

490. R. Stollé: Ueber die Darstellung von Alkylhydrazinen.

[Vorl. Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 1. October 1901.)

Methyl- und Aethyl-Hydrazin sind von E. Fischer¹⁾ durch Reduction von Nitrosomethyl- und Nitrosodiäthyl-Harnstoff dargestellt worden. Thiele und Meyer²⁾ haben durch Reduction von Nitromethylamin und Nitroäthylamin eine nur vom theoretischen Standpunkt interessante Bildungsweise dieser Hydrazine kennen gelehrt. Harries und Haga³⁾ haben Methylhydrazin durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyljodid gewonnen.

Eine Methode, die Ladenburg⁴⁾ zur Alkylierung von Basen angewandt hat, scheint sich auch zur Alkylierung von Hydrazin zu eignen, d. i. Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen in wässriger Lösung. Die entstandenen Monoalkylhydrazine wurden durch Ausschütteln der Lösung mit Benzaldehyd von unverändertem Hydrazin befreit, mit Salzsäure eingedampft und mit Benzoylchlorid und Soda in Dibenzoylalkylhydrazine übergeführt. Ob die Methode sich auch zur Darstellung von Polyalkylhydrazinen eignet, soll noch festgestellt werden.

Dibenzoyläthylhydrazin krystallisirt je nach den Bedingungen mit oder ohne Krystallwasser. Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Substanz 132—133°. Kaum löslich in Aether. Wird nur aus ziemlich concentrirter alkoholischer Lösung durch Wasser ausgefällt.

$(C_6H_5CO)_2N_2H.C_2H_5 + H_2O$. Ber. H_2O 6.29. Gef. H_2O 6.07.

$(C_6H_5CO)_2N_2H.C_2H_5$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.15.

Dibenzoylpropylhydrazin⁵⁾ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen Nadeln vom Schmp. 131°. Schwer löslich in Aether.

$(C_6H_5CO)_2N_2H.C_3H_7$. Ber. C 72.33, H 6.37, N 9.93.

Gef. » 72.32, » 6.29, » 9.92.

Dibenzoylisobutylhydrazin, weisses Krystallpulver aus Aether-Alkohol. Schmp. 167°. Schwer löslich in Aether.

$(C_6H_5CO)_2N_2H.C_4H_9$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.66.

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 286 [1879] und 253, 5 [1889].

²⁾ Diese Berichte 29, 962 [1896]. ³⁾ Diese Berichte 31, 60 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte 24, 1622 [1891].

⁵⁾ Dibenzoyläthyl- und Dibenzoylpropyl-Hydrazin sind andererseits von Hrn. Benrath durch Einwirkung von Aethylbromid bzw. Propylbromid auf Dibenzoylhydrazidnatrium erhalten worden.

$(C_6H_5CO)_2N_2H.C_2H_5$. Ber. C 71.64, H 5.96, N 10.44.

Gef. » 71.49, » 6.03, » 10.42.

$(C_6H_5CO)_2N_2H.C_3H_7$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.95.

Ueber die Verwendung von Dibenzoylhydrazid-Natrium und -Silber zur Synthese von Hydrazinverbindungen, vergl. Chem. Zeitg. 25, 614 [1901].

Dibenzoylamylhydrazin (aus isobutylcarbinolschwefelsaurem Kalium und Hydrazinhydrat) Schmp. 133°. Etwas löslich in Aether, $(C_6H_5CO)_2N_2H.C_5H_{11}$. Ber. N 9.03. Gef. N 9.22.

Dibenzoylalkylhydrazine werden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ölig ausgefällt und erstarren erst nach einigem Stehen. Löslich in verdünnter Natronlauge, durch Zusatz von Säure wieder ausfällbar. Reduciren Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.

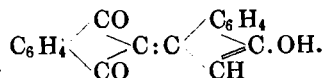
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

491. E. Hoyer: Ueber einige Abkömmlinge des Anhydrobisdiketohydrindens.

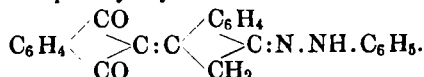
(Eingegangen am 1. October 1901.)

W. Wislicenus¹⁾ formulirt das von ihm entdeckte Anhydrobisdiketohydrinden (Biindon) als Keton: $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C:C \begin{matrix} \diagdown C_6H_4 \\ \diagup CH_2 \end{matrix} CO$, und

stützt diese Formel durch eine ganze Reihe von Derivaten und Reactionen. Das Gleiche bewirkt auch ein Theil der folgenden Verbindungen; es gelang mir aber auch, einige neue Derivate des Biindons zu gewinnen, welche die Annahme einer Enolformel neben der Ketoformel für einzelne Fälle erfordern:



Monophenylhydrazon des Biindons,



Bei ihren Versuchen, ein Phenylhydrazon des Biindons darzustellen, gelangten W. Wislicenus und Reitzenstein²⁾ immer nur zu Spaltungsproducten des Biindons resp. zu Phenylhydrazonen derselben. Ich stellte ein Monophenylhydrazon des Biindons wie folgt dar:

Je 0.5 g Biindon wurden in ca. 50 ccm Eisessig möglichst gelöst und zu der kalten Lösung 0.6 g (3 Mol.) Phenylhydrazin hinzugefügt. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich rothviolett und scheidet nach mehrstündigem Stehen einen dicken Brei von dunkelrothen Nadeln ab, welche mit Alkohol ausgewaschen werden.

¹⁾ Diese Berichte 20, 593 [1887]; Ann. d. Chem. 246, 347.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 367.