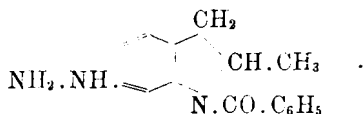


128. J. v. Braun: Benzoyl-dihydromethylketol-hydrazin, ein neues Reagens auf Galaktose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. April 1916.)

Die außerordentlich großen Unterschiede, welche in der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Hexosen und Pentosen dem Diphenylmethan-dimethyldihydrazin, $[\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, gegenüber zutage treten¹⁾, lassen erwarten, daß unter den komplizierter gebauten Hydrazinen sich wohl noch manche finden werden, die ein differentes Verhalten den einzelnen Gliedern der Zuckerreihe gegenüber zeigen und demnach für die Erkennung und Charakterisierung der einzelnen Zucker von Bedeutung sein werden. Ich habe aus diesem Grunde von den zahlreichen, in den letzten Jahren von mir dargestellten Aminoverbindungen der aromatischen Reihe mit mehr oder weniger kompliziertem Bau des Moleküls eine ganze Anzahl in die zugehörigen Hydrazine verwandelt und habe unter den so dargestellten substituierten Phenylhydrazinen bis jetzt in der Tat eins gefunden, das mit Rücksicht auf sein sehr charakteristisches Verhalten der Galaktose gegenüber in Verbindung mit seiner relativ leichten Zugänglichkeit größere Beachtung verdient. Es ist dies das Phenylhydrazin, in welchem der benzoyleerte Dihydromethylketol-Komplex enthalten ist:



Zur Darstellung geht man vom Benzoyl-dihydromethylketol aus, nitriert es in saurer Lösung in *meta*-Stellung zum Stickstoff²⁾, reduziert zum *m*-Amino-*N*-benzoyl-dihydromethylketol — was ungemein glatt erfolgt³⁾ — und ersetzt in der üblichen Weise die Aminogruppe durch den Hydrazinrest. Zu diesem Zweck löst man 16 g Base in 8 ccm konzentrierter Salzsäure und 24 ccm Wasser, versetzt die klare Lösung mit 150 ccm konzentrierter Salzsäure und läßt unter Eiskühlung 4.8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser langsam zufließen, wobei Rotfärbung und Abscheidung eines festen Niederschlags erfolgt. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen wird eine eiskalte Lösung von 56 g Zinnsalz in 56 ccm konzentrierter Salzsäure zugesetzt; die rote Farbe schlägt dabei in gelb um, und das Zinndoppelsalz scheidet sich ab; wenn nach 2—3-stündigem Stehen in der Kälte die gelbe Farbe ver-

¹⁾ J. v. Braun, B. **43**, 1495 [1910].

²⁾ J. v. Braun, A. Grabowski und M. Rawicz, B. **46**, 3181 [1913]

³⁾ B. **47**, 492 [1914].

schwunden ist, wird mit Wasser verdünnt, das Zinnsalz — eventuell durch Zerdrücken mit einem Glasstab — in Lösung gebracht und das Hydrazin mit gut gekühlter, carbonatfreier Natronlauge ausgefällt. Es scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber, wenn man etwas Äther zusetzt und gut durchschüttelt, bald fest. Man saugt auf Leinwand ab, trocknet den schwach gelben, aus Schuppen bestehenden Niederschlag auf Ton und krystallisiert aus Alkohol um. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Hydrazin sofort rein in farblosen Nadeln ab; der im Filtrat verbleibende Teil kann ebenso rein durch Petroläther ausgefällt werden. Die Gesamtausbeute beträgt 10 g, also über 60 %.

0.1571 g Subst.: 0.4132 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.1666 g Subst.: 23.6 ccm N (25°, 754 mm).

C₁₆H₁₇ON₃. Ber. C 71.91, H 6.37, N 15.73.

Gef. » 71.73, » 6.37, » 15.60.

Das neue Hydrazin schmilzt bei 150—151°, löst sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther, Petroläther. Trocken ist es, wie es scheint, unbegrenzt haltbar.

Das Chlorhydrat fällt in Äther zunächst ölig aus und wird erst nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol-Äther fest. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und schmilzt bei 197°.

Das Semicarbazid-Derivat scheidet sich bei der Umsetzung mit Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung sofort fest ab; aus Alkohol, der es leicht aufnimmt, wird es bei Zusatz von Wasser und Reiben mit dem Glasstab als feines Pulver vom Schmp. 213° abgeschieden.

0.1356 g Subst.: 22 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₇H₁₈O₂N₄. Ber. N 18.07. Gef. N 18.18.

Das mit Phenylsenföl entstehende Phenylthiosemicarbazid ist sehr schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 204°.

Die mit aliphatischen Aldehyden entstehenden Kondensationsprodukte bilden sich leicht, zeigen aber nur geringe Krystallisationsfreudigkeit, die Derivate der aromatischen Aldehyde sind fest und in Alkohol sehr schwer löslich (das Derivat des einfachsten Vertreters, des Benzaldehyds, schmilzt bei 190—191°).

Was die Zucker betrifft, so scheiden die salzsauren, mit Natriumacetat versetzten Lösungen des Hydrazins gar nichts ab, wenn man sie mit Dextrose, Fructose, Mannose, Arabinose, Xylose versetzt. Mit Galaktose beginnt — in konzentrierten Lösungen nach ½ Stunde, in verdünnten nach 1—2 Stunden — eine Trübung, die allmählich zur Abscheidung einer schönen farblosen Krystallmasse führt, deren Menge beim Stehen über Nacht auf 80 % der Theorie steigt.

Die Verbindung ist in Alkohol auch in der Wärme kaum löslich, löst sich etwas in heißem Wasser, spielend leicht in Pyridin und schmilzt bei 181° unter Aufschäumen.

0.1450 g Subst.: 12.4 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{22}H_{27}O_6N_3$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.78.

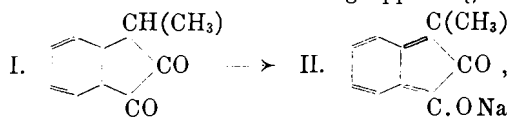
Sie dürfte sich gut eignen, um in zweifelhaften Fällen einen bequemen Identitätsnachweis für die Galaktose zu führen.

129. J. v. Braun und K. Heider: Untersuchungen in der Indenreihe. II. (Derivate des 3-Methyl-1.2-diketohydrindens).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

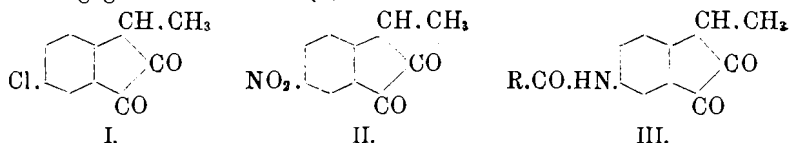
(Eingegangen am 26. April 1916.)

Vor drei Jahren¹⁾ hat der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Kirschbaum das 3-Methyl-1.2-diketohydrinden (I.) beschrieben, welches synthetisiert worden war, um festzustellen, inwieweit diese formal dem Isatin sehr analoge Verbindung diesem in der Eigenfarbe und in dem Verhalten gegen Alkalien ähnelt. Sowohl in diesen zwei Punkten als auch in Bezug auf die Indopheninreaktion ergab sich weitgehendste Analogie, und speziell in Bezug auf die mit bedeutender Farbvertiefung verbundene Salzbildung konnte der Schluß gezogen werden, daß sie unter *ortho*-chinoider Umgruppierung des Moleküls:



vonstatten geht. Die schwache Seite der Untersuchung bestand darin, daß das Diketon nur in zähflüssiger, nicht destillierbarer Form gewonnen werden konnte, und lediglich seine Derivate (Disemicarbazon, Chinoxalinderivat) analysiert worden waren. Als Fortsetzung der Untersuchung mußte daher vor allem die Synthese von Abkömmlingen des Diketons angestrebt werden, die in analysenreiner Form zu fassen waren und ein geeigneteres Material zur Untersuchung der neuartigen *ortho*-chinoiden Keto-Enol-Tautomerie abgeben würden.

Um dieses Ziel zu erreichen, versuchten wir zuerst das in *meta*-Stellung gechlorte Derivat (I.) darzustellen.



¹⁾ B. 46, 3041 [1913].