91. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Bildungsweisen von Mono- und Dihydraziden der α -Diketone.

(Eingegangen am 15. Februar.)

1. Monohydrazide der α -Diketone.

In früheren Mittheilungen ¹⁾ haben wir gezeigt, dass Diazosalze, in ihrer Einwirkung auf die Monoalkylacetessigester, der salpetrigen Säure an die Seite zu stellen sind, indem in beiden Fällen eine zweiwerthige Gruppe, und zwar unter gleichzeitiger Verdrängung von Acetyl und Wasserstoff, eingeführt wird. Es entstehen Ester von Hydrazido- resp. Isonitrososäuren.

Mit den freien Monoalkylacetessigsäuren verhält sich salpetrige Säure bekanntlich anders. Neben Wasserstoff wird hier statt Acetyl Carboxyl verdrängt und es bilden sich Isonitrosoketone.

Wir haben nun gefunden, dass auch in diesem Falle sich die Diazosalze der salpetrigen Säure analog verhalten. Methylacetessigsäure z. B. reagirt mit Diazobenzolchlorid nach der Gleichung:

unter Bildung des Monophenylhydrazids des Diacetyls ²⁾. Diese Verbindung krystallisirt aus Benzol in gelben, meistens treppenförmig angeordneten Tafeln. Den Schmelzpunkt fanden wir, der Angabe von v. Pechmann entsprechend, bei 133°. Mit Phenylhydrazin giebt die Verbindung ein bei 243° schmelzendes mit dem Dihydrazid des Diacetyls identisches Derivat (Schmelzpunkt 242°, v. Pechmann). Zum Vergleich haben wir die Verbindung aus Diacetyl und Phenylhydrazin dargestellt. Sie zeigt mit concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische Farbenreaction, indem sie sich in der Kälte mit brauner Farbe löst, welche aber in kurzer Zeit in ein schmutziges Weinroth umschlägt, das in verdünnten Schichten grün erscheint. Diese Eigenthümlichkeit, eine besondere Farbenveränderung in der schwefelsauren Lösung zu zeigen, ist allen Dihydraziden der α -Diketone, die wir bisher untersucht haben, gemeinschaftlich; dagegen lösen sich die entsprechenden Monohydrazide mit der ihnen eigenen gelben Farbe auf, die sich dann nicht weiter verändert. Wir wollen Versuche über die Ursache dieses Farbenwechsels anstellen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2942, 3284, 3398.

²⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte XX, 3164.

Aehnlich reagirt Aethylacetessigsäure mit Diazobenzolchlorid. Das auf diese Weise erhaltene Hydrazid

krystallisirt aus der concentrirten Benzollösung in gelben, büschelförmig gruppirten Nadeln, aus verdünnter Lösung in durchsichtigen Tafeln, welche bei 116—117° schmelzen.

2. Dihydrazide der α -Diketone.

Bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ erwähnten wir, dass Phenylhydrazinbrenztraubensäure (damals Benzolazopropionsäure genannt) beim Erhitzen eine schwach gelbe, krystallinische Substanz von der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$ liefert. Für diese Substanz gaben wir²⁾ den Schmelzpunkt 238° an. Die Hauptreaction besteht aber in der Bildung einer öligen Materie, welche E. Fischer und Jourdan als Aethylidenphenylhydrazin ansprechen.

Wir finden nun, dass die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$ mit dem von H. v. Pechmann (loc. cit.) später beschriebenen Dihydrazid des Diacetyls identisch ist, für welches dieser Forscher den Schmelzpunkt 242° angiebt. Der von uns gefundene, etwas niedrigere Schmelzpunkt erklärt sich daraus, dass wir die aus der Schmelze auskrystallisirte Substanz einfach mit Alkohol auskochten und wegen ihrer geringen Menge nicht umkrystallisirten. Unsere Substanz giebt mit concentrirter Schwefelsäure die oben beschriebene charakteristische Farbenreaction des Dihydrazids des Diacetyls.

Die Bildung dieser Verbindung aus der Phenylhydrazinbrenztraubensäure ist nach dem Schema:

leicht verständlich.

Wir hatten ebenfalls die beiden entsprechenden Verbindungen von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$ durch Erhitzen der *o*- und *p*-Tolylhydrazinbrenztraubensäuren³⁾ Raschen's dargestellt. Wir haben nun die

¹⁾ Diese Berichte XX, 2942.

²⁾ Diese Berichte XX, 3285.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 224 und 228. — Beiläufig bemerkt, sind diese Säuren, wie zu erwarten war, mit unseren »Toluolazopropionsäuren« identisch.

beiden aus dem *o*- und *p*-Tolylhydrazin und Diacetyl zu erhaltenden Dihydrazide mit diesen Verbindungen verglichen und damit identisch gefunden.

Ausführlicheres über diese Reaction werden wir an anderer Stelle mittheilen.

London, 13. Februar. Normal School of Science.

92. Francis R. Japp und G. N. Huntly: Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein ungesättigtes γ -Diketon.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die gesättigten γ -Diketone, wie z. B. das Acetonylacetone, reagiren bekanntlich mit zwei Molekülen Phenylhydrazin, um farblose Dihydrazide zu bilden.

Wir haben nun gefunden, indem wir Phenylhydrazin auf ein ungesättigtes γ -Diketon — das Anhydroacetophenonbenzil — einwirken liessen, dass die Reaction hier in ganz anderem Sinne verläuft und zwar nach der Gleichung

wobei die nöthige Reduction vermuthlich auf Kosten eines zweiten Moleküls Phenylhydrazin stattfindet.

Anhydroacetophenonbenzil wurde mit zwei Molekülen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung während $3\frac{1}{2}$ Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Es hatte sich ein gelbes, aus kurzen Nadeln bestehendes Krystallpulver ausgeschieden, dem sich beim Erkalten ein Oel beimengte. Beim Oeffnen der Sodawasserflasche, in welcher die Erhitzung stattgefunden hatte, zeigte sich ein nicht unbedeutender Druck. Die Substanz wurde durch Auskochen, zuerst mit Aether, später mit Alkohol, gereinigt, und da sie von den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wurde, so wurde sie nach dieser Behandlung bei 100° getrocknet und analysirt.