

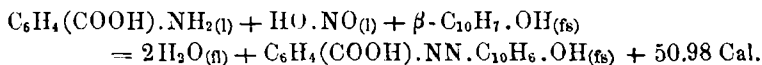
Diese Übereinstimmung zwingt uns anzunehmen, daß die NN.OH-Gruppe der Diazobenzoesäure in alkalischer Lösung frei ist, und daß unter diesen Bedingungen keine Pseudosalzbildung entstehen kann.

Fassen wir jetzt alle oben bestimmten Daten zusammen, so können wir einen annähernden Wert für die wirkliche Diazotierungswärme A und die innere Diazoniumsalzbildung q_2 interpolieren:

$$A = Q + q_1 - q_2 = 21.42 + 3.20 - q_2.$$

Nehmen wir für A den Wert 17.00 Cal. an, welcher für Orthoderivate¹⁾ immer ein wenig erhöht werden muß, so kommen wir zu der Größe $q_2 = 7.62$ Cal. Diese Größe stimmt mit der auf zweierlei Art bestimmten Größe $q_2 = 7.55$ Cal. und $q_2 = 8.36$ Cal. für Diazobenzolsulfonsäure recht gut überein.

Die Bildungswärme des festen Azoderivates nach dem Schema



stimmt auch mit den anderen Daten, die beim Azofarbstoff-Bildungsprozeß beobachtet sind, gut überein.

235. J. v. Braun: Zur Kenntnis der Dihydrazine.

[III. Mitteilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Mai 1910.)

In zwei früheren Mitteilungen²⁾ habe ich gezeigt, daß sich das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_2)\cdot\text{NH}_2]_2$, der Erwartung zufolge viel schwieriger mit Ketonen als mit Aldehyden vereinigt, daß aber ein abweichendes Verhalten dem Hydrazin gegenüber bei hydroaromatischen Ketonen mit der Gruppierung $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot$ zu beobachten ist, welche bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure mit Leichtigkeit unter Abspaltung von Ammoniak in Bis-Hydrocarbazolderivate übergehen. Daraus ergaben sich für das Diphenylmethan-dimethyldihydrazin zwei Anwendungsmöglichkeiten: in der Reihe der offenen Verbindungen die Unterscheidung des Aldehyd- und Ketoncharakters einer Carbonylgruppe, in der Reihe der cyclischen Ketone die Feststellung der An- resp. Abwesenheit der Gruppierung $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot$. Ich habe in neuerer Zeit die Versuche mit dem erwähnten methylierten Dihydrazin und auch mit der analogen äthylierten Ver-

¹⁾ Für Diazobenzol A = 16.50 Cal.

²⁾ Diese Berichte **41**, 2169, 2604 [1908].

bindung $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{NH}_2]_2$ nach mehreren Richtungen fortgesetzt und möchte über die wichtigeren dabei gesammelten Erfahrungen in den folgenden vier Abschnitten berichten.

I. Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und Diketone.

Bringt man das Dihydrazin mit Aceton oder seinen Homologen zusammen, so findet, namentlich bei Gegenwart von etwas überschüssiger Essigsäure, wie schon in der ersten Mitteilung berichtet worden ist, eine außerordentlich langsame Reaktion statt.

Aus der Tatsache, daß Kohlrausch, der vor längerer Zeit auf Veranlassung von E. Eischer das *asymmetrische* Methylphenylhydrazin näher untersucht hat¹⁾, zur Einführung des Restes dieses Hydrazins in Diketone ein längeres Erwärmen auf dem Wasserbade anwandte, schloß ich ursprünglich, daß der Widerstand, den Diketone ihrer Vereinigung mit sekundären Hydrazinen entgegenbringen, größer sei als wir ihn bei Monoketonen kennen, und erwartete demzufolge bei Diketonen dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin gegenüber ein ganz passives Verhalten. Zu meiner Überraschung fand ich indessen das Gegenteil: die Diketone vom Diacetyl bis zum 2.9-Undekandion aufwärts treten mit dem Dihydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit größter Leichtigkeit in Reaktion, und als daraufhin die Versuche von Kohlrausch (und zwar mit Acetyl- und Benzoylacetone) wiederholt wurden, zeigte sich dasselbe. In allen diesen Fällen wird nur eine Carbonylgruppe an den Hydrazin-Stickstoff gebunden, und man kann demnach sagen, daß die Reaktionsfähigkeit einer Ketongruppe durch die Anwesenheit einer zweiten Schwestergruppe im Molekül ganz bedeutend gesteigert wird.

2.9-Undekandion, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{(CH}_2\text{)}_7.\text{CO}.\text{CH}_3$ ²⁾, und Acetonylacetone, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{(CH}_2\text{)}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, verwandeln sich, wenn man sie mit einer essigsäuren Lösung des Dihydrazins durchschüttelt, fast momentan in sehr zähe Öle, die in Alkohol in der Kälte schwer löslich sind, aber selbst bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol sich nicht in festen Zustand überführen lassen. Daß in ihnen eine Carbonylgruppe frei ist, folgt daraus, daß wenn man sie mit Phenylhydrazin weiter behandelt, das letztere verbraucht wird; auch die so entstehenden Hydrazone zeigen aber keine Tendenz zum Festwerden.

Acetylacetone, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, liefert unter denselben Bedingungen ein schnell erstarrendes Öl, das aus Alkohol in weißen feinen Kryställchen herauskommt, die bei 144° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 15 [1889].

²⁾ vgl. Braun, diese Berichte 40, 3913 [1907].

0.1326 g Sbst.: 0.3464 g CO₂, 0.0950 g H₂O. 0.1475 g Sbst.: 17.6 ccm N (25.5°, 750 mm).

CH₂(C₆H₄.N(CH₃).N:C(C₆H₅).CH₂.CO.CH₃)₂. Ber. C 71.43, H 7.62, N 13.30.
Gef. » 71.25, » 7.96, » 13.13.

Benzoylacetone, C₆H₅.CO.CH₂.CO.CH₃, liefert, wenn man es in Alkohol gelöst der essigsäuren Dihydrazinlösung zusetzt, sofort eine gelbgefärbte Flüssigkeit, die sich schnell zu trüben beginnt und innerhalb kurzer Zeit das Kondensationsprodukt abscheidet. Dies ist in Alkohol schwer löslich und wird am besten aus einem Gemenge von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert; es scheidet sich daraus bei langsamem Erkalten in schönen, gelben Blättchen ab, die bei 147° schmelzen. Mit Rücksicht auf die Farbe und auf den Umstand, daß Acetophenon viel energischer als Aceton mit Diphenylmethan-dimethyldihydrazin reagiert, kann man wohl annehmen, daß sich der Hydrazin-komplex in Nachbarschaft zum Benzolkern befindet.

0.1530 g Sbst.: 13.7 ccm N (24°, 752 mm).

CH₂(C₆H₄.N(CH₃).N:C(C₆H₅).CH₂.CO.CH₃)₂. Ber. N 10.25. Gef. N 10.0.

Diacetyl, CH₃.CO.CO.CH₃, liefert, einerlei ob es mit dem reinen Dihydrazin oder in essigsaurer Lösung zusammengebracht wird, ein gelb gefärbtes, anfangs öliges, allmählich fest werdendes Reaktionsprodukt, das in Alkohol sehr schwer löslich ist, auch nach wiederholter Reinigung sehr unscharf (gegen 100°) schmilzt und einen etwas höheren Stickstoffgehalt besitzt als dem Ersatz nur eines Sauerstoffatoms durch den Hydrazin-komplex entspricht. Ob in geringem Maße beide Sauerstoffatome in Reaktion getreten sind, oder ob das Monohydrazon partiell eine innere Kondensation erlitten hat, dürfte schwer zu entscheiden sein.

Wenn man Acetylacetone mit einer essigsäuren Methyl-phenylhydrazin-Lösung zusammenbringt, so scheidet sich momentan das feste Hydrazon ab, welches aus Alkohol in langen, spießigen Krystallen vom Schmp. 98° krystallisiert, unter 12 mm bei 165° ganz unzersetzt destilliert und in der Vorlage sofort erstarrt.

0.1850 g Sbst.: 0.4766 g CO₂, 0.1333 g H₂O. 0.1447 g Sbst.: 17.8 ccm N (29°, 746 mm).

C₆H₅.N(CH₃).N:C(C₆H₅).CH₂.CO.CH₃. Ber. C 70.59, H 7.84, N 13.72.
Gef. » 70.26, » 8.00, » 13.60.

Dasselbe Produkt erhält man auch, wenn man die Komponenten in unverdünntem Zustande auf dem Wasserbade zur Einwirkung bringt. Die Angabe von Kohlrausch, daß unter diesen Bedingungen das Methylphenylhydrazon als gelbes, nicht festwerdendes Öl resultiert, ist demnach irrtümlich. Unrichtig ist auch seine Angabe bezüglich des Benzoylacetone-methylphenylhydrazons. Man erhält es — einerlei ob man die Komponenten bei Gegenwart von verdünnter Essig-

säure oder unverdünnt auf einander einwirken läßt, als schnell erstarrendes gelbbraunes Oel, welches nach der Reinigung bei 80° und nicht bei 103—104°, wie es Kohlrausch angibt, schmilzt.

0.1834 g Sbst.: 0.5125 g CO₂, 0.1155 g H₂O. — 0.1667 g Sbst.: 15.7 ccm N (24°, 764 mm).

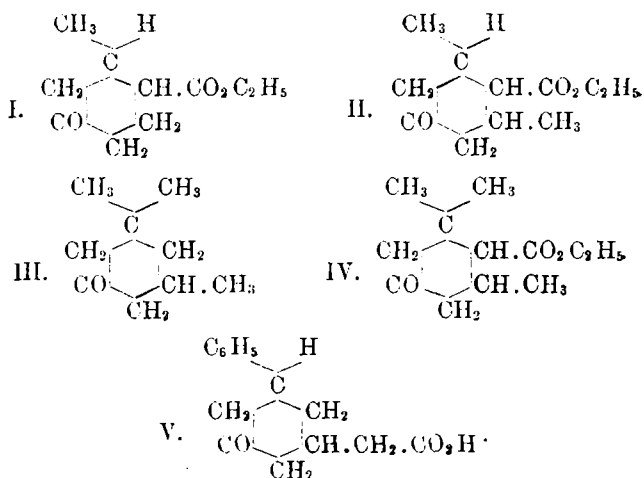
C₆H₅.N(CH₃).N:C(C₆H₅).CH₂.CO.CH₃. Ber. C 76.69, H 6.8, N 10.5.

Gef. » 76.21, » 7.0, » 10.4.

Bei der großen Reaktionsfähigkeit des Aldehyd-Carbonyls gegenüber dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin ist nicht daran zu zweifeln, daß Dialdehyde sich in ihrem Verhalten dem früher beschriebenen Glyoxal anschließen, d. h. im Gegensatz zu den Diketonen mit beiden Aldehydgruppen reagieren werden.

II. Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und cyclische Ketone.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher die einfachen Derivate des Cyclohexanons mit dem Dihydrazin in schön krystallisierende Hydrocarbazonverbindungen übergehen, wenn sich zu beiden Seiten des Carbonyls je eine nicht substituierte Methylengruppe befindet, war es von Interesse, die Reaktion auch an etwas komplizierter gebauten cyclischen Ketonen zu verfolgen, um festzustellen, ob auch bei Anwesenheit einer größeren Anzahl von Seitenketten im Ring die Reaktion noch stattfindet und somit einen allgemeinen Charakter besitzt. Durch das freundliche Entgegenkommen der HHrn. A. Skita in Karlsruhe und H. Meerwein in Bonn, denen ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte, war es mir möglich, einige solche komplizierter gebaute Verbindungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und zwar waren es die folgenden fünf:



Die Verbindungen reagieren zwar mit Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin etwas schwieriger, wie z. B. das *p*- und *m*-Methyl-cyclohexanon; beim Erwärmen auf dem Wasserbade bei Gegenwart von etwas verdünnter Schwefelsäure findet aber eine Umsetzung statt, die in der Regel nach einer bis zwei Stunden beendet ist, und bei welcher der Erwartung zufolge Ammoniak gebildet wird. Die neu gebildeten Produkte scheiden sich am Boden des Gefäßes in halbfester Form ab und können durch Behandlung mit Alkohol, in dem sie sich in der Kälte schwer lösen, in feste Form gebracht werden. Sie sind leider ausnahmslos amorph und bei der geringen Menge Ausgangsmaterial, die mir zur Verfügung stand, war es mir nicht möglich, eine vollständige Reinigung durchzuführen. Indessen läßt der Stickstoffgehalt kaum Zweifel darüber, daß es sich hier um eine Umsetzung in der erwarteten Richtung handelt, daß also auch eine verhältnismäßig große Anhäufung von Seitenketten der charakteristischen *Bis*-Hydrocarbazolbildung nicht im Wege steht.

1-Methyl-cyclohexanon-5-carbonester-2¹⁾ (I) liefert ein Produkt, welches nach dem Waschen mit Alkohol dunkel gefärbt, amorph ist und keinen glatten Schmelzpunkt besitzt. Verseift man es aber durch Alkali, so erhält man nach dem Ansäuern in bedeutend reinerem Zustande die zugehörige Säure, die nach dem Trocknen auf Ton ein sehr feines, wenig gefärbtes Pulver darstellt und sich bei ca. 200° zersetzt.

0.1180 g Sbst.: 5.9 ccm N (10°, 730 mm).

Ber. für das Carbazolprodukt	5.1 % N.	}	Gef. 5.9 % N.
» » » Hydrazonprodukt	9.5 » »		

Ganz analog verhält sich der 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-5-carbonester-2²⁾ (II); die durch Verseifung entstehende Carbonsäure des Carbazolkörpers schmilzt bei 171°.

0.1238 g Sbst.: 5.7 ccm N (10°, 737 mm).

Ber. für das Carbazolprodukt	5.36 % N.	}	Gef. 5.43 % N.
» » die Hydrazonverbindung	10.00 » »		

Dihydro-isophoron (III) liefert ein Produkt, welches bei 167° zusammensintert und gegen 180° schmilzt.

0.1586 g Sbst.: 9.4 ccm N (10°, 744 mm).

Ber. für das Carbazolprodukt	6.00 % N.	}	Gef. 6.8 % N.
» » » Hydrazonprodukt	11.2 » »		

Dihydroisophoron-carbonester (IV)³⁾, ein hellbraunes, bei 102° schmelzendes Pulver.

0.1787 g Sbst.: 8.2 ccm N (12°, 757 mm).

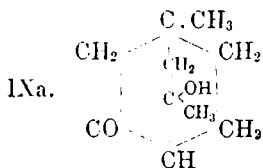
Ber. für das Carbazolprodukt	4.8 % N.	}	Gef. 5.4 % N.
» » » Hydrazonprodukt	9.03 » »		

¹⁾ Skita, diese Berichte **42**, 1627 [1909].

²⁾ Skita, loc. cit.

³⁾ Skita, diese Berichte **40**, 4171 [1907].

nicht die oben angeführte Formel, sondern die mit seiner Bildung in ebenso gutem Einklang stehende Formel eines Bicyclooctanderivats (IXa),



zukommt, welche Rabe allerdings auf Grund stereochemischer Betrachtungen für weniger wahrscheinlich hält. Ist diese Vermutung, die sich möglicherweise noch durch andere Umsetzungen wird stützen lassen, richtig, so gilt sie natürlich auch für die anderen bicyclischen Ketonalkohole, die von Rabe nach seiner eleganten Methode aus ungesättigten cyclischen Ketonen und Acetessigester gewonnen worden sind¹⁾.

III. Diphenylmethan-dimethyldihydrazin und die Zucker.

Sehr überraschende Resultate erhält man, wie ich schon in der ersten Mitteilung angedeutet habe, wenn man das Verhalten der verschiedenen Zucker gegen Diphenylmethan-dimethyldihydrazin prüft. Daß Ketosen damit kaum reagieren würden, war vorauszusehen und ließ sich auch leicht bestätigen. Unerwartet erwies sich dagegen das Verhalten der Aldosen: sie zeigen nicht etwa alle eine den gewöhnlichen Aldehyden entsprechende, sehr große Reaktionsfähigkeit gegen das Dihydrazin, die eigentlich erwartet wurde, auch nicht eine etwas abgestufte Reaktionsfähigkeit, die immerhin verständlich gewesen wäre, sondern lassen sich glatt in zwei Gruppen einteilen: solche, die mit Leichtigkeit in Reaktion treten und solche, die zur Reaktion kaum befähigt sind. Zu den ersteren gehören: Arabinose, Rhamnose, Galaktose, Mannose, zu den letzteren: Glykose, Xylose, Glykosamin und natürlich auch die verschiedenen Bi- und Triosen, in denen das endständige Glied Fructose oder Glykose ist, also z. B. Lactose, Maltose, Raffinose und selbstverständlich der Rohrzucker. — Daß dieses Verhalten mit der räumlichen Verteilung der Hydroxylgruppen in Zusammenhang stehen muß, daran ist nicht zu zweifeln, und dafür spricht ja auch die Tatsache, daß die Differenz zwischen den beiden Gruppen von Zuckern auch den sekundären Monohydrazinen gegenüber, wenn auch lange nicht in dem Maße, zum Vorschein kommt: so reagiert Arabinose nach Ruff und Ollen-

¹⁾ l. c. und diese Berichte **36**, 225 [1903]; **37**, 1667, 1671 [1904].

dorff¹⁾ momentan mit Benzylphenylhydrazin, während Xylose erst nach einigem Stehen das Hydrazone liefert, und ähnlich geht Glykose nach Neuberg²⁾ nur langsam mit Methylphenylhydrazin in das Methylphenylhydrazon über, während Galaktose und Mannose sich damit leichter verbinden. Für Spekulationen über den Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in diesen Verbindungen und ihrer Struktur fehlt, wie mir scheint, heute noch jede Grundlage, und man wird daher die Deutung dieser Erscheinungen einer späteren Zukunft überlassen müssen.

Die Wichtigkeit des Diphenylmethan-dimethyldihydrazins als Reagens in der Zuckerreihe besteht nun darin, daß die Hydrazone, die sich damit überhaupt bilden, außerordentlich leicht entstehen und wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse ohne Schwierigkeit quantitativ und rein isoliert werden können. Sie scheiden sich — einerlei ob man die Komponenten in wäßrig-essigsaurer oder wäßrig-alkoholischer Lösung zusammenbringt — bei größeren Konzentrationen innerhalb weniger Augenblicke, in verdünnteren Lösungen nach kurzem Stehen ab, sind in Alkohol fast unlöslich und können durch Lösen in wenig Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt werden. Man erhält sie zwar nicht in kristallinischer Form, sondern als feines, spezifisch sehr leichtes Pulver, sie besitzen aber scharfe Schmelzpunkte und erweisen sich als ganz rein, auch wenn sie zuweilen ein klein wenig grau oder bräunlich gefärbt sind. Das Produkt aus Arabinose (*l*-Verbindung) schmilzt bei 180° unter Aufschäumen.

0.1258 g Sbst.: 12.2 ccm N (19.5°, 742 mm).

$\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3).\text{N}:\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4]_2$. Ber. N 10.77. Gef. N 10.86.

Das Produkt aus Rhamnose bei 163°:

0.1640 g Sbst.: 14 ccm N (6.5°, 743 mm).

$\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3).\text{N}:\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4]$. Ber. N 10.25. Gef. N 10.16.

Die Verbindung aus *d*-Mannose bei 179°:

0.1290 g Sbst.: 0.2632 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1863 g Sbst.: 15.8 ccm N (18.5°, 751 mm).

$\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3).\text{N}:\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5]_2$. Ber. C 55.86, H 6.9, N 9.65.

Gef. » 55.65, » 7.2, » 9.65.

und endlich das *d*-Galaktose-Derivat bei 185°:

0.1805 g Sbst.: 15.6 ccm N (10.5°, 740 mm).

Ber. N 9.65. Gef. N 9.9.

Lösungen von Glykose, Xylose usw. bleiben mit dem Hydrazinreagens vollkommen klar, oder sie zeigen nach mehreren Tagen höchstens eine geringe Trübung. — Daß man auf dieser Grundlage

¹⁾ Diese Berichte **32**, 3234 [1899].

²⁾ Diese Berichte **35**, 965 [1902].

sehr bequeme Trennungen in der Zuckergruppe durchführen kann. liegt auf der Hand: aus einer Lösung, die beispielsweise Glykose und Mannose enthält, kann man die letztere quantitativ mit dem Dihydrazin ausfällen und im Filtrat mit Phenylhydrazin das Glykosazon isolieren und ähnlich auch Arabinose und Xylose scheiden: nur wird es sich bei größeren Mengen empfehlen, wegen der etwas schleimigen Beschaffenheit der mit dem Dihydrazin entstehenden Niederschläge das Zentrifugieren zu Hilfe zu nehmen. Über einige Anwendungen dieser Trennungsmethode hoffe ich nächstens berichten zu können; für heute möchte ich nur noch darauf hinweisen, daß das natürliche Vorkommen der Arabinose beispielsweise im Harn sich sehr bequem mit Hilfe von Diphenylmethan-dimethyldihydrazin wird nachweisen lassen, viel bequemer als mit dem von Neuberg¹⁾ empfohlenen Diphenylhydrazin: ein mit dem Dihydrazin und soviel Arabinose versetzter Harn, daß die Konzentration der letzteren 0.2 % beträgt, trübt sich schon sehr bald beim Stehen und beginnt nach ein paar Stunden, das bei 180° schmelzende Hydrazon abzuscheiden, dessen Menge nach 4 Tagen rund die die Hälfte der theoretischen beträgt. Unter denselben Bedingungen findet mit Diphenylhydrazin erst nach 12 Stunden eine minimale Opalescenz statt, und das nach 10 Tagen abgeschiedene Diphenylhydrazon beträgt kaum 12 % der theoretischen Menge.

IV. Über das Diphenylmethan-diäthyldihydrazin, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{NH}_2]_2$.

Zum Vergleich mit dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin schien es mir von Interesse, auch die entsprechende am Stickstoff äthylierte Verbindung in den Kreis der Untersuchung zu ziehen; wenn auch im allgemeinen eine weitgehende Übereinstimmung der beiden in ihrem Verhalten erwartet werden konnte, so war es doch möglich, daß in der einen oder anderen Beziehung eine kleine Differenz zutage treten würde, die das diäthylierte Hydrazin als vorteilhafteres Reagens erscheinen ließ. Bis auf die Tatsache, daß die Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden in der Äthylreihe schöner krystallisiert erhalten werden können als in der Methylreihe, ist das nun nicht der Fall; vielmehr zeigte sich, daß die Derivate der Äthylreihe viel weniger einladende Eigenschaften als die der Methylreihe besitzen. — Dies gilt zunächst für das Hydrazin selbst. Wenn man das Nitrosoderivat des *symm.*-Diäthyldiamido-diphenylmethans, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{NO}]_2$, in derselben Weise reduziert, wie ich das für

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2243 [1900]; Ztschr. f. physiol. Chem. **35**, 31 [1902].

²⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 2151 [1908].

die Methylverbindung angegeben habe, so erhält man als Reaktionsprodukt ein Öl, welches weder bei längerem Stehen in der Kälte, noch bei wiederholtem Lösen in Äther und Ausfällen mit Ligroin fest wird. Mit Schwefelsäure erhält man das in Wasser schwer lösliche Sulfat des Diphenylmethan-diäthyldihydrazins; auch aus dem gereinigten Salz scheidet jedoch Alkali das Hydrazin als Öl ab, welches weder erstarrt, noch destillierbar ist. Zur Analyse benutzte ich daher das zugehörige Semicarbazid, welches leicht mit Hilfe von cyansaurem Kalium darstellbar ist, sich zuerst in gummiartiger Form abscheidet, aber schnell fest wird, sowohl von Alkohol wie von Chloroform schwer aufgenommen wird und nach dem Auskochen damit ein weißes Pulver vom Schmp. 215° darstellt.

0.1225 g Sbst.: 0.2757 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 24.4 ccm N (27°, 748 mm).

CH₂[C₆H₄.N(C₂H₅).NH.CO.NH₂]₂. Ber. C 61.62, H 7.03, N 21.1.
Gef. » 61.40, » 7.21, » 21.1.

Mit Ketonen, wie Aceton, Diäthylketon, Acetophenon reagiert das äthylierte Dihydrazin ebenso langsam, wie die Methylverbindung; mit aliphatischen Aldehyden findet momentane Reaktion statt, aber die Reaktionsprodukte sind ölig; dasselbe gilt auch für das Furfurol und die Brenztraubensäure. Fest hingegen ist das Produkt aus Glyoxal, welches als leuchtend gelber Niederschlag sich abscheidet und nur von heißem Pyridin in geringer Menge aufgenommen wird. Über die Molekulargröße des Körpers läßt sich ebensowenig wie in der Methylreihe etwas sagen, so daß die unten benutzte Formel nur der Einfachheit halber gewählt worden ist.

0.1214 g Sbst.: 0.3300 g CO₂ 0.0825 g H₂O.

CH₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} = \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} = \dot{\text{C}}\text{H} \end{array} \right.$ Ber. C 74.51, H 7.2.
Gef. » 74.15, » 7.5.

Die mit aromatischen Aldehyden entstehenden Hydrazone sind wie in der Methylreihe in Alkohol unlöslich, in Pyridin löslich, lassen sich aber, wie bereits erwähnt, in viel schöner krystallisierter Form gewinnen. Das Produkt aus Benzaldehyd stellt weiße glitzernde Blättchen dar und schmilzt bei 161°.

0.1202 g Sbst.: 0.3567 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 15.3 ccm N (21°, 749 mm).

CH₂[C₆H₄.N(C₂H₅).N:CH.C₆H₅]₂. Ber. C 80.87, H 6.95, N 12.17.
Gef. » 80.93, » 7.13, » 12.33.

Das Produkt aus Anisaldehyd schmilzt bei 142°.

0.1647 g Sbst.: 15.7 ccm N (22°, 752 mm).

CH₂[C₆H₄.N(C₂H₅).N:CH.C₆H₄.OCH₃]₂. Ber. N 10.76. Gef. N 10.69.

Was endlich das Verhalten des Diphenylmethan-diäthylhydrazins gegen Zucker betrifft, so schließt es sich ganz dem niederen Homologen an, nur bilden sich die Hydrazone aus den reaktionsfähigen Zuckern (Galaktose usw.) langsamer. Näher untersucht wurde das Produkt aus *d*-Mannose, welches dieselben Löslichkeiten wie die Methylverbindung aufweist, und bei 183° schmilzt.

0.1086 g Sbst.: 9 ccm N (23°, 751 mm).

$\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{.N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{.N:C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5]_2$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.44.

Auch in der Zuckerreihe bringt die Anwendung des Diphenylmethan-diäthylhydrazins an Stelle der Methylverbindung keine besonderen Vorteile mit sich.

236. Carl W. Haarmann: Über Caryophyllen. II.

(Eingegangen am 7. Mai 1910.)

Das in der ersten Abhandlung¹⁾ beschriebene primäre Oxydationsprodukt des Caryophyllens, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, erliegt im Laufe der Zeit einer Umwandlung, die wahrscheinlich durch Spuren von anorganischer Säure veranlaßt wird. Ein Teil desselben, der seit 4 Jahren in einer gut verkorkten, braunen Glasflasche aufbewahrt gewesen war, war zu einem dicken Sirup zerflossen, in welchem sich kleine Krystalle befanden, die sich bei der näheren Untersuchung als eine organische Säure erwiesen.

Der Sirup wurde durch Bicarbonat von Säure befreit, wobei sich herausstellte, daß ca. 45% von $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ in Säure übergegangen waren. Neben etwas sirupöser Säure waren hauptsächlich zwei Säuren entstanden: Die schon in der ersten Abhandlung²⁾ erwähnte Säure mit dem Schmp. 201—202° und eine Säure mit dem Schmp. 152°. Beide Säuren besitzen die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Die Säure mit dem Schmp. 152° entsteht dabei in bei weitem größerer Menge. Die Analysen und besonders die Titration dieser Säuren gaben keine besonders gut stimmenden Zahlenwerte. Es wurden daher von beiden Säuren durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure die Anhydrosäuren $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ mit den Schmp. 103° bezw. 106° dargestellt, deren Analysen und Titration gut stimmende Werte gaben.

Wahrscheinlich liegt hier eine Autoxydation vor, indem $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ durch die anorganische Säure zunächst umgelagert und dann zur Hälfte zu $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$ oxydiert, zur Hälfte zu $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ reduziert wird.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1062 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 1066 [1909].