

heissem Benzol gelöst, woraus es beim Erkalten in feinen Nadelchen vom Schmp. 183° krystallisirt. — Cinnamylphenylhydrazin ist in Wasser fast unlöslich, in Aether und Chloroform nur wenig löslich, während es von Alkohol und heissem Benzol leicht gelöst wird. Die von uns erhaltene Substanz ist identisch mit dem Cinnamylhydrazin, das durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Zimmtsäure oder Zimmtsäureester auf 190° von L. Knorr¹⁾ zuerst dargestellt wurde.

28. W. Autenrieth und P. Spiess: Eine einfache Bildungsweise der secundären symmetrischen Hydrazine.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. F. Sachs.)

Durch die Untersuchungen von Curtius²⁾ und seinen Mitarbeitern kennen wir bis jetzt drei allgemein anwendbare Methoden, nach welchen die secundären, symmetrischen, acidylirten Hydrazine der allgemeinen Formel $R.CO.NH.NH.CO.R$ dargestellt werden können. Das eine Verfahren besteht darin, dass man einen Ester im Ueberschuss, wohl meist bei höherer Temperatur, auf Hydrazinhydrat einwirken lässt. Das Diformylhydrazin z. B. wird durch Einwirkung von überschüssigem Ameisensäureäthylester im geschlossenen Rohr bei $100-130^{\circ}$ auf Hydrazinhydrat erhalten. Die Ausbeute an Diformylhydrazin war aber hierbei immer eine sehr mässige, wie Curtius selbst angiebt. — Nach einer zweiten Methode entstehen die secundären Hydrazine durch Erhitzen der primären Säurehydrazine; von diesen können nur einige durch schnelles Erhitzen zum Theil unzersetzt überdestillirt werden; erhitzt man sie aber dauernd über ihren Schmelzpunkt, so spalten sie Hydrazin ab und gehen in symmetrische secundäre Säurehydrazine über. Durch Kochen von Benzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.NH_2$, hat Curtius³⁾ das symm. Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$, erhalten. — Endlich werden die secundären Derivate gebildet, wenn man Jod auf die primären Hydrazide einwirken lässt.

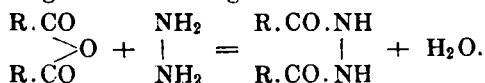
Da wir nach dem von uns ausgearbeiteten »Essigsäureanhydridverfahren«, wie aus der vorhergehenden Abhandlung zu ersehen ist, leicht in den Besitz grösserer Mengen von Anhydriden der Fettsäuren und verschiedener aromatischer Säuren gelangt sind, so lag für uns der Gedanke nahe, dieselben mit Hydrazinhydratlösung in Reaction

¹⁾ Diese Berichte 20, 1108 [1887].

²⁾ Ueber Hydrazide und Azide organischer Säuren, I. Abthl. Th. Curtius, Journ. f. prakt. Chem. 50, 275–294.

³⁾ Diese Berichte 23, 3029 [1890].

zu bringen. Eine Reihe von Versuchen hat ergeben, dass hierbei, meist in befriedigender Ausbeute, die secundären symm. Bisacyldihydrazide gebildet werden; diese Reaction verläuft demnach im Sinne der folgenden Gleichung:



Mit Hülfe derselben konnten wir verschiedene, bis jetzt nicht beschriebene, secundäre Hydrazine leicht darstellen. Man vermischt das betreffende Säureanhydrid (1 Mol.) allmählich und unter Kühlen mit etwas mehr als der berechneten Menge 50-procentiger Hydrazinhydratlösung (1 Mol. N_2H_4 entsprechend) und lässt bis zum Festwerden des Reactionsproductes in Eis stehen. Dann wird das Product abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die von uns dargestellten Bisacyldihydrazine sind hübsch krystallisirende Verbindungen.

symm.-n-Dibutyrylhydrazin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO.NH.NH.CO.C}_3\text{H}_7$.

Es entsteht nach dem angegebenen Verfahren mit guter Ausbeute beim Vermischen von *n*-Buttersäureanhydrid (Sdp. $190-193^\circ$) und Hydrazinhydratlösung und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden weissen Blättchen, die bei $162-163^\circ$ schmelzen.

0.6792 g Sbst.: 11.5 ccm N (17° , 738 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 16.27. Gef. N 16.35.

Das Dibutyrylhydrazin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und in Chloroform ziemlich leicht löslich; es reducirt die Fehling'sche Lösung, auch beim Erhitzen nicht, wohl aber die ammoniakalische Silberlösung bei längerem Kochen, und zwar unter Spiegelbildung.

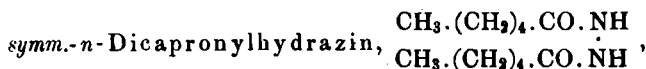
symm.-Diisovalerylhydrazin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO.NH.NH.CO.C}_4\text{H}_9$.

Isovaleriansäureanhydrid reagirt mit einer 50-procentigen Hydrazinhydratlösung recht lebhaft, indem sich die Mischung stark erwärmt; zur Vermeidung weitgehenderer Zersetzung muss daher gut gekühlt werden. Das Diisovalerylhydrazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden weissen Blättchen, die bei 184° schmelzen und in kaltem Wasser, von dem sie kaum benetzt werden, fast unlöslich sind. Von heissem Wasser, sowie von Alkohol, Chloroform und Aether werden sie verhältnissmässig leicht gelöst. — Gegen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung verhält es sich wie das *n*-Dibutyrylhydrazin.

0.1124 g Sbst.: 14.4 ccm N (15° , 737 mm). — Alkohol: 16.7 g, Sbst.: 0.3158 g. Erhöhung: 0.115°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 14.50.

Mol.-Gew. Ber. 200. Gef. 188.

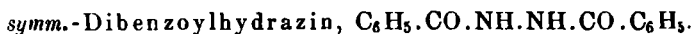


das beim Vermischen von *n*-Capronsäureanhydrid (Sdp. 240—243°) (1 Mol.) mit Hydrazinhydratlösung entsteht, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 159°. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie die bereits beschriebenen Hydrazine.

0.1537 g Stbst.: 19 ccm N (24°, 744.5 mm). — Alkohol: 13.9 g, Stbst.: 0.3177 g. Erhöhung: 0.97°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.91.

Mol.-Gew. Ber. 228. Gef. 191.



Wir haben diese Verbindung aus Hydrazinhydrat (50-procentig) und dem Oele erhalten, das nach dem Essigsäureanhydridverfahren aus Benzoëssäure gewonnen wird und ein Gemenge aus Essig-Benzoëssäureanhydrid und einfachem Benzoëssäureanhydrid darstellt. Dieses Oel erwärmt sich stark mit Hydrazinhydratlösung. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle liefern beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine Nadelchen, die bei 233° schmelzen und aus Dibenzoylhydrazin bestehen. — Auch mit Hülfe des reinen Benzoëssäureanhydrids (Schmp. 42°) kann dieses Hydrazin dargestellt werden; man löst das Anhydrid in warmem Alkohol oder in Aether auf und lässt zu dieser Lösung die Hydrazinhydratlösung zutropfen. Beim Erkalten krystallisirt das Dibenzoylhydrazin aus. Dasselbe zeigte die von Curtius (l. c.) angegebenen Eigenschaften. — Auch das Monobenzoylhydrazin scheint bei der Reaction zu entstehen.

29. W. Autenrieth und P. Spiess: Ueber Crotonsäure und Isocrotonsäure.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. F. Sachs.)

Wie aus der ersten unserer Abhandlungen zu ersehen ist, lassen sich einbasische Säuren durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Gemenge von einfachem und gemischtem Säureanhydrid überführen. Diese Säureanhydride reagiren leicht mit Anilin und Phenylhydrazin, indem hierbei die meist hübsch krystallisirenden Anilide und Phenylhydrazide der betreffenden Säuren gebildet werden.

Derartige wohldefinirbare Säurederivate dürften sich zum Vergleiche der physikalischen Eigenschaften besonders von stereoisomeren Säuren, welche nicht oder nur schwer krystallisiren, gut eignen. Von dieser Betrachtung ausgehend, haben wir die Essigsäureanhydrid-