

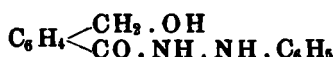
weder in alkalischer, noch neutraler, noch saurer Lösung Permanganat. Sie unterscheidet sich also auch hierin gänzlich von der ungesättigten Base, welche Duden und Macintyre beschreiben.

Somit ist das »Vinylamin« noch unbekannt, und die so bezeichnete Base Gabriel's als Dimethylenimin (Aethylenimin) anzusprechen.

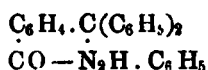
124. J. Wedel: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Lactone.

(Eingegangen am 12. März.)

W. Wislicenus¹⁾ hat festgestellt, dass bei längerem Erwärmen von Phtalid mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade ein Additionsproduct entsteht, dem höchst wahrscheinlich die Formel



zukommt. Manche Lactone, z. B. das Saccharin²⁾, vermögen die Elemente des Phenylhydrazins sogar schon beim Erwärmen mit einer verdünnten essigsauren Lösung des Letzteren zu addiren. Andere Lactone liefern mit Phenylhydrazin (bei höherer Temperatur) nicht Additions-, sondern Condensations-Producte³⁾. Das Diphenylphtalid z. B. giebt einen Körper, dem R. Meyer und Saul die Formel



zuschreiben.

Beim Benzalphtalid⁴⁾ scheint die Einwirkung des Phenylhydrazins in complicirterer Art vor sich zu gehen.

In Anbetracht dieses so mannigfachen Verlaufes der Reaction zwischen Phenylhydrazin und Lactonen schien es angezeigt, auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone zu untersuchen. Ich habe mich dieser Aufgabe auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Bistrzycki gern unterzogen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 401; vergl. V. Meyer und Münchmeyer, ebenda 19, 1707 und 2132.

²⁾ E. Fischer und Passmore, diese Berichte 22, 2733.

³⁾ v. Hemmelmayr, Monatsh. für Chem. 13, 669; 14, 398. R. Meyer und Saul, diese Berichte 26, 1271. Gattermann und Ganzert, ebenda 32, 1133.

⁴⁾ J. Ephraim, diese Berichte 26, 1376.



Bei kurzem Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von 1 g *o*-Oxydiphenylelessigsäurelacton¹⁾ mit 2 g der käuflichen, 50-procentigen, wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat scheidet sich in sehr guter Ausbeute ein schweres Krystallpulver ab, das, aus starkem Alkohol umkrystallisirt, farblose, glänzende, mikroskopische Nadeln bildet. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich und schmelzen bei 220° unter Zersetzung.

0.1839 g Sbst.: 0.4700 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 18.6 ccm N (15°, 709 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » 69.70, » 5.99, » 11.72.

Wie die Analysen ergeben, ist der Körper durch Addition von Hydrazin an das Lacton entstanden. Von den beiden für ihn möglichen Formeln:



ist die Erstere die sehr viel wahrscheinlichere nach den Feststellungen von G. Cramer²⁾ an dem (offenbar analogen) Additionsproduct aus Ammoniak und *o*-Oxydiphenylbromessigsäurelacton. Das vorliegende Hydrazid wird von verdünnter Salzsäure wie auch von verdünnter Kalilauge schon in der Kälte leicht gelöst. Aus der kalten alkalischen Lösung wird es durch Einleiten von Kohlendioxyd unverändert wieder ausgeschieden, ein Verhalten, das gleichfalls für die Formel I und gegen die Formel II spricht. Kocht man die alkalische Lösung, so wird, wie vorauszusehen war, Hydrazin abgespalten.

Löst man das Hydrazid in kalter destillirter Schwefelsäure und setzt zu der anfangs farblosen Lösung eine Spur fein gepulverten Kaliumbichromats hinzu, so entsteht momentan eine intensiv blauviolette Färbung. Dieselbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser und geht beim Erwärmen in eine olivengelbe über. Dieses Hydrazid zeigt also die Bülow'sche Reaction³⁾ der Phenylhydrazide.

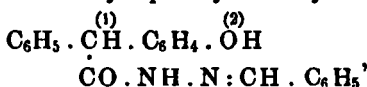
Wie zu erwarten war, verbindet sich das *o*-Oxydiphenylhydrazid mit Aldehyden unter den von Curtius und Struve⁴⁾ für andere Säurehydrazide angegebenen Bedingungen.

¹⁾ Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 28, 989; 30, 124; dasselbe dürfte gegenwärtig das am leichtesten zugängliche Lacton vorstellen.

²⁾ Diese Berichte 31, 2314.

³⁾ Ann. d. Chem. 236, 195.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. N F. 50, 301.

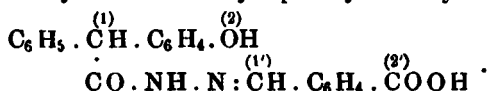
Benzal-*o*-oxydiphenylacethydrazid,

wird beim andauernden Schütteln ¹⁾ einer kalten, etwa 1-procentigen wässrigen Lösung des Hydrazids mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd als voluminöse Masse ausgeschieden. Es krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmp. 171°, die in Alkohol, Eisessig, Toluol in der Wärme leicht löslich, in Chloroform und Ligroin dagegen so gut wie unlöslich sind.

0.1808 g Sbst.: 0.5034 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 709 mm).

C₂₁H₁₈O₂N₂. Ber. C 76.36, H 5.45, N 8.48.

Gef. » 75.93, » 5.59, » 8.50.

o-Carboxybenzal-*o*-oxydiphenylacethydrazid,

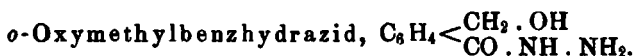
Unter denselben Bedingungen wie der Benzaldehyd condensirt sich auch die *o*-Phtalaldehydsäure mit dem obigen Säurehydrazid. Das Reactionsproduct wurde zunächst in Sodalösung gelöst und nach dem Filtriren der Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt; dann wurde es aus Alkohol krystallisirt. Farblose Tafel-Aggregate, die sich bei 145° zersetzen. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Eisessig, weniger in Aether und Benzol. Die Löslichkeit der Verbindung in verdünnter, kalter Sodalösung beweist, dass die Carboxylgruppe der Phtalaldehydsäure unverändert geblieben ist.

0.1742 g Sbst.: 0.4494 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 715 mm).

C₂₂H₁₈O₄N₂. Ber. C 70.59, H 4.81, N 7.48.

Gef. » 70.36, » 5.00, » 7.71.

Versuche, die in Rede stehende Hydrazidsäure durch intramolekulare Abspaltung eines Moleküls Wasser in ein Phtalazonderivat²⁾ überzuführen, blieben leider erfolglos.



Hydrazinhydrat wirkt auf eine schwach erwärmte alkoholische Lösung von Phtalid noch leichter ein als auf das *o*-Oxydiphenyllessigsäurelacton.

¹⁾ Im Apparat von Maull, diese Berichte 27, 1732.

²⁾ Vergl. Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 535, und Gabriel und Neumann, daselbst 26, 523.

Auch hier wurde ein Additionsproduct erhalten, das aus Alkohol in feinen, langen Nadeln vom Schmp. 128° krystallisirt. Es ist in warmem Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Ligroin und Aether nicht löslich. Durch verdünnte Kalilauge wird es schon in der Kälte in *o*-oxymethylbenzoësaures Kalium und Hydrazin gespalten. Abweichend vom *o*-Oxydiphenylhydrazid, zeigt es die Bülow'sche Reaction nicht.

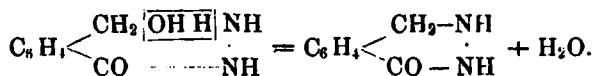
0.2118 g Sbst.: 0.4486 g CO₂, 0.1174 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 23.8 ccm N (18°, 709 mm).

C₈H₁₀O₂N₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.

Gef. » 57.76, » 6.15, » 16.96.

Dasselbe Additionsproduct wurde bei mehrstündigem Kochen von Phtalid mit überschüssigem Hydrazinhydrat (50-procentige wässrige Lösung) ohne Alkoholzusatz erhalten. Ob beim Erhitzen auf noch höhere Temperatur und bei Ausschluss von Wasser nicht doch ein phtalimidinartiges Condensationsproduct erhalten werden kann, sollen spätere Versuche lehren.

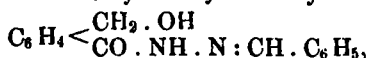
Es wurde nun versucht, ob das *o*-Oxymethylbenzhydrazid im Stande wäre, durch intramolekulare Wasserabspaltung in ein Dihydroptalazon überzugehen:



Als wasserentziehende Mittel kamen zur Anwendung concentrirte Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid; in allen Fällen wurde jedoch nur Phtalid zurückgewonnen. Merkwürdiger Weise trat die gewünschte Ringschliessung auch dann nicht ein, als Hydrazinhydrat auf Phtalidchlorid¹⁾, C₆H₄ < $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{Cl} \\ \text{CO Cl} \end{array}$, reagiren gelassen wurde²⁾.

Das *o*-Oxymethylbenzhydrazid lässt sich unter den gleichen Bedingungen wie das Oxydiphenylacethydrazid mit Benzaldehyd und *o*-Phtalaldehydsäure condensiren. Das

Benzal-*o*-oxymethylbenzhydrazid,



krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, schuppenförmigen Blättchen. Schmp. 145°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, Ligroin und Aether, leicht löslich.

¹⁾ Dargestellt nach Kiel, Inaug.-Dissert., S. 9. Bonn, 1896.

²⁾ Es wurde zwar ein Reactionsproduct erhalten, doch zeigte seine nähere, noch nicht abgeschlossene Untersuchung, dass es das erwartete Dihydroptalazon nicht ist.

0.1658 g Sbst.: 0.4292 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.1922 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 710 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂. Ber. C 70.86, H 5.51, N 11.02.
Gef. » 70.59, » 5.65, » 11.03.

o-Carboxybenzal-*o*-oxymethylbenzhydrazid,



Aus *o*-Oxymethylbenzhydrazid und *o*-Phtalaldehydsäure. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 115° schmelzen. Löslich in kalter, verdünnter Sodalösung.

0.1704 g Sbst.: 0.4018 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 713 mm).

C₁₆H₁₄O₄N₂. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.89.
Gef. » 64.30, » 4.95, » 9.33.

Ausser dem *o*-Oxydiphenylelessigsäurelacton und dem Phtalid, wurden noch Valerolacton und Cumarin der Einwirkung von Hydrazinhydrat unterworfen. Aus dem aliphatischen Lacton wurde zwar ein stickstoffhaltiges Reactionsproduct erhalten, das aber nicht in analysereinen Zustand zu bringen war. Ebensowenig konnte das ölige Reactionsproduct aus Cumarin gereinigt werden.

Ferner wurden die beiden rein erhaltenen Säurehydrazide weiter untersucht, indem sie der Einwirkung von salpetriger Säure, ferner von Essigsäureanhydrid unterworfen wurden. Im ersteren Falle war die Bildung von Säureaziden¹⁾, im letzteren die von acetylierten Hydraziden²⁾ zu erwarten. Jedoch wirkte die salpetrige Säure unter den gewählten Bedingungen garnicht ein, während das Essigsäureanhydrid aus dem Säurehydrazid das entsprechende Lacton zurückbildete.

Freiburg i. d. Schweiz, I. Chem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. N. F. 50, 286.

²⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. N. F. 50, 275.