

REINHOLD METZE

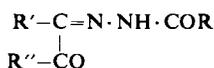
Über die Konstitution der Mono-acylhydrazone des Acetylpropionyls und des Acetylbenzoyls

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

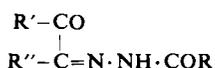
(Eingegangen am 28. Mai 1958)

Es wird bewiesen, daß den Mono-acetylhydrazonen des Acetylpropionyls und des Acetylbenzoyls nicht die bisher angenommenen Formeln BI bzw. BII zukommen, sondern daß es sich um die Isomeren mit den Konstitutionen AI bzw. AII handelt.

Bei der Umsetzung eines unsymmetrischen 1,2-Diketons mit einem Säurehydrazid können theoretisch zwei verschiedene Mono-acylhydrazone entstehen:



A



B

I: R' = CH₃, R'' = C₂H₅

II: R' = CH₃, R'' = C₆H₅

Wenn man davon absieht, daß auch ein Gemisch beider Formen auftreten könnte — womit allerdings nur bei angenähert gleichem Reaktionsvermögen beider Carbonylgruppen zu rechnen wäre —, wird selbstverständlich die Form begünstigt sein, die aus der Reaktion mit der aktiveren Carbonylgruppe hervorgeht. In „Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie“¹⁾ werden den Mono-acetylhydrazonen des Acetylpropionyls und des Acetylbenzoyls, die beide von O. DIELS und A. VOM DORP²⁾ hergestellt wurden, die Strukturformeln BI bzw. BII zugeschrieben. Nach dieser Formulierung soll die in Nachbarschaft zum Phenyl- bzw. Äthylrest befindliche Carbonylgruppe leichter mit Acetylhydrazin reagieren als die der Methylgruppe benachbarte. Das erscheint zumindest beim Acetylbenzoyl schon aus Analogiegründen sehr zweifelhaft. Während nämlich Diacetyl mit Acetylhydrazin bereits in der Kälte fast momentan reagiert, setzt sich Benzil mit dem gleichen Säurehydrazid auch bei mehrstündigem Kochen noch nicht nennenswert um. Weiterhin ist z. B. bekannt, daß bei der Einwirkung von Carbonylreagenzien auf das Benzoylacetone ausschließlich solche Derivate entstehen, die sich von der Ketogruppe des Acetylrestes herleiten³⁾. Die der Methylgruppe benachbarte Carbonylgruppe ist also reaktionsfähiger als die an einen Phenylrest gebundene. Das wurde für die Bildung des Oxims, des Phenylhydrazons und des Semicarbazons des Acetylbenzoyls von K. v. AUWERS und H. LUDEWIG⁴⁾ experimentell bewiesen.

¹⁾ IV. Aufl. Bd. 2, S. 191 und Bd. 7, S. 678.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3186, 3187 [1903].

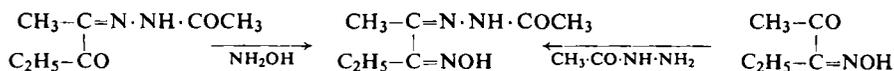
³⁾ L. CLAISEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 146 [1926].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **526**, 130 [1936].

Weniger eindeutig sind die Unterschiede im Verhalten des Diacetyls und des Dipropionyls. Zwar reagiert das Dipropionyl, in dem beide Carbonylgruppen mit Äthylresten verknüpft sind, mit Acetylhydrazin etwas langsamer als das Diacetyl, jedoch kann diese Tatsache nicht als Beweis gegen die im „Beilstein“ gewählte Formulierung des Acetylpropionyl-mono-acetylhydrazons angesehen werden.

Die Klärung dieses Konstitutionsproblems erwies sich im Zusammenhang mit der Darstellung von 1.2.4-Triazinen als notwendig; denn für die Formulierung der aus den Mono-acylhydrazonen unsymmetrischer 1.2-Diketone und Ammoniak entstehenden 1.2.4-Triazine ist die Kenntnis der Konstitution dieser Acylhydrazone Voraussetzung⁵⁾.

Die Konstitution des Mono-acetylhydrazons des Acetylpropionyls wurde dadurch bewiesen, daß sein Umsetzungsprodukt mit Hydroxylamin sich identisch erwies mit dem Reaktionsprodukt aus 3-Oximino-pentanon-(2) und Acetylhydrazin:



Da die Konstitution des Isonitrosoketons eindeutig ist, muß im Mono-acetylhydrazon der Acetylhydrazinrest in Nachbarschaft zur Methylgruppe stehen.

Eine entsprechende experimentelle Beweisführung beim Acetylbenzoyl-mono-acetylhydrazon gelang nicht. Zwar konnte aus dem α -Oximino-propiofenon und Acetylhydrazin das Oxim-acetylhydrazon des Acetylbenzoyls hergestellt werden, aber bei der Umsetzung des Mono-acetylhydrazons des Acetylbenzoyls mit Hydroxylamin entstand unter Verdrängung des Acetylhydrazinrestes das Dioxim des Acetylbenzoyls. Der Konstitutionsbeweis konnte jedoch in anderem Zusammenhang auf indirektem Wege erbracht werden: Das Dimethyl-phenyl-1.2.4-triazin, das aus α -Acetylamino-propiofenon und Hydrazin über das entsprechende Dihydrotriazin entsteht⁶⁾, ist nicht identisch mit dem aus Acetylbenzoyl-mono-acetylhydrazon und Ammoniak gebildeten Dimethyl-phenyl-1.2.4-triazin⁵⁾. Da die Konstitution des α -Acetylamino-propiofenons eindeutig ist, muß das daraus entstehende Triazin das 3.5-Dimethyl-6-phenyl-1.2.4-triazin sein. Hätte das Acetylbenzoyl-mono-acetylhydrazon die im „Beilstein“ angegebene Formel BII, dann müßte das daraus gebildete Triazin gleichfalls das 3.5-Dimethyl-6-phenyl-Derivat sein. Da die beiden Triazine aber nicht identisch sind, muß sich der Acetylhydrazinrest im Acetylhydrazon des Acetylbenzoyls in Nachbarschaft zur Methylgruppe befinden.

Was hier für die Mono-acetylhydrazone des Acetylpropionyls und des Acetylbenzoyls bewiesen wurde, gilt mit Sicherheit auch von anderen Monoacylhydrazonen dieser beiden unsymmetrischen 1.2-Diketone, so daß auf die gleichen experimentellen Beweise bei solchen anderen Monoacylhydrazonen verzichtet wurde.

⁵⁾ R. METZE, Chem. Ber. 88, 772 [1955].

⁶⁾ R. METZE, Chem. Ber. 91, 1863 [1958], nachstehend.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Oximino-pentanon-(2)-acetylhydrazon

a) Die nach 3 Tagen aus einem kalt gesättigten Gemisch alkoholischer Lösungen von 2 g *3-Oximino-pentanon-(2)* und 1.1 g *Acetylhydrazin* abgeschiedenen Kristalle kamen aus Äthanol in farblosen, stark lichtbrechenden Prismen vom Schmp. 207°. Ausb. 2.4 g (84 % d. Th.).

$C_7H_{13}N_3O_2$ (171.2) Ber. C 49.12 H 7.60 N 24.56 Gef. C 49.11 H 7.33 N 24.47

b) 3 g *Mono-acetylhydrazon des Acetylpropionyls* wurden in einem Gemisch aus 30 ccm 20-proz. Kalilauge und 6 ccm Alkohol gelöst, bei 0° mit 1.5 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemperatur stengelassen. Dann wurde mit verd. Salzsäure unter Eiskühlung schwach angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 207°; identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt. Ausb. 2.1 g (59 % d. Th.).

$C_7H_{13}N_3O_2$ (171.2) Ber. C 49.12 H 7.60 N 24.56 Gef. C 49.06 H 7.61 N 24.29

α -Oximino-propiofenon-acetylhydrazon: Eine alkohol. Lösung von 4 g *α -Oximino-propiofenon* wurde mit einer alkohol. Lösung von 1.8 g *Acetylhydrazin* 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten schieden sich derbe Kristalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Farblose Prismen vom Schmp. 209°. Ausb. 1.1 g (21 % d. Th.).

$C_{11}H_{13}N_3O_2$ (219.2) Ber. C 60.27 H 5.93 N 19.17 Gef. C 60.88 H 5.90 N 18.87

REINHOLD METZE

Über 1.2.4-Triazine, VIII¹⁾

Über eine neue Synthese und die Fluoreszenz von 1.2.4-Triazinen

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 28. Mai 1958)

Aus α -Acylaminoketonen und Hydrazin entstehen Dihydro-1.2.4-triazine, die sich leicht zu 1.2.4-Triazinen dehydrieren lassen. Sowohl Triazine als auch Dihydrotriazine zeigen ein von Art und Ort der Substituenten abhängiges Fluoreszenzverhalten.

Bei der systematischen Überprüfung allgemeiner Eigenschaften alkylsubstituierter und alkylaryls substituierter 1.2.4-Triazine wurden interessante funktionelle Zusammenhänge zwischen ihrer Fluoreszenzfähigkeit und Art und Ort der Substituenten festgestellt. Die in der II. Mittel.²⁾ beschriebenen, rein alkylsubstituierten Triazine zeigen bei Bestrahlung mit UV-Licht sowohl in Substanz als auch in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln eine intensive hellblaue Fluoreszenz. Dasselbe gilt von

¹⁾ VII. Mittel.: R. METZE und G. ROLLE, Chem. Ber. 91, 422 [1958].

²⁾ R. METZE, Chem. Ber. 88, 772 [1955].