

Mittheilungen.

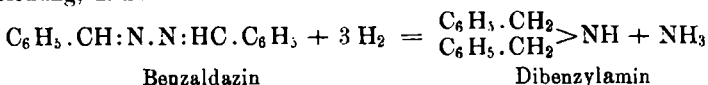
83 Th. Curtius und H. Franzen:

Darstellung von asymmetrischen secundären Benzylhydrazinen aus Benzaldazinen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

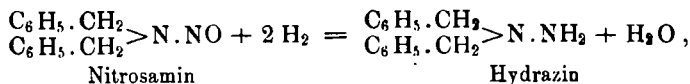
(Eingegangen am 11. Februar 1901.)

Der Eine von uns¹⁾ hat in Gemeinschaft mit den HHrn. Haager²⁾ und Propfe³⁾ die Beobachtung beschrieben, dass aromatische Aldazine unter der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig im Sinne der Gleichung, z. B.



in Dibenzylamin und Ammoniak zerfallen. Die betreffenden Versuche wurden mit dem 4-Methylbenzaldazin und dem 2,4-Dimethylbenzaldazin ausgeführt. Haager hat ausserdem auch das gewöhnliche Benzaldazin in Dibenzylamin übergeführt. Wir hatten die letzteren Versuche und ebenso die Reduction des von Harding⁴⁾ genauer untersuchten 2,4,5-Trimethylbenzaldazins mit Zinkstaub und Eisessig bereits durchgeführt und die Reduction der aus den secundären Aminen gewonnenen Nitrosamine in Angriff genommen, als eine Mittheilung von Busch und Bruno Weiss⁵⁾ »Ueber *as*-Dibenzylhydrazine« erschien.

Diese beiden Forscher haben danach das auf anderem Wege gewonnene Nitrosodibenzylamin, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{N}\cdot\text{NO}$ und das ebenso erhaltene *o*-Nitronitrosodibenzylamin reducirt, ohne jedoch im Sinne der Gleichung



unmittelbar zu den betreffenden *as*-Hydrazinen zu gelangen, nachdem es ihnen bereits gelungen war, dieselben *as*-Dibenzylhydrazine durch

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 83 ff.

²⁾ Ebenda und Dissert.: »Ueber die Reduction von Metaxylobenzalazin«, Heidelberg, K. Rössler 1900.

³⁾ Ebenda und Dissert.: »Ueber die Reduction des *p*-Tolylazins«, Heidelberg, K. Rössler 1900.

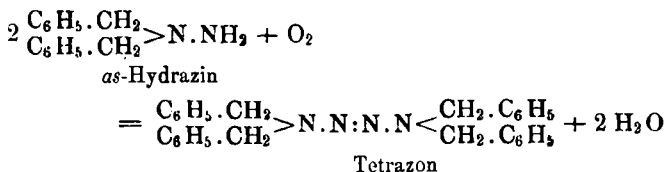
⁴⁾ Ebenda S. 121 ff.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 2701 [1900].

Einwirkung von Benzylchloriden auf Hydrazinhydrat darzustellen. Wie wir gefunden haben, kann man indess die Reduction der Dibenzylnitrosamine unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln ganz normal und glatt im Sinne obiger Gleichung durchführen. Da manche substituirte Benzylchloride, namentlich solche mit fetten Alkylen, schwer zugänglich sein werden, die entsprechenden substituirten Benzaldazine dagegen überall da leicht zu bereiten sind, wo der betreffende Aldehyd darstellbar ist, wird unsere Methode: die *as*-Hydrazine aus den Benzaldazinen darzustellen, in vielen Fällen den Vorzug verdienen, in manchen Fällen sogar die einzig mögliche sein. Ein solcher Fall liegt beim 2.4.5-Trimethyldibenzylhydrazin vor, da das Trimethylbenzylchlorid — um aus ihm durch Einwirkung von Hydrazinhydrat das secundäre Hydrazin zu bereiten — nicht zugänglich ist. Nachdem es sich gezeigt hatte, dass das 2.4.5-Trimethyldibenzylnitrosamin glatt in das secundäre Hydrazin überging, haben wir auch die Versuche von Busch und Weiss: Dibenzylnitrosamin zu reduciren, selbst wiederholt und hier ebenfalls unsere beim 2.4.5-Trimethyldibenzylnitrosamin gewonnenen Resultate bestätigt gefunden.

Da die genannten Forscher das aus Benzylchlorid und Hydrazinhydrat gewonnene *as*.-Dibenzylhydrazin bereits ausführlich untersucht haben, nehmen wir von weiteren Arbeiten mit diesem Körper Abstand, werden dagegen aus den aromatischen Aldazinen nach unserer Methode leicht darstellbare substituirte Hydrazine weiter untersuchen.

Busch und Weiss¹⁾ ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Dibenzylhydrazin im Sinne der Gleichung



zum Tetrazon zu gelangen. Wir haben unter den unten beschriebenen Bedingungen auch dieses stickstoffreiche, wohlcharakterisirte Product sehr leicht darstellen können.

Experimentelles.

Reduction von 2.4.5-Trimethylbenzaldazin,
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, in saurer Lösung.

Das schon bekannte Aldazin wurde aus dem nach der Gattermann'schen²⁾ Methode hergestellten Pseudocumylaldehyd durch Schütteln

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Graff, Diss.: »Ein Beitrag zur Kenntniss der arom. Aldehyde«, Heidelberg, Druck von L. Hörning 1899.

mit wässriger Hydrazinsulfatlösung dargestellt. 30 g reines Aldazin wurden mit 50 g Zinkstaub innig verrieben. 10 g dieser Mischung giebt man in einen mit 500 ccm Alkohol beschickten Kolben, erhitzt zum Sieden und fügt 20 ccm einer Lösung von 60 g Eisessig in 100 g Alkohol hinzu. Nach einer halben Stunde fügt man wieder 10 g Aldazinsmischung und 20 ccm Eisessiglösung hinzu und so fort, bis Alles $\frac{1}{2}$ verbraucht ist. Hierauf wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Man giesst die Flüssigkeit von unverändertem Zinkstaub ab in 2 L mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, wobei sich sofort ein dicker, flockiger Niederschlag von schwefelsaurem 2.4.5-Trimethyldibenzylamin abscheidet, den man absaugt, mit Wasser auswäscht und trocknet. Die Verarbeitung der Mutterlaugen lohnt sich nicht, da das Sulfat in Wasser sehr schwer löslich ist. Man erhält bis zu 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an secundärem Amin.

2.4.5-Trimethyldibenzylamin, $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2NH$.

Das Sulfat wird in Wasser suspendirt, mit Kalilauge versetzt und so lange erwärmt, bis die Base sich als ölige, in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse abscheidet. Man erhält aus Alkohol schneeweisse Nadelchen vom Schmp. 78°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, löslich auch in den übrigen organischen Solventien.

0.2758 g Sbst.: 13.1 ccm N (30°, 754 mm).

$C_{20}H_{27}N$. Ber. N 4.98. Gef. N 5.11.

2.4.5-Trimethyldibenzylaminsulfat,
 $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2NH, H_2SO_4$.

Das bei der Reduction gewonnene Sulfat bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, weisse Nadelchen vom Schmp. 189°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem, noch schwerer in kaltem Wasser. Beim Lösen in Wasser muss mit Schwefelsäure angesäuert werden, da sonst Trübung eintritt; auch in Benzol ziemlich leicht löslich.

0.1986 g Sbst.: 7.6 ccm (24°, 755 mm).

$C_{20}H_{29}O_4NS$. Ber. N 4.24. Gef. N 4.26.

Salzsaures 2.4.5-Trimethyldibenzylamin,
 $[(CH_3)_3C_6H_2.CH_2]_2NH, HCl$.

Man fällt eine concentrirte, alkoholische Lösung der freien Base mit concentrirter, wässriger Salzsäure. Weisse Nadelchen aus Alkohol vom Schmp. 226°. Schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser löslich. In Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenfalls in Benzol.

0.2064 g Sbst.: 7.5 ccm N (14°, 769 mm).

$C_{20}H_{28}NCl$. Ber. N 4.41. Gef. N 4.22.

Salpetersaures 2.4.5-Trimethyldibenzylamin,
 $[(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{NH}, \text{HNO}_3$.

Auf Zusatz von Salpetersäure zu einer heissen, concentrirten Lösung des Sulfats oder Hydrochlorids scheidet sich sofort das Nitrat als weisser, flockiger Niederschlag quantitativ ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es schöne, weisse Nadelchen,¹ welche bei 203—204° unter Gasentwicklung schmelzen.

Das Platinchloriddoppelsalz der Base erhält man durch Fällen einer heissen, concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorids mit Platinchlorid nach dem allmählichen Erkalten in schönen, braungelben Blättchen. Schwer löslich in Alkohol.

Salpetrigsaures 2.4.5-Trimethyldibenzylamin,
 $[(\text{CH}_3)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{NH}, \text{NO}_2\text{H}$.

Man versetzt eine kalte, concentrirte Lösung des Sulfats oder Chlorids mit salpetrigsaurem Natrium; es scheidet sich sofort ein weisser, flockiger Niederschlag aus. Man krystallisirt aus Alkohol um. Das Salz muss beim Absaugen gut mit Aether nachgewaschen werden, um etwa gebildetes Nitrosamin zu entfernen. Aus Alkohol bildet es weisse Nadelchen, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. Bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol geht es unter Wasserabspaltung nur sehr allmählich in das Nitrosamin über.

0.2097 g Sbst.: 16.3 ccm N (21°, 753 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.73.

2.4.5-Trimethyldibenzylnitrosamin. $[(\text{CH}_3)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{N} \cdot \text{NO}$.

Man erwärmt das Nitrit 8 Stunden lang mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich allmählich immer dunkler, bis sie zuletzt eine braungelbe Farbe angenommen hat. Man dampft zum Schluss den Alkohol ab und krystallisirt die erstarrte, abgesaugte Krystallmasse aus Alkohol um. Kugelig aggregirte, etwas gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 85°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem. Leicht löslich in Aether.

Reduction des 2.4.5-Trimethyldibenzylnitrosamins.

In ein mit Rührwerk versehenes Gefäss giebt man 80 g Zinkstaub und 200 ccm Alkohol und kühlt auf ca. 12° ab. Hierzu lässt man, unter fortwährendem Umrühren, durch einen Tropftrichter eine Lösung von 10 g Nitrosamin in 200 ccm Alkohol und 40 ccm Eisessig tropfen. Die Temperatur wird auf 10—15° gehalten.

Nachdem alles zugetropft ist wird noch eine Stunde gerührt, dann vom überschüssigen Zinkstaub abgesaugt, und die alkoholische Lauge in 1½ L mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der aus unverändertem Nitrosamin und den Sulfaten des secundären Hydrazins und secundären Amins besteht. Man saugt ab und extrahirt mit Aether, um das unveränderte Nitrosamin zu entfernen.

Das Salzgemenge besteht nunmehr aus etwa 75 pCt. Trimethyldibenzylhydrazinsulfat und 25 pCt. Trimethyldibenzylaminsulfat.

Stickstoff-Bestimmung in dem Gemisch beider Salze.

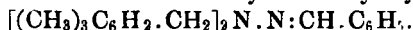
0.1865 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 755 mm).

Gef. N 6.23.

Ber. Aminsulfat N 4.24.

» Hydrazinsulfat » 7.11.

Benzyliden-2.4.5-Trimethyldibenzylhydrazin.



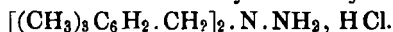
Zur Gewinnung des Benzylidenhydrazins wurde das beschriebene Salzgemisch mit Kalilauge zerlegt, die abgeschiedenen festen Basen abgesaugt und eine Stunde mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt. Die so erhaltene Schmelze wird noch heiss in Wasser gegossen, und mit Dampf der überschüssige Benzaldehyd abgetrieben. Das zurückbleibende ölige Product erstarrt auf Zusatz von Alkohol krystallinisch.

Aus Alkohol krystallisirt das Benzylidenhydrazin in weissen, etwas gelblich gefärbten, verfilzten, flachen Nadelchen von Schmp. 119°. In heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. Ebenfalls in den übrigen organischen Solventien löslich.

0.1514 g Sbst.: 9.9 ccm N (20°, 752 mm).

C₂₇H₃₂N₂. Ber. N 7.29. Gef. N 7.40.

Salzsaures 2.4.5-Trimethyldibenzylhydrazin,



Das Benzylidenhydrazin wird mit verdünnter Salzsäure übergossen und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein Benzaldehyd mehr übergeht.

Nach dem Erkalten wird die bröckelige Masse abgesaugt und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Schneeweisse Nadelchen, die nicht ganz scharf bei 203° schmelzen. In kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich; in Wasser leichter löslich als das entsprechende secundäre Aminsalt. Ebenfalls in Benzol löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Salpetersäure einen weissen flockigen Niederschlag des Nitrats.

0.1722 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 762 mm). — 0.2860 g Sbst.: 0.0812 g AgCl.

$C_{20}H_{29}N_2Cl$. Ber. N 8.42, Cl 10.68.

Gef. » 8.32, » 10.84.

Reduction des Benzaldazins, $C_6H_5 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_5$, in saurer Lösung.

Die Reduction des Benzaldazins wurde mit kleinen Mengen bereits von Haager¹⁾ ausgeführt. Wir haben die Reduction in grösserem Maassstabe als beim 2.4.5-Trimethylbenzaldazin unternommen und auch hier ausschliesslich secundäres Amin in sehr guter Ausbeute erhalten.

30 g Benzaldazin wurden mit 90 g Zinkstaub innig verrieben und in Portionen von 20 g alle halbe Stunde in 500 ccm siedenden Alkohol eingetragen. Nach jedesmaligem Eintragen wurden 40 ccm einer Mischung von 90 ccm Eisessig und 150 ccm Alkohol hinzugefügt und, nachdem alles eingetragen war, noch 1 Stunde erwärmt. Mit dem Eintragen des Aldazin-Zinkgemisches muss vorsichtig verfahren werden, da jedesmal eine heftige Reaction eintritt. Nach Beendigung der Reaction wird mit Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist und mit Wasserdampf abdestillirt.

Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Entfernung von etwas Benzaldehyd ausgeäthert.

Dann dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht das rückständige Salzgemisch mit absolutem Alkohol aus; hierbei geht nur salzsaures Dibenzylamin in Lösung, während Chlorammonium zurückbleibt. Das Salz schmolz bei 254°.

Salpetrigsaures Dibenzylamin, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH$, HNO_2 .

Eine heisse alkoholische Lösung des salzsauren Dibenzylamins wurde unter fortwährendem Rühren langsam in eine wässrige Lösung von salpetrigsaurem Natrium gegossen. Das Nitrit schied sich in schönen weissen Blättchen ab. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigt es den Schmp. 130°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

0.0598 g Sbst.: 9.3 ccm (28°, 758 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.45.

Zur Darstellung des Dibenzylnitrosamins wurde dieses Nitrit mit Alkohol 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich immer dunkler. Zum Schluss dampft man ziemlich weit ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Etwas gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 61°²⁾.

¹⁾ Dissert. I. c.

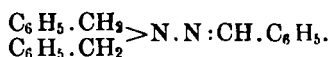
²⁾ Walder, diese Berichte 19, 3288 [1886].

Reduction des Dibenzylnitrosamins.

10 g Dibenzylnitrosamin wurden in einem Gemisch von 100 g Alkohol und 50 g 50-procentiger Essigsäure gelöst und unter fortwährendem Rühren langsam zu einer Suspension von 60 g Zinkstaub in 50 g Alkohol bei 15—17° tropfen lassen. Nachdem alles eingetragen war, wurde noch eine Stunde gerührt und dann von dem überschüssigen Zinkstaub abgesaugt. Die alkoholische Lauge wurde in 1 L mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei alles klar in Lösung ging. (Beweis, dass kein Nitrosamin mehr vorhanden war und sich kein Benzylidendibenzylhydrazin gebildet hatte.) Dann wurde mit Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war. Diese Lauge wurde zweimal ausgeäthert und der Aether verdampft. Ein Tropfen des Rückstandes löste sich klar in salzsäurehaltigem Wasser. (Beweis, dass kein Benzylidendibenzylhydrazin vorhanden war.)

Zur Charakterisirung wurde das Hydrazin in das Benzylidenhydrazin verwandelt.

Der Rückstand wurde mit Benzaldehyd eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und aus der Schmelze der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Der krystallinisch erstarrende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 85°. Dieser Körper ist das Benzaldibenzylhydrazin von der Zusammensetzung



0.1581 g Subst.: 13.1 ccm N (20°, 761 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.49.

Das Hydrazon zerfiel bei der Einwirkung von Salzsäure in Benzaldehyd und das gewünschte salzsaure Dibenzylhydrazin, welches die Eigenschaften der von Busch und Weiss¹⁾ beschriebenen Substanz besass. Die Lösung des salzsauren Dibenzylhydrazins wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das so gewonnene Dibenzylhydrazin zeigte ebenfalls die genannten Eigenschaften.

Dibenzyltetrazon, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}:\text{N}:\text{N}:\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Dibenzylhydrazin wurde in der 10-fachen Menge Chloroform gelöst, auf 0° abgekühlt und langsam Quecksilberoxyd eingetragen, bis Letzteres nicht mehr verändert wurde.

Eine Gasentwicklung trat nicht ein.

Die Lösung wurde filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

¹⁾ l. c.

Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einem gelblichen Krystallkuchen. Derselbe wurde auf Thon abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Sehr schöne schneeweisse Nadelchen vom Schmp. 97°. Bei einer mit sehr kleinen Mengen ausgeführten Stickstoffbestimmung wurden anstatt der für das Tetrazon berechneten Menge von 13.33 pCt. 13.87 pCt. Stickstoff erhalten.

84. A. Herzfeld: Atomgewichts-Bestimmung des Calciums.

(Vorgetr. in der Sitzung vom 11. Februar 1901 vom Verfasser.)

In meiner Arbeit »zur Kenntniss des Aetzkalkes sowie einiger seiner Verbindungen«, welche in der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie im Jahrgang 1897 erschienen ist, habe ich auch über eine Atomgewichtsbestimmung des Calciums berichtet, welche ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Carl Stiepel, ausgehend vom Calciumcarbonat, ausgeführt hatte. Das Verfahren war insofern ein anderes wie das früher von Erdmann, Berzelius u. A. eingeschlagene, als das Ausgangsmaterial von uns zunächst durch Glühen von Calciumoxalat gewonnen, sodann der daraus erhaltene kohlen saure Kalk in mit fester Kohlensäure versetztem Wasser unter Druck gelöst und aus dem gelösten Bicarbonat durch Erhitzen in Silberschalen der kohlen saure Kalk ausgefällt worden war.

Näheres über dies Verfahren der Reindarstellung des kohlen sauren Kalkes sowie über die gebrauchten Vorsichtsmaassregeln wolle man am citirten Orte nachlesen. Der kohlen saure Kalk wurde durch Glühen bei gemessener Temperatur in Kohlensäure und Calciumoxyd zerlegt und unter Zugrundelegung der zuletzt von Clarke ermittelten Atomgewichte für $H=1$, $C=11.92$ und $O=15.879$ ¹⁾ das Atomgewicht des Calciums im Mittel aus drei Versuchen zu 39.673 gefunden.

Auffälliger Weise ist nun diese unsere Angabe neuerdings wiederholt citirt worden, ohne dass dabei berücksichtigt worden ist, mit Hülfe welcher Fundamentalwerthe für Kohlenstoff und Sauerstoff dieselbe berechnet ist, und man hat sich über das niedrige Resultat unserer Versuche gewundert. Da dies Resultat in der Zwischenzeit auch in die Lehrbücher übergegangen ist, unter Anderem sich auch in der vortrefflichen neuen Auflage der anorganischen Chemie von Erdmann in Halle wiedergegeben findet, so sehe ich mich veranlasst, hier ausdrücklich darauf aufmerksam zu machen, dass diese Zahl 39.673 eben nur für die Clarke'schen Werthe für Kohlenstoff und Sauerstoff gilt, aber natürlich eine ganz andere wird, wenn man die neuerdings

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 181 [1896].