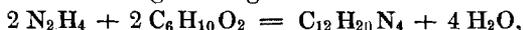


350. Alexander Smith und H. N. McCoy: Notizen über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf einige 1.4-Diketone.

(Eingegangen am 3. Juni 1902.)

In der letzten Zeit sind zwei Producte der Einwirkung von Hydrazin auf Acetylaceton von Thomas Gray¹⁾ beschrieben worden. Die folgenden Gleichungen stellen die Vorgänge mit äquivalenten bezw. überschüssigen Mengen der Base dar:



In Verbindung hiermit dürften einige Beobachtungen, welche vor mehreren Jahren im Laufe einer unbeeendeten Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazinen auf 1.4-Diketone gemacht wurden, von Interesse sein.

Verbindungen von Acetylaceton mit Phenylhydrazin.

Acetylaceton-bisphenylhydrazon²⁾, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$ (Schmp. 120°). Als dieser Körper in reinem Zustande achtzehn Monate der Luft ausgesetzt wurde, färbte er sich oberflächlich gelb, ohne dabei irgendwelche weitere Veränderung zu erleiden. Die Behauptungen von Paal und Smith (l. c.) über dessen Neigung zur Verharzung beziehen sich vermuthlich auf unreine Präparate und sind demgemäss zu corrigiren. In das »Anilidopyrrol«³⁾ (Phenylaminodimethylpyrrol) wird es mit dem geringsten Verlust durch Kochen mit dem gleichen Gewicht Oxalsäure in alkoholischer Lösung umgewandelt. Das Product wird nachher durch Zusatz von Wasser gefällt.

Dimolekulares Acetylaceton-monophenylhydrazon, $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2$. Phenylhydrazin (5 g) und Acetylaceton (5.3 g) werden in absolutem Alkohol (50 g) gelöst und mit concentrirter Salzsäure (0.8 ccm, mehr darf nicht angewendet werden) versetzt. Nach 4—6 Stunden erscheinen farblose, prismatische Krystalle. Das Product ist in Benzol leicht, in siedendem Alkohol mässig löslich. Aus Letzterem umkrystallisirt, schmilzt es bei 175.5°.

0.2603 g Sbst.: 0.7371 g CO_2 , 0.1785 g $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — 0.1668 g Sbst.: 21.6 ccm N (15°, 748.5 mm).

$(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_2$. Ber. C 77.42, H 7.53, N 15.05.

!Gef. » 77.23, » 7.62, » 14.98.

Molekulargewicht.		Gefrierpunktmethode in Benzollösung.			
Benzol	! Sbst.	Δ	K	Mol.-Gew. gef. $\frac{1}{2}$	Mol.-Gew. ber.
20.9 g	0.2892 g	0.200°	50	346	} 372.
20.9 g	0.4878 g	0.333°	—	351	

1) Journ. Chem. Soc. 79, 682 [1901].

2) Paal, diese Berichte 18, 60 [1885]; Smith, Ann. d. Chem. 289, 311.

3) Knorr, diese Berichte 18, 1568 [1885]; 22, 170 [1889].

Die Substanz war schwach basisch, löste sich in mässig starker Salzsäure und wurde wieder durch Alkalien unverändert ausgefällt. Concentrirte Salzsäure wandelte sie in ein Isomeres (siehe unten) um.

Als dimolekular liess sich dieses Monophenylhydrazon auch durch die Synthese erweisen, und zwar durch seine Bildung aus dem Bisphenylhydrazon (Schmp. 120°) und Acetylaceton. Als äquimolekulare Mengen der beiden Körper in absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt wurden, krystallisirte das dimolekulare Monophenylhydrazon (Schmp. 175.5°) in reinem Zustande bald aus.

Isomeres, dimolekulares Acetylaceton-monophenylhydrazon, $(C_{12}H_{14}N_2)_2$. Die soeben beschriebene Substanz wurde in kalter, concentrirter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit nach halbstündigem Stehen mit Alkali neutralisirt. Der ausgefällte Körper schmolz nach der Reinigung bei 188°. Er entstand manchmal in merklicher Menge auch bei der Darstellung des ersten Monophenylhydrazons. Er krystallisirt in farblosen, rechteckigen Tafeln; aus der Lösung in 95 Theilen siedendem Alkohol krystallisirten beim Erkalten zwei Drittel des Gelösten wieder heraus. Die Substanz ist daher in Alkohol viel weniger löslich als der ursprüngliche Körper; ausserdem zeigt sie eine andere krystallographische Form. Sie wurde durch Lösen in Benzol und Ausfällen durch Zugabe von zwei Volumen absoluten Alkohols gereinigt. Dem Isomeren ähnlich, war sie in mässig concentrirter Salzsäure löslich.

0.1648 g Sbst.: 22.5 ccm N (24.5°, 753.7 mm).

$(C_{12}H_{14}N_2)_2$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.26.

Einwirkung eines Ueberschusses von Hydrazin auf Acetylaceton.

Durch Behandlung des Acetylacetons mit überschüssigem Hydrazin wurde der zweite der von Gray beschriebenen Körper $C_{12}H_{24}N_6$ (Schmp. 130—132°) erhalten. Seiner Beschreibung wäre hinzuzufügen, dass er in absolut alkoholischer Lösung durch Kohlensäure zersetzt wird, indem ein klebriger Niederschlag von Hydrazin-carbonat erscheint. Ein quantitativer Versuch zeigte, dass hierdurch ein Drittel des Hydrazins entfernt wird. Durch Filtriren zur Befreiung vom Carbonat, Eindampfen der Lösung und Destillation konnte das dimolekulare Monohydrazon, $C_{12}H_{20}N_4$, von Gray isolirt werden.

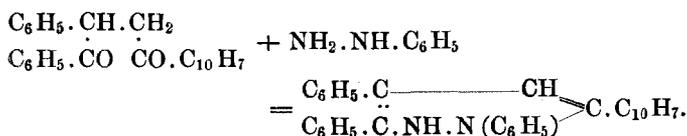
Einwirkung von Phenylhydrazin auf andere 1,4-Diketone.

Eines von unseren Zielen war, die Theorie des Einen von uns¹⁾ zu prüfen, dass unter der Einwirkung von Hydrazinen, die unsymme-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 57, 648 [1890]. S. auch Ann. d. Chem. 289, 310.

trische 1.4-Diketone Pyridazine ergeben, während die symmetrischen, obgleich sie sich sonst ganz ähnlich verhalten, nur Hydrazone liefern. Diese Pyridazine sind sämmtlich gelb gefärbt, während die aus dem Acetylaceton (also einem symmetrischen Diketon) erhaltenen Producte farblos sind.

Das durch Condensation von Benzoin und β -Acetonaphton vermittelt Cyankalium erhaltene Desyl- β -Acetonaphton¹⁾ reagirte nach dem Lösen in heissem Eisessig sofort mit Phenylhydrazin, indem es das entsprechende Pyridazin ergab:



Der Körper bestand aus hellgelben Nadeln, welche, nach dem Lösen in kaltem Benzol und Ausfällen mit Alkohol, bei 192° schmolzen. Er ist in Benzol leicht, in Eisessig und Alkohol dagegen schwer löslich.

0.1348 g Sbst.: 8.5 ccm N (21.5°, 739 mm).

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2$. Ber. N 6.42. Gef. N 6.98.

In schroffstem Gegensatz zur Leichtigkeit, mit welcher obige Reaction eintritt, steht, dass zahlreiche, auf jede mögliche Weise angestellte Versuche, irgendwelche Einwirkung zwischen Phenylhydrazin und dem α -Isomeren dieses Diketons, d. h. dem Desyl- α -acetonaphton²⁾, herbeizuführen, vollständig resultatlos verliefen.

Das Desylacetomesiton³⁾ wurde ebenfalls von Phenylhydrazin nicht verändert. Es ist mehrfach beobachtet worden, dass eine Methylgruppe in ortho-Stellung eine benachbarte Carbonylgruppe vor dem Angriff schützt. So wirkt auch auf Acetomesitylen, Benzoylmesitylen, Dibenzoylmesitylen und Propionylisoduro⁴⁾ Phenylhydrazin nicht ein. Hier scheint auch die zweite, entferntere stehende Carbonylgruppe unangreifbar zu sein.

Chicago. Kent Chemical Laboratory of the University.

¹⁾ Am. Chem. Journ. 22, 252.

²⁾ Am. Chem. Journ. 22, 250. ³⁾ Am. Chem. Journ. 22, 254.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 3207 [1895].