

81.7–81.9°. Die übrigen Anhydride wurden analog hergestellt; die Ausbeuten betragen 97–98%, d. Th.

Die Eigenschaften der sämtlichen, neu dargestellten Anhydride zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

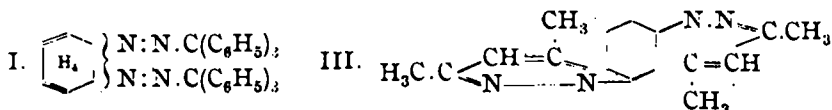
C-Atomzahl der Säure	Anhydrid				
	Schmp.	d^{100}	n_D^{100}	Mol.-Gew.	
				ber.	gef. (dch. Verseif.)
20	77.5--77.7	0.8225	1.4301	606.6	608
22	81.7--81.9	0.8206	1.4320	662.7	669
24	86.0--86.3	0.8196	1.4329	718.8	720
26	89.3--89.5	0.8188	1.4337	774.8	775
28	92.7--92.9	0.8183	1.4345	830.9	834
30	94.6--94.7	—	1.4352	886.9	889

407. Heinrich Wieland, Daniel Juchum und Josef Maier: Über *m*-Phenylen-dihydrazin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.

(Eingegangen am 22. August 1931.)

Zur Synthese von Bis-triphenylmethyl-azo-Verbindungen des Typs I, bei deren thermischer Zersetzung das Schicksal des neben N_2 und Triphenylmethyl entstehenden Radikals Phenylen studiert werden sollte, bedurfte



man als Ausgangsmaterial der bisher nicht beschriebenen aromatischen Dihydrazine¹⁾, die auf dem an sich vorgeschriebenen Weg, über die Diazo-Verbindungen, nicht zugänglich sind.

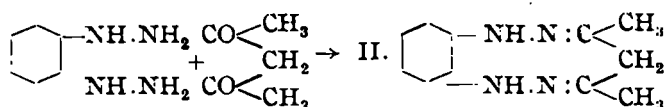
Franzen und Eichler²⁾ haben durch Erhitzen von einigen 2-wertigen Phenolen mit Hydrazonium-sulfit, unter Übertragung der Buchererschen Reaktion vom Ammoniak auf das Hydrazin, den gewünschten Erfolg gehabt. So konnte, vom Resorcin ausgehend, *m*-Phenylen-dihydrazin, zur hochschmelzenden Benzylidenverbindung kondensiert, aus dem Reaktionsgemisch herausgeholt werden. Aber die Unmöglichkeit, sie zu spalten, stand der Isolierung des 2-wertigen Hydrazins selbst oder eines seiner Salze hindernd im Weg. Wenn man die Franzensche Vorschrift dahin abändert, daß Resorcin mit Hydrazin-pyrosulfit³⁾ und überschüssigem Hydrazin-Hydrat, ohne Zusatz von Wasser in indifferenten Atmosphäre auf 120°

¹⁾ Nur 2,3-Naphthylen-dihydrazin ist bekannt: Franzen, Journ. prakt. Chem. [2] 76, 205 [1907]. ²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 78, 157 [1908].

³⁾ Sabanejeff, Ztschr. anorgan. Chem. 17, 480 [1898], 20, 21 [1899].

erhitzt wird, so kann man nach dem Erkalten der Reaktionsmischung das freie *m*-Phenylen-dihydrazin krystallisiert erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in den Alkoholen und gar nicht in Äther und Kohlenwasserstoffen. Die reine Base ist in verschlossenen Gefäßen längere Zeit haltbar, in Lösung erfolgt sehr bald Zersetzung unter Dunkelfärbung. Ebenso verhalten sich ihre Salze.

Über die Vereinigung des 2-wertigen Hydrazins mit Triphenyl-chlor-methan soll in einem anderen Zusammenhang berichtet werden. Wir möchten aber hier noch Versuche anführen, die darauf abzielten, die beiden Hydrazinreste an typischen Hydrazin-Reaktionen gleichzeitig teilnehmen zu lassen und so zu hochgliedrigen heterocyclischen Ringen zu gelangen. Beispielsweise konnte man bei Anwendung von Acetyl-aceton mit der Entstehung eines Reaktionsproduktes gemäß II rechnen:



Ein solcher Zehning bildete sich jedoch nicht. Bei den Versuchen, die wir anstellten, wurde nie ein derartiges „Zusammenspielen“ der beiden Hydrazingruppen festgestellt. Jede reagierte stets für sich, d. h. auf das obige Beispiel angewandt: Aus *m*-Phenylen-dihydrazin und Acetyl-aceton wurde das *m*-Phenylen-bis-pyrazol (III) erhalten. Die Kondensation mit Acetessigesteuer führte nicht zu einheitlichen Produkten, weshalb von der Synthese eines zweifachen Phenylen-antipyryns Abstand genommen werden mußte. Einige Derivate des 2-wertigen Hydrazins sind nachstehend noch beschrieben.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von *m*-Phenylen-dihydrazin.

15 g Resorcin werden mit 10 g Hydrazin-pyrosulfit und 20 g Hydrazin-Hydrat in Stickstoff-Atmosphäre 8 Stdn. im Ölbad auf 115–120° (nicht höher!) erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank ist das Reaktionsgemisch zu einem hellbraunen Krystallbrei erstarrt, den man scharf absaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol wäscht. Ausbeute 8 g Rohprodukt, das, aus absol. Alkohol umkrystallisiert, 5 g reines Dihydrazin liefert. Zur Analyse wurde die Reinigung unter Zugabe von ganz wenig Zinkstaub und einigen Tropfen Eisessig wiederholt, wobei die Base in großen, farblosen Prismen gewonnen wird. Schmp. 124° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

0.1642 g Sbst.: 0.3133 g CO₂, 0.1102 g H₂O. — 0.1541 g Sbst.: 58.1 ccm N (24°, 719 mm).

C₆H₁₀N₄ (138). Ber. C 52.13, H 7.30, N 40.6. Gef. C 52.04, H 7.50, N 40.9.

Das zur N-Bestimmung verwandte Präparat war nicht bis zur Farblosigkeit gereinigt.

Die trockne Base läßt sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren; die wäßrigen Lösungen sind nicht haltbar. Gegen Lackmus reagiert die in Wasser leicht lösliche Substanz schwach alkalisch. Silbernitrat wird schon in der Kälte reduziert. Erwärmt man die Lösung der Base mit Kupfersulfat, tritt lebhaftere Stickstoff-Entwicklung und deutlicher Geruch nach Benzol auf. In konz. Schwefelsäure löst sich die Base mit rotvioletter Farbe.

Salze. Mit konz. Salzsäure läßt sich das Chlorhydrat in fein krystalliner Form ausscheiden; es ist meist schwach violett angefärbt. Erwärmt man das Salz mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade, so erfolgt unter Dunkelfärbung stürmische Zersetzung. Mit verd. Schwefelsäure oder Oxalsäure fallen die schwerlöslichen Salze dieser Säuren. Sie können aus stark verd. Alkohol umkrystallisiert werden. Im Schmelzpunkts-Rohr beginnt die Verfärbung der beiden Salze bei etwa 130°; das Oxalat zersetzt sich bei 138° unter Aufschäumen.

N,N'-Dibenzyliden-*m*-phenylendihydrazin: Schüttelt man die wäßrige Dihydrazin-Lösung mit einigen Tropfen Benzaldehyd, so scheidet sich die Verbindung nach kurzer Zeit als farblose, amorphe Masse ab. Aus Xylol läßt sie sich zu feinen Nadelchen vom Schmp. 254° umkrystallisieren (nach Franzen und Eichler: Schmp. 248°). Bei der Unbeständigkeit des Dihydrazins ist die Spaltung der Benzylidenverbindung unmöglich.

Diacetylderivat: Trägt man *m*-Phenylen-dihydrazin unter Eiskühlung in Essigsäure-anhydrid ein, so kommt die Diacetylverbindung nach kurzem krystallinisch zur Abscheidung. Man saugt nach Beendigung der Krystallisation ab und wäscht mit wenig absol. Alkohol, dann mit Äther. Aus Alkohol umkrystallisiert: feine Nadelchen, die sich gegen 222° verfärben und bei 227° unt. Zers. schmelzen.

0.1412 g Sbst.: 0.2786 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — 0.1231 g Sbst.: 28.4 ccm N (20°, 720 mm).

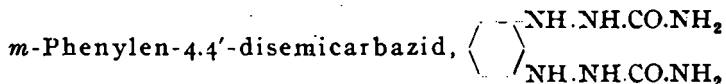
C₁₀H₁₄O₂N₄ (222). Ber. C 54.04, H 6.35, N 25.26. Gef. C 53.82, H 6.61, N 25.48.

Die in Wasser lösliche Substanz reduziert energisch ammoniakalische Silberlösung.

Dibenzoylverbindung: 1 g Dihydrazin wird in wenig Pyridin gelöst. Dazu fügt man unter Kühlung mit Eis nach und nach 2.4 g Benzoylchlorid, erhitzt dann einige Minuten auf dem Wasserbade und fügt soviel siedenden Alkohol hinzu, bis der entstandene Niederschlag in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen erstarrt die dunkelrote Lösung zu einem Krystalltrei, der abgesaugt, zuerst mit wenig Alkohol und dann mit viel Wasser ausgewaschen wird. Zum Umkrystallisieren verwendet man Amylalkohol. Feine, meist schwach rosa gefärbte Nadelchen vom Zers.-Pkt. 225°. Schwer löslich in Äther und Wasser, leichter in heißem Alkohol und Aceton. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert. Die Ausbeute ist sehr gut, wenn man den Inhalt der ersten Mutterlauge mit Wasser ausfällt.

0.1150 g Sbst.: 0.2914 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 728 mm).

C₂₀H₁₈O₂N₄ (346). Ber. C 69.33, H 5.24, N 16.18. Gef. C 69.11, H 5.64, N 16.51.



1.38 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Dihydrazin werden zusammen mit 1.8 g Kaliumcyanat in wenig Wasser gelöst. Dazu fügt man nach und nach 20 ccm 2-*n*. Salzsäure. Nach einiger Zeit krystallisiert das Disemicarbazid aus. Zers.-Pkt. 272°. In organischen Lösungsmitteln unlöslich, leicht in verd. Salzsäure. Die Substanz läßt sich aus viel heißem Wasser umkrystallisieren. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort reduziert.

0.1462 g Sbst.: 0.2286 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1183 g Sbst.: 40.1 ccm N (20°, 724 mm).

C₈H₁₂O₂N₄ (224). Ber. C 42.84, H 5.40, N 37.48. Gef. C 42.65, H 5.58, N 37.64.

m-Phenylen-1.1'-bis-3.5-dimethyl-pyrazol (III).

Zu einer ätherischen Lösung von Acetyl-aceton (1.8 g) fügt man allmählich 1.3 g fein gepulvertes *m*-Phenylen-dihydrazin. Die an sich in Äther unlösliche Base geht in Lösung, während der Äther in leichtes Sieden gerät. Läßt man nun den Äther abdunsten, so bleibt das Reaktionsprodukt in großen, schwach gelben Prismen zurück, die aus Äther durch vorsichtigen Zusatz von Gasolin umkrystallisiert werden. Schmp. 105° (unzers.). Die Lösung des Pyrazols in verd. Salzsäure läßt die Substanz auf Zusatz von Lauge in schneeweißen, verfilzten Nadelchen ausfallen.

0.1086 g Sbst.: 0.2863 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 24.0 ccm N (21°, 729 mm).

C₁₆H₁₈N₄ (266). Ber. C 72.14, H 6.82, N 21.04. Gef. C 71.90, H 6.97, N 20.91.

Das Dipyrazol gibt keine Färbung mit FeCl₃ und reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht.

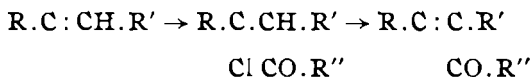
Die Darstellung von *m*-Phenylen-diazid ist nicht geglückt. In jedem Falle entstand bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dihydrazin eine rotbraune, äußerst zersetzliche Substanz.

408. Heinrich Wieland und Chohachi Hasegawa: Versuche zur Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion bei ungesättigten Verbindungen¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 22 August 1931.)

Nachdem der Mechanismus der Friedel-Craftsschen Keton-Synthese als der einer primären Anlagerung des Säurechlorids an die Doppelbindung erkannt ist, lag die Möglichkeit vor, die Reaktion allgemein zum Aufbau ungesättigter Ketone heranzuziehen. Die primären Additionsprodukte spalten ja, wie früher gezeigt wurde, mit AlCl₃ leicht Chlorwasserstoff ab:



Die bisherigen Bemühungen haben, wohl wegen der großen Empfindlichkeit der ungesättigten Ketone gegenüber Aluminiumchlorid, noch zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt, aber wir wollen wegen des zeitlichen Abschlusses der gemeinsamen Arbeit doch kurz darüber berichten. Vor allem dachte man daran, durch Darstellung solcher ungesättigter Ketone eine neue Methode für den Abbau ungesättigter Naturstoffe (Sterine, Gallensäure-Derivate u. a.) zu finden. Aus diesem Grund haben wir Cholesterin und Ergosterin in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Cholesterin läßt sich mit Acetylchlorid-AlCl₃ ohne Schwierigkeit zur Reaktion bringen. Die in guter Ausbeute entstehende Verbindung ist in der Tat der Zusammensetzung nach das Produkt einer Anlagerung von CH₃.CO.Cl an Cholesterin. Jedoch erwies sie sich durch die leicht erfolgende Abspaltung des Acetylrestes nicht als Keton, sondern als Ester (II): Man konnte durch kurze Einwirkung von alkohol. Lauge das anscheinend

¹⁾ IV. Mitteil. über die Friedel-Craftssche Reaktion; I, II u. III s. B. 55, 2246 [1922], 58, 818 [1925], 63, 404 [1930].