

### 132. Hermann Reisenegger: Ueber die Verbindungen der Hydrazine mit den Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 16. März.)

Emil Fischer hat in seinen früheren Abhandlungen über die Hydrazine mehrfach auf die Aehnlichkeit derselben mit dem Hydroxylamin aufmerksam gemacht. Dieselbe giebt sich besonders kund in der Unbeständigkeit gegen oxydirende Agentien und in dem Verhalten gegen salpetrige Säure und Diazoverbindungen. Die gleiche Analogie tritt ferner zu Tage bei der Einwirkung der Basen auf Aldehyde und Ketone. Wie Fischer<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, verbinden sich die primären und secundären Hydrazine mit den verschiedenen Aldehyden im einfachsten Verhältniss gleicher Moleküle unter Austritt von einem Molekül Wasser. Das Phenylhydrazin liefert z. B. mit Acetaldehyd die Aethylidenverbindung  $C_6H_5N_2H \cdot CH \cdot CH_3$  oder mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung  $C_6H_5N_2H \cdot CH \cdot C_6H_5$ .

Ich werde später noch die entsprechenden Derivate des Oenanthols und Chlorals beschreiben. Alle diese Verbindungen werden durch Säuren leicht in Aldehyd und Hydrazinbase gespalten. Genau dasselbe Verhalten zeigen die neuerdings von V. Meyer und J. Petraczek<sup>2)</sup> beschriebenen Verbindungen der Aldehyde mit dem Hydroxylamin. Das letztere condensirt sich jedoch nach den Beobachtungen von V. Meyer und A. Janny<sup>3)</sup> ebenso leicht mit den Ketonen. Es lag deshalb nahe, die gleiche Reaktion bei den Hydrazinen zu prüfen. Der Versuch, den ich auf Veranlassung von Herrn E. Fischer unternommen habe, hat die Erwartung bestätigt. Das Phenylhydrazin verbindet sich mit den verschiedenen Ketonen<sup>4)</sup> in der Regel schon bei gewöhnlicher Temperatur in dem Verhältniss gleicher Moleküle unter Abspaltung von Wasser. Die entstehenden Produkte sind gegen Wasser und Alkalien beständig, werden aber von Säuren leicht in die Generatoren zurückverwandelt. Die gleiche Reaktion lässt sich auch mit den sekundären Hydrazinen ausführen, wie die später beschriebene

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2783.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1324.

<sup>4)</sup> Die Reaktion scheint allgemein auch für die complicirteren Ketone gültig zu sein. Acetessigäther z. B. verbindet sich mit dem Phenylhydrazin sofort bei gewöhnlicher Temperatur; ebenso die Brenztraubensäure. V. Meyer schlägt das Hydroxylamin als Reagens für die Ketone vor. In manchen Fällen wird man gewiss das leichter zugänglichere Phenylhydrazin mit dem gleichen Erfolge zum Nachweis und zur Abscheidung derselben benutzen können.

Emil Fischer.

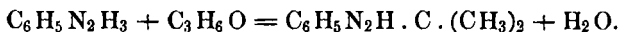
Combination von Dimethylhydrazin und Acetophenon beweist. Die Nomenklatur dieser Verbindungen wird am einfachsten, wenn man die Namen der Componenten ohne weiteres zu einem Worte vereinigt. Ich nenne deshalb die aus Aceton und Phenylhydrazin entstehende Verbindung Acetonphenylhydrazin.

#### Acetonphenylhydrazin.

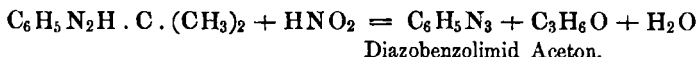
Bringt man reines Phenylhydrazin mit überschüssigem reinen Aceton (aus der Bisulfidverbindung) zusammen, so bildet sich schon in der Kälte unter Austritt von Wasser ein Oel, welches Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Zur Isolirung desselben verdampft man das überschüssige Aceton zum grössten Theile auf dem Wasserbade, schüttelt mit Wasser und extrahirt das Oel mit reinem Aether. Dasselbe wird nach dem Verdampfen des Aethers mit kohlensaurem Kali getrocknet und dann im Vacuum destillirt. Die Verbindung geht zum grössten Theil bei 165° unter einem Druck von 91 mm Quecksilber über. Das Oel enthält geringe Mengen von Ammoniak, welche im Vacuum über Schwefelsäure rasch entweichen. So gereinigt gab dasselbe bei der Analyse folgende mit der Formel  $C_9H_{12}N_2$  übereinstimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.0	72.83 pCt.
H	8.1	8.08 »
N	18.9	18.46 »

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung:



Sie unterscheidet sich von dem Phenylhydrazin durch ihre Beständigkeit gegen Fehling'sche Lösung, wodurch sie beim Kochen nicht angegriffen wird. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit. Beim Erwärmen dieser sauren Lösung tritt dagegen vollständige Zerlegung in Aceton und Phenylhydrazin ein. Eine ähnliche Spaltung erleidet das Acetonphenylhydrazin durch salpetrige Säure. Versetzt man seine kalte, verdünnte, schwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein schwach gelbes Oel ab, welches alle Eigenschaften des Diazobenzolimid besitzt. Das letztere entsteht nach der Gleichung:



#### Acetophenonphenylhydrazin.

Erwärmt man Acetophenon mit einem geringen Ueberschuss von Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so trübt sich das Gemisch sehr rasch durch die Abscheidung von Wasser und erstarrt beim Erkalten

bald zu einem krystallinischen Brei. Dieses Produkt wird zur Entfernung der überschüssigen Base mit verdünnter Essigsäure gewaschen, und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die gleiche Verbindung scheidet sich direkt in Krystallen ab, wenn man Acetophenon und Phenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung 24 Stunden stehen lässt. Sie krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche bei 105° schmelzen und die Zusammensetzung  $C_6H_5N_2HC \cdot \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$  besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.0	79.62 pCt.
H	6.6	7.02 »
N	13.3	13.36 »

Das Acetophenonphenylhydrazin ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in Aether leicht löslich. Beim längeren Stehen an der Luft verwandelt es sich in eine dunkelbraune Flüssigkeit. Von Fehling'scher Lösung wird es leicht und vollständig in seine Componenten gespalten.

#### Acetophenondimethylhydrazin.

Erwärmt man Acetophenon mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylhydrazin im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 100°, so erhält man neben Wasser ein Oel, welches nach dem Verdampfen der überschüssigen Hydrazinbase Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt, und nach dem Trocknen mit Baryumoxyd unter einem Drucke von 190mm Quecksilber bei 165° destillirte. Verschiedene Analysen des Productes haben kein übereinstimmendes Resultat gegeben, und es scheint, dass in demselben noch ein sauerstoffhaltiger Körper enthalten ist. Jedenfalls aber besteht der grösste Theil des Productes aus der Verbindung  $(CH_3)_2N_2C \cdot \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ ; denn es löst sich in ganz kalter Säure fast vollständig auf und wird beim Erwärmen in Acetophenon und Dimethylhydrazin gespalten.

#### Oenanthol und Phenylhydrazin.

Erwärmt man 1 Theil des Aldehyds mit 1½ Theilen der Base auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine reichliche Menge von Wasser ab und auf Zusatz von verdünnter Essigsäure bleibt das Reaktionsproduct als gelbliches Oel zurück. Dasselbe wird mit Aether abgeschieden, mit kohlen-saurem Kali getrocknet und im luftverdünnten Raum destillirt. Die Verbindung siedet unter einem Drucke von 77 mm Quecksilber bei 240° und hat die Zusammensetzung  $C_6H_5N_2H \cdot C_7H_{14}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	76.47	76.47 pCt.
H	9.80	9.91 »
N	13.70	13.40 »

Die Substanz ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches noch bei  $-20^{\circ}$  flüssig bleibt, Fehling'sche Lösung nicht reducirt und durch Kochen mit Säuren in Aldehyd und Hydrazinbase gespalten wird.

#### Phenylhydrazin und Chloral.

Vermischt man beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur, so findet eine höchst stürmische Reaction statt, bei welcher Ströme von Salzsäure entweichen und ein halb verkohltes Produkt zurückbleibt. Um die Einwirkung zu mässigen, ist es nothwendig, ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Löst man die Base in der zehnfachen Menge Aether und fügt dann unter Abkühlung etwas weniger als die berechnete Menge Chloral hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit nur wenig, und kann ohne Gefahr bis auf den fünften Theil des Volumens eingedampft werden. Auf Zusatz von Ligroïn scheiden sich jetzt weisse krystallinische Flocken in reichlicher Menge ab, welche durch nochmaliges Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn in feine weisse Krystallnadeln verwandelt werden. Dieselben sind jedoch so unbeständig, dass sie im trockenen Zustande überhaupt nicht existiren können. Bringt man sie bei einer Temperatur von  $0^{\circ}$  im Vacuum über Schwefelsäure, so findet nach kurzer Zeit eine vollständige Zersetzung statt, wobei grosse Mengen von Salzsäure entstehen und die weissen Krystalle in ein metallisch glänzendes Pulver verwandelt werden. Eine ähnliche Zersetzung erleidet die Substanz auch beim Erwärmen mit Wasser auf  $60-70^{\circ}$ . Auf die Analyse der Verbindung musste ich unter diesen Umständen verzichten. Nach allen Analogien zu urtheilen, gehört dieselbe höchst wahrscheinlich in die Klasse der zuvor beschriebenen Aldehydderivate des Phenylhydrazins.

#### 133. Theodor Wilm: Ueber die magnetische Eigenschaft von Platinerz.

(Eingegangen am 17. März.)

Unter den verschiedenen physikalischen Eigenschaften des natürlichen Platinerzes, wie es namentlich in der Form von Platinsand im Handel vorkommt, scheint man bis jetzt seiner Eigenthümlichkeit, in sehr wechselnden Verhältnissen vom Magneten angezogen zu werden, wenig Aufmerksamkeit zugewandt zu haben. Es finden sich wohl in den Lehrbüchern unter den zusammengestellten zahlreichen Analysen