

Nach diesen Befunden war das Präparat B_5H_{11} . Spuren B_4H_{10} dürften noch darin gewesen sein, da eine quantitative Trennung beider Hydride bei den kleinen Mengen nicht erwartet werden konnte.

B_5H_{11} ist eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit. Unser Präparat blieb bei -110° noch flüssig (B_5H_9 schmilzt bei -46.9°). Mit der letzten Fraktion, von der man annehmen durfte, daß sie kein B_4H_{10} enthielt, bestimmten wir einige Tensionen: Bei -67° 0.2 mm, -57° 0.8 mm, -50.5° 1.3 mm, -41.7° 3.9 mm, -31.0° 9.7 mm, -19.0° 17.0 mm (B_4H_{10} hat bei -19° schon über 160 mm Tension). B_5H_9 besitzt bei -19° die Tension 22 mm, ist also eine Kleinigkeit flüchtiger als B_5H_{11} .

B_5H_{11} zerfällt schneller als B_5H_9 . Schon nach einem Tage machte sich bei Zimmertemperatur die Zersetzung durch Bildung von Wasserstoff und von farblosen, festen Beschlägen an der Gefäßwand bemerkbar. Bald erschienen die charakteristischen, scharf bei 99.5° schmelzenden Krystalle des $B_{10}H_{14}$. Die Umwandlung von B_2H_6 in $B_{10}H_{14}$ geht offenbar über B_5H_{11} .

Wir hoffen, später noch Gelegenheit zu finden, das neue Hydrid näher zu untersuchen und es eingehender mit B_5H_9 zu vergleichen.

Frl. Käthe Schmidt danken wir für ihre eifrige, verständnisvolle Mitarbeit.

101. Ernst Müller und Hertha Kraemer-Willenberg: Über die hydrierende, reduzierende und oxydierende Wirkung von Hydrazin auf organische Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

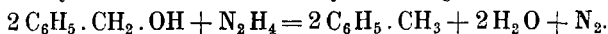
(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Bei dem Versuch, aus Cellulose durch Hydrolyse mittels Hydrazins von nur 1.5% Wassergehalt größere Spaltungsstücke zu erhalten und diese direkt in Form von Hydrazonen abzufangen, zeigte es sich zunächst, wie der eine von uns fand, daß Cellulose (reines Filtrierpapier) beim Erhitzen in der Bombe mit fast wasserfreiem Hydrazin stark quoll. Der Inhalt der Röhre bestand aus einer weißen, halb durchsichtigen Gallerte; die Papierschnitzel waren vollständig verschwunden. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich mäßig starker Druck, und das entweichende Gas roch intensiv nach Ammoniak. Die Gasentwicklung wurde immer heftiger, und am Boden der Röhre sammelte sich, nachdem durch die Gasentbindung die Gallerte etwas hochgeschoben war, eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit an, die sich als flüssiges Ammoniak erwies: Unter starker Abkühlung der Röhre verdunstete dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Minuten. Das Reaktionsprodukt sinterte im Exsiccator über Schwefelsäure (zur Entfernung evtl. beigemengten Hydrazins) zu einer schwach grünlich gefärbten, glasigen Masse, deren Zusammensetzung bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte. Das Auftreten von Ammoniak zeigte jedoch, daß das Hydrazin bei dem oben beschriebenen Versuch nicht, wie gewöhnlich, reduzierend gewirkt hatte, sondern vielmehr selbst reduziert wurde, wobei auf 1 Mol. Hydrazin 1 Mol. Wasserstoff verbraucht wurde: $NH_2 \cdot NH_2 + H_2$

kühlen des Bor-Beschlages immer eintretenden Abspringens feiner Bor-Splitterchen (vergl. B. 56, 796 [1923]) keine besondere Genauigkeit zukam. Der quantitativen Spaltung des Hydrids in die Elemente versicherten wir uns durch alle früher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln.

= NH₃, NH₃. Der für die Reaktion nötige Wasserstoff stammte ohne Zweifel aus den Hydroxylgruppen der Cellulose. In der gleichen Weise, wie überschüssiges Phenylhydrazin die der Aldehydgruppe benachbarte, sekundäre Carbinolgruppe der Zuckerarten zur Ketogruppe oxydiert und dabei selbst in Ammoniak und Anilin zerfällt, vermag sehr wahrscheinlich das Hydrazin in obigem Fall Hydroxylgruppen der Cellulose zu oxydieren, unter gleichzeitiger Spaltung in 2 Mol. Ammoniak. Daß die Salze des Hydrazins unter Zerfall in Ammoniak die Aldehydgruppe der Glyoxylsäure in Carboxyl umwandeln, und so Oxalsäure liefern, hatte der eine von uns gemeinsam mit Th. Curtius und A. Darapsky gezeigt¹⁾.

Um festzustellen, ob wasserfreies Hydrazin beim Erhitzen mit hydroxylhaltigen Verbindungen stets oxydierend wirke, untersuchten wir eine Reihe solcher Substanzen auf ihr Verhalten gegen Hydrazin. Wir wählten zunächst den Benzylalkohol, weil wir dann hoffen durften, den eventuell gebildeten Benzaldehyd als Benzalazin, bzw. Benzalhydrazin abzufangen, ehe weitere Veränderungen eintreten. Die Reaktion verlief jedoch in ganz anderer Richtung. Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit nicht zu großem Überschuß von Hydrazin wurde der Benzylalkohol glatt zu Toluol reduziert:



Der entweichende Stickstoff enthielt kein Ammoniak. Wurde bei der Reaktion die doppelte Menge Hydrazin angewandt, so bildete sich bei derselben Temperatur nicht Toluol, sondern Hexahydro-toluol. Dieser Reaktionsverlauf läßt sich durch die Gleichung



ausdrücken. Benzylalkohol wurde also beim Erhitzen mit Hydrazin zunächst zu Toluol reduziert, und dieses wurde dann weiter zum Hexahydro-toluol hydriert. War diese Auffassung richtig, so mußte es auch gelingen, Toluol direkt mittels Hydrazins zu hydrieren. In der Tat gelang die vollständige Hydrierung nicht nur des Toluols, sondern auch des Benzols bei Verwendung eines Autoklaven, der gestattete, die erhitzten Röhren auch außen unter Druck zu setzen, was das Zerspringen der Bomben verhinderte. Bei der Hydrierung des Benzols wurde als Nebenprodukt in sehr geringer Menge eine weiße, bei 149° schmelzende Substanz erhalten, die sich durch die Analyse und ihre Eigenschaften als Adipinsäure erwies; das beim Öffnen der Röhre entweichende Gas enthielt kleine Mengen Ammoniak. Das Auftreten der Adipinsäure und der Geruch nach Ammoniak zeigten, daß in diesem Fall, allerdings in nur kleinem Betrage, eine ähnliche Reaktion statthatte, wie sie beim Erhitzen von Cellulose mit Hydrazin eintrat. Da Benzol keine Hydroxylgruppe enthält, so konnte der zur Bildung der Adipinsäure nötige Sauerstoff nur von der kleinen Menge Wasser herrühren, welche das Hydrazin noch enthielt. Das Auftreten der Adipinsäure beweist, daß das beim Hydrieren von Benzol mittels Hydrazins erhaltene Produkt wirklich Hexahydro-benzol ist, und nicht, wie bei der Hydrierung mit Jodwasserstoffsäure, Methyl-pentamethylen²⁾ darstellt. Wie aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen ist, gelang die vollständige Hydrierung der Homologen des Benzols bei um so niedriger Temperatur und kürzerer Zeit, je größer die Zahl der C-Atome war.

¹⁾ B. 39, 3412 [1906].

²⁾ Kyner, J. pr. [2] 56, 364 [1897]; Markownikow, B. 30, 1214 [1897].

Substanz	Zeit (Stdn.)	Temp. (°)	Ausbeute an hydriertem Produkt
Benzol	24	260	20.2 % Hexahydro-benzol
Toluol	10	250	54 % Hexahydro-toluol
<i>p</i> -Xylol	8	230	67 % Hexahydro- <i>p</i> -xylol
<i>m</i> -Xylol	8	220	84 % „ - <i>m</i> - „
Mesitylen	6	180	92 % Hexahydro-mesitylen
Cymol	6	160	71.5 % Hexahydro-cymol

Auf Pyridin und auf Chinolin wirkt Hydrazin beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf die Temperaturen 150°, 200°, 250°, 300° und 330° nicht ein; die angewandten Substanzen wurden quantitativ zurückgewonnen.

Wir untersuchten ferner die Einwirkung von Hydrazin auf Hydrobenzoin. Hydrazin wirkte in der Hauptsache weder reduzierend, noch oxydierend: Hydrobenzoin lieferte vielmehr bei 4-stdg. Erhitzen mit Hydrazin auf 180° eine Substanz, die nach der Analyse 1 Mol. Wasser weniger enthielt als das Ausgangsmaterial. Analyse und Eigenschaften stimmten mit denen des 2,3-Diphenyl-äthylenoxyds überein. Erhitzt man Hydrobenzoin vom Schmp. 137° für sich in der Bombe längere Zeit auf 200°, so spaltet sich Benzaldehyd ab, und das zurückbleibende Produkt erwies sich nach seinen Eigenschaften und der Analyse als Stilben. Unerklärlicher Weise gelang uns der Versuch nicht mehr bei Verwendung eines neuen Präparates von Kahlbaum vom gleichen Schmp. 137°. Aber auch bei diesem Präparat zeigte sich beim Schmelzen im Reagensglas deutlicher Geruch nach Benzaldehyd.

Einwirkung von Hydrazin auf ein- und mehrwertige Phenole.

Ebenso wie die Überführung der Phenole in hydrierte Phenole durch Behandeln mit den gebräuchlichen Reduktionsmitteln nie beobachtet wurde, konnten auch wir aus Phenolen mittels Hydrazins keine hydrierten Produkte fassen. Selbst die Reduktion von Phenol zum Benzol gelang uns nur in einem nicht mehr reproduzierbaren Fall. Sonst wurden nur Phenolate erhalten.

1. Phenol und Hydrazin: Beim Vermischen von Phenol und Hydrazin entsteht eine feste, weiße Verbindung, die von Curtius und Thun³⁾ schon beobachtet, aber weder gereinigt noch analysiert wurde. Nach P. Cazeneuve und Moreau⁴⁾ soll die Substanz den Schmp. 63—64° haben und aus 4 Mol. Phenol und 1 Mol. Hydrazin bestehen. Das von uns erhaltene schneeweiße Produkt schmolz scharf bei 63° und zeigte die typischen Eigenschaften der Diammoniumsalze. Nach den Analysen ergab sich für die Substanz die Zusammensetzung C₁₂H₁₆O₂N₂. Es kommen also auf 1 Mol. Hydrazin 2 Mol. Phenol: C₆H₅.OH, N₂H₄, C₆H₅.OH. Erhitzt man eine Mischung von Phenol und Hydrazin 10 Stdn. auf 200°, so erhält man ein öliges Produkt, aus welchem bei der fraktionierten Destillation zunächst unverändertes Hydrazin übergeht. Bei 176—178° wurde eine zweite Fraktion erhalten, die in einer Vorlage rasch zu einer weißen Masse erstarrte und das oben beschriebene Hydrazinsalz des Phenols vom Schmp. 63° darstellt.

2. *p*-Kresol und *symm.*-Xylenol lieferten mittels Hydrazins die dem Phenol-Hydrazin entsprechenden Hydrazinsalze.

³⁾ J. pr. [2] 44, 190 [1891].

⁴⁾ C. r. 129, 1255 [1899].

3. Auf mehrwertige Phenole wirkte Hydrazin oxydierend; in der Bombe war Ammoniak in reichlicher Menge nachzuweisen: Resorcin und Hydrochinon ergaben feste, stickstoff-haltige Produkte, deren Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte. Beim Resorcin gelang es, eine feste, braune Substanz zu isolieren, welcher nach der Analyse die Bruttoformel $C_{18}H_{12}O_7N_2$ zukam.

Auch eine Reihe aliphatischer mehrwertiger Alkohole wurde auf ihr Verhalten gegen Hydrazin beim Erhitzen im geschlossenen Rohr untersucht: Glykol lieferte hierbei zu 30% Äthylalkohol: Hydrazin wirkte also nur reduzierend. Beim Glycerin verlief die Einwirkung von Hydrazin ziemlich kompliziert. Neben Methylalkohol konnten Ameisensäure, Essigsäure und Traubensäure aufgefunden werden. Hier wirkte Hydrazin zum Teil reduzierend, zum Teil oxydierend. Auf Erythrit wirkte Hydrazin nur oxydierend; er wurde zu 74% in Oxalsäure verwandelt. Zwischenprodukte, wie Erythrose, Erythronsäure und Mesoweinsäure, konnten nicht gefaßt werden. Beim Erhitzen von Dulcitol mit Hydrazin entstand eine Hexose, die mittels Phenylhydrazins als Osazon von der Formel $C_{18}H_{22}O_4N_4$ charakterisiert werden konnte. Wir konnten nicht feststellen, ob die Verbindung mit dem Phenylgalaktosazon und Phenylglucosazon isomer, oder mit einem derselben identisch ist.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Hydrazin auf Benzylalkohol und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Toluol aus Benzylalkohol und Hydrazin: 2.16 g ($\frac{1}{50}$ Mol.) Benzylalkohol wurden mit 1.28 g ($\frac{2}{50}$ Mol.) Hydrazin (96.2-proz.) versetzt und die einheitliche Mischung im Bombenrohr zunächst 4 Stdn. auf 140°, hierauf weitere 4 Stdn. auf 180° erwärmt. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit in 2 Schichten getrennt. In der Bombe war starker Druck; kein Ammoniak-Geruch. Die untere Schicht bestand aus noch unverändertem Hydrazin; die obere erwies sich als Toluol, Sdp. 111°. Erhalten wurden 1.85 g, bei einem zweiten Versuch 1.7 g.

5.737 mg Sbst.: 19.201 mg CO_2 , 4.504 mg H_2O .

C_7H_8 (92). Ber. C 91.31, H 8.69. Gef. C 91.32, H 8.73.

Hexahydro-toluol aus Benzylalkohol und Hydrazin: 2.16 g ($\frac{1}{50}$ Mol.) Benzylalkohol wurden mit 2.56 g ($\frac{4}{50}$ Mol.) Hydrazin (97.8-proz.) 8 Stdn. lang auf 180° erhitzt. In der Bombe war starker Druck. Inhalt destilliert: Alles ging zwischen 98° und 106° über. Destillat zur Entfernung von Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure geschüttelt und erneut destilliert. Hauptmenge ging bei 103—104° über. Leicht bewegliche, im Geruch an Ligroin erinnernde Flüssigkeit. Erhalten 1.9 g Hexahydro-toluol.

6.590, 3.890 mg Sbst.: 20.710, 12.220 mg CO_2 , 8.414, 4.938 mg H_2O .

C_7H_{14} (98). Ber. C 85.72, H 14.28. Gef. C 85.73, 85.68, H 14.28, 14.20.

Hexahydro-benzol aus Benzol und Hydrazin: Eine Mischung von je 1.56 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Benzol und 1.92 g ($\frac{6}{100}$ Mol.) Hydrazin (96.5-proz.) wurde, in 6 Bömbchen eingeschmolzen, in einem starkwandigen Stahlauto-klaven in Benzoldampf 24 Stdn. auf 280° erhitzt. Nach dem Erkalten waren die vorher einheitlichen Flüssigkeiten in 2 Schichten getrennt. Starker Druck, geringer Geruch nach Ammoniak. Obere Schicht ging bei der Destillation zwischen 75° und 85° über. Nach 2-tägigem Stehen schieden sich aus dem

Destillat 0.06 g weißer Kryställchen vom Schmp. 145—150° ab; nach dem Umkrystallisieren aus Wasser Schmp. 149°: Adipinsäure.

4.520, 2.575 mg Sbst.: 8.165, 4.655 mg CO₂, 2.712, 1.592 mg H₂O.

C₆H₁₀O₄ (146). Ber. C 49.31, H 6.80. Gef. C 49.23, 49.32, H 6.71, 6.91.

Das Destillat wurde zur Entfernung nicht hydrierten Benzols mit Salpeter-Schwefelsäure durchgeschüttelt und destilliert. Sdp. 79—81°.

7.959, 11.880 mg Sbst.: 24.978, 5.899 mg CO₂, 10.148, 12.386 mg H₂O.

C₆H₁₂ (84). Ber. C 85.72, H 14.28. Gef. C 85.62, 85.60, H 14.27, 14.21.

Hexahydro-toluol aus Toluol und Hydrazin: Drei Bomben, die mit je einer Mischung von 1.84 g (²/₁₀₀ Mol.) Toluol und 1.28 g (⁴/₁₀₀ Mol.) Hydrazin (96.7-proz.) beschickt waren, wurden während 10 Stdn. auf 250° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wurde, wie beim Benzol beschrieben, weiter behandelt. Beim Destillieren ging die Hauptmenge zwischen 100° und 104° über. Für die Analyse wurde die Flüssigkeit nochmals destilliert und das bei 103—104° Siedende aufgefangen. Erhalten 3.2 g Hexahydro-toluol.

4.419 mg Sbst.: 13.890 mg CO₂, 5.706 mg H₂O.

C₇H₁₄ (98). Ber. C 85.72, H 14.28. Gef. C 85.75, H 14.45.

o-, *m*- und *p*-Hexahydro-xylol aus *o*-, *m*- und *p*-Xylol und Hydrazin: Je 6.36 g (⁶/₁₀₀ Mol.) *o*-, *m*- und *p*-Xylol und je 4.86 g (¹⁸/₁₀₀ Mol.) Hydrazin wurden, in je 3 Bomben eingeschmolzen, während 8, 12 und 8 Stdn. auf 200, 230 und 220° erhitzt. Bei der fraktionierten Destillation der Reaktionsprodukte wurde neben kleinen Mengen Ausgangsmaterial *o*-Hexahydro-xylol vom Sdp. 115—118°, *m*-Hexahydro-xylol vom Sdp. 116—121° und *p*-Hexahydro-xylol vom Sdp. 118—127° erhalten. Nochmaliges Fraktionieren der mit Salpeter-Schwefelsäure behandelten Destillate lieferte Produkte von den Sdp. 116—118°, 120—121° und 119—120°.

o-Hexahydro-xylol, Sdp. 116—118°. 4.419, 1.420 mg Sbst.: 13.882, 4.466 mg CO₂, 5.655, 1.802 mg H₂O. — *m*-Hexahydro-xylol, Sdp. 120—121°. 2.346, 3.040 mg Sbst.: 7.382, 9.538 mg CO₂, 3.019, 3.879 mg H₂O. — *p*-Hexahydro-xylol, Sdp. 119—120°. 3.911, 3.882 mg Sbst.: 12.285, 12.200 mg CO₂, 5.002, 4.972 mg H₂O.

C₃H₁₆ (112). Ber. C 85.72, H 14.25. Gef. *o*-Verb.: C 85.70, 85.83, H 14.32, 14.20.

» *m*-Verb.: » 85.84, 85.60, » 14.40, 14.23.

» *p*-Verb.: » 85.69, 85.74, » 14.31, 14.34.

Hexahydro-mesitylen aus Mesitylen und Hydrazin: Je 2.4 g (²/₁₀₀ Mol.) Mesitylen und 1.92 g (⁶/₁₀₀ Mol.) Hydrazin (96.8-proz.) wurden, in 4 Bomben eingeschmolzen, im Autoklaven 6 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde, wie schon oben beschrieben, weiter behandelt. Neben sehr wenig Ausgangsmaterial wurde Hexahydro-mesitylen vom Sdp. 134—138° erhalten. Nochmaliges Fraktionieren lieferte 5.2 g Hexahydro-mesitylen vom Sdp. 137—138°.

2.640, 2.997 mg Sbst.: 8.321, 9.413 mg CO₂, 3.333, 3.865 mg H₂O.

C₉H₁₈ (126). Ber. C 85.71, H 14.28. Gef. C 85.88, 85.68, H 14.11, 14.14.

Hexahydro-cymol aus Cymol und Hydrazin: In 4 Bomben wurden je 1.34 g (¹/₁₀₀ Mol.) Cymol und 0.96 g (³/₁₀₀ Mol.) Hydrazin (97.2-proz.) eingeschmolzen und während 12 Stdn. im Autoklaven auf 180° erhitzt. Bei der Destillation des Inhalts der Bomben ging die Hauptmenge zwischen 167° und 173° über. Zur Analyse wurde das Destillat nochmals fraktioniert und das bei 168—170° Übergehende aufgefangen. Erhalten 4 g Hexahydro-cymol.

3.819, 5.161 mg Sbst.: 11.990, 16.212 mg CO₂, 4.900, 6.521 mg H₂O.

C₁₀H₂₀ (134). Ber. C 85.71, H 14.20. Gef. C 85.65, 85.69, H 14.36, 14.14.

Einwirkung von Hydrazin auf Phenole, Hydrobenzoin und mehrwertige aliphatische Alkohole.

Phenol-Hydrazin: 4.7 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Phenol wurden auf dem Wasserbade geschmolzen und hierauf 0.8 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) Hydrazin langsam zugefügt. Die Mischung erstarrte beim Erkalten zu einer festen Masse, die zur Analyse 2-mal aus Petroläther umkrystallisiert wurde.

0.3396 g Sbst.: 0.8041 g CO_2 , 0.2241 g H_2O . — 0.1870 g Sbst.: 20.8 ccm N (17° , 751 mm).
 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (220). Ber. C 65.40, H 7.29, N 12.72. Gef. C 65.14, H 7.22, N 12.66.

Phenol-Hydrazin ist eine weiße Substanz vom Schmp. 63° . Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen; in Äther und Petroläther ist sie etwas schwerer löslich. Wasser löst unter teilweiser Abscheidung von Phenol. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung tritt völlige Zersetzung ein. Die Substanz zeigt alle Eigenschaften der Diammoniumsals: Die wäßrige Lösung gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzalazin vom Schmp. 93° ; sie reduziert ammoniakalische Silberlösung, und auf Zusatz von Schwefelsäure fällt sofort Hydrazinsulfat aus. Beim Aufbewahren, selbst im geschmolzenen Rohr zersetzt sich das Salz; es hinterbleibt ein dunkles Öl. Erhitzt man die Verbindung 10 Stdn. mit Hydrazin in der Bombe auf 200° , so tritt keine Veränderung ein: Bei der fraktionierten Destillation des Inhalts der Bombe ging zunächst Hydrazin über und bei 176° und 178° destillierte das unveränderte Phenol-Hydrazin über.

p-Kresol-Hydrazin: Das Salz wurde, wie beim Phenol-Hydrazin beschrieben, hergestellt.

0.3230 g Sbst.: 31.65 ccm N (17° , 754 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (248). Ber. N 11.21. Gef. N 11.66.

Die C-H-Bestimmungen ergaben nur annähernd richtige Werte.

p-Kresol-Hydrazin krystallisiert aus Petroläther in weißen Nadelchen vom Schmp. 61 — 62° . Löslichkeit und die übrigen Eigenschaften sind analog denen des Phenol-Hydrazins.

symm.-Xylenol-Hydrazin: Darstellung wie diejenige des Phenol-Hydrazins. Reaktionsprodukt wird erst nach dem Impfen mit einem Kryställchen des Salzes rasch fest. Umkrystallisieren lieferte stets xylenolhaltiges Salz.

Auf *p*-Kresol- bzw. *symm.* Xylenol-Hydrazin wirkt Hydrazin bei 10-stdg. Erhitzen in der Bombe auf 200° nicht ein.

Hydrochinon-Hydrazin: Darstellung analog derjenigen des Phenol-Hydrazins.

2.190, 4.376 mg Sbst.: 4.067, 8.148 mg CO_2 , 1.370, 2.819 mg H_2O . — 1.456, 3.177 mg Sbst.: 0.158, 0.354 ccm N (21° , 752 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (142). Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.72.

Gef. » 50.65, 50.80, » 7.0, 7.21, » 19.75, 19.63.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, und sehr schwer in Äther. Aus heißem Alkohol krystallisiert es beim Erkalten in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 154° aus.

2.84 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) des Salzes wurden mit 1.92 g ($\frac{6}{100}$ Mol.) Hydrazin in der Bombe 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der erkalteten Bombe zeigte sich starker Druck, und das entweichende Gas enthielt viel Ammoniak. In der Bombe hinterblieb eine rotbraune Masse, die aus Wasser umkrystallisiert werden konnte. Die so erhaltenen kleinen, sechsseitigen

Täfelchen schmolzen unscharf gegen 129°; sie waren stickstoffhaltig. Bei der Analyse wurden keine übereinstimmenden Werte erhalten.

Resorcin und Hydrazin: 4.4 g ($\frac{4}{100}$ Mol.) Resorcin und 3.84 g ($\frac{13}{100}$ Mol.) Hydrazin wurden in der Bombe 4 Stdn. auf 180° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich starker Druck und Ammoniak-Geruch. Der Inhalt der Bombe bestand aus einer braunen, an der Wandung des Glases haftenden Flüssigkeit; sie wurde zur Entfernung überschüssigen Hydrazins in einer Schale über Schwefelsäure ins Vakuum gebracht. Es hinterblieb eine zähflüssige, braune Masse. Beim Lösen derselben in verd. Salzsäure und Übersättigen mit Ammoniak fielen dunkelrotbraune Flocken aus. Die Substanz war in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; nur von Eisessig wurde sie aufgenommen. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser fiel die Substanz wieder in braunen Flocken aus.

2.805, 3.014 mg Sbst.; 6.035, 6.487 mg CO₂, 0.817, 0.878 mg H₂O. — 5.710, 7.319 mg Sbst.: 0.3822, 0.4909 ccm N (23°, 747 mm).

C₁₈H₁₂O₇N₂ (368.2). Ber. C 58.66, H 3.29, N 7.61. Gef. C 58.70, 58.73, H 3.25, 3.28, N 7.60, 7.63.

Bei einem zweiten Versuch wurde dieselbe Verbindung wiedererhalten.

2.111, 2.574 mg Sbst.: 4.542, 5.530 mg CO₂, 0.615, 0.750 mg H₂O. — 4.671 mg Sbst.: 0.3007 ccm N (15°, 757 mm). — Gef. C 58.80, H 3.26, N 7.6.

Pyrogallol und Hydrazin: Beim Erhitzen einer Mischung beider Substanzen entstanden braune Schmierer, die nicht weiter untersucht wurden.

Einwirkung von Hydrazin auf Hydrobenzoin: 4.28 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Hydrobenzoin (Schmp. 137.5°) wurden in der Bombe mit 1.92 g ($\frac{6}{100}$ Mol.) Hydrazin übergossen und 4 Stdn. auf 180° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich geringer Druck; das entweichende Gas roch schwach nach Ammoniak. Der Inhalt der Bombe war fast völlig erstarrt. Er wurde abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure von unverändertem Hydrazin befreit. Schmp. des Rohprodukts 70—80°. Beim Kochen mit Wasser löste sich ein Teil der Substanz auf, der Rest schwamm als Öltropfen auf der Flüssigkeit (I); letztere wurde vom Öl getrennt und dieses nochmals mit Wasser ausgekocht. Aus der wäßrigen Lösung (I) schieden sich beim Abkühlen weiße Krystalle vom Schmp. 120—125° aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 137.5° scharf schmolzen: unverändertes Hydrobenzoin. Die Öltropfen erstarrten beim Erkalten zu einer festen Masse von eigenartig scharfem, an Rettich erinnernden Geruch. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolz die Substanz scharf bei 56°. Sie ließ sich unzersetzt destillieren. Erhalten 3.5 g 2,3-Diphenyläthylenoxyd.

4.565, 4.604 mg Sbst.: 14.330, 14.715 mg CO₂, 2.510, 3.019 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O (196.2). Ber. C 85.71, H 6.12. Gef. C 85.64, 85.69, H 6.15, 6.93.

Bei Wiederholung des Versuches wurde dieselbe Substanz wiedererhalten.

4.390, 4.119 mg Sbst.: 13.028, 12.900 mg CO₂, 2.544, 2.200 mg H₂O. — Gef. C 85.66, 85.57, H 6.28, 5.97.

Einwirkung von Hydrazin auf Glykol: 3.1 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Glykol und 4.8 g ($\frac{3}{20}$ Mol.) Hydrazin wurden in der Bombe 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich starker Druck und Ammoniak-Geruch. Reaktionsprodukt, eine farblose, einheitliche Flüssigkeit, wurde fraktioniert destilliert: Fraktion I zwischen 78° und 85°, II zwischen 95° und 125° und III zwischen 191° und 198°. Nochmaliges Destillieren der Fraktion I lieferte Äthylalkohol vom Sdp. 78° (als Jodoform vom Schmp. 119° charakterisiert, 3.5 g erhalten); die Hauptmenge der Fraktion II bestand aus

Hydrazin (als Sulfat bestimmt). Fraktion III ergab bei wiederholtem Destillieren 2 g unverändertes Glykol vom Sdp. 198°.

Einwirkung von Hydrazin auf Glycerin: 3.68 g ($\frac{4}{100}$ Mol.) Glycerin und 3.84 g ($\frac{12}{100}$ Mol.) Hydrazin wurden in der Bombe zunächst 4 Stdn. auf 190°, dann 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Beim Öffnen starker Druck; das entweichende Gas wurde analysiert: Stickstoff neben wenig Ammoniak. Nach dem Zuschmelzen wurde die Bombe nochmals 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Beim Öffnen geringer Druck, aber sehr starker Geruch nach Ammoniak. Der anfangs dickflüssige Inhalt der Bombe war bedeutend dünnflüssiger geworden. Nach mehrtägigem Stehen des Reaktionsproduktes begann die Abscheidung kleiner, weißer Krystalle; sie wurden abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert: Schmp. 204°, Traubensäure.

1.240, 1.011 mg Sbst.: 1.459, 1.182 mg CO₂, 0.443, 0.370 mg H₂O.

C₄H₆O₆ (150). Ber. C 32.00, H 4.00. Gef. C 32.10, 31.90, H 3.99, 4.09.

Das Filtrat wurde mehrmals destilliert: Fraktion I bei 64—65°, II bei 101°, III bei 118°. Fraktion I wurde durch Überführung in Methyljodid als Methylalkohol charakterisiert, Fraktion II, von stechendem Geruch, erwies sich als Ameisensäure: die mit Kalilauge neutralisierte Flüssigkeit reduzierte Sublimatlösung zu Kalomel. Fraktion III zeigte die Reaktionen der Essigsäure; aus einem Teil der Flüssigkeit wurde nach dem Neutralisieren mit Kalilauge mittels Silbernitrats essigsäures Silber ausgefällt.

3.593, 2.152 mg Sbst.: 1.873, 1.132 mg CO₂, 0.546, 0.346 mg H₂O, 2.319, 1.391 mg Ag.

C₂H₃O₂Ag (166.88). Ber. C 14.37, H 1.8, Ag 64.67. Gef. C 14.22, 14.32, H 1.70, 1.79, Ag 64.54, 64.64.

Einwirkung von Hydrazin auf Erythrit: Eine Mischung von 2.44 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Erythrit und 1.92 g ($\frac{6}{100}$ Mol.) Hydrazin (97-proz.) wurde im Autoklaven 8 Stdn. auf 220° erhitzt. Beim Öffnen: starker Druck, Geruch nach Ammoniak. Der zu einem Krystallbrei erstarrte Inhalt des Druckgefäßes wurde zur Entfernung überschüssigen Hydrazins über Schwefelsäure ins Vakuum gebracht, hierauf mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand: 1.2 g unveränderter Erythrit. Lösung ergab beim Verdunsten des Lösungsmittels weiße Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 101° schmolzen: Oxalsäure.

4.159, 2.780 mg Sbst.: 2.907, 1.959 mg CO₂, 1.739, 1.138 mg H₂O.

C₂H₆O₆ (126). Ber. C 19.05, H 4.76. Gef. C 19.11, 19.21, H 4.69, 4.58.

Einwirkung von Hydrazin auf Dulcitol: 3.64 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Dulcitol wurden mit 1.92 g ($\frac{6}{100}$ Mol.) Hydrazin vermischt und in der Bombe 6 Stdn. auf 180° erhitzt. In der Bombe war starker Druck und viel Ammoniak. Der Inhalt der Bombe, eine schmierige, gelbliche Masse, wurde zur Entfernung unveränderten Hydrazins über Schwefelsäure ins Vakuum gebracht. Gewichtsverlust 0.2 g. Aus dem Rückstand wurden mittels essigsäuren Phenylhydrazins, hellgelbe Nadeln erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 205° schmolzen.

3.112, 2.192 mg Sbst.: 6.902, 4.855 mg CO₂, 1.702, 1.182 mg H₂O. — 2.976, 3.238 mg Sbst.: 0.406, 0.446 ccm N (20, 21°, 765, 757 mm).

C₁₈H₂₂O₄N₄ (358). Ber. C 60.30, H 6.17, N 15.57. Gef. C 60.50, 60.42, H 6.12, 6.03, N 15.49, 15.61.

Einwirkung von Hydrazin auf *d*-Mannit: Eine Mischung von 3.64 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Mannit und 1.92 g ($\frac{6}{100}$ Mol.) Hydrazin wurden in der Bombe 26 Stdn., bis sich beim Öffnen weder Druck noch Ammoniak-Geruch mehr zeigte, erhitzt. In der Bombe blieben 5.2 g einer rötlichen, festen Masse zurück; aus letzterer konnte mittels Alkohols Traubenzucker (3.0 g)

ausgezogen werden, der auf Zusatz von Äther als weiße, körnige Substanz ausfiel. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz diese bei 145°.

2.373, 3.819 mg Sbst.: 3.466, 5.571 mg CO₂, 1.42, 2.338 mg H₂O.

C₆H₁₂O₆ (180). Ber. C 39.99, H 6.65. Gef. C 39.84, H 6.85.

Zur weiteren Charakterisierung wurden 2 g in das bei 205° schmelzende Glucosazon übergeführt.

2.856, 2.549 mg Sbst.: 6.313, 5.629 mg CO₂, 1.583, 1.412 mg H₂O. — 2.533, 2.985 mg Sbst.: 0.346, 0.410 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₈H₂₂O₄N₄ (358). Ber. C 60.30, H 6.17, N 15.57. Gef. C 60.30, 60.25, H 6.20, 6.19, N 15.55, 15.60.

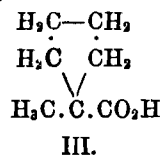
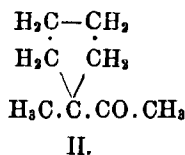
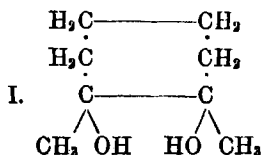
102. S. Nametkin und N. Delektorsky: Über die Pinakolin-Umlagerung bei der Dehydratation des 1.2-Dimethyl-cyclohexandiols-1.2.

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1923.)

Die Dehydratation der alicyclischen Glykole ist vielfach beschrieben worden (Meiser¹⁾, H. Meerwein²⁾, O. Wallach³⁾), aber erst in der vorliegenden Arbeit haben wir ein Beispiel der Dehydratation von solchen α-Glykolen aus der Gruppe der Pinakone, welche die beiden Hydroxyle in demselben Ringe enthalten. Das am leichtesten zugängliche Pinakon dieser Reihe ist das 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-1.2 (I). N. Prileschajeff⁴⁾ hat diesen Körper durch Hydratation des entsprechenden Oxyds erhalten. Es war interessant festzustellen, in welcher Richtung die Pinakolin-Umlagerung dieses Pinakons verläuft, die, wie es zu erwarten war, seine Dehydratation begleitet.

Es zeigte sich, daß die Dehydratation unter dem Einfluß von verd. Schwefelsäure, oder beim Erwärmen in neutraler Lösung mit Wasser auf 180° sehr glatt erfolgt; denn man erhielt das Reaktionsprodukt sofort vollkommen rein. Die nähere Untersuchung des so gewonnenen Ketons zeigte, daß ihm eine eigenartige Eigenschaft zukommt, nämlich daß das entsprechende Semicarbazon viel niedriger schmilzt, als die Semicarbazone von verschiedenen Ketonen der Cyclopentan- und Cyclohexan-Reihe mit einer Carbonyl-Gruppe im Ring. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons unseres Pinakolins stimmte vollkommen mit dem des Semicarbazons vom 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan (II) überein, welche letztere Verbindung von H. Meerwein⁵⁾ bei der Einwirkung von Magnesium-jodmethyl auf das 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure-chloranhydrid erhalten worden ist. Die Identität beider Ketone wurde durch die Oxydation dieses Pinakolins bestätigt: Bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali verwandelte sich unser Pinakolin unter Abspaltung von Bromoform in die 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure (III).



¹⁾ B. 32, 2054 [1899].

²⁾ A. 376, 152 [1910], 396, 200 [1913].

³⁾ A. 396, 268 [1913].

⁴⁾ Ж. 42, 1411 [1910].

⁵⁾ A. 417, 264 [1918].