

Mittheilungen.

465. Th. Curtius und E. Quedenfeldt: Ueber symm. Dibenzylhydrazin (Hydraziphenylmethan).

(Eingegangen am 14. August.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

Der Eine von uns hat mit R. Jay¹⁾ schon früher gefunden, dass Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_5$ durch nascirenden Wasserstoff in symmetrisches Dibenzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ übergeführt werden kann. Es wurde ein Chlorhydrat der Base vom Schmp. 140° dargestellt.

Wir haben diese Untersuchungen wieder aufgenommen, hauptsächlich, um zum Azodibenzyl (Azophenylmethan) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zu gelangen, und haben festgestellt, dass Benzalazin sich in jeder Weise wie eine ungesättigte Verbindung verhält, welche 4 Atome Wasserstoff, 4 Atome Halogen, oder 2 Moleküle Halogenwasserstoff aufnehmen kann.

Symm. Dibenzylhydrazin (Hydraziphenylmethan),
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Wird durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhalten; bildet grosse, farblose, glänzende Blätter vom Schmp. 65° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Die Substanz lässt sich nur wenige Stunden an der Luft aufbewahren; durch Sauerstoffaufnahme verwandeln sich die Krystalle selbst im evacuirten Exsiccator in ein farbloses Oel. Die Base ist beständig gegen Alkohol, Wasser, Säuren und Alkalien und reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Spiegelbildung, Fehling'sche Lösung nicht.

Einfach salzsaures Dibenzylhydrazin,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5, HCl$.

Luftbeständige, farblose Prismen vom Schmp. 153° ; löst sich in Alkohol und warmem Benzol.

Analyse: Ber. Procente: C 67.60, H 6.84, N 11.28, Cl 14.28.
 Gef. » » 67.54, » 7.15, » 11.42, » 14.24.

Auf Zusatz von Alkalien zu der wässrigen Lösung fällt die unveränderte Base wieder aus.

Pikrinsaures Dibenzylhydrazin,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5, C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Goldgelbe, lange Prismen vom Schmp. 130° aus Alkohol. In Wasser unlöslich.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 39, 48.

Analyse: Ber. Procente: N 15.87.
 Gef. » » 16.01.

Acetyldibenzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Aus Essigsäureanhydrid und Dibenzylhydrazin dargestellt. Farblose Nadeln vom Schmp. 78° ; beständig gegen Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien; leicht löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.08, N 11.03.
 Gef. » » 75.50, » 6.92, » 11.08.

Benzoyldibenzylhydrazin,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Aus Benzoylchlorid und Dibenzylhydrazin dargestellt. Farblose, körnige Krystalle vom Schmp. 87° ; leicht löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 79.74, H 6.32, N 8.86.
 Gef. » » 80.03, » 6.15, » 9.10.

Nitrosodibenzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Entsteht in essigsaurer Lösung der Basis auf Zusatz von Natriumnitrit. Honiggelbe, grosse Prismen aus Alkohol vom Schmp. 89° . Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien. Zeigt Liebermann's Reaction; reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Analyse: Ber. Procente: C 69.70, H 6.20, N 17.42.
 Gef. » » 70.00, » 5.79, » 17.66.

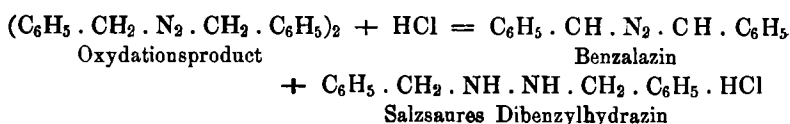
Nitrosodibenzylhydrazin wird durch concentrirte Salzsäure bei gelindem Erwärmen in Nitrosylchlorid, resp. dessen Verseifungsproducte, und Dibenzylhydrazin zerlegt.

Durch reducirende Mittel wurde die Nitroso-Gruppe unter allen Umständen abgespalten. Bei gelinder Reduction entsteht Ammoniak und Dibenzylhydrazin; bei energischer Ammoniak und zwei Moleküle Benzylamin.

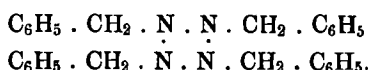
Oxydation des Dibenzylhydrazins.

Quecksilberoxyd greift Dibenzylhydrazin in alkoholischer Lösung beim Kochen an. Es entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung des Azobenzyls, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, welche aber bei der Erniedrigung des Gefrierpunktes ihrer Lösung in Eisessig die doppelte Molekulargrösse zeigt.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol, in dem sie im Gegensatz zum Dibenzylhydrazin in der Kälte sehr schwer löslich ist, in vollkommenen farblosen Prismen vom Schmp. 152° . Dieser Körper ist zweifellos nicht das gesuchte Azobenzyl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Da derselbe durch Einwirkung von concentrirten Säuren glatt im Sinne der Gleichung:



in ein Molekül Benzalazin und ein Molekül Dibenzylhydrazinsalz gespalten wird, so besitzt er wahrscheinlich nachstehende Constitutionsformel:



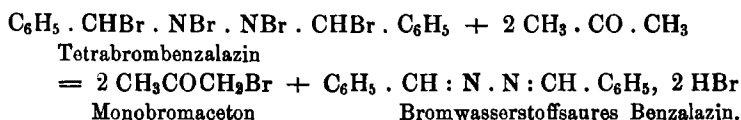
Tetrabrombenzalazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NBr} \cdot \text{NBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Fällt aus einer Chloroformlösung von Benzalazin auf Zusatz von Brom in körnigen, orangeröthen Krystallen vom Schmp. 134° aus. Die Substanz kann nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 31.92, H 2.27, N 5.3, Br 60.5.

Gef. » » 33.00, » 2.3, » 5.3, » 59.7.

Löst man Tetrabrombenzalazin in Aceton, so liefert dasselbe unter Entfärbung der Flüssigkeit nach der Gleichung:



2 Mol. Monobromaceton, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ und 1 Mol. Zweifach bromwasserstoffsaurer Benzalazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, 2 HBr. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Aether sofort krystallinisch aus.

Analyse: Ber. Procente: Br 43.3.

Gef. » » 44.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Tetrabrombenzalazins gegen Alkohol. Die Verbindung wird in der Kälte schon unter lebhafter Stickstoffentwicklung entfärbt, und zwar tritt der Stickstoff, wie quantitativ ermittelt wurde, nahezu vollständig aus der Verbindung aus.

Analyse: Ber. Procente: N 5.3.

Gef. » » 4.7.

Durch Mineralsäuren, oder beim Kochen mit Wasser zersetzt sich Tetrabrombenzalazin ebenfalls unter Stickstoffentwicklung. Der nähere Verlauf dieser Reaction ist noch nicht aufgeklärt.

Chlor und Jod liefern mit Benzalazin ebenfalls wohl charakterisirte Verbindungen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und sollen, ausser auf die Aldazine, auch auf die Ketazine ausgedehnt werden.