

## Löslichkeit von Benzochinhydron bei 20.0°.

Lösungsmittel	Löslichkeit in Mol/Liter		Mittel
	von oben her	von unten her	
Wasser .....	0.01546	0.01607	<b>0.0158</b>
Äthylalkohol 25.55 Gew.-%.	0.03196	0.03395	<b>0.0330</b>
„ 49.81 „	0.06856	0.06826	<b>0.0684</b>
„ 71.31 „	0.1153	0.1163	<b>0.1158</b>

Diese Zahlen stimmen gut mit den von dem einen von uns gemeinsam mit Fr. F. I. Trachtenberg<sup>3)</sup> durch elektrometrische Messungen bestimmten Löslichkeiten. Für Wasser insbesondere ergab sich zwischen 14–20° die Formel:  $L = 0.0048 + 0.000557 t$ , aus welcher sich für 20.0°  $L = 0.0159$  Mol/Lit. ergibt, bei 18.0° entsprechend 0.0148. Luther und Leubner<sup>4)</sup> fanden bei Zimmer-Temperatur 0.0178. Sörensen, Sörensen und Linderström-Lang<sup>5)</sup> in 0.01-proz. HCl bei 18.0° 0.0127, und bei Biilmann<sup>6)</sup> ist zwischen 18–25° ca. 0.018 Mol/Lit. angegeben.

Dnepropetrowsk (Ekaterinoslaw), USSR., Berginstitut, Laborat. für physikal. Chemie, 10. Juni 1929.

### 342. Neach Schapiro: Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf aromatische Ketone.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Universität Kowno (Kaunas).]

(Eingegangen am 4. Juni 1929.)

Bei der Einwirkung von Hydrazin in Form seines Hydrates auf aromatische Aldehyde und Ketone stellte Curtius<sup>1)</sup> das verschiedenartige Verhalten dieser beiden Gruppen fest: während die Reaktion bei den Aldehyden über die unbeständigen Hydrazone zu den beständigen Aldazinen der allgemeinen Formel  $R.HC:N.N:CH.R$  führt, reagieren unter gleichen Bedingungen die aromatischen Ketone viel schwieriger und liefern nur Hydrazone von der allgemeinen Formel  $R_2C:N.NH_2$  (Curtius schreibt einigen dieser Hydrazone die Formel  $R_2C < \begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix}$  zu<sup>2)</sup>). So ergaben Benzophenon<sup>3)</sup>, Benzil<sup>4)</sup>, Benzoin<sup>5)</sup>, *p*-Tolil<sup>6)</sup>, Isatin<sup>7)</sup>, Fluorenon<sup>8)</sup>, Michlers Keton<sup>9)</sup>, Tetralil<sup>10)</sup> mehr oder weniger leicht Hydrazone.

Die Ketazine von der allgemeinen Formel  $R_2C:N.N:CR_2$  zu gewinnen, gelang erst aus den fertigen Hydrazonen, durch Oxydation mit Jod

<sup>3)</sup> A. E. Brodsky u. F. I. Trachtenberg (im Druck).

<sup>4)</sup> R. Luther u. A. Leubner, Journ. prakt. Chem. [2] **85**, 314 [1912].

<sup>5)</sup> S. P. L. Sörensen, M. Sörensen u. K. Linderström-Lang, Compt. rend. Carlsberg **14**, No. 14 [1921].

<sup>6)</sup> E. Biilmann, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 213 [1927].

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 161.

<sup>2)</sup> l. c. **44**, 169.

<sup>3)</sup> Curtius, l. c. **44**, 192.

<sup>4)</sup> l. c., **44**, 176.

<sup>5)</sup> l. c., **52**, 124

<sup>6)</sup> l. c., **83**, 222.

<sup>7)</sup> B. **22**, 2162 [1889]; Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 188.

<sup>8)</sup> Wieland, A. **381**, 231; Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 128.

<sup>9)</sup> Wieland, l. c.; Curtius, l. c., **86**, 119.

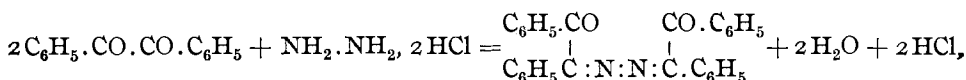
<sup>10)</sup> Schapiro, Inaug.-Dissertat., Berlin 1924.

(oder HgO)<sup>11)</sup> bzw. durch längeres Erhitzen äquimolekularer Mengen von Hydrazon und Keton bei höherer Temperatur<sup>12)</sup>, oder auch durch längeres Erhitzen des Hydrazons im Vakuum bei höherer Temperatur für sich<sup>13)</sup>.

Die Arbeitsweise Curtius' und der anderen Forscher war folgende: Sie ließen das Hydrazin-Hydrat auf das betr. Keton in Alkohol oder ohne Lösungsmittel einwirken. Saure Lösungsmittel wurden nicht angewandt, denn Curtius stellte fest<sup>14)</sup>, daß dabei die Hydrazone nicht entstehen, da die sich bildenden Kondensationsprodukte durch Säuren wieder gespalten werden.

Dieser Befund Curtius' ist nur für stärkere Mineralsäuren richtig. Ganz anders verhalten sich Säuren wie Ameisensäure und Essigsäure. Dabei geht die Kondensation von Hydrazin mit aromatischen Ketonen leicht von statten und führt nicht zu Hydrazone, sondern, genau wie bei den Aldehyden, zu Ketazinen<sup>15)</sup>. So ist das Hydrazon des Benzils in essig- und ameisensaurer Lösung wenig beständig und lagert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, viel schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade, unter Abspaltung von Hydrazin, in das Ketazin um<sup>16)</sup>, ein Verhalten, das die Hydrzone der Aldehyde auch in neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur zeigen<sup>17)</sup>. Auf dieses Verhalten ist wohl auch Curtius' Befund<sup>18)</sup>, daß beim Auflösen der Hydrazone des Benzils und *p*-Tolils in konz. Schwefelsäure und schnellen Eingießen in kaltes Wasser zum Teil die betr. Ketazine gebildet werden, zurückzuführen. Beim Phenetil, das mit Hydrazin-Hydrat in alkoholischer Lösung sich überhaupt nicht kondensiert, entstand in essigsaurer Lösung glatt das betr. Ketazin<sup>19)</sup>.

Es lag nun nahe, daß bei der Verwendung des sauren Hydrazin-Hydrochlorides statt des alkalischen Hydrazin-Hydrates von vornherein Ketazine entstehen würden. Diese Annahme bewahrheitete sich auch. So führt die Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf Benzil in Alkohol beim kurzen Erwärmen glatt und fast quantitativ zum Benzilketazin, nach der Gleichung:



Auch das Isatin reagierte sehr leicht mit dem Hydrazin-Hydrochlorid und ergab das Isatin-ketazin, als einen dunkelroten, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, der, aus Nitro-benzol umkrystallisiert, bei 300° verkohlt, ohne vorher zu schmelzen.

Auf Benzoin wirkt das Hydrazin-Hydrochlorid ähnlich ein wie das Einleiten von Salzsäure in die alkoholische oder ätherische Lösung des Benzoin-Hydrazons nach Curtius<sup>20)</sup>, nämlich unter Bildung von Benzilketazin und Amaron. Furoin und Fural ergaben mit Hydrazin-Hydrochlorid stickstoff-haltige, braune, amorphe Körper, die sich nicht umkrystal-

<sup>11)</sup> Curtius, l. c., **44**, 198, **52**, 137; Wieland, l. c.

<sup>12)</sup> Curtius, l. c., **44**, 207, **83**, 226, 229, **86**, 126, 130.

<sup>13)</sup> Staudinger, B. **44**, 2207, 2211 [1911]. <sup>14)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 161.

<sup>15)</sup> Schapiro, l. c. <sup>16)</sup> l. c. <sup>17)</sup> Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 537-

<sup>18)</sup> l. c., **83**, 225, 228.

<sup>19)</sup> Schapiro, l. c.

<sup>20)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 122, **83**, 219.

lisieren ließen und deren Stickstoff-Gehalt weder einem Ketazin noch einem Hydrazon entsprach. Das Benzophenon reagierte auch bei stundenlangem Kochen am Rückflußkühler in Alkohol nicht, *p*-Benzochinon ergab ein harziges, nicht weiter untersuchtes Produkt. Ganz wider Erwarten lieferte das Anisil, das mit Hydrazin-Hydrat in Alkohol sich nicht kondensiert<sup>21)</sup>, statt des erwarteten Anisil-ketazins, das Anisil-hydrazon als hellgelben Körper vom Schmp. 163–164° (aus Aceton).

### Beschreibung der Versuche.

(In Gemeinschaft mit cand. chem. Brachmann.)

Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf Benzil: 4.2 g Benzil wurden in 50 ccm 80-proz. Alkohol in der Wärme gelöst, 1 g Hydrazin-Hydrochlorid, das vorher in wenig Wasser aufgelöst wurde, zugesetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Es fällt ein gelber Körper aus, dessen Menge nach dem Abkühlen sich nicht wesentlich vermehrt. Ausbeute ca. 90% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol zeigt es den richtigen Schmp. von 201–202°.

0.2460 g Sbst.: 0.7245 g CO<sub>2</sub>, 0.1121 g H<sub>2</sub>O. — 0.1368 g Sbst.: 0.4035 g CO<sub>2</sub>, 0.0644 g H<sub>2</sub>O. — 0.3572 g Sbst.: 19.3 ccm N (14.5°, 764.7 mm). — 0.2768 g Sbst.: 15.1 ccm N (14°, 761.7 mm). — Mol.-Gew.-Bestimm.: 0.0914 0.1565 g Sbst. in 18.38 g Benzol: Δ = 0.06, 0.095.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.77, H 4.81, N 6.73, Molgew. 416.  
Gef. „ 80.32, 80.44, „ 5.06, 5.23, „ 6.33, 6.32, „ 4.10, 4.05.

Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf Isatin: 5 g Isatin wurden in 75 ccm 80-proz. Alkohol in der Wärme gelöst und 1.5 g Hydrazin-Hydrochlorid (in wenig Wasser gelöst) zugesetzt. Es fällt alsbald ein orange-gelber Körper aus, der bei weiterem Erwärmen dunkelrot wird. Das mit Wasser und Alkohol ausgekochte Produkt (Ausbeute 60% d. Th.) ist in den üblichen Lösungsmitteln auch in der Hitze unlöslich. Aus heißem Nitrobenzol dunkelrote Nadeln, die um 300° verkohlen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1086 g Sbst.: 0.2628 g CO<sub>2</sub>, 0.0355 g H<sub>2</sub>O. — 0.2104 g Sbst.: 0.5106 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O. — 0.0954 g Sbst.: 15.8 ccm N (17.8°, 764.4 mm). — 0.0494 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 753.4 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 66.21 H 3.45 N 19.31.  
Gef. „ 65.99, 66.13, „ 3.63, 3.65, „ 19.17, 19.42.

Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf Benzoin: 6.4 g Benzoin wurden in 75 ccm 80-proz. Alkohol in der Wärme gelöst, 3 g Hydrazin-Hydrochlorid hinzugesetzt und 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Es entstand ein gelbroter, klebriger Stoff, aus dem durch 2-maliges Umkrystallisieren ein gelber Körper erhalten wurde, der bei 201° schmolz und sich durch die Analysen als Benzil-ketazin erwies.

0.1965 g Sbst.: 11.5 ccm N (19°, 758.5 mm). — 0.1760 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 754.8 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 6.73. Gef. N 6.68, 6.56.

<sup>21)</sup> Schapiro, l. c.

Aus der Mutterlauge vom Benzil-ketazin wurden farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 245° erhalten, die sich als Amaron erwiesen.

0.0954 g Sbst.: 0.3051 g CO<sub>2</sub>, 0.048 g H<sub>2</sub>O. — 0.1321 g Sbst.: 8.6 ccm N (16.5°, 761 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 87.5, H 5.21, N 7.29. Gef. C 87.22, H 5.58, N 7.55.

Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf Furoin: 0.5 g Furoin wurden in 10 ccm 80-proz. Alkohol in der Wärme gelöst, 0.2 g Hydrazin-Hydrochlorid zugesetzt und 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Es schied sich ein dunkles Pulver aus, das in Petroläther und Toluol unlöslich, in heißem Alkohol wenig löslich war.

0.0925 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 762.5 mm). — Gef. N 9.68.

Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf Fural: Als 0.5 g Fural in 10 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, 0.2 g Hydrazin-Hydrochlorid zugesetzt und 1½ Stdn. am Rückflußkühler gekocht wurde, schied sich ein dunkles Pulver ab.

0.1573 g Sbst.: 13.5 ccm N (19°, 734.7 mm). — 0.1030 g Sbst.: 9.3 ccm N (20°, 753.3 mm). — Gef. N 9.49, 10.19.

Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf Anisil: 1.4 g Anisil wurden in 15 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, 0.3 g Hydrazin-Hydrochlorid zugesetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Beim schnellen Abkühlen schied sich ein öliger Körper aus, der sich alsbald in ein kanariengelbes Pulver (1.4 g) verwandelte. Aus heißem Aceton schöne, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 163—164°.

0.2225 g Sbst.: 0.5491 g CO<sub>2</sub>, 0.1167 g H<sub>2</sub>O. — 0.2015 g Sbst.: 0.4983 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O. — 0.2130 g Sbst.: 18.2 ccm (18.2°, 776.5 mm). — 0.1983 g Sbst.: 16.9 ccm N (17.2°, 765 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 67.61, H 5.63, N 9.86.  
Gef. „ 67.31, 67.44, „ 5.82, 5.91, „ 10.03 9.9.

### 343. B. Helferich und E. Himmen: Über neue Dicarbonsyl-zucker.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 5. Juli 1929.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wurden Derivate einer neuen ungesättigten Anhydroglucose, des Glucoseens, beschrieben. In der vorliegenden Arbeit gelang es, ein solches Derivat, das β-Methyl-*d*-glucoseenid (I), dessen Darstellungsweise noch verbessert werden konnte, durch Verseifung mit Säuren in ein schön krystallisiertes Produkt, einen neuen Zucker, überzuführen. Dieser reduziert Fehlingsche Lösung außerordentlich stark beim Kochen, allmählich auch schon bei Zimmer-Temperatur. Er enthält in seinem Molekül keine Doppelbindung mehr, entspricht nach seiner Zusammensetzung der Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> und verbindet sich in der Kälte fast momentan mit 2 Mol. *p*-Nitrophenyl-hydrazin zu einem stark gelb gefärbten Bis-[*p*-nitrophenyl-hydrazon].

Auf Grund dieser Eigenschaften und der Entstehungsweise des neuen Zuckers kann über seine Formulierung kein Zweifel bestehen: Die vielleicht vorübergehend bei der Verseifung des β-Methyl-glucoseenids (I) entstehenden

<sup>1)</sup> B. 61, 1825 [1928].