

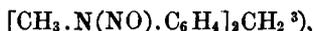
371. J. v. Braun: Zur Kenntnis der Dihydrazine.
I. Mitteilung: Über Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin, ein
Reagens zur Charakterisierung der Aldehyde.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Mai 1908.)

Vor einiger Zeit habe ich gelegentlich der Beschreibung des *symm.* Ditolylcadaverins¹⁾ flüchtig erwähnt, daß dessen Nitrosoverbindung, in welcher die beiden Nitrosogruppen ziemlich entfernt von einander stehen, einer Reduktion zum zugehörigen Dihydrazin fähig ist, während bekanntlich Dinitrosokörper vom selben Typus mit weniger weit von einander entfernten Nitrosogruppen bei der Reduktion ausschließlich die zugrunde liegenden sekundären Basen regenerieren. Im Verfolg dieser Beobachtung habe ich eine Reihe diskundärer Basen, deren Imidogruppen gleichfalls die Bedingung einer genügend großen räumlichen Entfernung erfüllen, mit teilweise sehr günstigem Erfolg über die Nitrosokörper hinweg in Hydrazine von der allgemeinen Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{R}_1) - \text{R} - \text{N}(\text{R}_1) \cdot \text{NH}_2$ zu verwandeln mich bemüht, und da sich herausgestellt hat, daß diese tertiären Dihydrazine — von denen bisher bloß ein einziger Vertreter, das von Michaelis und Burchard aus Natriumphenylhydrazin und Äthylendibromid dargestellte Äthylendiphenyldihydrazin, $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ ²⁾ bekannt war — ein zum Teil recht interessantes Verhalten zeigen, habe ich mir ein systematisches Studium einiger Hauptvertreter dieser Klasse zur Aufgabe gemacht.

Das in der vorliegenden ersten Abhandlung beschriebene Dihydrazin ist eines der am leichtesten zugänglichen: es entsteht, wenn man die vor mehreren Jahren von Kayser und mir dargestellte Dinitrosoverbindung des *p*-Dimethyl-diamido-diphenylmethans,



mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert, und kann unter Beobachtung der richtigen Arbeitsbedingungen in größerer Menge leicht rein gewonnen werden; was die Darstellung der zugrunde liegenden sekundären Base betrifft, so wird sie zweckmäßiger nicht aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan durch Entmethylierung nach der Bromcyan-Methode, wie ich das früher angeben habe, sondern aus Methylanilin und Formaldehyd dargestellt, wobei man sehr glatt zum Ziele kommt, wenn man die Vorschrift befolgt, die ich in der Ab-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3924 [1907]. ²⁾ Ann. d. Chem. **254**, 115 [1889].

³⁾ Diese Berichte **37**, 2670 [1904].

handlung S. 2148, angeführt habe. In seinem Verhalten gegen salpetrige Säure, Benzoylchlorid, Phenylsenföf, gegen Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd usw., schließt sich das Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3).\text{NH}_2]_2$, — für welches man einen weniger schleppenden rationellen Namen leider nicht konstruieren kann —, dem *asymm.* Methylphenylhydrazin eng an. Es unterscheidet sich aber von ihm — und dieser Unterschied läßt die Verbindung als ein nicht wertloses neues organisches Reagens erscheinen — nicht unerheblich in seinem Verhalten gegen Carbonylverbindungen.

Bekanntlich verhält sich das Phenylhydrazin dem Keton- und dem Aldehydsauerstoff gegenüber ziemlich gleichartig: eine merkliche Differenz in der Geschwindigkeit, mit der es an ein einem Keton-Carbonyl und an ein einem Aldehyd-Carbonyl angehörendes Kohlenstoffatom angegliedert wird, ist im allgemeinen nicht wahrzunehmen. Das Bild ändert sich aber ein wenig, wenn man zu alkylierten Hydrazinen übergeht: *asymm.* Methylphenylhydrazin reagiert zwar noch gut mit Ketongruppen, immerhin ist die Reaktionsfähigkeit Aldehyden gegenüber bekanntlich eine größere, und noch bedeutender ist diese Differenz beim Äthylen-diphenyl-dihydrazin von Michaelis und Burchard, welches der Kondensation mit Ketonen einen sehr großen Widerstand entgegengesetzt, während es mit Aldehyden sehr leicht reagiert.

Ich hielt es nun für nicht unwahrscheinlich — und gerade diese Überlegung hat mich veranlaßt, das ditertiäre Diphenylmethanhydrazin vor allem zu einer genauen Untersuchung heranzuziehen —, daß diese Differenz in dem Verhalten Ketonen und Aldehyden gegenüber sehr erheblich wachsen müßte bei einem Körper, bei dem sich die Atomgruppierung des Methyl-phenylhydrazins (oder eines seiner Substitutionsprodukte) sozusagen zweimal im Molekül wiederholen würde —, und meine Erwartungen sind in der Tat durch das Verhalten des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins im allgemeinen bestätigt worden. Aldehyde reagieren damit mit größter Leichtigkeit und momentan, wenn man sie in z. B. essigsaurer Lösung zusammenbringt: aromatische Aldehyde liefern dabei Kondensationsprodukte, die in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer, zum Teil unlöslich sind, so daß sie mit dem Reagens in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden können. Fettaldehyde werden in Kondensationsprodukte verwandelt, die zwar im allgemeinen löslicher sind, von Alkohol jedoch z. B. nur schwer in der Kälte aufgenommen werden, von Formaldehyd an bis zu den höchsten Gliedern hinauf fest sind und daher sehr gut zur Charakteristik der Aldehyde verwendet werden können. Im Gegensatz hierzu reagieren Fettketone wie Aceton, Diäthylketon

und weitere Homologe mit dem Dihydrazin in essigsaurer Lösung sehr träge und werden auch beim Erwärmen mit der reinen Base wenig angegriffen; bei aromatischen Ketonen wie Acetophenon tritt zwar eine Kondensation etwas leichter ein, diese verläuft aber immer noch so langsam, daß eine Verwechslung mit den momentan reagierenden aromatischen Aldehyden ausgeschlossen ist. Methylglyoxal als Ketoaldehyd reagiert nur mit der endständigen Aldehydgruppe.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich also, daß man mit Hilfe des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins nicht nur Aldehyde wird bequem charakterisieren können, sondern falls auch bei den komplizierter gebauten Ketonen ausnahmslos dieselbe Trägheit dem Hydrazin gegenüber zu Tage treten sollte, leicht wird eine Orientierung darüber erlangen können, ob eine gegebene, noch unbekannte, sauerstoffhaltige Verbindung der Keton- oder der Aldehydreihe angehört.

Eine Ausnahme in der Gruppe der Ketone habe ich einstweilen bei einer Klasse von Verbindungen feststellen können, die unsere heutige Schreibweise auch mit einem gewöhnlichen Ketoncarbonyl versieht: das sind die α -Keton-carbonsäuren, Verbindungen, die zum großen Teil bekanntlich unter Verlust von Kohlensäure in Aldehyde übergehen können, und die auch in manchen Seiten ihres Verhaltens (z. B. in der Fähigkeit, Silberoxyd in wäßriger Lösung zu reduzieren) sozusagen einen partiellen Aldehydcharakter bereits aufweisen: sie liefern — im Gegensatz zu Ketonensäuren mit weiter von der Carboxylgruppe entferntem Carbonyl — mit Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin momentan ganz analog den Aldehyden gut krystallisierende Kondensationsprodukte —, und es ist auch aus diesem Beispiel ersichtlich, wie wenig unsere heutigen Strukturformeln über die tatsächlichen Beziehungen des Carbonyls in seiner nächsten Umgebung aussagen.

Sehr bemerkenswert sind die Anwendungen, die das neue Reagens in der Zuckergruppe zu machen gestattet: Osazone können soweit die bisherigen Versuche reichen und wie nach dem Vorstehenden plausibel erscheint, kaum erhalten werden, auch lassen sich Ketosen kaum in Reaktion bringen; aber selbst diejenigen Zucker, die man nach dem Aldehydschema formuliert, verhalten sich verschieden: während einige (Mannose, Galaktose) damit momentan unter Bildung sehr schwer löslicher Hydrazine reagieren, zeichnet sich z. B. der Traubenzucker, an dessen Aldehydnatur ja neuerdings immer mehr gezweifelt wird, dem Dihydrazin gegenüber durch ganz außerordentliche Trägheit aus. Eine genauere Beschreibung dieser Versuche in der Zuckerreihe, auf die sich voraussichtlich neue Trennungen werden gründen lassen, möge einer folgenden Abhandlung vorbehalten bleiben.

Darstellung von Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin.

Für die Darstellung des Dihydrazins aus Methylanilin als Ausgangsmaterial hat sich folgendes Verfahren am zweckmäßigsten erwiesen:

Methylanilin wird mit Formaldehyd in saurer Lösung in der S. 2148 genau angegebenen Weise umgesetzt und der von 230—280° im Vakuum siedende Teil des Reaktionsprodukts, der im wesentlichen aus Dimethyl-diamido-diphenylmethan besteht, direkt nitrosiert. Die als feste, rotgelbe Masse abgeschiedene Nitrosoverbindung saugt man ab, nimmt in der bei Siedehitze zum Lösen ausreichenden Menge Alkohols auf und läßt erkalten. Dabei scheidet sich das Produkt rein und sehr vollständig (mit einer Ausbeute von 85—90% der Theorie) in rotgelben Krystallen ab, während in der dunkel gefärbten Lauge nur geringe, bei Zusatz von Wasser ölig ausfallende Verunreinigungen zurückbleiben. Für die Reduktion selbst habe ich es am zweckmäßigsten gefunden, je 30 g der Nitrosoverbindung auf einmal der Einwirkung des Zinks zu unterwerfen. Man zerreibt das Produkt sehr fein, suspendiert in einem Gemisch von 75 ccm Wasser, 75 ccm Alkohol und 75 ccm Eisessig und setzt unter Eiskühlung innerhalb einer halben Stunde 90 g Zinkstaub zu, wobei man die Temperatur am besten so reguliert, daß sie nicht über 20° steigt. Bis auf einige wenige Bröckchen, die sich mit dem Zinkstaub vermengen und durch ihre Farbe wahrgenommen werden können, pflegt dann die Nitrosoverbindung verschwunden zu sein; und die essigsaurer Lösung erscheint ganz farblos. Man filtriert nun, zieht den Zinkschlamm zweimal mit verdünnter Essigsäure aus und kann dann zur weiteren Verarbeitung mehrere solcher Portionen vereinigen. Diese Verarbeitung bot am Anfang insofern Schwierigkeiten, als das Dihydrazin sich beim Zusatz überschüssiger Natronlauge in so außerordentlich fein verteilter und so schwer filtrierbarer Form abscheidet, daß das Abfiltrieren relativ kleiner Mengen ganze Tage in Anspruch nahm und eine Extraktion mit Äther wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers nicht in Betracht kam.

Erst durch folgenden Kunstgriff gelang es mir, dieser Schwierigkeit Herr zu werden: Das Hydrazin schmilzt rein gegen 100° und zwar ohne Zersetzung, in unreinem Zustande liegt der Schmelzpunkt tiefer. Erwärmt man nun die essigsaurer Lösung bis nahe zum Kochpunkt und setzt ebenso vorgewärmte Natronlauge zu, so schmilzt das abgeschiedene Hydrazin sofort zu einem Öl, welches an die Oberfläche der Flüssigkeit heraufschwimmt, wo es bei ruhigem Stehen zu einer mehr oder weniger zusammenhängenden Krystallkruste erstarrt. Bei richtig geleiteter Operation läßt sich die alkalische Flüssigkeit, in der nur ganz wenig fein verteilte Hydrazinpartikel herumswimmen, direkt abgießen und die Base so ohne nennenswerte Verluste fassen. Das Rohprodukt enthält an 75% reines Hydrazin, während der Rest aus Dimethyl-diamido-diphenylmethan besteht. Zur Reindarstellung löst man in der Wärme in der etwa 5-fachen Menge Alkohol, filtriert durch ein Heißwasserfilter, wäscht mit etwas Alkohol und läßt auf 0° erkalten. Dabei scheiden sich 50% des Rohprodukts in Form einer schneeweißen Krystallmasse ab, die analysenreines Dihydrazin darstellt. Durch Eindunsten der Lauge und

weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol lassen sich zwar weitere Mengen gewinnen, doch haften ihnen schon kleine Mengen regenerierter Dimethyl-diamido-diphenyl-methans an, die nur schwer entfernt werden können, so daß es rationeller ist, die Lauge überhaupt nicht auf das Dihydrazin, sondern auf die Dinitrosoverbindung des Dimethyl-diamido-diphenylmethans zu verarbeiten: versetzt man die alkoholische Lösung mit verdünnter Säure und fügt Natriumnitrit zu, so wird sowohl das Diimin, wie das Dihydrazin — letzteres unter Stickoxydul-Entwicklung — in die Dinitrosoverbindung verwandelt, die durch Waschen mit Alkohol sofort rein zu erhalten ist. Eine gegebene Menge Dinitroso-dimethyl-diamido-diphenylmethan kann so ohne nennenswerte Verluste zu 50% zum Dihydrazin reduziert und zu 50% wiedergewonnen werden.

Das Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin schmilzt bei 102°, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Von verdünnten Säuren wird es in reinem Zustand klar aufgenommen.

6.1369 g Sbst.: 0.3545 g CO₂, 0.1020 g H₂O. — 3.1298 g Sbst.: 23 ccm N (8.5°, 754 mm).

[NH₂.N(CH₃).C₆H₄]₂.CH₂. Ber. C 70.31, H 7.8, N 21.5.

Gef. » 70.62, » 8.2, » 21.87.

Das Chlorhydrat ist auch in heißem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 190° unter Aufschäumen. Das Sulfat löst sich schwer in Wasser.

An der Luft oxydiert sich die neue Verbindung wie alle Hydrazine sehr leicht unter Rot- resp. Braunfärbung; selbst in verschlossenen Gefäßen findet nach längerer Zeit eine Zersetzung statt, die sich darin vor allem kundgibt, daß sich der Körper nicht mehr klar in Säuren löst. Zur Reinigung eines solchen Präparats löst man es in verdünnter Säure, äthert wiederholt aus und fällt, wie oben angegeben, mit Alkali.

Derivate des Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazins.

Wie bereits bemerkt, stellt sich das Dihydrazin in seinen Reaktionen dem Methylphenylhydrazin ganz zur Seite, nur zeichnen sich die Derivate, die es mit verschiedenen Reagenzien liefert, durch Schwerlöslichkeit aus.

Das Semicarbazid [NH₂.CO.NH.N(CH₃).C₆H₄]₂.CH₂, fällt mit Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung als ein weißer, feinpulvriger, in allen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus, der bei 232° (langsam angewärmt) schmilzt.

0.1060 g Sbst.: 22 ccm N (9.5°, 759 mm).

C₁₇H₂₂N₆O₂. Ber. N 24.6. Gef. N 24.7.

Das Phenylthiosemicarbazid [C₆H₅.NH.CS.NH.N(CH₃).C₆H₄]₂.CH₂, wird beim Erwärmen des Dihydrazins mit Phenylsenföl auf dem Wasserbade unter plötzlichem Aufkochen als weißes Pulver abgeschieden, das in Alkohol

auch in der Wärme unlöslich ist, aber von Chloroform aufgenommen wird. Nach dem Reinigen durch Chloroform-Alkohol schmilzt es bei 211°.

0.1320 g Sbst.: 18.2 ccm N (7°, 942 mm). — 0.1070 g Sbst.: 0.0955 g BaSO₄.

C₂₉H₃₀N₆S₂. Ber. N 16.0, S 12.17.

Gef. » 16.3, » 12.36.

Die Benzoylverbindung [C₆H₅CO.NH.N(CH₃).C₆H₄]₂CH₂, scheidet sich nach Schotten-Baumann als schwach bläulich gefärbte, in kaltem Alkohol nicht leicht lösliche Krystallmasse ab, die bei 176° erweicht und bei 181° schmilzt.

0.1633 g Sbst.: 16.3 ccm N (6.5°, 742 mm).

C₂₆H₂₈N₄O₂. Ber. N 12.07. Gef. N 12.04

Ein einheitliches Oxydationsprodukt des Dihydrazins zu fassen, erwie sich bisher als nicht möglich, trotz der zahlreichen Versuche, die mit Rücksicht auf die interessante Frage angestellt wurden, ob die sekundären Hydrazine eigentümliche Tétrazonbildung hier extramolekular oder intramolekular (unter Bildung eines Kohlenstoff-Stickstoff-Ringes mit 13 Ringgliedern) verläuft. Setzt man zu einer Chloroformlösung des Hydrazins (Quecksilberoxyd, so erfolgt schnell eine Reaktion, und es macht sich eine Gasentwicklung bemerkbar, die selbst durch gute Kühlung nicht ganz aufgehalten werden kann. Dampft man nach Beendigung der Oxydation die schwer filtrierbare, gelb gefärbte Flüssigkeit ein, so hinterbleibt eine amorphe braungelbe Masse, die sich wohl in Chloroform, nicht aber in Alkohol löst und keinen einheitlichen Körper darzustellen scheint: nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol erweicht sie bei ca. 100°, ist erst bei 125° ganz zersetzt und ergab bei der Analyse einen nicht unbedeutenden Mindergehalt an Stickstoff. Daß darin trotzdem zum Teil wenigstens ein Körper mit dem Tétrazonkomplex >N—N=N—N< vorliegt, geht mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Verhalten des Körpers gegen Säuren hervor: wie die bekannten aliphatisch-aromatischen Tétrazone löst sie sich in Säuren unter Entwicklung von Stickstoff und unter Auftreten einer prachtvollen Rotfärbung auf, die sogar noch von größerer Dauer ist, als beim Tétrazon aus Methylphenylhydrazin.¹⁾ Durch andere Oxydationsmittel als Quecksilberoxyd findet eine tiefgehende Veränderung des Hydrazins statt, indem unzweifelhaft auch die zentrale CH₂-Gruppe angegriffen wird. Gegen Fehlingsche Lösung verhält sich das Dihydrazin wie Methylphenylhydrazin,

¹⁾ Worauf diese Färbung aromatisch-substituierter Tétrazone zurückzuführen ist, scheint weder von Emil Fischer, dem Entdecker dieser Erscheinung, noch später von anderen Forschern diskutiert worden zu sein. Nachdem indessen von Fischer (Ann. d. Chem. **199**, 324 [1879]) gezeigt worden ist, daß das Tetraäthyltétrazon, (C₂H₅)₂N:N:N.N(C₂H₅)₂, bei der Spaltung mit Säuren (ohne dabei gefärbt zu werden) Stickstoff, Diäthylamin, Monoäthylamin und Acetaldehyd liefert, nachdem ferner später gefunden worden ist, daß Diäthylhydroxylamin, (C₂H₅)₂N.OH, in saurer Lösung, in Äthylamin und Acetaldehyd zerfallen kann, ist die Annahme kaum von der Hand zu weisen,

mit salpetriger Säure wird, wie bereits erwähnt, glatt Dinitroso-dimethyl-diamido-diphenylmethan gebildet.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin und Aldehyde.

Setzt man Formaldehyd selbst in großer Verdünnung zu einer essigsäuren Lösung des Dihydrazins, ja läßt man den Dampf einer wäßrigen Formaldehydlösung an die Oberfläche einer solchen Lösung treten, so findet sofort eine milchige Trübung statt, die sich alsbald zu einem festen Niederschlag zusammenballt. Mit konzentrierteren Formaldehydlösungen erfolgt sofort eine feste Abscheidung. Die Verbindung ist wie alle im Folgenden beschriebenen Dihydrzone der Fettreihe in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und wird aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser in schönen, weißen Blättchen erhalten, die bei 137° schmelzen, etwas vorher jedoch schon erweichen.

0.1328 g Sbst.: 21.75 ccm N (10°, 757 mm).

$[\text{CH}_2:\text{N}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$. Ber. N 20.0. Gef. N 19.7.

Das Dihydrzon des Acetaldehyds gleicht im Aussehen sehr dem des Formaldehyds und schmilzt bei 114°.

0.1452 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.1022 g H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 16.1 ccm N (10.5°, 751 mm).

$[\text{CH}_3.\text{CH}:\text{N}:\text{N}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CH}_2$. Ber. C 74.02, H 7.80, N 18.18.

Gef. » 73.81, » 7.82, » 18.37.

Noch schwerer löslich in Alkohol ist das Hydrzon des Butyr-aldehyds, welches den Schmp. 71° zeigt:

0.1013 g Sbst.: 13.2 ccm N (13°, 754 mm).

$[\text{C}_3\text{H}_7.\text{CH}:\text{N}:\text{N}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CH}_2$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.44,

und des Önanthols, dessen Schmelzpunkt bei 57° liegt.

0.1360 g Sbst.: 0.3851 g CO₂, 0.1179 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 12.9 ccm N (6°, 746 mm).

$[\text{C}_6\text{H}_{13}.\text{CH}:\text{N}:\text{N}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CH}_2$. Ber. C 77.66, H 9.82, N 12.5.

Gef. » 77.21, » 9.63, » 12.9.

daß es sich bei der Zersetzung der Tetrazone durch Säuren um eine mit der Herausspaltung des Stickstoffs verbundene Anlagerung der Elemente des Wassers handelt,



so daß die interessanten Farbenercheinungen bei Tetrazonen mit aromatischen Substituenten wohl mit der primären Bildung aromatischer Hydroxylaminderivate zusammenhängen dürften, ähnlich wie dies kürzlich nach Versuchen von Wieland (diese Ber. **40**, 4260 [1907]) bei der hydrolytischen Spaltung von tetraalkylierten Hydrazinen mit aromatischen Substituenten der Fall zu sein scheint.

Selbstverständlich bilden sich alle diese Hydrazone auch — und zwar momentan unter Erwärmung —, wenn die Aldehyde mit dem freien Dihydrazin ohne Lösungsmittel zusammengebracht werden.

Auch Citral, von welchem bekanntlich bisher außer dem Semicarbazon kein festes, charakteristisches Derivat erhalten worden ist, liefert mit dem Dihydrazin ein festes, relativ hoch (107—108°) schmelzendes Hydrizon. Es scheidet sich in essigsaurer Lösung als erst ölig, allmählich fest werdender Körper ab, während der Citralgeruch vollkommen verschwindet; es wird zur Reinigung erst aus Alkohol umkrystallisiert und, sollte es sich noch etwas klebrig anfühlen, durch Zerreiben mit Ligroin vollends gereinigt.

0.1298 g Subst.: 12 ccm N (6°, 731 mm).

$[\text{C}_9\text{H}_{15} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2$. Ber. N 10.7. Gef. N 10.8.

Die mit Benzaldehyd, seinen Homologen und Substitutionsprodukten entstehenden Hydrazone stellen feine, pulvrige, amorphe Niederschläge dar, die in Alkohol alle, in Chloroform zum Teil unlöslich sind, aber von Pyridin aufgenommen werden und daraus durch Auflösen und Fällen mit Alkohol gereinigt werden.

Das Benzaldehyd-Dihydrizon ist grau, erweicht bei 214° und schmilzt bei 220°.

0.1640 g Subst.: 17.8 ccm N (8.5°, 755 mm).

$[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2$. Ber. N 12.96. Gef. N 13.13.

Das Derivat des Cuminols schmilzt bei 169°, das des Anisaldehyds bei 195°.

Leichter zu reinigen sind die folgenden Derivate des Benzaldehyds, die außer dem Aldehydrest noch eine basische oder saure Gruppe im Molekül enthalten, welche natürlich in entsprechender Weise ihre Löslichkeit beeinflusst.

p-Dimethylamido-benzaldehyd ergibt mit dem Hydrazinreagens einen Niederschlag, der das Aussehen von frisch gefälltem Nickelhydroxyd besitzt und auf Ton schnell zu einem grünlichen Pulver eintrocknet, das sich leicht in Mineralsäuren, ferner leicht in Chloroform löst und daraus durch Fällen mit Alkohol rein vom Schmp. 209° erhalten wird.

0.1245 g Subst.: 17.3 ccm N (6°, 728 mm).

$[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2$. Ber. N 16.21. Gef. N 16.21.

Die salzsaure Lösung des Hydrazons gibt mit Platinchlorid einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich aber bald unter Grünfärbung zersetzt.

Salicylaldehyd liefert ein weißes, in Alkali mit gelber Farbe lösliches Kondensationsprodukt, das bei 200° schmilzt, vorher aber etwas zusammensintert.

0.1477 g Subst.: 15.2 ccm N (14°, 739 mm).

[OH.C₆H₄.CH:N.N(CH₃).C₆H₄]₂CH₂. Ber. N 12.07. Gef. N 11.92.

Saugt man Luft durch die Lösung des Hydrazons in alkoholisch-wäßrigem Alkali, so findet nicht in Spuren eine Oxydation zum Benzilosazonderivat statt, wie sie nach H. Biltz¹⁾ bei Phenylhydrazonen und substituierten Phenylhydrazonen aromatischer Aldehyde leicht durchgeführt werden kann. Übrigens läßt sich, wie bei dieser Gelegenheit festgestellt wurde, auch das mit *as*-Methylphenylhydrazin dargestellte Hydrazon nicht zum Osazon oxydieren, so daß die Erscheinung wohl an die Anwesenheit des Komplexes .CH:N.NH. geknüpft ist.

Opiansäure, in heißem Wasser gelöst, fällt auf Zusatz der essigsauren Hydrazinlösung sofort als hellgrünes, gleich hinterher erstarrendes Öl aus, das weder von reinem Alkohol, noch von reinem Chloroform in merklicher Menge aufgenommen wird, sich aber auffallender Weise nicht unerheblich in einem etwa aus gleichen Teilen bestehenden Gemisch der beiden auflöst. Durch Ligroin wird es hieraus in undeutlich krystallinischen, grünlich gefärbten Flocken vom Schmp. 220° gefällt.

0.2017 g Subst.: 15.1 ccm N (10°, 751 mm).

[CO₂H.C₆H₄.CH:N.N(CH₃).C₆H₄]₂CH₂. Ber. N 9.21. Gef. N 8.92.

In Soda ist das Dihydrazon ohne Rückstand löslich. Die alkalischen Lösungen dieser sehr hochmolekularen Säure verhalten sich wie Seifenlösungen.

Zum Schluß seien noch die Hydrazone des Zimtaldehyds und des Furfurols erwähnt. Das erstere scheidet sich als hellgelbes, schnell zu einer voluminösen Krystallmasse erstarrendes Öl ab, das sich ziemlich leicht in warmem Chloroform, nicht in Alkohol löst und bei 203° schmilzt.

0.1500 g Subst.: 15.4 ccm N (13°, 753 mm).

[C₆H₅.CH:CH.CH:N.N(CH₃).C₆H₄]₂CH₂. Ber. N 11.6. Gef. N 12.0.

Das Furfurolderivat stellt in reinem Zustanda eine weiche, aus verfilzten, bräunlich gelben Krystallnadeln bestehende Masse dar, die bei 201° schmilzt.

0.0972 g Subst.: 0.2576 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.1539 g Subst.: 17.5 ccm N (6.5°, 759 mm).

[C₄H₃O.CH:N.N(CH₃).C₆H₄]₂CH₂. Ber. C 72.8, H 5.8, N 13.5.
Gef. » 72.3, » 5.74, » 13.8.

¹⁾ Ann. d. Chem. **305**, 165 [1891].

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin und Ketone.

Bringt man Aceton oder Diäthylketon mit einer essigsauren Lösung der reinen Hydrazinbase zusammen, so erfolgt zunächst weder beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine Reaktion. Läßt man längere Zeit stehen, so trübt sich die Lösung etwas und scheidet schließlich einen öligen Körper ab, dessen Bildung wohl zum Teil auf die Selbstzersetzung des Hydrazins zurückzuführen ist. Noch geringer ist die Umsetzung, wenn man das Hydrazin in überschüssigem Keton auflöst und stehen läßt, oder kurze Zeit erwärmt; auf Zusatz von Essigsäure findet bis auf einen winzigen Rest in der Regel Anflösung statt, und die Lösung gibt dann mit Aldehyden die vorhin erwähnten Fällungen. Analog verhalten sich z. B. Dipropyl- und Methylhexylketon. Ganz ähnlich, wie dies beim Äthylendiphenyldihydrazin der Fall ist, zeigt auch das neue Reagens gegenüber Ketonen mit aromatischen Resten eine etwas größere Reaktionsfähigkeit als rein aliphatischen Ketonen gegenüber.

Acetophenon in wäßrig-alkoholischer Lösung mit der essigsauren Lösung des Hydrazins zusammengebracht, beginnt sich erst nach einigem Stehen zu trüben und scheidet langsam das Kondensationsprodukt als eine Krystallmasse ab, die zum Unterschied von den aromatischen Aldehydhydrazonen erstens tiefgelb gefärbt ist, zweitens von heißem Alkohol nicht schwer aufgenommen wird und drittens sehr niedrig (105°) schmilzt.

0.1244 g Sbst.: 0.3067 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.1357 g Sbst.: 14.2 ccm N (7°, 736 mm).

$[(C_6H_5)(CH_3)C:N.N(CH_3).C_6H_4]_2CH_2$. Ber. C 80.87, H 6.95, N 12.17.
Gef. » 80.40, » 7.03, » 12.28.

Benzophenon zeigt erst nach mehreren Tagen die erste Spur einer Trübung und scheidet nach mehreren Wochen in geringer Menge einen braunen, etwas zähen Niederschlag ab, welcher neben dem Hydrazon wohl sicher auch, wie dies vielleicht bei Fettketonen der Fall ist, Zersetzungsprodukte des Hydrazins selbst enthält. Zur Reinigung löst man in Chloroform, fällt mit Alkohol und erhält so eine gleichfalls tiefgelbe, blättrige Krystallmasse, die von 120° an etwas zusammensintert und bei 152° schmilzt.

0.1248 g Sbst.: 10.2 ccm N (8°, 763 mm).

$[(C_6H_5)_2C:N.N(CH_3).C_6H_4]_2CH_2$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.9.

Glyoxal und Methyl-glyoxal.

Sehr charakteristisch tritt die Verschiedenheit einer Aldehyd- und einer Ketongruppe in ihrem Verhalten gegen Diphenylmethan-dimethyl-

dihydrazin zutage, wenn man einen Dialdehyd mit einem Ketonaldehyd vergleicht.

Glyoxal liefert momentan in quantitativer Ausbeute einen Niederschlag, der in allen Lösungsmitteln noch viel schwerer löslich ist, als die bisher beschriebenen Hydrazone, nur von heißem Pyridin in Spuren aufgenommen wird, sich bei 280—282° zersetzt und schon durch seine gelbe Farbe als Osazon zu erkennen gibt. Die Frage, ob man es hier mit einem aus 15 Kohlenstoff- und Stickstoffatomen bestehenden Ring $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} = \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} = \text{CH} \end{cases}$ oder mit einem größeren Komplex zu tun hat, kann leider in Anbetracht der Löslichkeitsverhältnisse nicht beantwortet werden.

0.1051 g Sbst.: 17.7 ccm N (13.5°, 745 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Ber. N 20.1. Gef. N 19.7.

Methyl-glyoxal reagiert etwas langsamer wie Glyoxal und liefert einen festen, zum Unterschied von Glyoxalosazon nur schwach graubraun gefärbten Niederschlag, der nach dem Auskochen mit Alkohol und Chloroform. in denen er so gut wie unlöslich ist, in ein graues Pulver vom Schmp. 185° übergeht. Die Verbindung enthält, wie zu erwarten war, auch wenn überschüssiges Hydrazin angewandt worden ist, zwei Moleküle des Ketoaldehyds auf 1 Mol. Dihydrazin.

0.1449 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 763 mm).

$[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.37.

Bei einem Verhältnis von 1 Mol.: 1 Mol. würde der Stickstoffgehalt 19.18 % betragen.

Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin und Ketonsäuren.

Soweit α -Ketonsäuren unter Kohlensäure-Verlust in Aldehyde übergehen können, reagieren sie mit dem Dihydrazin mit derselben Leichtigkeit wie Aldehyde.

Brenztraubensäure scheidet momentan ein gelbes, nach wenigen Augenblicken zu einer gelben Krystallmasse erstarrendes Öl ab, das sich schwer in Äther, leicht in Chloroform löst und ans einem Gemenge der beiden in gelben, bei 100° schmelzenden Krystallkrusten absetzt, die bei 100° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1400 g Sbst.: 16.9 ccm N (8°, 733 mm).

$[\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.12.

Auffallend ist die ungemein große Empfindlichkeit der Verbindung gegen Alkohol, die sich in diesem Maße bei keinem der bisher beschriebenen Brenztraubensäurehydrazone vorfindet: nicht nur verschmiert die Substanz völlig, wenn man sie in Alkohol löst und mit Äther zu fällen versucht, sondern es genügt, ein mit Spuren von Alkohol behaftetes Dihydrazinpräparat

zu verwenden, um mit Brenztraubensäure statt einer festen krystallisierten, eine halb-ölige Fällung zu erzeugen, die sich dann überhaupt nicht mehr in ein reines Präparat überführen läßt.

Ganz ähnlich der Brenztraubensäure verhält sich z. B. auch die Phenyl-brenztraubensäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, abweichend dagegen und schon mehr an die aromatischen Ketone erinnernd die Phthalonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$, im Einklang mit der Tatsache, daß die Verbindung eine geringere Tendenz zur Bildung der Aldehydgruppe durch Abspaltung von Kohlensäure zeigt. Erst nach einigen Augenblicken beginnt eine Trübung, und es setzt sich langsam ein fester, gelber Niederschlag ab, dessen Menge auch nach 12 Stunden erst 50 % der Theorie beträgt. Die Verbindung ist in Äther schwer, in Aceton leicht löslich und wird am besten aus Aceton-Wasser umkrystallisiert. Von Alkohol wird sie in der Wärme leicht aufgenommen, wird aber hierbei etwas — wenn auch nicht in dem Grade wie das Brenztraubensäure-Dihydrizon — zersetzt. Der Körper erweicht bei 60° , schmilzt bei 78° und yersetzt sich unter Kohlensäureentwicklung bei 90° .

0.1562 g Sbst.: 12.9 ccm N (12° , 744 mm).

$\{CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H) : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4\}_2CH_2$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.59.

Das zum Vergleich dargestellte, noch nicht beschriebene Methylphenylhydrazon der Phthalonsäure scheidet sich — auch ziemlich langsam — als braunes Öl ab, das sich allmählich in ein gelbes Pulver verwandelt, in Aceton und Alkohol leicht löslich ist und aus einem dieser Lösungsmittel durch Zusatz von Wasser und Reiben als gelber, flockiger Niederschlag absetzt, der bei 140° unter Aufschäumen schmilzt.

0.1527 g Sbst.: 12.7 ccm N (15° , 734 mm).

$CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H) : N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.4.

Noch weniger befähigt zur Reaktion mit dem Dihydrizon als die Phthalonsäure ist die Dioxy-weinsäure, $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2$

CO_2H , in welcher gar keine fertigen Carbonylgruppen enthalten sind, und die durch Abspaltung von Kohlensäure nicht in einen Körper von Aldehydcharakter, sondern bekanntlich in die Tartronsäure (Oxymalonsäure) übergeht: man kann sie tagelang mit dem Dihydrizon behandeln, unter Beachtung der von Ziegler und Locher¹⁾ angegebenen Konzentrationsverhältnisse, ohne daß die geringste Abscheidung erfolgt; es macht sich lediglich nach kurzer Zeit eine Violettfärbung bemerkbar. Mit Methylphenylhydrazin liefert eine solche Lösung sofort eine dicke, rotgelbe Fällung des Methylphenylhydrazons.

Lävulin säure zeigt mit dem Diphenylmethan-dimethyl-dihydrizon erst nach einiger Zeit eine Trübung, und ebenso verhält sich die

¹⁾ Diese Berichte 20, 841 [1887].

α -Thujaketonsäure mit δ -ständigem Carbonyl, von der mir eine reine Probe von Hrn. Geh.-Rat Wallach freundlichst überlassen wurde. Im Gegensatz zum Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin lieferte Methylphenylhydrazin mit Lävulinsäure momentan ein schwach gelb gefärbtes, öliges Hydrazon, welches sich, wie so viele Hydrazone des Methylphenylhydrazins, nicht in den krystallisierten Zustand überführen ließ.

372. Carl Bülow und Fritz Schaub: Über das Isonitrosoacetessigester-[benzoylhydrazon] und seine Spaltprodukte.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Im Jahre 1894 gewann Curtius¹⁾ durch Einleiten von salpetrigsauren Dämpfen in die wäßrige Lösung des 3-Methyl-pyrazolons²⁾ einen gelb gefärbten krystallinischen Körper, der, aus Wasser umkrystallisiert, bei 194° schmolz.

In seiner Dissertation wies dann Paul Gutmann³⁾ nach, daß das von Curtius als 4-Nitroso-3-methyl-pyrazolon beschriebene Präparat $C_4H_5O_2N_3$ in Wahrheit die Zusammensetzung $C_8H_{11}O_3N_5$ besitze, und als das Salz der Nitrosoverbindung mit Methylpyrazolon aufzufassen sei. Reines 4-Nitroso-3-methylpyrazolon schmelze bei 224° unter Zersetzung.

Dieselbe Substanz gewann Knorr⁴⁾, indem er Hydrazinhydrat auf Nitroso-antipyrin einwirken ließ.

Ein Jahr später stellte Betti⁵⁾ das 4-Nitroso-3-methyl-pyrazolon (Schmp. 230°) durch Hydrolyse seines sogenannten Bisdiazoessigesters dar, eine Reaktion, die Ludwig Wolff⁶⁾ aufklärte, indem er zeigte, daß der Bettische Ester gar nicht die von ihm formulierte Verbindung, sondern das Azin des Isonitrosoacetessigesters ist. Den Schmelzpunkt des Pyrazolon-Abkömmlings findet Wolff bei 232°.

Durch Kombination von Benzoylhydrazin mit Isonitrosoacetessigester haben wir neuerdings das Isonitrosoacetessigester-[benzoyl-

1) Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 512 [1894].

2) Curtius und Jay, Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 51 [1889].

3) Paul Gutmann, Dissertation, Heidelberg 1903.

4) L. Knorr, Ann. d. Chem. **328**, 66 [1903].

5) Mario Betti, Gazz. chim. Ital. **1904**, I 179.

6) Ludw. Wolff, diese Berichte **37**, 2832 [1904].