

439. M. Busch und Bruno Weiss:  
Ueber *os*-Dibenzylhydrazine.

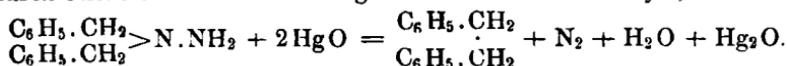
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. August.)

Es liegen bisher zwei Mittheilungen über die Einwirkung von Halogenalkyl auf Hydrazin, bezw. Hydrazinhydrat vor: während von Rothenburg<sup>1)</sup> auf diesem Wege alkylirte Hydrazine nicht erhielt, haben später Harries und Haga<sup>2)</sup> gezeigt, dass Jodmethyl mit Hydrazinhydrat je nach den Versuchsbedingungen unter Bildung von Methylhydrazin, *os*-Dimethylhydrazin und Trimethylazoniumjodid reagirt, in keinem Falle also eine Methylirung des zweiten Stickstoffatoms erfolgt.

Gelegentlich einiger früherer Versuche, die im Anschluss an frühere Arbeiten<sup>3)</sup> die Darstellung des *o*-Aminobenzylhydrazins bezweckten, hatte der Eine von uns seinerzeit die Beobachtung gemacht, dass die Reaction zwischen *o*-Nitrobenzylchlorid und Hydrazinhydrat zu einem Dinitrodibenzylhydrazin führte.

Bei den neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. Weiss wieder aufgenommenen Versuchen hat sich nun ergeben, dass sowohl Benzylchlorid wie *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid sich mit Hydrazin im Wesentlichen nur zu *os*-Dibenzylhydrazinen vereinigen. Diese Verbindungen verdienen insofern Interesse, als ihr Verhalten in einem Punkte wesentlich von demjenigen aller bisher bekannten, analogen Hydrazinderivate abweicht. Während die asymmetrisch disubstituirten Hydrazine bekanntlich u. a. dadurch gekennzeichnet sind, dass sie bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd Tetrazole liefern, geben die *os*-Dibenzylhydrazine in Berührung mit genanntem Oxydationsmittel quantitativ ihren Stickstoff ab unter Bildung der betreffenden Dibenzyle, also z. B.



Wir lassen dahingestellt, ob das Tetrabenzyltetraxon dabei als intermediäres Product entsteht, jedenfalls haben wir ein solches nicht zu fassen vermocht. Die vorliegende Reaction schliesst also gleichzeitig eine Synthese von Kohlenwasserstoffen der Dibenzylreihe in sich; wie weit dieselbe eine allgemeinere Anwendung zulässt, sollen weitere Versuche dartun. — Im Uebrigen lehnen sich die Eigenschaften der fraglichen Dibenzylhydrazine ganz an diejenigen der anderen asymmetrischen disubstituirten Hydrazine an: sie geben mit Aldehyden glatt Hydrazone; mit salpetriger Säure Dibenzylnitrosamine.

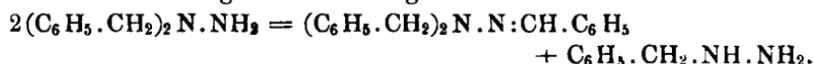
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 865.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 56.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2897.

Der Versuch, andererseits aus dem Dibenzylnitrosamin nach der Fischer'schen Methode das Dibenzylhydrazin zurückzugewinnen, führte zu einem merkwürdigen Resultat: An Stelle des Dibenzylhydrazins erhielten wir bei der Reduction des Nitrosamins neben Dibenzylamin vorzugsweise Benzylidendibenzylhydrazon,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

Dieser eigenartige Verlauf der Reaction konnte insoweit klar gestellt werden, als wir fanden, dass *as*-Dibenzylhydrazin unter dem Einfluss von Essigsäure ebenfalls in das fragliche Hydrazon übergeführt wird, demgemäss das Hydrazin zweifellos bei der Reduction als Zwischenproduct auftritt. Was schliesslich diese Umwandlung des Dibenzylhydrazins in das Hydrazon anbetrifft, so dürfte sich dieselbe wohl im Sinne folgender Gleichung vollziehen:



Dabei ist allerdings zu erwähnen, dass wir das bei solchem Process als Nebenproduct zu erwartende Benzylhydrazin bisher noch nicht isolirt haben. Bei der Reduction des *o*-Dinitrodibenzylnitrosamins resultirte ein analoges Reactionsproduct nicht; hier erhielten wir vielmehr einen Körper, der seiner Zusammensetzung nach eine Monacetylverbindung des Diaminodibenzylhydrazins,  $(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 N \cdot NH \cdot COCH_3$ , darstellt.

Schliesslich haben wir in der Hoffnung, vielleicht auf einem Umwege zu monobenzylirten Hydrazinen zu gelangen, an Stelle des Hydrazinhydrats das leicht zugängliche Semicarbazid mit *o*-Nitrobenzylchlorid in Reaction gebracht; auch in diesem Falle wurden jedoch — in übrigens träge verlaufender Reaction — wiederum zwei Benzylreste aufgenommen, es resultirte in nennenswerther Menge nur das Dinitrodibenzylsemicarbazid,  $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ .

### Experimentelles.

#### *as*-Dibenzylhydrazin, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 N \cdot NH_2$ .

Die Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrazinhydrat ist bereits von von Rothenburg<sup>1)</sup> studirt worden; er erhielt neben Hydrazinchlorhydrat Dibenzyl, Stilben und Toluol. Im Gegensatz zu diesem Befunde ergab sich bei unseren Versuchen der Hauptsache nach *as*-Dibenzylhydrazin als Reactionsproduct. Da wir unter sonst gleichen Bedingungen wie von Rothenburg die Reaction eingeleitet haben, so sind dessen Angaben vielleicht dadurch zu erklären, dass er mit Hydrazinhydrat als solchem gearbeitet hat, während wir die käufliche, 50-procentige, wässrige Lösung anwandten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, S67.

Zur Darstellung des Dibenzylhydrazins verfährt man wie folgt. Gleiche Gewichtstheile Hydrazinhydrat-Lösung und Benzylchlorid werden unter Zusatz der zur klaren Lösung erforderlichen Menge Alkohol (4–5-fache Volumen der Hydrazinlösung) eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit auf etwa  $\frac{1}{3}$  eingengt und alsdann zur Abscheidung des gebildeten Hydrazinchlorhydrats gut gekühlt. Nachdem das häufig zunächst ölig ausfallende Hydrazinsalz entfernt, wird die Flüssigkeit mit reichlich Wasser versetzt und das abgeschiedene gelbliche Oel mit Aether aufgenommen. Aus der kurze Zeit über Pottasche getrockneten ätherischen Lösung wird dann der basische Bestandtheil des Reactionsproductes durch alkoholische Salzsäure ausgefällt<sup>1)</sup>; auf diese Weise gewinnt man ein aus feinen, weissen Nadelchen bestehendes Salz, das sich als das

Dibenzylhydrazindichlorhydrat,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2(HCl)_2$ , erwies; dasselbe ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in warmem Alkohol; aus diesen Lösungen schießt es in glänzenden, weissen Nadeln an, die bei  $200^\circ$  schmelzen.

$C_{14}H_{16}N_2(HCl)_2$ . Ber. Cl 24.91. Gef. Cl 25.08.

Das *as*-Dibenzylhydrazin wird aus der wässrigen Lösung des vorstehenden Salzes durch Alkali als wasserhelles, bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt; es ist in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich mit Ausnahme von Gasolin, aus dem es in schön ausgebildeten, sechsseitigen Säulen gewonnen werden kann. Schmp.  $65^\circ$ . Die Base reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

$C_{14}H_{16}N_2$ . Ber. C 79.24, H 7.54, N 13.21.

Gef. » 79.07, » 7.71, » 13.17.

Die Reaction zwischen Hydrazinhydrat und Benzylchlorid geht auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und ist dann nach 24 Stunden vollendet. Ausbeute ca. 50 pCt. der berechneten Menge. Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Dibenzylhydrazins mit Natriumnitrit-Lösung im Ueberschuss, so fällt Dibenzylnitrosamin aus, dessen Eigenschaften mit den von F. Walder<sup>2)</sup> für diese Verbindung angegebenen übereinstimmen. Mit Benzaldehyd vereinigt sich das Dibenzylhydrazin zum

Benzylidendibenzylhydrazon,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben, spiessigen Gebilden oder Säulen, die bei  $87^\circ$  schmelzen; aus Gasolin erhält man schön ausgebildete, langgestreckte, sechsseitige Tafeln. Das Hydrazin

<sup>1)</sup> Das ätherische Filtrat hinterlässt beim Abdestilliren ein Oel, aus dem sich das unten beschriebene Benzylidenhydrazon isoliren liess; dasselbe ist jedenfalls aus dem Hydrazin unter dem Einfluss der Salzsäure entstanden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 3288.

ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, auch in Gasolin; von Alkohol wird es in der Kälte wenig, bei Siedetemperatur aber ebenfalls leicht aufgenommen. Bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren tritt Zerfall in die Componenten ein.

$C_{21}H_{20}N_2$ . Ber. N 9.33. Gef. N 9.50.

Oxydation des Dibenzylhydrazins mit Quecksilberoxyd.

Fügt man zur Lösung des Dibenzylhydrazins in Alkohol — oder irgend einem der gebräuchlichen Solventien — Quecksilberoxyd, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine Gasentwicklung, die bei gelindem Erwärmen sehr lebhaft wird. Sobald die Reaction beendet war, wurden die Quecksilberoxyde entfernt und die Lösung zur Verdunstung gebracht; dabei kam ein Körper in weissen Nadeln vom Schmp.  $52^\circ$  zur Abscheidung, der sich als Dibenzyl erwies.

$C_{14}H_{14}$ . Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 92.16, » 7.71.

Die vorliegende Reaction verläuft so glatt, dass sich mit Hilfe derselben der Stickstoff im Dibenzylhydrazin quantitativ bestimmen lässt. Wir haben einen diesbezüglichen Versuch in der Weise ausgeführt, dass wir die abgewogene Menge Substanz in Benzollösung in ein Kölbchen brachten, welches mit doppelt durchbohrtem Kork versehen war; durch die eine Oeffnung führte ein horizontal gebogenes, an einer Stelle bauchartig erweitertes Glasrohr, das mit einem Kohlensäureentwickler verbunden war; die zweite Durchbohrung trug einen Rückflusskühler, an den sich ein Azotometer anschloss. Sobald der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, lässt man das in der Erweiterung des Glasrohres befindliche Quecksilberoxyd langsam in die Flüssigkeit einfallen, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und treibt, nachdem die Gasentwicklung beendet ist, den Rest des Stickstoffs durch einen Kohlensäurestrom in das Azotometer über. Wir erhielten dabei folgende Zahlen:

0.1633 g Subst.: 19.9 ccm N ( $22^\circ$ , 739 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$ . Ber. N 13.21. Gef. N 13.40.

Wie eingangs erwähnt wurde, haben wir auch die Darstellung des Dibenzylhydrazins durch

Reduction des Dibenzylnitrosamins

versucht.

10 g des in bekannter Weise aus Dibenzylamin gewonnenen Nitrosamins wurden in einer Mischung aus 100 g Alkohol und 50 g 50-procentiger Essigsäure fein suspendirt und diese Flüssigkeit in kleinen Portionen in eine Suspension von 60 g Zinkstaub in 50 g Alkohol eingetragen, sodass die Temperatur sich zwischen  $15^\circ$  und  $20^\circ$  bewegte. Nachdem die Flüssigkeit mehrere Stunden gestanden hatte, wurde Essigsäure hinzugefügt, so lange noch Temperatursteigerung

bemerkbar war, und alsdann die vom unveränderten Zink befreite und mit Wasser verdünnte Lösung zur Entfernung des Alkohols in einer Schale eingeengt. Dabei kam ein gelbes, dickflüssiges Oel zur Abscheidung, das mit Aether aufgenommen wurde; die essigsäure, wässrige Flüssigkeit wurde mit Alkali übersättigt und zur Extrahirung etwa vorhandenen basischen Products wieder mit Aether behandelt. Während dieser letzte ätherische Auszug nur Dibenzylamin enthielt, das leicht als salzsaures Salz isolirt und identificirt (Schmp. 256°) werden konnte, hinterliess die erst gewonnene ätherische Lösung nach dem Abdestilliren einen zähflüssigen Syrup, der, in Alkohol gelöst, bald eine reichliche Menge eines krystallinischen Productes lieferte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden daraus schwach gelbliche, spiessige Krystalle gewonnen, die bei 87° schmolzen. Die Analyse wies auf die Formel  $C_{21}H_{20}N_2$  hin; der Körper zeigte also dieselbe Zusammensetzung, wie das oben beschriebene Dibenzylhydrazon des Benzaldehyds, und erwies sich thatsächlich identisch mit diesem.

$C_{21}H_{20}N_2$ . Ber. C 84.00, H 6.66, N 9.33.

Gef. » 84.03, » 6.85, » 9.54.

Eine nach der Gefriermethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung mit Benzol als Lösungsmittel ergab folgende Zahlen:

Ber. M 300. Gef. M 293, 291.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Bildungsweise des Hydrazons wurde bereits darauf hingewiesen, dass der Körper sich auch direct aus dem Dibenzylhydrazin gewinnen lässt. Praktisch vollzieht sich diese Umwandlung unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der vorstehenden Reduction sich ergaben, und zwar dadurch, dass man die Base oder auch deren alkoholische Lösung einige Zeit mit Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt und dann das Hydrazon mit Wasser ausfällt. Da wir im Hinblick auf die eingangs gegebene Bildungsgleichung Benzylhydrazin in der essigsäuren Flüssigkeit vermutheten, so wurde Letztere mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt dieser Auszug lieferte mit Salzsäure ein krystallinisches Salz, das noch einen wesentlichen Antheil an Dibenzylhydrazinchlorhydrat besass, und aus dem vorläufig etwa vorhandenes Benzylhydrazin — möglicher Weise ist auch dessen Acetylverbindung entstanden — nicht isolirt werden konnte. Die Versuche sollen jedoch mit grösseren Mengen Material wiederholt werden. Neben den basischen Bestandtheilen enthielt die ätherische Lösung noch etwas Dibenzylhydrazon.

#### *o*-Nitrobenzylchlorid und Hydrazin.

*o*-Nitrobenzylchlorid wird in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst, Hydrazinhydrat (50-procentige Lösung) im Ueberschuss zugegeben und die Lösung zwei Tage im Dunkeln sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit wird das in den charakteristischen, schönen, langen Nadeln ausgeschiedene Hydrazinchlorhydrat abfiltrirt und das Filtrat auf etwa ein Drittel eingengt.

Zur Entfernung nicht basischer Bestandtheile wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt, alsdann wieder neutralisirt und nun das abgeschiedene basische Reactionsproduct gleichfalls mit Aether aufgenommen. Die erst gewonnene ätherische Lösung enthält ein orangefarbiges, dickflüssiges Oel, aus dem durch Behandeln mit Chloroform-Alkohol ein in orange gelben, kleinen Prismen krystallisirender Körper in relativ geringer Menge isolirt werden konnte; derselbe schmilzt bei 180—181°, ist leicht löslich in Chloroform, ferner ziemlich leicht in Aether und Benzol, schwer in Alkohol. Der Analyse zu Folge dürfte Trinitrottribenzylhydrazin,  $(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , vorliegen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6$ . Ber. N 16.01. Gef. N 15.89.

Der in zweiter Linie aus der alkalischen Flüssigkeit erhaltene Auszug hinterlässt beim Verdunsten des Aethers *as-o*-Dinitrodibenzylhydrazin,  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ , als gelbe Krystallmasse, aus der die Base durch ein- bis zwei-maliges Umkrystallisiren analysenrein gewonnen wird. Gelbliche Nadeln, die bei 94—95° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether. Die Ausbeute beträgt nur etwa 30 pCt. der berechneten Menge.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . Ber. C 55.62, H 4.63, N 18.54.  
Gef. » 55.72, » 5.07, » 18.35.

Aus der alkoholischen Lösung der Base wird durch alkoholische Salzsäure das Chlorhydrat in weissen Nadelchen zur Abscheidung gebracht. Das Salz dissociirt in Wasser und färbt sich beim Liegen an der Luft bald gelb bis braun. Versetzt man die salzsaure, alkoholische Lösung mit Platinchlorid-Lösung und fügt Wasser bis zur Trübung hinzu, so fällt nach einiger Zeit das Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_6$ , in gelben Nadeln nieder, die bei 142° schmelzen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_8\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 19.21. Gef. Pt 19.21.

Wird die verdünnte alkoholische Lösung des Dinitrodibenzylhydrazins mit überschüssiger Salzsäure und der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt, so resultirt *o*-Dinitrodibenzylnitrosamin, das zum Theil direct, der Rest auf Zusatz von Wasser abgeschieden wird; es krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen, weissen Nadeln, die sich am Licht bald gelb färben. Der Schmelzpunkt wurde bei 126—127° gefunden, während Gabriel und Jansen<sup>1)</sup> 120° angaben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3093.

Ein nach den Angaben der genannten Forscher aus *o*-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Ammoniak dargestelltes Präparat schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls bei 126—127°, zeigt auch im Uebrigen dieselben Eigenschaften wie das aus unserem Hydrazin gewonnene Product.

Benzylidendi-*o*-nitrodibenzylhydrazon,  
 $(\text{O}_2 \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5.$

Die Condensation des Dinitrodibenzylhydrazins mit Benzaldehyd vollzieht sich bei gelindem Erwärmen der Componenten auf dem Wasserbad; aus der in heissem, absolutem Alkohol gelösten Schmelze erhielten wir beim Erkalten gelbe Säulchen, die bei 115—116° schmelzen. Der Körper ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzaldehyd abgespalten.

$\text{C}_{21} \text{H}_{18} \text{N}_4 \text{O}_4.$  Ber. C 64.61, H 4.61, N 14.37.  
 Gef. » 64.57, » 4.84, » 14.73.

Formyl-di-*o*-nitrodibenzylhydrazin,  
 $(\text{O}_2 \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}.$

Die Formylierung des Dinitrodibenzylhydrazins erfolgt glatt, wenn man die Base ca. 1 Std. mit Ameisensäure kocht. Die Formylverbindung wird durch Wasser zur Abscheidung gebracht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse Nadeln, die erst nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 156° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

$\text{C}_{15} \text{H}_{14} \text{N}_4 \text{O}_5.$  Ber. C 54.54, H 4.24, N 16.99.  
 Gef. » 54.54, » 4.49, » 17.14.

Durch Essigsäureanhydrid wird das Hydrazin in Diacetyl-dinitrodibenzylhydrazin,  $(\text{O}_2 \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{N} \cdot \text{N} (\text{CO} \text{CH}_3)_2,$  übergeführt. Man kocht die Base kurze Zeit mit Anhydrid auf, zerstört Letzteres durch Wasser und fügt zu der Flüssigkeit Alkohol bis zur klaren Lösung; die Acetylverbindung setzt sich dann beim Erkalten gleich in hübschen, gelblichen Prismen oder Säulchen ab. Schmp. 125—126°.

$\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_4 \text{O}_6.$  Ber. C 55.95, H 4.66, N 14.50.  
 Gef. » 55.81, » 4.66, » 14.56.

Reduction des Dinitrodibenzylhydrazins. Die Reduction wurde mit Zinkstaub und Eisessig bei einer Temperatur von 30—35° ausgeführt. Nachdem der in grossem Ueberschuss angewandte Zinkstaub eingetragen, ist die ursprünglich gelbe Lösung farblos geworden; die Flüssigkeit, die man während der Operation zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkacetats zweckmässig mit etwas Wasser verdünnt,

wird dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Natronlauge übersättigt und das Reductionsproduct mit heissem Benzol aufgenommen. Aus dieser Lösung, die noch kurze Zeit mit Pottasche getrocknet wird, fallen beim Einengen glänzende, weisse Blättchen, bei langsamem Erkalten derbe, wasserhelle Blätter aus,\* die bei 153—154° schmelzen. Leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und sehr schwer in Aether. — Der Körper besitzt ausgesprochen basische Natur, er löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, jedoch konnten wir weder ein Chlorhydrat, noch ein Platinsalz in gut krystallisirter Form gewinnen.

Der Analyse zu Folge liegt in dem Reductionsproduct das Acetyl-o-diaminodibenzylhydrazin,  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ , vor; das intermediär entstehende Diaminodibenzylhydrazin wird darnach also unter den Bedingungen der Reduction gleich acetylirt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ . Ber. C 67.60, H 7.04, N 19.71.  
Gef. » 67.49, » 7.04, » 19.40.

Durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure giebt sich die fragile Verbindung als primäre Base zu erkennen; sie liefert ein Diazoniumsalz, das mit  $\beta$ -Naphtol kuppelt, wobei ein schön rother Azofarbstoff resultirt.

Der Versuch, durch Abspaltung der Acetylgruppe zum Diaminodibenzylhydrazin zu gelangen, führte nicht zum gewünschten Resultat, wenigstens haben wir die gesuchte Base nicht isoliren können. Durch zweistündiges Kochen mit 10-procentiger Schwefelsäure erhielten wir ein Oel, das Fehling'sche Lösung reducirt und mit Quecksilberoxyd Stickstoff entwickelte, aller Wahrscheinlichkeit nach also das Hydrazin enthält, jedoch konnten wir die Base weder als solche, noch in Form von Salzen rein gewinnen.

Das Acetyldiaminodibenzylhydrazin reagirt mit Essigsäureanhydrid unter lebhafter Erwärmung; dabei entsteht ein Triacetyldiaminodibenzylhydrazin, dem wahrscheinlich die Formel  $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$  zukommt.

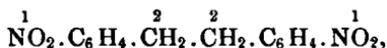
Dieses Product wird aus der zur Vollendung der Reaction aufgekochten Anhydrid-Lösung durch Wasser zur Abscheidung gebracht und aus Alkohol-Gasolin in weissen Blättchen vom Schmp. 239° erhalten. Der Körper besitzt noch basische Eigenschaften; er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, Benzol und Wasser und fast unlöslich in Gasolin.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$ . Ber. N 15.22. Gef. N 15.24.

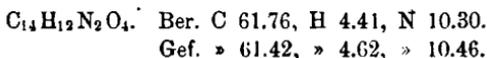
Das Acetyldiaminodibenzylhydrazin entsteht auch bei der Reduction des oben beschriebenen Diacetyldinitrodibenzylhydrazins mit Eisessig und Zinkstaub, sowie endlich bei der

Reduction des *o*-Dinitrodibenzylnitrosamins. Das aus *o*-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Ammoniak dargestellte Nitrosamin wurde in der gleichen Weise wie das Dibenzylnitrosamin mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 15–20° reducirt. Das Reductionsproduct wurde, nachdem der Zinkstaub entfernt und die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt war, wieder mit heissem Benzol aufgenommen und auf diese Weise ein Körper erhalten, der, wie gesagt, mit dem oben beschriebenen Acetyldiaminodibenzylhydrazin sich identisch erwies.

Oxydation des *o*-Dinitrodibenzylhydrazins mit Quecksilberoxyd. Die Base wird in Chloroform gelöst und nach und nach Quecksilberoxyd hinzugegeben, bis die anfangs ziemlich heftige Gasentwicklung beendet ist. Lässt man dann die von den Oxyden des Quecksilbers befreite Lösung nach Zusatz von etwas Alkohol langsam verdunsten, so krystallisirt das *o*-Dinitrodibenzyl,

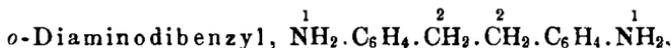


in schönen, grossen Prismen oder Tafeln von gelber Farbe aus. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Schmp. 122°.



Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:  
Ber. M = 272. Gef. M = 264.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man leicht das bereits von J. Thiele und O. Holzinger<sup>1)</sup> aus Diaminostilben dargestellte



Eine alkoholische Lösung des Nitrokörpers (1 g) wurde in kleinen Portionen in eine erwärmte Mischung von 5 g Zinn und 20 ccm concentrirter Salzsäure eingegossen und noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Alkohol zum grössten Theil verjagt war. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Base aus der salzsauren Lösung mit Alkali gefällt und mit Aether aufgenommen. Das beim Abdestilliren des Aethers bleibende gelbe Oel wurde in etwas absolutem Alkohol gelöst und durch Salzsäure das Chlorhydrat der Aminbase gefällt. Dasselbe ist in Wasser ziemlich schwer löslich, namentlich in salzsäurehaltigem, und krystallisirt daraus in feinen, durchsichtigen Nadeln, die bei 280° sublimiren. Thiele und Holzinger geben an, dass das Salz über 270° noch nicht geschmolzen war. Zur Analyse wurde

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 305, 96.

das Salz bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; es lieferte dann bei der Stickstoff-Bestimmung die dem Diaminodibenzylchlorhydrat,  $C_{14}H_{16}N_2(HCl)_2$ , entsprechenden Zahlen:

Ber. N 9.82. Gef. N 9.76.

Schliesslich haben wir noch die zugehörige Base (Schmp. 68°) und die Dibenzoyl-Verbindung derselben (Schmp. 252°) dargestellt und bei beiden die von Thiele und Holzinger angegebenen Eigenschaften constatiren können.

*p*-Diinitrodibenzylhydrazin,  $(O_2N.C_6H_4.CH_2)_2N.NH_2$ ,  
aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Hydrazinhydrat.

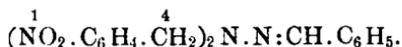
Chlorid und überschüssiges Hydrazinhydrat (in 50-procentiger Lösung) lässt man in der zur Lösung hinreichenden Quantität Alkohol 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung vollendet und salzsaures Hydrazin in langen Nadeln auskrystallisirt. Die von dem Salz abgegossene Lösung wird auf etwa ein Drittel eingengt, worauf beim Erkalten ein gelbes Product ausfällt; dasselbe wird aus Alkohol in gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln gewonnen, die bei 137–138° schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht ferner in Eisessig und warmem Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

$C_{14}H_{14}N_4O_4$ . Ber. N 18.54. Gef. N 18.61.

Das salzsaure Salz dieses Hydrazins fällt aus Alkohol in gelblichen Nadelchen aus, die bei 242° schmelzen.

Salpetrige Säure liefert ein Nitrosamin, das nicht näher untersucht wurde. Mit Benzaldehyd vereinigt sich die Base leicht zum

Benzylidendinitrodibenzylhydrazon,



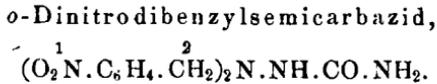
Gelbe, kleine Säulen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 170° schmolzen. Der Körper ist leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Aether und Alkohol.

$C_{21}H_{18}N_4O_4$ . Ber. N 14.36. Gef. N 14.43.

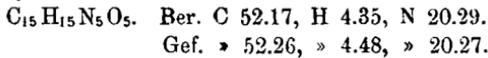
Die Oxydation des *p*-Dinitrodibenzylhydrazins mit Quecksilberoxyd führt in derselben Weise wie bei der entsprechenden Orthoverbindung zum *p*-Dinitrodibenzyl und verläuft ebenso leicht und glatt wie dort. Wir erhielten dieses Dibezylderivat in feinen gelblichen Nadeln, die bei 179° schmolzen und auch im Uebrigen die Eigenschaften des schon lange bekannten *p*-Dinitrodibenzyls besaßen.

Schliesslich haben wir, um zu prüfen, ob bei einem Säurehydrazid auch gleichzeitig beide Wasserstoffatome der einen Aminogruppe

durch Benzylreste ersetzt werden, noch *o*-Nitrobenzylchlorid auf Semicarbazid zur Einwirkung gebracht. Thatsächlich entsteht auch in diesem Falle vorwiegend das



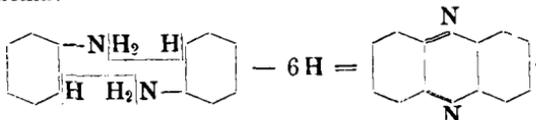
Die Reaction zwischen *o*-Nitrobenzylchlorid und Semicarbazid verläuft relativ langsam; der Process war erst beendet, nachdem die alkoholische Lösung der Componenten (1 Mol. Chlorid mit 3 Mol. Semicarbazid) 12 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt worden waren. Im Rohr hatte sich nach dem Erkalten eine reichliche Menge grünlicher, derber Nadeln ausgeschieden; aus dem Filtrat wurde durch Wasser noch ein basisches Oel gefällt, dessen Quantität jedoch so gering war, dass von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden musste. Das erstgenannte, krystallisirte Product wird von den gebräuchlichen Solventien sehr schwer aufgenommen, am leichtesten noch von siedendem Eisessig, aus dem es — namentlich auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser — in farblosen Prismen zur Abscheidung kommt. Schmp. 234°.



#### 440. W. Meigen und W. Normann: Ueber die Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine.

(Eingegangen am 13. August.)

Im Jahre 1892 erhielten die HHrn. Claus und Jaeck durch Einwirkung von Chlorkalk auf  $\beta$ -Naphtylamin das bereits von Laurent<sup>1)</sup> dargestellte  $\alpha$ -( $\alpha$ , $\beta$ )-Naphtazin. Hiermit schien eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung von Azinen aus primären aromatischen Aminen gefunden zu sein, aus welchem Grunde die Entdecker das neue Verfahren unter Patentschutz<sup>2)</sup> stellten. Die Reaction besteht in einer Oxydation des Amins durch den Chlorkalk nach folgendem Schema:



Von den in der Patentschrift beschriebenen Reactionsproducten konnte mit Sicherheit aber nur das aus  $\beta$ -Naphtylamin als Azin er-

<sup>1)</sup> Laurent, Ann. chim. phys. 9, 384.

<sup>2)</sup> D. R. P. No. 78748 vom 16. Aug. 1892.