

392. R. v. Rothenburg: Verhalten des Hydrazinhydrates gegen die Nitro-, Nitroso- und Isonitrosogruppe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. August.)

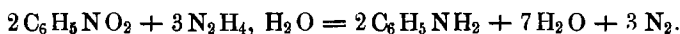
Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Curtius habe ich die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Oxime: Acetoxim und Benzaldoxim, sowie auf Nitrobenzol, Nitrosodiphenylamin und Nitrosodimethylanilin studirt.

Bei den Oximen waren die Resultate gleich denen bei den Isonitrosopyrazolonen.

Acetoxim $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{NOH}$ und Hydrazinhydrat mischen sich unter merklicher Abkühlung. Dimethylketazin¹⁾ war im Reactionsproduct nicht nachweisbar; dessen intensiver Coniingeruch fehlte. Das Product sott nach dem Trocknen mit Baryumoxyd von $120-128^\circ$ und enthielt hauptsächlich Dimethylmethylenhydrazin²⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}.\text{NH}_2$; beim Schütteln mit Benzaldehyd konnte nur Benzalazin vom Schmelzpunkt 93° isolirt werden.

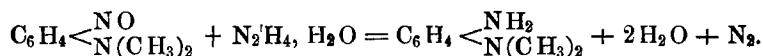
Benzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{NOH}$, und Hydrazinhydrat verhalten sich ganz analog. Das Product ist völlig frei von Benzalazin und zeigt den seifenartigen Geruch des Benzalhydrazins²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{N}.\text{NH}_2$.

Nitrobenzol wurde von Hydrazinhydrat beim Stehen langsam, rascher beim Erhitzen in alkoholischer Lösung zu Anilin reducirt, indem Stickstoff entweicht.



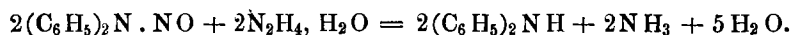
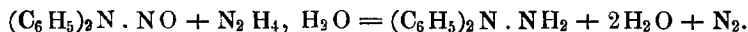
Das Anilin wurde als solches isolirt und siedete bei $182-183^\circ$.

p-Nitrosodimethylamin verhält sich ebenso; es entfärbt sich rasch beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung:



p-Amidodimethylanilin hellgelbe flockige Kryställchen Schmelzpunkt 40° .

Diphenylnitrosamin wird von Hydrazinhydrat zum grössten Theile zu asym. Diphenylhydrazin reducirt; in geringer Menge wird nebenbei Diphenylamin regenerirt:



¹⁾ Th. Curtius und K. Thun, Journ. f. prakt. Chem. 44, 161—186. Ber. 25, Ref. 79—81.

²⁾ Th. Curtius und L. Pflug, Journ. f. prakt. Chem. 44, 535—544. Ber. 25, Ref. 155.

Diphenylamin wurde in Substanz durch den Schmelzpunkt 59° charakterisirt. Asym. Diphenylhydrazin wurde identificirt durch sein Benzalderivat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 122° und sein Acetophenonderivat, $\frac{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C H}_3} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmelzpunkt 97° .

Diese Untersuchungen ergaben, dass die Isonitrosogruppe durch überschüssiges Hydrazinhydrat verdrängt und durch die Hydrazogruppe ($\text{NH}_2 \cdot \text{N}$)" ersetzt wird, während die Nitroso- und Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt werden, wobei sich event. interessante Zwischenproducte fassen lassen werden.

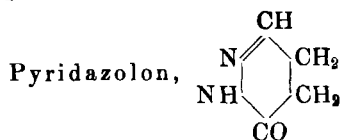
Diese Versuche sind daher nur als vorläufige zu betrachten und werden im hiesigen Institut fortgesetzt werden.

393. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyridazonon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. August).

Diese Berichte 25, 3441 habe ich gezeigt, wie man durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalessigester zum Pyrazolon-(3)-Carbonsäureester gelangt, und von diesem durch Verseifen zur Carbonsäure und durch die Kalksalzdestillation derselben zum Pyrazolon selbst. Ganz analog musste man zum freien



gelangen, wenn man den Oxalessigester durch den Succinyloameisenester ¹⁾:



ersetzte.

Den Succinyloameisenester stellte ich nach den Angaben von F. Anderlini und E. Bovisi¹⁾ dar, von deren Methode ich nur insofern abwich, als ich zur Condensation des Ameisenesters und Bernsteinesters statt Natriumäthylat metallisches Natrium verwendete. Zu dem mir allein zugänglichen Referat in den Berichten füge ich noch hinzu, dass die Ausbeute etwa 80 pCt. des Bernsteinesters beträgt und der im Vacuum rectificirte Ester einen eigenthümlichen Geruch und hellblaue Fluorescenz, ähnlich dem Petroleum, zeigte.

¹⁾ F. Anderlini und E. Bovisi. Gazz. chim. 22, 2, 439—442; Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndet. 1892, II. Sem. 253—255; diese Berichte 26, Ref. 91.