

## 80. Günter Henseke und Horst Dalibor: Über Osonhydrazone. V. Mitteil.<sup>1)</sup>: Beiträge zur Kenntnis der Osazonbildung

[Aus dem Institut für organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]  
(Eingegangen am 19. Januar 1955)

Die Einwirkung asymmetrisch disubstituierter Hydrazine auf Benzoin unter den Bedingungen der Osazonbildung führt bei Raumtemp. bis zur Stufe des Benzil-monohydrazons. Unter der Voraussetzung, daß die aromatischen Acyloine sich bei dieser Reaktion wie die Zucker verhalten, darf man annehmen, daß die Osonhydrazone Zwischenprodukte der Osazonbildung darstellen.

Seit der Entdeckung der Zuckerosazone<sup>2)</sup> hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären. Bereits E. Fischer<sup>3)</sup> zeigte, daß von den drei zur Osazonbildung benötigten Moll. Phenylhydrazin ein Mol. reduktiv in Anilin und Ammoniak aufgespalten wird. Dabei wirkt das Phenylhydrazin als Oxydationsmittel auf das primär gebildete Zuckerhydrazon ein, indem es die der Aldehyd- bzw. Keto-Gruppe benachbarte alkoholische Gruppierung zum Carbonyl oxydiert. Es besteht offenbar ein grundlegender Unterschied im Reaktionsvermögen der freien Hydrazinbasen und ihrer Hydrazoniumsalze.

Während die freien Basen bekanntlich starke Reduktionsmittel darstellen, wirken ihre Salze oxydierend. Darauf haben zuerst J. Kenner und E. C. Knight<sup>4)</sup> hingewiesen, obwohl lange bekannt ist, daß aromatische im Kern substituierte und asymmetrisch disubstituierte Hydrazine schon unter milden Bedingungen reduktiv zerfallen und mit Zuckern Osazone bilden<sup>5)</sup>.

Besonders leicht werden Ketosen oxydiert. Die Tatsache, daß auch *p*-Tolyl-D-isoglucosamin rasch und mit hoher Ausbeute zum Osazon umgesetzt werden kann, veranlaßte F. Weygand<sup>6)</sup>, einen neuen Mechanismus der Osazonbildung zur Diskussion zu stellen, wobei der Weg B seines Schemas ein Iminohydrazon (I) als Zwischenstufe vorsieht, während E. Fischer ein Osonhydrazon (II) formulierte. Es ist bemerkenswert, daß E. Fischer ein solches Produkt bereits in Händen hatte<sup>7)</sup>, ohne es jedoch in Verbindung mit der Osazonbildung zu bringen. Weitere Untersuchungen<sup>8)</sup>, die eine Entscheidung zwischen den Wegen A und B herbeiführen sollten, brachten keine eindeutigen Ergebnisse, da von diesen Autoren die leichte hydrolytische Spaltbarkeit der Hydrazonebindung nicht berücksichtigt wurde<sup>9)</sup>. Im Gegensatz zu diesen Befunden entschieden sich F. Weygand<sup>10)</sup> und V. Wolf<sup>11)</sup> für den Weg B. In neuester Zeit wurde von den engl. Autoren G. J. Bloink und K. Pausacker<sup>12)</sup> in Anlehnung an die Arbeiten von E. A. Braude und W.

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: G. Henseke u. M. Bautzo, Chem. Ber. 88, 62 [1955]; vergl. H. Dalibor, Diplomarb. Greifswald, 1954.

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 579 [1884].

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 821 [1887]; Liebigs Ann. Chem. 279, 248 [1886].

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 341 [1936].

<sup>5)</sup> A. Reclaire, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3665 [1908]; R. Ofner, Mh. Chem. 25, 611, 1153, 1159 [1904]; 26, 1165 [1905]; 27, 75 [1906]; Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4399 [1909]; vergl. E. G. V. Percival: Advances Carbohydrate Chem. 1948, 3, 41.

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1259 [1940].

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 90 [1889].

<sup>8)</sup> P. Ruggli u. W. Zeller, Helv. chim. Acta 28, 747 [1945]; W. Theilacker u. P. Tröster, Liebigs Ann. Chem. 572, 146 [1951].

<sup>9)</sup> F. Weygand u. M. Reckhaus, Chem. Ber. 82, 438 [1949].

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1284 [1940].

<sup>11)</sup> Chem. Ber. 86, 840 [1953].

<sup>12)</sup> J. chem. Soc. [London] 1952, 662.

Forbes<sup>13)</sup> ein neuer Mechanismus der Osazonbildung vorgeschlagen, der insbesondere die Tatsache berücksichtigt, daß die Osazonbildung nur bei Gegenwart von Protonen stattfindet. Bisher ist es jedoch nicht gelungen, auch nur eines der zahlreich formulierten Zwischenprodukte unter den Bedingungen der Osazonbildung zu isolieren oder auch nur nachzuweisen.

Die große Beständigkeit und das ausgezeichnete Kristallisationsvermögen der Osonhydrazone<sup>14)</sup> einiger Monosaccharide warf erneut die Frage auf, ob diesen bereits von E. Fischer formulierten Verbindungen (II) nicht doch eine Schlüsselstellung bei der Osazonbildung zukommt. Das Studium der chemischen Eigenschaften dieser Osonhydrazone machte es zugleich verständlich, daß sie unter den Bedingungen der Osazonbildung bisher nicht aufgefunden werden konnten, weil sie mit überschüssigen primären Hydrazinen sofort zum Osazon weiterreagieren.

Eine gewisse Aussicht, solche Osonhydrazone bei der Osazonbildung aufzufinden, bot die Verwendung der aromatischen asymmetrisch disubstituierten Hydrazine, die sich mit den Osonhydrazonen der Monosaccharide nur träge zum Osazon umsetzen. Wir haben für unsere Untersuchungen das Benzoin gewählt, unter der Voraussetzung, daß sich die Zucker ähnlich verhalten. Zugleich hofften wir zu klären, warum bisher keine Hydrazone des Benzoin mit asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen beschrieben wurden. Diese Arbeiten haben zu einem überraschenden Ergebnis geführt. Selbst unter den mildesten Bedingungen erhielten wir aus Benzoin bei der Einwirkung einiger Hydrazine von der Art des  $\alpha$ -Methylphenyl-,  $\alpha$ -Diphenyl- und des  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazins nicht die erwarteten Benzoinhydrazone, sondern ausschließlich die Benzilmonohydrazone (III). Bei Verwendung von weniger als 2 Moll. Hydrazin auf 1 Mol. Acyloin blieb unumgesetztes Ausgangsmaterial zurück.

Ein Benzil-mono-methylphenylhydrazon (III,  $R=CH_3$ ) vom Schmp.  $56^\circ$  wurde bereits von K. Kohlrausch<sup>15)</sup> aus Benzil und  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin erhalten. Im Gegensatz zu dieser Verbindung schmilzt die aus Benzoin gewonnene Verbindung bei  $83^\circ$ . Eigene Versuche, die Substanz von Kohlrausch aus Benzil und  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin darzustellen, ergaben jedoch ein Produkt, das nach Schmp., Misch-Schmp. und Analyse identisch ist mit dem Benzil-mono-methylphenylhydrazon vom Schmp.  $83^\circ$ . Mit  $\alpha$ -Diphenylhydrazin entsteht unter den gleichen Reaktionsbedingungen aus Benzoin das Benzil-mono-diphenylhydrazon (III,  $R=C_6H_5$ ) vom Schmp.  $108^{0/16}$ , mit  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin das Benzil-mono-benzylphenylhydrazon (III,  $R=CH_2 \cdot C_6H_5$ ) vom Schmp.  $92^\circ$ . Letzteres erhält man ebenfalls durch Umsetzung von Benzil mit  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin. Damit ist aus einem aromatischen Acyloin unter den Bedingungen der Osazonbildung eine Verbindung isoliert worden, die dem von E. Fischer formulierten Osonhydrazon (II) der Zucker

<sup>13)</sup> J. chem. Soc. [London] 1951, 1762.

<sup>14)</sup> G. Henseke u. Mitarbb., Chem. Ber. 86, 316 [1953]; 87, 475, 1068 [1954].

<sup>15)</sup> Liebigs Ann. Chem. 258, 16 [1889].

<sup>16)</sup> B. Overton, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 34 [1893].

entspricht. Über den Mechanismus dieser Reaktion sagt das Ergebnis freilich nichts aus, denn solche „Osonhydrazone“ können nach allen bisher diskutierten Schemata als Zwischenprodukte auftreten.

Setzt man 1 Mol. Benzoin mit 3 Moll.  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin in Alkohol/Essigsäure bei Siedetemp. um, so erhält man das Benzil-methylphenyl-osazon. In wesentlich besserer Ausbeute gelangt man zu dieser Verbindung, wenn man die Ausgangskomponenten ohne Lösungsmittel bei Gegenwart von 3 Moll. Eisessig 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Setzt man die Reaktionspartner dagegen im Mol.-Verhältnis 1:1 an, so nimmt die Reaktion einen anderen, völlig unerwarteten Verlauf. Als einziges kristallisiertes Produkt entsteht das Tetraphenyl-pyrazin<sup>17)</sup> (IV). Das durch Spaltung des Hydrazins entstandene Monomethylanilin wurde durch Wasserdampfdestillation isoliert und als *N*-Methylacetanilid identifiziert. In gleicher Weise entsteht IV bei der Umsetzung des Benzoinis mit  $\alpha$ -Äthylphenyl-,  $\alpha$ -Diphenyl- und  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin.

Die primären aromatischen Hydrazine verhalten sich dagegen ganz anders. Läßt man 2 Moll. Phenylhydrazin bei Raumtemp. auf Benzoin einwirken, so bleibt die Reaktion auf der Stufe des Benzoin-phenylhydrazons (V) stehen, und man erhält als einziges Reaktionsprodukt das sog. *h*-Benzoin-phenylhydrazon vom Schmp. 162–163°<sup>18)</sup>. Ganz analog konnte das bisher in der Literatur nicht beschriebene Benzoin-*p*-bromphenylhydrazon und aus Benzil und *p*-Bromphenylhydrazin das ebenfalls nicht bekannte Benzil-*p*-bromphenylhydrazon<sup>19)</sup> dargestellt werden.

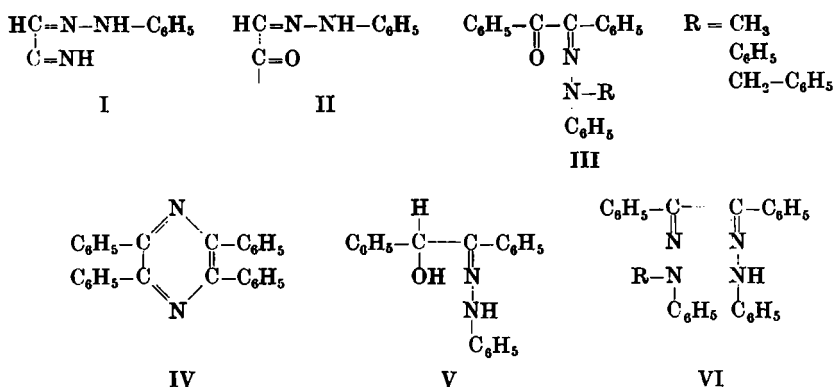
Zahlreiche Osazone des Benzils sind in der Literatur beschrieben. Diese Verbindungen wurden entweder aus dem Benzil mit 2 Moll. oder aus Benzoin durch Einwirkung von 3 Moll. Hydrazin gewonnen. Bisher waren vom Benzil jedoch keine Dihydrazone bekannt, die im Molekül zwei verschiedenartige Hydrazinreste enthalten. Wir haben solche Verbindungen aus III ( $R = CH_3$ ,  $C_6H_5$  und  $CH_2 \cdot C_6H_5$ ) mit Phenylhydrazin dargestellt. Es ist bemerkenswert, daß die Umsetzung der Benzilmonohydrazone mit Phenylhydrazin nur bei Gegenwart von Essigsäure glatt verläuft. Außerdem werden nur dann befriedigende Ausbeuten an Mischosazon erhalten, wenn man Phenylhydrazin im Überschuß anwendet. Die Ursache hierfür ist in einer teilweisen Spaltung des Phenylhydrazins in Ammoniak und Anilin zu suchen, denn in allen Fällen konnte letzteres aus den Mutterlaugen isoliert werden. Es folgt daraus, daß sogar in verdünnt essigsaurer Lösung bei der Siedetemp. des Alkohols ein reduktiver Zerfall des Phenylhydrazins erfolgt, wobei ein Teil der Base bzw. des Hydrazoniumsalzes als Wasserstoffdonator fungieren muß. Wie außerordentlich leicht selbst unter milden Bedingungen eine Hydrazonbindung hydrolysiert wird, zeigt die Disproportionierung von *n*-Benzoin-phenylhydrazon

<sup>17)</sup> F. Japp u. W. H. Wilson, J. chem. Soc. [London] 49, 825 [1886]; R. Leuckart, J. prakt. Chem. [2] 41, 333 [1890].

<sup>18)</sup> M. Pickel, Liebigs Ann. Chem. 232, 229 [1886]; A. Smith u. J. A. Ransom, Amer. chem. J. 16, 108 [1894].

<sup>19)</sup> H. Biltz u. F. Sieden, Liebigs Ann. Chem. 324, 315 [1902].

in siedender alkoholisch-essigsaurer Lösung zum Benzil-phenylosazon. Diese Ergebnisse weisen erneut darauf hin, daß man aus solchen Untersuchungen nichts über den Mechanismus der Osazonbildung aussagen kann.



### Beschreibung der Versuche

#### Benzil-mono-methylphenylhydrazon (III, R = CH<sub>3</sub>)

a) aus Benzoin und  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin: 4.24 g feingepulvertes Benzoin (0.02 Mol) und 6 g  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin (0.04 Mol) wurden in 50 ccm 96-proz. Alkohol und 3.6 ccm Eisessig (0.06 Mol) 24 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt. Nach einigen Stunden schied sich aus dem rot verfärbten Reaktionsgemisch bereits das Benzil-mono-methylphenylhydrazon kristallisiert ab. Man kühlte mit Eis, saugte ab und wusch den Kristallbrei mit wenig kaltem Alkohol. Aus Alkohol große, gelbe, derbe Kristalle vom Schmp. 83°. Ausb. 86% d. Theorie.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> (314.4) Ber. C 80.23 H 5.77 N 8.91 Gef. C 80.48 H 5.49 N 8.75

Die Mutterlauge wurde eingengt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat schüttelte man mit Äther aus, trocknete den Ätherauszug mit geglühtem Natriumsulfat und identifizierte das Monomethylanilin durch Umsetzung mit Acetylchlorid als Monomethylacetanilid vom Schmp. 98°.

b) aus Benzil und  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin: 2.1 g feingepulvertes Benzil (0.01 Mol) und 1.5 g  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin (0.01 Mol) wurden in 25 ccm Alkohol und 1.8 ccm Eisessig bis zur Lösung des Benzils bei Zimmertemp. geschüttelt. Aus der rotgefärbten Lösung schied sich das Benzil-mono-methylphenylhydrazon in einer Ausbeute von 84% d. Th. aus. Aus Alkohol große, gelbe Kristalle; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Produkt des vorstehenden Versuches 83°.

Benzil-mono-diphenylhydrazon aus Benzoin und  $\alpha$ -Diphenylhydrazin (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 4.24 g feingepulvertes Benzoin (0.02 Mol) und 8 g  $\alpha$ -Diphenylhydrazin (0.04 Mol) wurden in 50 ccm Alkohol und 3.6 ccm Eisessig (0.06 Mol) 36 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt, wobei das Benzil-mono-diphenylhydrazon bereits auskristallisierte. Aus Alkohol hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 107°. Ausb. 70% d. Th.; der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe Benzil-mono-diphenylhydrazon zeigte keine Depression.

Die stark eingengte Mutterlauge wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei das Diphenylamin aus dem Destillat auskristallisierte.

#### Benzil-mono-benzylphenylhydrazon

a) aus Benzoin und  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin (III, R = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 4.24 g feingepulvertes Benzoin (0.02 Mol) und 9 g  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin (0.04 Mol) wurden in 50 ccm Alkohol und 3.6 ccm Eisessig (0.06 Mol) 24 Stdn. bei Zimmertemp.

geschüttelt. Nach eintägigem Stehenlassen wurde das auskristallisierte Benzil-mono-benzylphenylhydrazon abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen (Ausb. 72% d.Th.). Aus Alkohol große, rhombische Kristalle vom Schmp. 92°.

$C_{27}H_{22}ON_2$  (390.5) Ber. C 83.04 H 5.68 N 7.18 Gef. C 82.96 H 5.76 N 7.37

b) aus Benzil und  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin: 2.1 g Benzil (0.01 Mol) und 2 g  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin (0.01 Mol) wurden in 25 ccm Alkohol und 1.8 ccm Eisessig (0.03 Mol) bei Zimmertemp. bis zur Lösung geschüttelt. Nach 24 stdg. Stehenlassen kristallisierte das Benzil-mono-benzylphenylhydrazon in großen, gelben, rhombischen Kristallen. Ausb. 77% d.Th.; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem vorstehenden Produkt 92°.

Benzil-methylphenylosazon aus Benzoin und 3 Moll.  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin

a) 2.12 g Benzoin (0.01 Mol) und 4 g Methylphenylhydrazin (0.03 Mol) wurden in 25 ccm 96-proz. Alkohol mit 2 ccm Eisessig (0.03 Mol) 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Aus der klaren, dunkelroten Lösung kristallisierte nach mehreren Tagen das Hydrazon. Rascher gelangt man zum Ziel, wenn man das Reaktionsgemisch in Wasser eingießt. Dabei scheidet sich ein rotes Öl ab. Dieses wird mit stark verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt und mit Wasser mehrfach nachgespült. Löst man das nunmehr fest erstarrte Öl in der Wärme in der ausreichenden Menge von Methanol, so kristallisiert das Benzil-methylphenylosazon in gelben Prismen zusammen mit Benzil-monomethylphenylhydrazon aus. Ausb. 1 g. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man etwa 500 mg Benzil-methylphenylosazon vom Schmp. 180–182°.

b) Ohne Lösungsmittel: 2.12 g Benzoin (0.01 Mol) und 4 g  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin (0.03 Mol) wurden mit 1.8 ccm Eisessig (0.03 Mol) 2 Stdn. auf 110–120° erhitzt. Unter Gasentwicklung trübte sich die klare Schmelze bei etwa 85° milchig, wobei sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine farblose Schicht absetzte. Nach 2 Stdn. goß man die heiße Schmelze in stark verdünnte Schwefelsäure und erwärmte zur Entfernung der Basen bis zum Sieden. Der rote Sirup wurde gründlich mit Wasser gewaschen und mit Methanol durchgекnetet. Dabei erstarrte der Sirup zu prismatischen Stäbchen vom Schmp. 178°. Ausb. 2.3 g (55% d.Th.). Aus *n*-Butanol gelbe Prismen vom Schmp. 183°.

2.3.5.6-Tetraphenyl-pyrazin aus Benzoin und  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin (IV): 6.36 g Benzoin (0.03 Mol) und 3.7 g  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin (0.03 Mol) wurden in 40 ccm Alkohol, 1.8 ccm Eisessig und 3 ccm Wasser 6 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Aus dem rötlich verfärbten Reaktionsgemisch schieden sich beim Abkühlen farblose Nadeln aus (Ausb. 36% d.Th.). Aus *n*-Butanol farblose Nadeln vom Schmp. 241°. Aus der Mutterlauge wurde Monomethylanilin isoliert und als Monomethylacetanilid vom Schmp. 97° identifiziert.

In gleicher Weise erhält man das 2.3.5.6-Tetraphenyl-pyrazin, wenn man Benzoin unter den eben beschriebenen Bedingungen mit  $\alpha$ -Äthylphenyl-,  $\alpha$ -Diphenyl- und  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin zur Umsetzung bringt.

h-Benzoin-phenylhydrazon aus Benzoin und Phenylhydrazin (V): 4.24 g feingepulvertes Benzoin (0.02 Mol) und 4 g Phenylhydrazin (0.04 Mol) wurden in 60 ccm Alkohol und 3.6 ccm Eisessig bei Zimmertemp. bis zur Lösung geschüttelt. Nach 24 Stdn. saugte man das auskristallisierte h-Benzoin-phenylhydrazon ab und wusch mit wenig kaltem Alkohol nach (Ausb. 70% d.Th.). Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 162°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe des h-Benzoin-phenylhydrazons zeigte keine Depression.

Benzoin-*p*-bromphenylhydrazon aus Benzoin und *p*-Bromphenylhydrazin: 2.12 g feingepulvertes Benzoin (0.01 Mol) und 3.8 g *p*-Bromphenylhydrazin (0.02 Mol) wurden in 20 ccm Alkohol und 1.8 ccm Eisessig bei Zimmertemp. bis zur Lösung geschüttelt. Nach 24 Stdn. saugte man das Benzoin-*p*-bromphenylhydrazon ab und kristallisierte aus Alkohol zu farblosen Nadeln vom Schmp. 162° um (Ausb. 65% d.Th.).

$C_{20}H_{17}ON_2Br$  (381.3) Ber. N 7.35 Gef. N 7.60

Benzil-*p*-bromphenylhydrazon aus Benzil und *p*-Bromphenylhydrazin: 2.1 g feingepulvertes Benzil (0.01 Mol) und 2 g *p*-Bromphenylhydrazin (0.01 Mol) wurden in 50 ccm Alkohol und 0.9 ccm Eisessig bis zur Lösung bei Zimmertemp. geschüttelt. Nach 24 Stdn. saugte man das gebildete Benzil-*p*-bromphenylhydrazon ab und kristallisierte aus Alkohol zu gelben Nadeln vom Schmp. 113° um.

$C_{20}H_{15}ON_2Br$  (379.2) Ber. N 7.39 Gef. N 7.38

Benzil-methylphenyl-phenylosazon aus Benzil-mono-methylphenylhydrazon und Phenylhydrazin (VI,  $R = CH_3$ ): 12.5 g Benzil-mono-methylphenylhydrazon (0.04 Mol) und 8.7 g Phenylhydrazin (0.08 Mol) wurden in 100 ccm Alkohol und 7.2 ccm Eisessig 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Bereits nach 1 Stde. begann die Kristallisation des Mischosazons. Nach 24 Stdn. saugte man ab und wusch mit wenig kaltem Alkohol. Aus der eingeeengten Mutterlauge kristallisierte noch eine weitere Menge der Verbindung (Ausb. 87% d.Th.). Aus Essigester erhielt man gelbe Stäbchen vom Schmp. 209°.

$C_{27}H_{24}N_4$  (404.5) Ber. C 80.17 H 5.98 N 13.85 Gef. C 79.93 H 5.90 N 13.99

Die Mutterlauge wurde stark eingeeengt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat schüttelte man mit Äther aus und trocknete den Auszug mit geglähtem Natriumsulfat. Nach dem Vertreiben des Äthers wurde der Rückstand mit Acetylchlorid versetzt und als Acetanilid vom Schmp. 113° identifiziert.

Benzil-diphenyl-phenylosazon aus Benzil-diphenylhydrazon und Phenylhydrazin (VI,  $R = C_6H_5$ ): 3.75 g Benzil-diphenylhydrazon (0.01 Mol) und 2.2 g Phenylhydrazin (0.02 Mol) erhitzte man in 30 ccm Alkohol und 1.2 ccm Eisessig 5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Nach 3 stdg. Reaktionsdauer kristallisierte eine gelbe Substanz. Man saugte nach 24 Stdn. ab und wusch den Kristallbrei mit kaltem Alkohol (Ausb. 80% d.Th.). Aus Essigester erhielt man gelbe Stäbchen vom Schmp. 163°.

$C_{33}H_{26}N_4$  (466.6) Ber. C 82.37 H 5.62 N 12.01 Gef. C 82.05 H 5.72 N 12.11

Aus der Mutterlauge konnte ebenfalls Anilin als Acetanilid isoliert werden.

Benzil-benzylphenyl-phenylosazon aus Benzil-benzylphenylhydrazon und Phenylhydrazin (VI,  $R = CH_2 \cdot C_6H_5$ ): 15.7 g Benzil-benzylphenylhydrazon (0.04 Mol) und 8.7 g Phenylhydrazin (0.08 Mol) wurden in 120 ccm Äthanol und 7.2 ccm Eisessig 5 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich ein zäher Sirup ab. Dieser wurde im Mörser unter Methanol gründlich verrieben, der amorphe pulverige Rückstand abgesaugt und aus einem Gemisch von 20 ccm Essigester und 30 ccm Methanol zu gelben Stäbchen umkristallisiert. Schmp. 118°; Ausb. 70% d.Theorie.

$C_{33}H_{28}N_4$  (480.6) Ber. C 82.47 H 5.87 N 11.66 Gef. C 82.32 H 5.78 N 11.90

Aus der Mutterlauge wurde das Anilin als Acetanilid abgeschieden.

Benzil-phenylosazon aus Benzoin-phenylhydrazon durch Disproportionierung (VI,  $R = H$ ): 6 g *n*-Benzoin-phenylhydrazon vom Schmp. 107° (0.02 Mol) wurden in 40 ccm Alkohol und 3.6 ccm Eisessig 7 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Man saugte nach längerem Stehenlassen die gelben Kristalle ab. Aus der eingeeengten Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge Osazon erhalten. Aus Alkohol gelbe Kristalle vom Schmp. 239°. Ausb. 0.55 g (21% d.Th.).