

ließ man durch 1 langsam reinen Wasserstoff zutreten, der die Lösungen in A gleichmäßig durchmischte.

Die eigentliche Meßzelle bestand aus den drei Mittelröhren B, B und C. Die Röhren B enthielten je ein Paar von Elektroden aus glattem Platindraht, die mit Schliften in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise eingeführt waren. Elektrolytisch leitende Verbindung zwischen den Elektroden-Röhren B wurde durch einen präzis gearbeiteten Schliff D in bekannter Weise vermittelt.

Die gesamte, den Schliff enthaltende Mittelröhre C einschließlich des kleinen Raumes F unter dem Schliff war zu Beginn des Versuches ebenfalls evakuiert worden (Ansatz 3, Öffnung E).

Das Kühlbad wurde gehoben, daß die Mittelröhren B, B und C ebenfalls eintauchten, und dann wurde durch 2 Wasserstoff in die Zelle eingelassen, bis die Lösungen die Elektroden bedeckten, wobei sich der Schliff D in kurzer Zeit benetzte. Die Ansätze 1, 1 und 3 müssen dabei miteinander in Verbindung stehen, weil sonst Druckdifferenzen zwischen den Mittelröhren die Lösungen durch den Schliff pressen.

Zur Potentialmessung diente ein Kompensations-Apparat (Hartmann und Braun) mit Spiegel-Galvanometer ( $1 \text{ mm/m} = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$ ) als Nullinstrument. Die Potentiale stellten sich sofort ein und blieben stundenlang konstant, ein Zeichen, daß weder die Lösungen allmähliche Veränderungen erlitten, noch Diffusion durch den Schliff D eintrat. Konstante Temperatur ( $-50^{\circ}$ ) wurde durch den in voranstehender Mitteilung beschriebenen automatischen Kryostaten aufrecht erhalten.

Reines Ammoniak stellten wir durch Kondensation über metallischem Natrium und fraktionierte Destillation her, wobei ein Jenaer Glasritzen-Filter das Mitreißen des Natriums verhinderte. Wasserstoff wurde durch Elektrolyse reiner Kalilauge an Nickel-Elektroden gewonnen, mit alkalischer Bleilösung gewaschen, in einem elektrisch geheizten Palladium-asbest-Rohr von Sauerstoff befreit, mit konz. Schwefelsäure und sublimiertem Phosphorperoxyd getrocknet. Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß der Wasserstoff nur als indifferentes Spülgas diente. Alle Einzelteile der Apparatur waren verschmolzen oder durch Schlitze verbunden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die gewährten Mittel.

### 36. K. A. Taipale: Über die Einwirkung des Hydrazin-Hydrats auf Ketone in sauren Lösungsmitteln.

(Eingegangen am 25. November 1929.)

Im Anschluß an die im Ferienhefte der „Berichte“ erschienene Abhandlung von N. Schapiro über die Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf aromatische Ketone<sup>1)</sup> möchte ich einige ähnliche Versuche mit aromatischen und hydro-aromatischen Ketonen mitteilen, über die ich teilweise schon im vorigen Jahre auf dem V. Mendelejeff-Kongreß kurz vorgetragen habe<sup>2)</sup>, und über die ich in einem anderen Zusammenhange ausführlich berichten

<sup>1)</sup> B. 62, 2133 [1929]. — Vergl. a. J. van Alphen, B. 62, 3029 [1929].

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte d. V. Mendelejeff-Kongresses, Kasan 1928, S. 90.

wollte. Zunächst aber soll erwähnt werden, daß die Darstellung eines aromatischen Ketazins, nämlich des Acetophenon-ketazins, mittels Hydrazin-Hydrochlorids unlängst von Schulze und Lochte<sup>3)</sup> ausgeführt wurde.

Bei unseren Versuchen handelte es sich zunächst um die Darstellung des Campher- und Fenchon-azins. Bekanntlich ließen sich bis jetzt diese beiden Ketazine auf direktem Wege nicht darstellen; auch mehrstündiges Erwärmen mit Hydrazin-Hydrat bei erhöhter Temperatur führte nur zur Bildung der entsprechenden Hydrazone<sup>4)</sup>.

N. Kishner<sup>5)</sup> gelang es als erstem, das Campher-azin durch Erwärmen von fertig gebildetem Hydrazon mit der äquivalenten Menge von Salzsäure in alkoholischer oder wäßriger Lösung, allerdings mit geringen Ausbeuten, zu gewinnen. Später hat L. Wolff<sup>6)</sup> dieses Ketazin durch Erhitzen des Hydrazons mit Campher auf 140° erhalten. Das Fenchon-azin wurde von dem letztgenannten Forscher durch Erhitzen des Hydrazons mit Kupfercyanamid dargestellt<sup>7)</sup>.

Ausgehend, einerseits von meinen Versuchen über katalytische Reduktion der aliphatischen Aldazine und Ketazine in essigsaurer Lösung<sup>8)</sup>, bei welchen sich diese Verbindungen, wie auch die Hydrazone, als beständig gegen Essigsäure erwiesen, und andererseits von den Beobachtungen, die W. Bruining<sup>9)</sup> bei der Bildung von Ketazinen der im Kern substituierten Acetophenone gemacht hat, daß nämlich die Anwesenheit von Wasserstoff-Ionen die Reaktion sehr wesentlich beschleunigt, habe ich Versuche angestellt, Campher mit Hydrazin in salzsauren und essigsauren Lösungen zur Einwirkung zu bringen.

Bei diesen Versuchen ergab sich, daß beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 2 Mol. Campher mit 1 Mol. Hydrazin-Hydrat in alkohol. Lösung in Gegenwart von einer bei weitem nicht äquivalenten Menge Salzsäure das Campher-azin mit einer Ausbeute von über 90% entsteht. Weiter hat sich herausgestellt, daß eine Erhöhung der Konzentration der Salzsäure bis zu der dem Hydrazin äquivalenten Menge eine Verminderung der Ausbeuten an Azin bis auf 50% mit sich bringt. Anders verläuft die Reaktion zwischen Campher und Hydrazin-Hydrat in Eisessig-Lösung. Löst man Campher in Eisessig, fügt dann Hydrazin-Hydrat hinzu und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, so erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Brei. Der entstandene Körper schmolz bei 210°, hatte die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub> und erwies sich als die Acetylverbindung des Campher-Hydrazons.

Abgesehen davon, daß diese Verbindung bereits von Wolff und Heubach<sup>10)</sup> durch Acetylieren von Campher-Hydrazon mit Essigsäure-anhydrid erhalten wurde, welche den Schmelzpunkt etwas niedriger angeben (206°), wurde die Konstitution dieser Verbindung durch ihre Überführung mittels katalytischer Reduktion in Acetyl-bornyl-hydrazin und durch Verseifen des letzteren mit Salzsäure zu Bornyl-hydrazin-Chlorhydrat

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1030 [1926].

<sup>4)</sup> N. Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 586, 592 [1911]; L. Wolff, A. 394, 94, 96 [1912]; S. Nametkin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1596 [1915]; vergl. auch Curtius u. Koff, Journ. prakt. Chem. [2] 86, 114 [1912].

<sup>5)</sup> l. c., 588.

<sup>6)</sup> l. c., 95.

<sup>7)</sup> l. c., 97; vergl. Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 593 [1911].

<sup>8)</sup> B. 56, 954 [1923]; s. a. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57, 487 [1926].

<sup>9)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 655 [1922].

<sup>10)</sup> A. 394, 95 [1912].

exakt bewiesen. Erwähnt sei noch, daß das Campher-Acetylhydrazon sich auch dann bildet, wenn 1 Mol. Hydrazin-Hydrat auf 2 Mol. Campher in Eisessig-Lösung einwirkt.

Versuche mit Fenchon sind im Gange; vorerst läßt sich aber nur sagen, daß auch dieses hydro-aromatische Keton in salzsaurer alkoholischer Lösung mit guter Ausbeute das Ketazin vom Schmp. 106° liefert.

Bei weiteren Versuchen, die Einwirkung des Hydrazins in Eisessig-Lösung auch auf aromatische Ketone, namentlich auf Acetophenon und Benzophenon, die bekanntlich ebenfalls schwer Ketazine bilden<sup>11)</sup>, zu übertragen, stellte sich heraus, daß diese beiden Ketone in Eisessig-Lösung leicht Ketazine bilden, wobei jedoch ein Unterschied in der Leichtigkeit dieser Bildung konstatiert werden konnte: Während Acetophenon auch mit überschüssigem Hydrazin-Hydrat nur das Ketazin gibt, läßt sich beim Benzophenon auch die Bildung der Acetylverbindung des Hydrazons nachweisen.

Überblickt man die Einwirkung des Hydrazin-Hydrats in Eisessig auf die drei erwähnten Ketone, so sieht man, daß das sich zuerst bildende Acetophenon-Hydrazon leichter mit einem zweiten Molekül Acetophenon reagiert, als es durch Eisessig acetyliert wird; beim Campher haben wir dagegen den umgekehrten Fall: das Campher-Hydrazon läßt sich viel leichter acetylieren als in weitere Reaktion mit dem Keton bringen. Das Benzophenon-Hydrazon schließlich scheint in dieser Hinsicht eine Mittelstellung einzunehmen: es läßt sich ungefähr ebenso leicht acetylieren wie ketazinieren.

### Beschreibung der Versuche.

#### Campher und Hydrazin-Hydrat.

(Nach Versuchen von Frl. M. Gutner.)

Einwirkung in salzsaurer Lösung: 30 g Campher wurden in 25 ccm Alkohol gelöst, 5 g Hydrazin-Hydrat und 1 ccm konz. Salzsäure ( $d = 1.19$ ) zugesetzt und dann auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Schon nach einigen Stunden begann das Gemisch, feste Klumpen abzuscheiden, und nach ungefähr 20 Stdn. verwandelte sich das Ganze in einen Krystallbrei. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf abgetrieben, wobei gleichzeitig etwas Campher überging, und der getrocknete Rückstand (27.5 g = 92% d. Th.) aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 185°. Kishner gibt für das Campher-azin den Schmp. 185—186° an, Wolff dagegen 182°.

0.1340 g Sbst.: 0.3916 g CO<sub>2</sub>, 0.1280 g H<sub>2</sub>O. — 0.2188 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 760 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.92, H 10.74, N 9.33. Gef. C 79.70, H 10.69, N 9.42.

Drehung: 2.4710 g Sbst. in 50 ccm Benzol im 2-dm-Rohr:  $\alpha = -9.21^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = -93.1^\circ$ . — 2.4706 g Sbst. in 50 ccm CHCl<sub>3</sub> im 2-dm-Rohr:  $\alpha = +7.83^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +79.2^\circ$ .

Wie ich schon mitgeteilt habe<sup>12)</sup>, läßt sich das Campher-azin in Eisessig-Lösung leicht hydrieren unter Bildung von *symm.* Dibornylhydrazin, über dessen Eigenschaften bald ausführlich berichtet werden soll.

<sup>11)</sup> Curtius u. Thun, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 167 [1891]; Curtius u. Rautenberg, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 198, 207 [1891].

<sup>12)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57, 533, 538 [1926]; s. a. Sitzungsber. d. V. Mendelejeff-Kongr. S. 90.

Einwirkung in Eisessig-Lösung: 15 g Campher wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, unter Kühlung etwas mehr als 5 g Hydrazin-Hydrat zugesetzt, einige Stunden auf dem Wasserbade in einem Erlenmeyer-Kolben erwärmt und alsdann unter Zusatz von Alkohol eingedampft. Der resultierende krystallinische Brei wurde abgenutscht und mit kaltem Alkohol etwas nachgewaschen. Erhalten 19.2 g oder 93.7% d. Th. Ein anderer Versuch, bei welchem auf 5 g Campher, in 10 ccm Eisessig gelöst, 1 g Hydrazin-Hydrat verwendet wurde, d. h. auf 2 Mol. Keton 1 Mol. Hydrazin, lieferte ca. 3 g derselben Substanz, entspr. einer Ausbeute von 88% d. Th., auf Hydrazin bezogen. Im Filtrat ließ sich leicht unangegriffener Campher nachweisen.

Das Produkt ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, auch in kaltem Benzol, leichter in heißem, löslich in Chloroform. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man kleine Nadeln vom Schmp. 210°. Die Substanz erwies sich durch die Analyse als Campher-Acetyl-hydrazon.

0.2031 g Sbst.: 0.5150 g CO<sub>2</sub>, 0.1801 g H<sub>2</sub>O. — 0.1899 g Sbst.: 22.2 ccm N (13°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 69.17, H 9.68, N 13.49. Gef. C 69.16, H 9.92, N 13.57.

Drehung: 0.5600 g Sbst. in 25 ccm Chloroform im 2-dm-Rohr:  $\alpha = -1.59^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19} = -35.5^\circ$ .

Katalytische Reduktion des Campher-Acetyl-hydrazons: 1) 5.2 g Acetyl-hydrazon, in 50 ccm Eisessig gelöst, nahmen in Gegenwart von 0.5 g Platinschwarz im Laufe von 21 Stdn. 594 ccm H<sub>2</sub> (0°, 760 mm) auf; ber. für  $\frac{1}{40}$  Mol. 560 ccm H<sub>2</sub>. Das Reaktionsprodukt wurde unter Zugabe von Holzgeist im Vakuum zur Trockne gebracht; hierbei resultierten 5.25 g einer krystallinischen Substanz, die sich als das erwartete Acetyl-bornyl-hydrazin erwies.

2) 10.4 g Acetyl-hydrazon, in 100 ccm Eisessig gelöst, nahmen in Gegenwart von 0.5 g Platinschwarz 1140 ccm H<sub>2</sub> (0°, 760 mm), anstatt der für  $\frac{1}{20}$  Mol. berechneten 1120 ccm, auf. Das Reaktionsprodukt wurde unter Zugabe von 10 ccm konz. Salzsäure im Vakuum zur Trockne gebracht. Erhalten 10.2 g einer krystallinischen Substanz, die sich als das Chlorhydrat des Bornyl-hydrazins erwies.

Acetyl-bornyl-hydrazin, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.NH.NH.CO.CH<sub>3</sub>, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser. Aus siedendem Wasser unter Zusatz von wenig Weingeist krystallisiert das Acetyl-hydrazin in glänzenden Schuppen vom Schmp. 95°.

0.1466 g Sbst.: 0.3684 g CO<sub>2</sub>, 0.1394 g H<sub>2</sub>O. — 0.1425 g Sbst.: 16.5 ccm N (16°, 760 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.50, H 10.55, N 13.35. Gef. C 68.54, H 10.63, N 13.43.

Drehung: 0.3363 g Sbst. in 15 ccm Chloroform im 1-dm-Rohr:  $\alpha = -1.19^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19} = -53.1^\circ$ .

Das Acetyl-bornyl-hydrazin ist gegen Wasser und Alkalien auch in der Siedehitze beständig, dagegen wird durch Säuren die Acetylgruppe leicht abgespalten, und es bildet sich das Chlorhydrat des Bornyl-hydrazins, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, HCl, das, außer auf dem oben angegebenen Wege, auch durch

Sättigen einer alkoholischer Lösung des Acetyl-hydrazins mit Chlorwasserstoff erhältlich ist. Es stellt ein farbloses, feinkristallinisches Pulver dar, das in Äther, Benzol und Aceton unlöslich, in Wasser und Alkohol wenig löslich ist und unter Zersetzung bei ca. 225° schmilzt.

0.1483 g Sbst.: 0.1029 g AgCl. — 0.1702 g Sbst.: 20.25 ccm N (17.5°, 764 mm).  
 $C_{10}H_{11}N_2Cl$ . Ber. Cl 17.33, N 13.69. Gef. Cl 17.17, N 13.78.

Es gelang bis jetzt nicht, aus dem Chlorhydrat das freie Bornylhydrazin zu isolieren. Wird nämlich eine alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Natronlauge behandelt und dann im Vakuum zur Trockne gebracht, so zersetzt sich das sich ausscheidende Produkt unter Gasentwicklung. Deshalb wurden zur weiteren Charakterisierung des Hydrazins aus seinem Chlorhydrat das Semicarbazid, sowie die Benzoyl- und die Benzyliden-Verbindung dargestellt.

Bornyl-semicarbazid,  $C_{10}H_{17}.NH.NH.CO.NH_2$ : 1 g Chlorhydrat der Base wurde in Wasser gelöst und dann eine konz. Lösung von 1 g Kaliumcyanat zugesetzt. Alsbald trübt sich das Gemisch, um nach wenigen Minuten zu erstarren. Es wird abgenutscht und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Das Semicarbazid ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton, leichter beim Erwärmen in diesen Lösungsmitteln. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 191° unt. Zers.

0.1323 g Sbst.: 23.4 ccm N (17°, 744 mm). — 0.1166 g Sbst.: 20.7 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{11}H_{21}ON_3$ . Ber. N 19.90. Gef. N 19.98, 20.06.

Dibenzoyl-bornyl-hydrazin,  $C_{10}H_{17}.N_2H(CO.C_6H_5)_2$ , gewonnen, durch Erwärmen des Chlorhydrats mit Benzoylchlorid und wasser-freier Soda in Benzol-Lösung, ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in kaltem Benzol. Aus heißem Benzol umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 199—200°.

0.1509 g Sbst.: 0.4237 g  $CO_2$ , 0.1036 g  $H_2O$ . — 0.1668 g Sbst.: 10.9 ccm N (17° 759.5 mm).

$C_{24}H_{28}O_2N_2$ . Ber. C 76.55, H 7.50, N 7.45. Gef. C 76.58, H 7.68, N 7.54.

Benzyliden-bornyl-hydrazin-Chlorhydrat,  $C_{10}H_{17}.NH.N:CH.C_6H_5$ , HCl: Läßt man zu einer absolut-alkohol. Lösung des Bornyl-hydrazin-Chlorhydrats die berechnete Menge von Benzaldehyd hinzuströmen, so verwandelt sich das Ganze in einen Krystallbrei. Derselbe wird abgenutscht und mit Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator besitzt die Substanz den Schmp. 116—117°.

0.1478 g Sbst.: 0.0718 g AgCl. — 0.1661 g Sbst.: 14.0 ccm N (16.5°, 755 mm).  
 $C_{17}H_{23}N_2Cl$ . Ber. Cl 12.11, N 9.57. Gef. Cl 12.02, N 9.69.

Das Chlorhydrat des Hydrazons ist in kaltem Alkohol schwer löslich, in warmem leichter, es findet dabei aber eine teilweise Zersetzung statt: die Lösung riecht nach Benzaldehyd, und der Rückstand läßt sich nicht zur Krystallisation bringen. Auch als die trockene Substanz im Vakuum-Exsiccator längere Zeit aufbewahrt wurde, verfärbte sie sich gelb und wurde schmierig.

Benzophenon und Hydrazin-Hydrat in Eisessig-Lösung.

1) 15 g Benzophenon wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und ohne Kühlung 2.5 g Hydrazin-Hydrat allmählich zugesetzt. Nach dem Erkalten beginnt

das Ketazin, sich in kleinen Nadeln abzuscheiden. Nach 24 Stdn. wurden diese abgenutscht und mit Äther nachgewaschen. Erhalten 6.1 g schwach gelblich gefärbtes Ketazin vom Schmp. 162.5—163°. Curtius und Rautenberg geben l. c. den Schmp. 162° an. Als das Filtrat bis auf ein kleines Volumen unter Zugabe von Alkohol eingengt wurde, lieferte es noch 5.8 g Ketazin vom Schmp. 162—163°. Es wurden demnach 11.9 g analysen-reines Ketazin gewonnen, die einer Ausbeute von 80% d. Th. entsprechen.

0.1452 g Subst.: 9.95 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{20}H_{20}N_2$ . Ber. N 7.78. Gef. N 7.82.

Aus der Mutterlauge wurden mehr als 3 g einer bräunlich gefärbten, krystallinischen Substanz erhalten, die sich als ein Gemisch des Ketazins mit Benzophenon-Acetyl-hydrazon erwies, und aus der sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol das letztere vom Schmp. 105—107° isolieren ließ (s. unten).

2) Zu 15 g in 25 ccm Eisessig gelöstem Benzophenon setzte man 5 g Hydrazin-Hydrat hinzu und erwärmte auf dem Wasserbade einige Stunden. Die nach dem Erkalten abfiltrierten und mit kaltem Alkohol gewaschenen Krystalle (3.1 g) hatten den Schmp. 162—163°, waren also reines Benzophenon-ketazin. Das zur Trockne eingedampfte Filtrat hinterließ ca. 15 g einer schwach bräunlich gefärbten Substanz, die nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 106—107.5° zeigte und sich der Analyse nach als das Acetylderivat des Benzophenon-Hydrazons erwies. Curtius und Rautenberg<sup>13)</sup> geben für dieselbe Verbindung den Schmp. 107° an.

0.1743 g Subst.: 17.9 ccm N (20.5°, 770.5 mm). — 0.1581 g Subst.: 16.35 ccm N (20.5°, 764 mm). — Mol.-Gew.-Bestimm.: 0.1791, 0.2858 g Subst. in 18.93 g Benzol:  $\Delta = 0.205^\circ$ , 0.313°.

$C_{16}H_{16}ON_2$ . Ber. N 11.77, Mol.-Gew. 238. Gef. N 11.83, 11.81, Mol.-Gew. 235, 246.

#### Acetophenon und Hydrazin-Hydrat in Eisessig-Lösung.

Zu einer Lösung von 15 g Acetophenon in 25 ccm Eisessig wurden ohne Kühlung 3.2 g Hydrazin-Hydrat zugesetzt. Das Gemisch erwärmte sich stark und verwandelte sich augenblicklich in einen gelblichen Krystallbrei. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht und auf dem Tonteller getrocknet. Erhalten 14.5 g Ketazin vom Schmp. 121—121.5°. Curtius und Thun (l. c.) geben für das Acetophenon-ketazin den Schmp. 121° an.

0.1435 g Subst.: 15.1 ccm N (20.5°, 762.5 mm).

$C_{16}H_{16}N_2$ . Ber. N 11.87. Gef. N 11.98.

Es wurde also in quantitativer Ausbeute analysen-reines Acetophenon-ketazin erhalten. Läßt man dagegen auf 1 Mol. Keton 1 Mol. Hydrazin einwirken, so bildet sich zwar ebenfalls Ketazin, der Überschuß an Hydrazin verwandelt sich dabei aber in Diacetyl-hydrazin, das mit dem Schmp. 138° isoliert werden konnte.

Leningrad, im Oktober 1929.

<sup>13)</sup> l. c., 197.