm. Palmitylhydrazid wurden in 120 Ccm. Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade allmählich mit einer Lösung von 3,8 Grm. Jod in wenig Alkohol versetzt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Jodmenge trat Gasentwicklung auf, und die Lösung entfärbte sich allmählich, behielt aber beim Hinzufügen der letzten Portionen immer einen Stich ins Gelbliche. Nachdem man etwa die Hälfte des Jodes in die Lösung gebracht hat, scheidet sich das Dihydrazid aus, bei jedem weiteren Zusatz von Jod seine Menge vermehrend. Es wurden

<sup>1)</sup> Durch gütige Vermittlung von Herrn Eggers im hiesigen Laboratorium erhalten.

mittlerweile 500 Ccm. Wasser in einem Kolben von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Liter Inhalt zum Sieden gebracht und eine Lösung von 12,2 Grm. Jod in wenig Alkohol bereitet. Die beschriebene Lösung von 20 Grm. Hydrazid mit 3,8 Grm. Jod schüttelt man gut durcheinander und setzt davon dem siedenden Wasser kleine Portionen hinzu. Unter Aufschäumen entfärbt sich die gelbliche Flüssigkeit, bis auf weiteren Zusatz der Jodlösung bleibende Braunfärbung eintritt. Man vollführt beide Operationen abwechselnd unter gutem Umrühren und bei Siedehitze, bis Hydrazid- und Jodlösungen dem Wasser zugesetzt worden sind. Nach Beendigung der Reaction hat die Flüssigkeit und das oben aufschwimmende rohe Dihydrazid gewöhnlich noch eine gelbliche Farbe. Das Dihydrazid ist durch den entwickelten Stickstoff aufgebläht und lässt sich schwer unmittelbar filtriren. Es empfiehlt sich deshalb, dasselbe abzuschöpfen, mit reinem Wasser umzurühren und stehen zu lassen. Dann erst saugt man auf dem Filter vorsichtig ab. Um 10 Grm. Palmitinsäuredihydrazid zu lösen, ist ein Liter kochender Alkohol nothwendig, die Flüssigkeit ist heiss zu filtriren, sonst scheidet sich das Dihydrazid schon auf dem Filter aus. Beim Erkalten der Lösung erscheint es zunächst wolkenförmig. Die Masse drückt sich auf dem Filter zu einem glänzenden, sich fettig anführenden, biegsamen Kuchen zusammen. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man die Substanz rein vom Schmelzp.  $147^{\circ}$ . Man kann auch den grossen Verbrauch von Alkohol umgehen, indem man das Rohprodukt zweimal mit wenig Alkohol auskocht; dabei löst sich eine unwesentliche Menge des Dihydrazids auf, und die Verunreinigungen, welche alle in Alkohol leicht löslich sind, werden entfernt. Das auf diese Weise gereinigte Produkt hatte den Schmelzp.  $144^{\circ}$  und wurde als Ausgangsprodukt für später zu beschreibende Verbindungen angewandt. Die Ausbeute schwankte zwischen 80 % und 85 %.

Dieses Dihydrazid wurde auch als Nebenprodukt erhalten, indem bei Zimmertemperatur eine Lösung von Hydrazid in Chloroform mit Ueberschuss von Eisessig und Natriumnitrit behandelt wurde. Ausbeute nur 33 %.

Dipalmitylhydrazid krystallisirt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen Nadelchen. Es ist unlöslich in Wasser und

## 430 Dellschaft: Das Hydrazid u. Azid der Palmitinsäure.

Aether, wenig löslich in Benzaldehyd und Ligroin. In heissem Benzol ist es leicht löslich, noch mehr in Chloroform. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es erst nach längerem Kochen eine Reduction. Durch Natronlauge wird es nach dreistündigem Kochen nicht gespalten, aber gelöst unter Bildung seines Natriumsalzes. Aus dessen Lösung fallen Säuren das Dihydrazid wieder aus. Durch verdünnte Schwefelsäure wird Palmyldihydrazid nach dreistündigem Kochen nicht gespalten. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht auf.

0,1229 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 6,25 Ccm. N bei 19° und 749 Mm., entsprechend 0,00708 Grm. N.

0,1325 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1516 Grm. H<sub>2</sub>O und 0,3659 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,01684 Grm. H und 0,0998 Grm. C.

Berechnet für C <sub>32</sub> H <sub>64</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	Gefunden:
C <sub>32</sub> = 384 = 75,59	75,33 %
H <sub>64</sub> = 64 = 12,60	12,71 „
N <sub>2</sub> = 28 = 5,51	5,75 „
O <sub>2</sub> = 32 = 6,30	6,21 „
508 = 100,00	100,00 %.

### Palmylazid, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>CO.N<sub>3</sub>.

#### I. Darstellung aus salzsaurem Hydrazid mittelst salpetriger Säure.

Es empfiehlt sich, das Chlorhydrat, nicht das freie Hydrazid zu benutzen, erstens, weil dessen Beschaffenheit es erlaubt, sich mit Wasser zu einem innigen Brei verreiben zu lassen, denn davon hängt eine gute Ausbeute an Azid ab, und zweitens, weil es ein wenig wasserlöslich ist und dadurch die Reaction beschleunigt wird. 25 Grm. salzsauren Hydrazids wurden mit wenig Wasser zu einem dicken Brei in einem Mörser verrieben. Die Masse wurde nun auf die inneren Wandungen eines Becherglases gestrichen, und ein langsamer Strom von rothen Gasen, aus Salpetersäure und Arsenik, darauf geleitet. Die Temperatur lässt man 30° bei diesem Versuche nicht überschreiten, obwohl bei einigen Versuchen bisweilen dieselbe bis auf 50° stieg und die Ausbeute nicht besonders zu leiden schien. Die Temperatur wurde durch Eintauchen des Becherglases in kaltes Wasser regulirt. Den Brei rührt man öfters um und vertheilt ihn gut auf die Wandungen des Gefässes,

um den Gasen eine weitere Angriffsfläche zu bieten. Der Brei wird allmählich in eine fettige Masse verwandelt, die sich von dem Wasser trennt und auf dessen Oberfläche schwimmt. Sobald dies geschehen ist, ist die Azidbildung beendet. Das feste Azid wurde nun wiederholt mit schwacher Sodalösung digerirt und geschüttelt, und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen. Die Masse wird nunmehr mit wenig Aether geschüttelt, wodurch dieselbe nahezu vollständig in Lösung gehen muss. Nach dem Abdestilliren des Aethers unter vermindertem Druck bleibt das Azid als krystallinische fette Masse von eigenthümlichem Geruch zurück. Palmitylazid beginnt bei etwa  $60^{\circ}$  sich zu zersetzen. Es verpufft in der Bunsenflamme, ist aber weder durch Schlag noch Reibung zur Explosion zu bringen. Es ist äusserst leicht löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt  $49^{\circ}$ .

Aus 25 Grm. salzsaurem Hydrazid erhält man 20 Grm. Azid =  $87\%$  der Theorie. Mehrere Versuche unter Anwendung von 5 Grm. Chlorhydrat gaben jedesmal 4 Grm. Azid.

0,2930 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,5 Ccm. N bei  $25^{\circ}$  und 757 Mm., entsprechend 0,03722 Grm. N.

Berechnet für  $C_{16}H_{31}N_3O_2$ :  
 $N_3 = 42 = 14,95$

Gefunden:  
 $12,70\%$ .

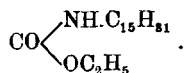
## II. Darstellung aus freiem Hydrazid mit salpetriger Säure.

Benutzt man zur Azid-Darstellung das freie Hydrazid, so löst sich nach dem Diazotiren nicht alles in Aether auf. Es bestand der dabei zurückgebliebene Körper hauptsächlich aus einer in Alkohol nicht leicht löslichen Substanz, welche sich, unter dem Mikroskop betrachtet, aus dendritisch verwachsenen Nadelchen zusammensetzte und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $126^{\circ}$  schmolz. Aus Benzol erhält man diesen Körper in kleinen, blätterigen Krystallen. Auch durch Anreiben von Hydrazid in einem Mörser mit concentrirter Salpetersäure erhält man dieselbe Substanz, welche noch nicht näher untersucht wurde. Bei der Einwirkung von salpetrigen Gasen auf freies Hydrazid entstehen auch geringe Mengen von Dihydrazid, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit

in Alkohol und ihren Schmelzpunkt zu erkennen geben. Bleibt bei der Einwirkung von salpetrigen Gasen auf das Chlorhydrat des Hydrazids ein in Aether unlöslicher Körper zurück, was bei richtig geleiteter Operation nicht der Fall sein soll, so ist diese Substanz nicht mit derjenigen identisch, welche ich eben als ätherunlöslichen Rückstand bei der Einwirkung von Salpetrigsäuregasen auf das freie Hydrazid beschrieben habe. Dieselbe bildet beim Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, schön glitzernde, leichte, flache, anisotrope Rhomben, welche bei 104° schmelzen. Beigemengt ist dieser Substanz indessen auch etwas von der Verbindung, welche aus dem freien Hydrazid entsteht und bei 126° schmilzt.

Bei der Einwirkung der rothen Gase auf das trockne, freie Hydrazid verläuft die Reaction sehr energisch. Das Hydrazid wird zum grössten Theil in Palmitinsäure zurückverwandelt. Freie Stickstoffwasserstoffsäure liess sich nachweisen.

Pentadekyläthylurethan<sup>1)</sup> (aus Palmitylazid),



Die über Chlorcalcium eine Nacht hindurch getrocknete Lösung des Azids wurde in einem Kolben mit überschüssigem, über Kalk destillirtem Alkohol versetzt und eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Schon unter dem Siedepunkt des Alkohols entwickelte sich ein regelmässiger Gasstrom, der in Barytwasser keine Trübung hervorruft. Die Hauptmenge des Alkohols wurde nun abdestillirt. Die zurückgebliebene Lösung liess nach dem Verdünnen mit Wasser die Verbindung auskrystallisiren. Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 51°. <sup>2)</sup>

0,2426 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10,2 Ccm. N bei 17° und 750 Mm., entsprechend 0,01168 Grm. N.

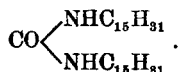
0,2515 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6672 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2829 Grm. H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,1819 Grm. C und 0,03143 Grm. H.

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Jeffreys fand 54°.

Berechnet für $C_{16}H_{37}NO_2$ :	Gefunden:
$C_{16} = 216 = 72,24$	72,33 %
$H_{37} = 37 = 12,37$	12,49 „
$N = 14 = 4,68$	4,82 „
$O_2 = 32 = 10,71$	10,36 „
M. = 299 = 100,00	100,00 %.

Symmetrischer Bispentadekylharnstoff<sup>1)</sup>  
(aus Palmitylazid),



Die ätherische Lösung des Azides lässt man tropfenweise in ein grosses Becherglas voll kochenden Wassers fallen. Der Aether verdampft sofort und hinterlässt das Azid als Oelschicht auf dem Wasser schwimmend, welche sich bald unter lebhafter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung in den festen Harnstoff verwandelt. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wird die feste Masse abgepresst und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Schmelzp.  $110^{\circ}$ .<sup>2)</sup>

0,1508 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8,1 Cem. N bei  $28^{\circ}$  und 753 Mm., entsprechend 0,0881 Grm. N.

0,1587 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4514 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1896 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0,12311 Grm. C und 0,02107 Grm. H.

Berechnet für $C_{31}H_{64}N_2O$ :	Gefunden:
$C_{31} = 372 = 77,50$	77,57 %
$H_{64} = 64 = 13,33$	13,28 „
$N_2 = 28 = 5,83$	5,84 „
$O = 16 = 3,34$	3,31 „
M. = 480 = 100,00	100,00 %.

Derselbe Harnstoff bildet sich, wenn man das feuchte Azid in Benzaldehyd löst und erhitzt.

3 Grm. des Azids wurden zu diesem Zweck in einem Kölbchen in eben genügender Menge Benzaldehyd gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Bei  $55^{\circ}$  trat schon eine regelmässige Gasentwicklung ein; das Gas wurde durch Barythydratlösung geleitet; es erwies sich als aus Kohlensäure und Stickstoff bestehend. Es entstand kein Stickstoffwasserstoff, wie

<sup>1)</sup> A. a. O.      <sup>2)</sup> Jeffreys fand  $113^{\circ}$ .

# 434 Dellschaft: Das Hydrazid u. Azid der Palmitinsäure.

beim Durchleiten des Gases durch Höllesteinlösung nachgewiesen werden konnte. Der Benzaldehyd wurde nach Verlauf einer Stunde, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, mit Wasserdampf abdestillirt. Zurück blieb eine pulverige Masse, welche sich mit dem oben beschriebenen Harnstoff identisch erwies. Der Körper zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und denselben Schmelzp. 110°.

0,1624 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8,9 Ccm. N bei 23° und 750 Mm., entsprechend 0,0099 Grm. N.

0,1076 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3057 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1313 Grm. H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,08337 Grm. C und 0,00146 Grm. H.

Berechnet für C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> N <sub>2</sub> O:	Gefunden:
C <sub>31</sub> = 372 = 77,50	77,48 %
H <sub>64</sub> = 64 = 13,33	13,56 „
N <sub>2</sub> = 28 = 5,83	6,09 „
O = 16 = 3,34	2,87 „
M. = 480 = 100,00	100,00 %.

Die Identität der auf beiden Wegen dargestellten Harnstoffe ergab sich ferner aus der Identität der Platinsalze, welche die aus Beiden dargestellten Amine lieferten. (Siehe unter Pentadekylamin.)

Palmitylanilid<sup>1)</sup> (aus Palmitylazid), C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

In eine ätherische Azidlösung wurde in der Kälte überschüssiges, frisch destillirtes Anilin zugegeben. Es trat keine Gasentwicklung ein. Der Geruch von Stickstoffwasserstoff trat sofort auf. Der Aether wurde abdestillirt, nachdem das Reaktionsgemisch eine Nacht im Exsiccator gestanden hatte, um es vor eventueller Harnstoffbildung durch Einwirkung von Feuchtigkeit zu schützen. Der Brei wurde darauf mit Wasser durchgeschüttelt, um Stickstoffwasserstoffsäure zu entfernen und die abgesaugte Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält weisse Nadelchen, die sich zu grösseren Individuen aneinanderlagern. Palmitylanilid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 87,5°. <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 24, 943.

<sup>2)</sup> Hell und Jordanoff fanden 90,5°.



0,1189 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 4,4 Ccm. N bei 28° und 760 Mm., entsprechend 0,00483 Grm. N.

Berechnet für  $C_{22}H_{37}ON$ :  
N = 14 = 4,23

Gefunden:  
4,06 %.

Palmitylamid (aus Palmitylazid),  $C_{15}H_{31}CONH_2$ .

Diese bekannte Verbindung wird aus dem Palmitylazid in folgender Weise bereitet. Das Azid wurde in ätherischer Lösung in der Kälte mit concentrirtem wässrigem Ammoniak geschüttelt und in einem zugepfropften Kölbchen über Nacht stehen gelassen. Das Amid scheidet sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten ab. Nachdem es mit Wasser gewaschen war, wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Palmitylamid scheidet sich in blätterigen, festen Kryställchen ab, welche zwischen 104°—105° schmelzen. Nach Krafft und Stauffer<sup>1)</sup> schmilzt es zwischen 106°—107°, während meine Erfahrung mit derjenigen von Hell<sup>2)</sup> übereinstimmt. In Alkohol ist es leicht, in Aether wenig löslich. Durch Verseifung mit Natronlauge erhält man nach dem Ansäuern Palmitinsäure zurück.

n-Pentadekylamin (aus Palmitylazid),  $C_{15}H_{31}NH_2$ .

Das Urethan wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (8 Stunden lang im Rohr auf 100°) oder mit concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang auf 110°—120° im offenen Kolben verseift. Es entstehen die schwerlöslichen Säuresalze des Pentadekylamins. Das Amin wird aus seinen Salzen durch Eindampfen mit alkoholischem Kali zur Trockene und Destillation gewonnen. Aus dem Harnstoff kann man ebenfalls auf diese Weise das Amin erhalten, nur ist der Harnstoff nicht so leicht durch Säuren spaltbar und sind höhere Temperaturen erforderlich. Bequemer lässt sich die von Jeffreys<sup>3)</sup> zur Darstellung desselben Amins angewandte Methode benutzen. Das Urethan oder der Harnstoff wird mit der vierfachen Menge seines Gewichtes an gelöschtem Kalk innig verrieben und aus einer kleinen Retorte unter gewöhnlichem Druck destillirt.

<sup>1)</sup> Ber. 15, 1730.

<sup>2)</sup> Das. 24, 991

<sup>3)</sup> Das. 30, 900.

## 436 Dellschaft: Das Hydrazid u. Azid der Palmitinsäure.

Das auf diese Weise erhaltene Amin wurde in Ligoïn gelöst, mit festem Aetzkali möglichst getrocknet und von der aus der Luft absorbirten Kohlensäure befreit. Zur völligen Entfernung des Wassers wird die concentrirte Ligoïnlösung über Natrium abdestillirt. Bei nochmaliger Destillation ging fast alles bei  $299^{\circ}$ — $301^{\circ}$  (uncorr.) über. Das so erhaltene Pentadekylamin hatte die angegebenen Eigenschaften. Es bildet eine farblose, wachsartige Masse von eigenthümlichem Geruch, welche bei  $34^{\circ}$  schmilzt<sup>1)</sup>, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Ligoïn und zieht mit grosser Begierde Wasser und Kohlensäure aus der Luft an. Die Kryställchen trüben sich, sobald man dieselben aus dem Exsiccator an die Luft bringt. Pentadekylamin ist spurenweise mit Wasserdämpfen flüchtig. Es wurde in Form seiner Platinchloridlösung analysirt. Das Amin wurde auch aus dem nach beiden beschriebenen Methoden erhaltenen Harnstoff dargestellt. Die Analysen gaben übereinstimmende Zahlen.

Pentadekylamin aus Harnstoff (aus Azid und Wasser)  
erhalten.

0,1768 Grm. des durch Fällen mit  $\text{PtCl}_4$  erhaltenen Salzes gaben  
geglüht 0,0398 Grm. Pt.

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{PtCl}_6$ :	Gefunden:
Pt = 195 = 22,57	22,51 %.

Pentadekylamin aus Harnstoff (aus Azid und Benzaldehyd)  
erhalten.

10,1527 Grm. des durch Fällen mit  $\text{PtCl}_4$  erhaltenen Salzes gaben  
geglüht 0,0344 Grm. Pt.

Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{PtCl}_6$ :	Gefunden:
Pt = 195 = 22,57	22,53 %.

Salzsaures n-Pentadekylamin<sup>2)</sup> (aus Palmitylazid),  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2\text{HCl}$ .

Dasselbe erhält man bei der Spaltung des Urethans oder Harnstoffs im Rohr mit concentrirter Salzsäure bei höherer Temperatur. Das in Wasser unlösliche Salz wurde in mög-

<sup>1)</sup> Jeffreys fand  $36,5^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> A. a. O.

lichst wenig Alkohol gelöst und daraus mit Aether unter Kühlung gefällt. Bequemer stellt man es dar durch Lösen des freien Amins in Alkohol, Zusatz von Salzsäure und Fällung durch Aether in der Kälte. Es zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen. Durch Aether wird es aus Alkohol in glänzenden Flitterchen gefällt. Es löst sich kaum in Wasser und kaltem Aether, aber leicht in Alkohol. Es bildet eine weisse, sich fettig anfühlende krystallinische Masse, die sich auf dem Filter zu glänzenden, blättrigen, durchsichtigen Häutchen zusammendrücken lässt.

0,1781 Grm. gaben, mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt, 0,0962 Grm.  $\text{AgCl}$ , entsprechend 0,0238 Grm.  $\text{Cl}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NCl}$ :  
 $\text{Cl} = 35,5 = 13,47$

Gefunden:  
 13,36 %.

Platinchloriddoppelsalz des salzsauren n-Pentadekylamins (aus Palmitylazid),  $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2\text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ .<sup>1)</sup>

Die alkoholische Lösung des salzsauren Amins wurde mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorid versetzt; sofort scheidet sich die Verbindung in gelben, glänzenden, feinen Nadelchen von blättriger Struktur aus. In Alkohol ist sie löslich, unlöslich in Wasser oder Aether. Bei  $200^\circ$  wird der Körper dunkel und zersetzt sich unter Verkohlung ohne zu schmelzen. Die aus den nach beiden erwähnten Methoden dargestellten Harnstoffen gewonnenen Platinsalze erwiesen sich auch unter dem Mikroskop identisch.

Quecksilberchloriddoppelsalz des n-Pentadekylamins.

Zu der alkoholischen Lösung der freien Aminbase wurde eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid zugesetzt, sofort entstand ein dicker, käsiger Niederschlag. Er ist schwach gelblich und zeigt unter dem Mikroskop blättrige Struktur, scheint aber amorph zu sein. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung nicht löslich, dagegen löste sie sich in Säuren.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 22, 22.

Cadmiumchloriddoppelsalz des n-Pentadekylamins.

Der Lösung der freien Base in Alkohol wurde eine wässrige Cadmiumchloridlösung zugesetzt, worauf ein weisser Niederschlag entstand. Er krystallisirte in winzig kleinen Prismen und zeigte dieselbe Unlöslichkeit wie das Quecksilberchloriddoppelsalz.

Darstellung von unreinem Palmitinsäurehydrazid  
aus Presstalg.

8,3 Grm. Presstalg, von der Firma Sarg in Wien, vom Klärpunkt 57°, wurden acht Stunden lang mit 2 Grm. Hydrazinhydrat am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsgemisch erstarrte in ähnlicher Form, wie bei der Darstellung des Palmitylhydrazids beschrieben. Es wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 104°—105°. Das reine Palmitylhydrazid schmilzt bei 111°. Die Benzaldehydverbindung dieses unreinen Hydrazids zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 74°. Das reine Benzaldehydpalmitylhydrazid schmilzt bei 78°.

Abgeschlossen: Heidelberg, August 1899.

---