

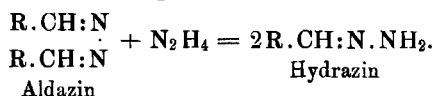
541. Th. Curtius und H. Franzen: Ueber Benzalhydrazine,  
R.CH:N.NH<sub>2</sub>.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

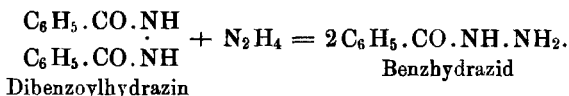
(Eingegangen am 14. August 1902).

Schon früher hat der Eine von uns mit Pflug<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Benzaldehyd mit überschüssigem Hydrazinhydrat unter Zusatz von Baryumoxyd Benzalhydrazin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.NH<sub>2</sub>, dargestellt. Ebenso hat derselbe mit Lublin<sup>2)</sup> durch Condensation der drei Nitrobenzaldehyde mit Hydrazinhydrat die drei Nitrobenzalhydrazine gewonnen.

Sehr leicht gelingt es nun, beliebige Mengen dieser bisher wenig gekannten Basen, R.CH:N.NH<sub>2</sub>, welche bekanntlich grosse Neigung besitzen, in die Aldazine R.CH:N.N:CH.R<sup>3)</sup> überzugehen, durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit den Benzaldazinen darzustellen. Das Mol. Benzaldazin wird hierbei unter Aufnahme von 1 Mol. Hydrazin in 2 Mol. Benzalhydrazin aufgelöst:

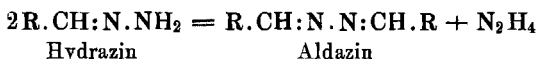


Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor, wie bei der von Stollé untersuchten Spaltung von 1 Mol. Dibenzoylhydrazin durch 1 Mol. Hydrazinhydrat in 2 Mol. Benzhydrazid:



Die von uns so erhaltenen Benzalhydrazine sind meistens feste, farblose Körper, die sich im Vacuum unersetzt destilliren lassen.

Sie zeigen alle, wie schon bekannt, das Bestreben, sich nach der Gleichung



in Aldazine und Diamid zu zersetzen. Salze der Hydrazine R.CH:N.NH<sub>2</sub> liessen sich wegen dieses leichten Ueberganges in Aldazine nicht darstellen, mit Ausnahme der Pikrate, welche man als schön gelbe Niederschläge beim Zusammenmischen der Componenten in benzolischer Lösung erhält.

Mit Aldehyden geben die Benzalhydrazine leicht Condensationsproducte, die aber nur schwer in reinem Zustande zu erhalten sind.

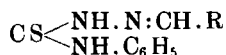
<sup>1)</sup> Curtius und Pflug, Journ. für prakt. Chem. [2], 44, 537.

<sup>2)</sup> Curtius und Lublin, diese Berichte 33, 2460 [1900].

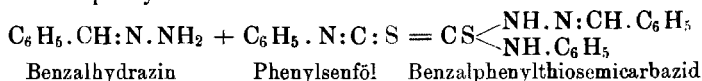
<sup>3)</sup> Stollé, Habilitationsschrift, Heidelberg 1899. Druck von Ph. Wiese.

Es sind gelb gefärbte Körper, die alle Eigenschaften der Aldazine zeigen.

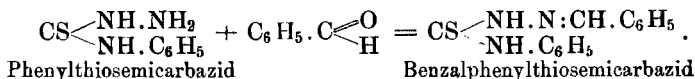
Besonders leicht bilden sich dagegen Condensationsproducte mit Phenylsenföf von der Zusammensetzung



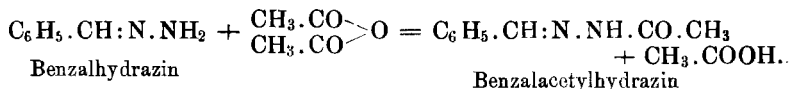
die Benzalphenylthiosemicarbazide:



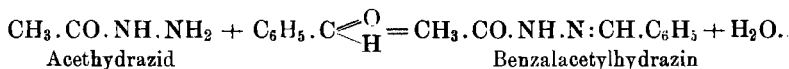
Diese Körper sind identisch mit den von Pulvermacher<sup>1)</sup> durch Condensation von Phenylthiosemicarbazid mit Aldehyden dargestellten Verbindungen



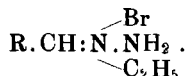
Essigsäureanhydrid wirkt auf die Benzalhydrazine acetylirend ein; indem sich vorwiegend die Monoacetylderivate  $\text{R.CH:N.NH.CO.CH}_3$  bilden. z. B.:



Diese Körper sind identisch mit den Condensationsproducten der Monoacyldihydrazine  $\text{R.CO.NH.NH}_2$  mit Aldehyden

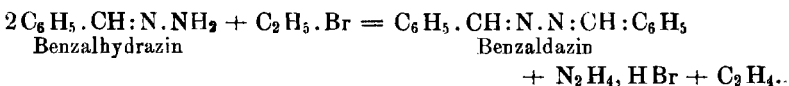


Es gelang nicht, durch Einwirkung von Bromäthyl oder Jodäthyl auf Benzalhydrazin zu Ammoniumverbindungen von der Constitution



zu gelangen, wie solche sich sonst leicht aus *asymm.* Hydrazinen bilden<sup>2)</sup>. Bei der Einwirkung von Bromäthyl bildete sich vielmehr Aldazin neben bromwasserstoffsäurem Diammoniumsalz.

Ausserdem entsteht höchst wahrscheinlich Aethylen, wie auch aus Jodäthyl und Hydrazinhydrat unter Umständen Aethylen<sup>3)</sup>, aus Benzylchlorid und Hydrazinhydrat Stilben<sup>3)</sup> entstehen kann. Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 613 [1894].    <sup>2)</sup> Fischer, Ann. d. Chem. 190, 157.

<sup>3)</sup> v. Rothenburg, diese Berichte 26, 865, [1893].

Benzalhydrazin<sup>1)</sup>,  $C_6H_5.CH:N.NH_2$ 

25 g Benzaldazin wurden allmählich in 20 g siedendes Hydrazinhydrat eingetragen. Das Benzaldazin schmilzt und löst sich dann nach kurzer Zeit unter Entfärbung in dem Hydrazinhydrat auf. Nach dem Erkalten besteht die Flüssigkeit aus zwei Schichten. Das Benzalhydrazin wurde mit Aether aufgenommen, einen Tag über Kali getrocknet und im Vacuum fractionirt. Ausbente: 22 g = 75 pCt. der Theorie. Die Base zeigte die von Curtius und Pflug<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften.

Benzalhydrazinpicrat,  $C_6H_5.CH:N.NH_2$ ,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ , erhält man beim Zusammenmischen äquimolekularer Mengen von Benzalhydrazin und Pikrinsäure in benzolischer Lösung als dicken, gelben Niederschlag, der in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

18.22 g Sbst.: 31 ccm N (20°, 766 mm).

Ber. N 20.06. Gef. N 19.62.

Benzalphenylthiosemicarbazid,  $C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH.C_6H_5$ .

Aequimolekulare Mengen Phenylsenföl und Benzalhydrazin wurden in absolut alkoholischer Lösung zusammengemischt und zum Sieden erhitzt. Das Reactionsgemisch erstarrt nach kurzer Zeit in der Hitze zu einem Brei feiner, weisser Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 189° zeigten, während Pulvermacher<sup>2)</sup> den Schmp. 192° angiebt.

0.1809 g Sbst.: 25.8 ccm N (21°, 764 mm).

Ber. N 16.47. Gef. N 16.32.

Benzalacetylhydrazin<sup>3)</sup>,  $C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH_3$ .

Benzalhydrazin wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen, wobei sofort stürmisches Aufkochen eintritt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Gemisch gelber und weisser Krystalle, welche nach dem Absaugen und Trocknen durch Behandeln mit Aether, in welchem sich nur das gelbe Benzaldazin (Schmp. 93°) löst, getrennt wurden. Die zurückbleibenden, schneeweissen Krystalle zeigten den angegebenen Schmelzpunkt des Benzalacetylhydrazins, 134°.

0.1879 g Sbst.: 28.6 mm N (20°, 764 mm).

Ber. N 17.28. Gef. N 17.51.

## Einwirkung von Bromäthyl auf Benzalhydrazin.

Benzalhydrazin wurde mit überschüssigem Bromäthyl 6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es schied sich allmählich eine weisse Substanz ab, während die überstehende Flüssigkeit sich gelb färbte. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Bromäthyl

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Curtius und Schäfer, Journ. für prakt. Chem. [2], 51, 186.

nachgewaschen, bis die Gelbfärbung verschwunden war. Beim Verdunsten des Bromäthyls blieb fast die ganze, dem angewandten Benzalhydrazin entsprechende Menge Benzaldazin zurück. Die weissen Krystalle zeigten den Schmp.  $85^{\circ}$ , lösten sich leicht in Wasser und gaben, mit Benzaldehyd geschüttelt, gelbes Benzaldazin vom Schmp.  $93^{\circ}$ . Wie auch aus der Analyse hervorgeht, lag bromwasserstoffsaurer Hydrazin,  $N_2H_4 \cdot HBr$ , vor.

0.1850 g Sbst.: 40 ccm N ( $19^{\circ}$ , 765 mm).

Ber. N 24.78. Gef. N 25.02.

*o*-Oxybenzalhydrazin,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH_2$  aus *o*-Oxybenzalazin.

Wurde schon von Cajar<sup>1)</sup> aus Salicylaldehyd und Hydrazinhydrat dargestellt und näher beschrieben. — *o*-Oxybenzalazin wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat mehrere Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Aldazin löst sich sofort mit gelber Farbe auf. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem weissen Krystallkuchen. Derselbe wurde abgepresst und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schmp.  $96^{\circ}$ .

0.1799 g Sbst.: 32 ccm N ( $20^{\circ}$ , 766 mm).

Ber. N 20.59. Gef. N 20.52.

*o*-Oxybenzalhydrazin pikrat,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH_2$ ,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ , wurde wie das Pikrat des Benzalhydrazins als gelbes, sehr schwer lösliches Krystallpulver gewonnen.

0.1699 g Sbst.: 28.7 ccm N ( $18^{\circ}$ , 637 mm).

Ber. N 19.17. Gef. N 18.91.

*o*-Oxybenzalphenylthiosemicarbazid,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ , wurde erhalten wie die beschriebene Verbindung des Benzalhydrazins. Weisse Blättchen oder Nadeln aus Alkohol,

0.1807 g Sbst.: 24 ccm N ( $19^{\circ}$ , 763 mm).

Ber. N 15.50. Gef. N 15.33.

2.4.5-Trimethylbenzalhydrazin,  $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH : N \cdot NH_2$ , aus 2.4.5-Trimethylbenzalazin.

2.4.5-Trimethylbenzalazin<sup>2)</sup> wurde langsam in siedendes Hydrazinhydrat eingetragen. Nach achtstündigem Kochen hat sich Alles gelöst, und beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem weissen Krystallkuchen. Derselbe wurde mit Aether aufgenommen, über Kali getrocknet und im Vacuum fractionirt. Sdp.  $165-166^{\circ}$  bei 14 mm Druck. In der Vorlage erstarrt das Destillat zu farblosen Krystallen vom Schmp.  $70^{\circ}$ . Leicht löslich in allen organischen Solventien.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2806 [1898].

<sup>2)</sup> W. Graf, Beitrag zur Kenntniss der arom. Aldehyde, Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. Druck von J. Hörning.

0.1808 g Sbst.: 27.5 ccm N (18°, 737 mm).

Ber. N 17.28. Gef. N 17.03.

2.4.5-Trimethylbenzalhydrazinpicrat,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ . Erhalten wie die vorher beschriebenen Pikrate. Gelbes, krystallines, schwer lösliches Pulver vom Schmp. 170—171°.

0.1841 g Sbst.: 27.8 ccm N (19°, 768 mm).

Ber. N 17.99. Gef. N 17.55.

Die Condensationsproducte von 2.4.5-Trimethylbenzalhydrazin mit Aldehyden wurden durch Zusammenmischen der beiden Componenten in absolut-ätherischer Lösung gewonnen. Sie zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt.

2.4.5-Trimethylbenzal-Benzylidenhydrazin,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Gelbe Nadeln aus Alkohol.

0.1808 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 739 mm).

Ber. N 11.20. Gef. N 11.05.

2.4.5-Trimethylbenzal-*o*-Oxybenzylidenhydrazin,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . Gelbe Nadeln aus Alkohol.

0.1830 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 749 mm).

Ber. N 10.53. Gef. N 10.18.

4-Methylbenzalhydrazin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{NH}_2$ . Wurde wie 2.4.5-Trimethylbenzalhydrazin aus 4-Methylbenzal-dazin<sup>1)</sup> gewonnen. Weisse, krystalline Masse vom Schmp. 56°, Sdp. 148° bei 12 mm Druck.

0.1778 g Sbst.: 33.4 ccm N (18°, 742 mm).

Ber. N 20.90. Gef. N 21.17.

4-Methylbenzalhydrazinpicrat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ . Gelbes, krystallines Pulver vom Schmp. 175—176°.

0.1926 g Sbst.: 33.6 ccm N (16°, 745 mm).

Ber. N 19.28. Gef. N 19.93.

4-Methylbenzal-Benzylidenhydrazin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Wurde aus 4-Methylbenzalhydrazin und Benzaldehyd wie angegeben dargestellt. Gelbe Nadeln aus Alkohol.

0.1786 g Sbst.: 19.7 ccm N (19°, 768 mm).

Ber. N 12.61. Gef. N 12.82.

*m*-Chlorbenzalhydrazin,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{NH}_2$ . Wurde wie die vorher beschriebenen Hydrazine aus *m*-Chlorbenzal-dazin bereitet. Weisse, krystalline Masse, welche bei 163—164° unter 20 mm Druck siedet.

0.1716 g Sbst.: 28 ccm N (18°, 737 mm).

Ber. N 18.12. Gef. N 18.26.

<sup>1)</sup> Gattermann, diese Berichte 30, 1622 [1897], 31, 1149 [1898].

*m*-Chlorbenzal-Benzylidenhydrazin,  $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.N:CH.C}_6\text{H}_5$ . Wurde aus *m*-Chlorbenzalhydrazin und Benzaldehyd bereitet. Gelbe Nadeln aus Alkohol.

0.1839 g Sbst.: 18.7 ccm N (18°, 764 mm).

Ber. N 11.55. Gef. N 11.81.

Die Untersuchungen über die Hydrazine  $\text{R.CH:N.NH}_2$  werden im hiesigen Institute fortgesetzt.

#### 542. Th. Curtius und H. Franzen: Darstellung von Säurehydraziden aus Diammoniumsalzen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Wie man durch Erhitzen der Ammoniumsalze organischer Säuren zu den Säureamiden gelangt, erhält man durch Erhitzen der Diammoniumsalze organischer Säuren die entsprechenden Säurehydrazide:



Diammoniumsalz            Säurehydrazid

Diese einfache Bildung der Säurehydrazide bietet den grossen Vortheil, dass man die Darstellung der Ester, Chloride, Amide, Anhydride umgeht.

Die Diammoniumsalze organischer Säuren sind meist auffallend niedrig schmelzende Verbindungen, namentlich die der Fettreihe. Manche, wie die Salze der Propion und Milch-Säure, konnten nicht in festem Zustande erhalten werden. Aus den niedrig schmelzenden Diammoniumsalzen entstehen ausschliesslich die Hydrazide  $\text{R.CO.NH.NH}_2$  in sehr guter Ausbeute, während beim Erhitzen der höher schmelzenden Salze auch noch secundär Diacidylhydrazine,  $\text{R.CO.NH.NH.CO.R}$ , entstehen.



Diammoniumsalz            Diacidylhydrazin

Die Bildung von Diacidylhydrazinen aus Hydraziden hat der Eine von uns schon früher beobachtet<sup>1)</sup>.

Zur Darstellung der Diammoniumsalze der organischen Säuren werden äquimolekulare Mengen Hydrazinhydrat und Säure in absolut-alkoholischer Lösung gemischt und die Lösung im Vacuum verdunstet. Die trocknen Salze werden am Rückflusskühler einfach einige Zeit zum Sieden erhitzt, worauf die Wasserabspaltung beendet ist.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 50, 281.