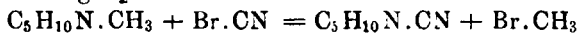


ridin<sup>1)</sup>. Kocht man es mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so geht es alsbald in Lösung, und auf Zusatz von Alkali erhält man Piperidin. Der Reactionsverlauf beim Methylpiperidin lässt sich somit durch die beiden Gleichungen darstellen:



Vorläufige, in Anschluss an das Methylpiperidin mit Tropidin angestellte Versuche ergaben, dass die Reaction mit Bromcyan hier wesentlich in derselben Weise verläuft; neben einem festen, in Aether unlöslichen Product, welches augenscheinlich das Tropidinbrommethylat darstellt, erhält man ein gelbes Oel, welches im Gegensatz zum Tropidin fast geruchlos ist und vielleicht das Cyannortropidin darstellt: leider konnte der sichere Beweis bis jetzt noch nicht erbracht werden, da der Körper ausserordentlich unbeständig ist und sich noch nicht im analysenreinen Zustande gewinnen liess; er lässt sich weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum destilliren, da hierbei vollständige Zersetzung eintritt; auch beim Stehen treten nach kurzer Zeit unter Grünfärbung Zersetzungserscheinungen ein.

#### 446. A. Wohl und C. Oesterlin: Ueber das Benzylhydrazin.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juli von Hrn. A. Wohl.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind ausgeführt worden im Zusammenhang mit der weiter unten mitgetheilten Untersuchung über die Structur der Diazohydrazide. Es hatte sich gezeigt, dass die Beständigkeit dieser Verbindungen mit der basischen Natur des darin enthaltenen Hydrazins zunimmt. Die Diazoverbindung eines nicht aromatischen Hydrazins, des Methylhydrazins, z. B. liess sich in ein Aldehyd-Derivat überführen und eröffnete so einen Weg, auf dem die Structur der Diazohydrazide eindeutig festgestellt werden konnte; dazu war es aber nöthig, von einem entsprechenden Aldehydhydrazon von sicher bekannter Constitution auszugehen.

Methylhydrazin reagirt aber, wie Harries und Haga<sup>2)</sup> gezeigt haben, mit Benzaldehyd so, dass alle drei Wasserstoffatome des Hydrazins durch Benzylidenreste ersetzt werden, also 2 Mol. Hydrazin und 3 Mol. Aldehyd zusammentreten. Nur als Nebenproduct und in geringer Menge entsteht dabei auch eine Verbindung aus je einem Mol. der Componenten, die dem Verbindungstypus der aromatischen Hydrazone

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1873.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 62

entspricht, von der es aber keineswegs feststeht, ob ihr auch die gleiche Structur zukommt. Diese auch ziemlich schwer zugängliche Substanz war also für den oben dargelegten Zweck nicht verwendbar; andere Aldehydderivate nicht aromatischer Hydrazine sind nicht beschrieben.

Curtius und Jay<sup>1)</sup> haben nun vor einiger Zeit angegeben, dass sich das Benzalazin,  $C_6H_5 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_5$ , durch Reduction mittels Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unter Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff reduciren lässt zu Dibenzylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Sofern es gelang, wenn auch nur theilweise, diese Reduction auf halbem Wege festzuhalten, konnte man erwarten, zu einem normalen Benzylidenderivat eines nicht rein aromatischen Hydrazins zu gelangen, dessen Structur durch die Herstellung eindeutig gegeben war. Zugleich wurde damit das bisher nicht bekannte primäre Benzylhydrazin zugänglich gemacht. Curtius hatte versucht, dieses Hydrazin durch Reduction des Benzalhydrazins,  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH_2$ , zu gewinnen, war aber wegen der Unbeständigkeit des Ausgangsmaterials nicht zum Ziele gelangt.

Der Versuch hat gezeigt, dass die Reduction des Benzalazins mittels zweier Atome Natrium in Form von Natriumamalgam fast völlig glatt verläuft; das entstandene Zwischenproduct scheidet sich zum Theil schon beim Stehen der alkoholischen Lösung in farblosen Blättern ab; die Hauptmenge wird durch Wasser gefällt.

Das Rohproduct schmilzt bei  $63-65^\circ$ , nach dem Umkrystallisiren bei  $69-70^\circ$ . Der Schmelzpunkt des von Curtius und Jay erhaltenen Dibenzylhydrazins liegt auch bei  $65^\circ$ , und beide Substanzen gehen in gleicher Weise an der Luft bald in ölige Zersetzungsproducte über. Es ist deshalb leicht erklärlich, dass das so ähnliche Zwischenproduct nicht bemerkt wurde, ohne besonders gesucht zu werden.

Für den Verlauf der partiellen Reduction lagen von vornherein zwei Möglichkeiten vor; entweder war die Entstehung des oben erwähnten Benzylidenbenzylhydrazins (I) zu erwarten oder, entsprechend der Thiele'schen Theorie, Addition zweier Wasserstoffatome an den Enden der Stickstoff-Kohlenstoff-Kette unter Bildung von Azodibenzyl (II):

I.  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  oder II.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

In dem Reductionsproduct vom Schmp.  $69^\circ$  scheint die Hydrazonform vorzuliegen. Es ist wohl auf ein allmähliches Umlagern in die Azoforn zurückzuführen, dass die Substanz schon beim Schmelzen langsam Stickstoff entwickelt; die Gasentwicklung dauert beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr lange. Im Uebrigen verhält sich die Verbindung jedoch der Formel I entsprechend, liefert ein Acetyl-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 39, 47.

derivat, Diazoverbindungen (vgl. die folgende Abhandlung) und wird beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Benzaldehyd und salzsaures Benzylhydrazin zerlegt.

Benzylidenbenzylhydrazon,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

Benzalazin, aus 75 g Hydrazinsulfat, wird in 1800 ccm Alkohol zunächst durch Erwärmen ganz in Lösung gebracht und die Flüssigkeit dann auf etwa 30° abgekühlt. Man reducirt nun durch allmähliches Eintragen von Natriumamalgam, das aus 27.5 g Natrium und 72 ccm Quecksilber dargestellt ist. Die Temperatur wird dabei fortwährend auf etwa 30° gehalten. Ist Alles eingetragen, so ist auch die gelbe Benzalazininlösung fast völlig entfärbt; man giesst dann vom Quecksilber ab, schüttet die alkoholische Lösung in etwa 4 L Wasser und filtrirt nach kurzem Stehen das ausgeschiedene Hydrazon ab. Es wird umkrystallisirt, indem man es in möglichst wenig Benzol löst, die Lösung mit viel Ligroin versetzt und einen Tag in verschlossenem Gefäss stehen lässt, wobei es sich allmählich ausscheidet. Es bildet weisse Blättchen, die bei 69—70° unter Stickstoffentwicklung schmelzen. An der Luft erfolgt die Umwandlung in eine ölige, nach Benzaldehyd riechende Masse, langsam auch im verschlossenen Gefäss. Eine ähnliche Zersetzlichkeit hat Curtius auch bei dem Dibenzylhydrazin gefunden.

0.2064 g Sbst.: 0.6028 g  $CO_2$ , 0.1221 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}N_2$ . Ber. C 80.00, H 6.67.

Gef. » 79.65, » 6.59.

Wird die Substanz destillirt, so geht nach Beendigung der Stickstoffentwicklung ein krystallisirendes Destillat über, das, aus Eisessig und dann aus Alkohol umkrystallisirt, bei 124° schmilzt und sich als Stilben erwies.

Acetylbenzalbenzylhydrazin,

$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

5 g Benzalbenzylhydrazin werden unter guter Kühlung mit einem Gemisch von 20 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen. Nach kurzem Stehen wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag filtrirt, in vacuo getrocknet, in überschüssigem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und bis zur gelinden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Reiben scheidet sich die Acetylverbindung fast quantitativ in farblosen, luftbeständigen Blättchen ab; Schmp. 79°.

0.1850 g Sbst.: 0.5186 g  $CO_2$ , 0.1093 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{16}N_2O$ . Ber. C 76.20, H 6.35.

Gef. » 76.44, » 6.56.

Salzsaures Benzylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2, HCl$ .

Will man das Hydrazon zur Darstellung von salzsaurem Hydrazin benutzen, so nimmt man am besten die ganze Menge des frisch dargestellten und mit Wasser gefällten Hydrazons noch feucht vom Filter, übergiesst sie sofort mit siedend heisser, verdünnter Salzsäure — für obige Mengenverhältnisse 150 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 (66.5 g Salzsäure) in 3 L Wasser — und leitet einen kräftigen Dampfstrom durch die Flüssigkeit. Ist aller Benzaldehyd übergetrieben (man erhält etwa 45 ccm), so lässt man erkalten, filtrirt und dampft die Flüssigkeit zunächst auf freier Flamme, dann auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Durch mehrfaches Uebergiessen mit absolutem Alkohol und Eindampfen vertheilt man möglichst die Salzsäure. Die krystallinische Masse wird gereinigt durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, wobei je nach Verlauf der Reduction eine mehr oder minder beträchtliche Menge salzsaures Hydrazin ungelöst zurückbleibt. Die langen, weissen, vierseitigen Täfelchen des salzsauren Benzylhydrazins schmelzen bei  $110^{\circ}$  und sind vollkommen beständig. Aus der Mutterlauge fällt man den gelöst gebliebenen Theil durch Aether in ebenfalls fast reinem Zustande aus.

0.2202 g Sbst.: 0.1980 g AgCl.

$C_7H_{11}N_3Cl$ . Ber. Cl 22.3. Gef. Cl 22.2.

Benzylhydrazin.

Wird eine concentrirte, wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit festem Alkali versetzt, so scheidet sich ein kaum gefärbtes Oel ab, das sich bei dem Versuch, es für die Destillation zu entwässern, färbt und ziemlich weitgreifend zersetzt. Man kann jedoch das wasserfreie Benzylhydrazin direct und ganz rein auf folgendem Wege erhalten. Das trockne, salzsaure Salz wird mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge frisch ge- glühtem und fein zerriebenem Kalk gemischt, rasch in ein Siedekölbchen übergeführt und in vacuo aus einem auf ca.  $140^{\circ}$  erhitzten Oelbade abdestillirt. Das Destillat geht beim Fractioniren in vacuo fast vollständig beim constanten Sdp.  $103^{\circ}$  über (Druck 41 mm).

0.2026 g Sbst.: 40.99 ccm N ( $15.1^{\circ}$ , 749 mm). — 0.2697 g Sbst.: 0.6748 g  $CO_2$ , 0.2012 g  $H_2O$ .

$C_7H_{10}N_2$ . Ber. C 68.85, H 8.20, N 22.95.

Gef. » 68.24, » 8.20, » 23.06.

Die Base stellt ein wasserklares, ziemlich dickflüssiges Oel dar, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Beim Aufbewahren tritt langsam Zersetzung ein, unter Bildung eines festen, wasserunlöslichen Productes, das noch näher untersucht werden soll.

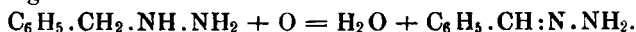
Bei der Destillation des Benzylhydrazins unter gewöhnlichem Druck wird unter Stickstoffentwicklung Dibenzyl vom Schmp. 52° gebildet.

#### Oxydation des Benzylhydrazins in saurer Lösung.

3 g salzsaures Benzylhydrazin wurden in 120 ccm einer 10-procentigen Eisenchloridlösung gelöst und gelinde erwärmt. Unter geringer Stickstoffentwicklung schied sich ein gelbes Oel ab, das bald erstarrte und sich als Benzalazin erwies.

Weiterhin konnte im Filtrat salzsaures Hydrazin nachgewiesen werden, da dasselbe einerseits leicht Fehling'sche Lösung reducirte, andererseits beim Durchschütteln mit Benzaldehyd erneute Mengen von Benzalazin lieferte.

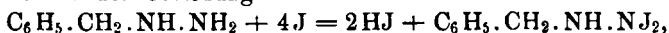
Daraus ergab sich für den Oxydationsverlauf in saurer Lösung, dass der Angriff zugleich an einem Stickstoffatom und an der CH<sub>2</sub>-Gruppe erfolgt, unter Bildung von Benzalhydrazon, entsprechend der Gleichung



Das Benzalhydrazon zerfällt dann in saurer Lösung bekanntermaassen in die beiden oben nachgewiesenen Producte: Benzalazin und Hydrazinsalz.

#### Oxydation des Benzylhydrazins in alkalischer Lösung.

3.5 g salzsaures Benzylhydrazin wurden in wenig Wasser gelöst, mit 15 g Natriumbicarbonat und unter guter Kühlung allmählich mit 9.5 g fein zerriebenem Jod (entsprechend 3.7 At. Jod) versetzt; dabei entwickeln sich aus der farblos bleibenden Lösung Kohlensäure und Stickstoff, und es scheiden sich reichliche Mengen Benzyljodid (Schmp. 34°) ab. Die Reaction verläuft also in diesem Falle so, dass zwei Wasserstoffatome am Stickstoff durch Jod substituirt werden, entsprechend der Gleichung



und das entstandene Substitutionsproduct dann Jodwasserstoff und Stickstoff abspaltet.

#### Nitrosobenzylhydrazin, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>·N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(NO).

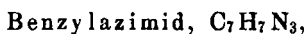
Man erhält die Verbindung annähernd in berechneter Menge, wenn man salzsaures Benzylhydrazin in einem Ueberschuss concentrirter Natriumnitritlösung auflöst und einige Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten der Lösung abgeschiedene Substanz wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schmp. 71°.

0.1810 g Sbst.: 0.3662 g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O. — 0.1514 g Sbst.: 36.31 ccm N (14.2°, 736 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 55.63, H 5.95, N 27.81.

Gef. » 55.20, » 6.20, » 27.85.

Die Verbindung ist ganz ohne den unangenehmen Geruch und die stark giftige Wirkung der Dämpfe, welche die aromatischen Nitrosohydrazine, insbesondere das Nitrosophenylhydrazin, zeigen; sie ist ferner ausserordentlich beständig, wie schon aus dem Verhalten gegen siedendes Wasser hervorgeht, durch welches Nitrosophenylhydrazin total zersetzt wird. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid oder 15-procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade wird die Nitrosoverbindung unverändert zurückerhalten. Dagegen wird die Substanz durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in ein leicht bewegliches Oel von eigenartigem Geruch verwandelt. Dasselbe bildet sich aus der Nitrosoverbindung durch Abspaltung eines Moleküls Wasser und müsste demnach nach Analogie der rein aromatischen Nitrosohydrazine als



angesprochen werden.

0.1820 g Sbst.: 49.83 ccm N (19.6°, 757.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$ . Ber. N 31.48. Gef. N 31.37.

Das Oel siedet unter 23 mm Druck bei 108°, bei gewöhnlichem Druck wird es beim Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzt. Bei starker Ueberhitzung explodirt die Substanz heftig und unter Feuererscheinung. Das zeigte sich, als ein zufällig stark erhitzen Glas-  
kugeln für die Analyse gefüllt werden sollte. Ein Benzylester der Stickstoffwasserstoffsäure konnte durch Natriumalkoholat verseifbar sein; es gelang aber nicht, auf diesem Wege stickstoffwasserstoffsäures Natrium, bezw. das entsprechende Silbersalz zu erhalten.

Sowohl bei der Nitrosoverbindung als bei ihrem Anhydroproduct ist in Rücksicht zu ziehen, dass auch die Benzylgruppe mitreagiren könnte, und deshalb bedarf die Structur dieser Verbindungen noch der weiteren Aufklärung.

#### 447. A. Wohl und H. Schiff: Ueber Diazohydrazide und Bisdiazotetrazone (Octazone).

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetr. in der Sitzung vom 9. Juli von Hrn. A. Wohl.)

Vor einigen Jahren erhielt Curtius<sup>1)</sup>, indem er wässrige Lösungen von Diazobenzolsulfat und Hippurylhydrazin auf einander einwirken liess, einen Körper, dem er die Constitution



und den Namen symm. Hippurylphenylbuzylen beilegte, indem er

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1263.