

567. A. D. Maurenbrecher: Ueber die Diphenylhydrazone einer Reihe von Aldehyden.

[Aus der Dissertation von Dr. A. D. Maurenbrecher, Göttingen 1906, mitgetheilt von B. Tollens.]

(Eingegangen am 9. October 1906.)

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit ist der Rückstand des Aethers, mit welchem wir die beim Zersetzen des Arabinose-Diphenylhydrazons aus Cacaobohnen mittels Formaldehyd erhaltene Flüssigkeit geschüttelt hatten (s. S. 3578). Dieser Rückstand war erst ölig, er krystallisirte jedoch allmählich in der Kälte und liess sich nach dem Liegen auf Thon mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, indem das zuerst ausgefallene Oel nach dem Impfen mit etwas der zurückbehaltenen Substanz bald wieder krystallisirte.

Es waren weisse Krystalle, und beim allmählichen Verdunsten einer ätherischen Lösung bildeten sich grosse, anscheinend quadratische Tafeln.

Der Schmelzpunkt war 34.5—35° und folglich derselbe wie derjenige des reinen Diphenylhydrazins. Letzteres konnte die Substanz jedoch nicht sein, weil sie beim Erwärmen mit Phloroglucin und concentrirter Salzsäure weissliche, bald gelb und roth werdende Flocken gab und folglich die von Clowes und Tollens¹⁾ beschriebene Reaction des gebundenen Formaldehyds zeigte.

In dem Gedanken, dass wir es mit Formaldehyd-Diphenylhydrazon zu thun hatten, brachten wir die Componenten zusammen und erhielten in der That denselben Körper mit allen seinen Eigenschaften. Später stellte Hr. Dr. Maurenbrecher mit anderen Aldehyden die betreffenden Hydrazone dar, um ein neues Mittel zu liefern, vorkommenden Falles solche Aldehyde zu identificiren.

a) Formaldehyd-Diphenylhydrazon, $\text{CH}_2:\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

6 g reines krystallisirtes Diphenylhydrazin, welches aus Kahlbaum's Hydrochlorat durch Schütteln mit Aether und Natronlauge gewonnen war (s. diese Berichte **38**, 500 [1905]) und 3 g 34-proc. Formaldehydlösung wurden in wenig Alkohol gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten abgeschiedene Oel krystallisirte nach dem Impfen mit der früher erhaltenen Substanz, schmolz nach dem Umkrystallisiren der Täfelchen bei 34—35° und zeigte die Formaldehyd-Reaction.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2841 [1899].

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. C 79.55, H 6.16, N 14.29¹⁾.
 Gef. » 79.31, 79.62, » 5.63, 6.20, » 14.15.

b) Acetaldehyd-Diphenylhydrazon²⁾, $C_2H_4:N_2(C_6H_5)_2$.

3 g Acetaldehyd, wenig Alkohol, 6 g Diphenylhydrazin schieden unter Wärmeentwicklung ein Oel ab, welches sich zunächst wieder löste nach 2 Stunden waren weisse Krystalle abgeschieden, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein waren und den Schmelzpunkt 59—60° zeigten.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 79.92, H 6.73, N 13.36.
 Gef. » 79.73, 79.75, » 6.54, 6.62, » 13.36.

c) Propionaldehyd-Diphenylhydrazon, $C_3H_6:N_2(C_6H_5)_2$.

3 g Diphenylhydrazin, 3 g Alkohol, 3 g Propionaldehyd entwickelten Wärme und schieden ein dickes Oel aus, welches nach längerem Stehen bei —20° krystallinisch wurde, aber sich beim Steigen der Temperatur wieder verflüssigte. Bei starker Winterkälte gelang es Maurenbrecher, das Hydrazon aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt wurde bei 20—21° gefunden.

$C_{15}H_{16}N_2$. Ber. C 80.27, H 7.21, N 12.52.
 Gef. » 80.08, » 7.08, » 12.74.

d) Normal-Butyraldehyd-Diphenylhydrazon.

Das aus 2 g Diphenylhydrazin und 0.8 g Butyraldehyd unter Wärmeentwicklung abgeschiedene dunkle Oel krystallisirte selbst nach wiederholtem Abkühlen auf —20 bis —25° nicht. Von weiterer Untersuchung wurde abgesehen.

e) Isobutyraldehyd-Diphenylhydrazon, $C_4H_8:N_2(C_6H_5)_2$.

2 g Diphenylhydrazin und 0.8 g Isobutyraldehyd gaben ein Oel, welches bei starker Abkühlung krystallisirte und auch bei Zimmertemperatur fest blieb, sodass die Masse schnell abgesogen, mit wenig verdünntem Alkohol nachgewaschen, zwischen Papier gepresst und nachher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Schmp. 30—30.5°

$C_{16}H_{18}N_2$. Ber. C 80.58, H 7.63, N 11.79.
 Gef. » 80.93, » 7.49, » 12.07.

f) Isovaleraldehyd-Diphenylhydrazon, $C_5H_{10}:N_2(C_6H_5)_2$.

2 g Diphenylhydrazin, 5 g Alkohol und 1 g Isovaleraldehyd gaben ein bei niedriger Temperatur fest werdendes Oel und nach dem Um-

¹⁾ Siehe die Einzeldaten der Analysen in der Dissertation.

²⁾ Dies Hydrazon ist schon von v. Miller, Plöchl und Rohde dargestellt worden; es schmilzt nach ihnen bei 60—61° (diese Berichte 25, 2063 [1892]).

krystallisiren aus verdünntem Alkohol reine Krystalle von 36—36.5° Schmelzpunkt.

$C_{17}H_{20}N_2$. Ber. C 86.86, H 8.01, N 11.13.
Gef. » 80.60, » 8.11, » 11.24.

g) *o*-Toluylaldehyd-Diphenylhydrazon¹⁾, $C_8H_8:N_2(C_6H_5)_2$.

Die Mischung von 3 g Diphenylhydrazin und 2 g *o*-Toluylaldehyd wurde in einer Kältemischung nach einiger Zeit fest. Nach dem Umkrystallisiren bestand das Hydrazon aus schönen, langen Nadeln von 103—104° Schmelzpunkt.

$C_{20}H_{18}N_2$. Ber. C 83.84, H 6.35, N 9.81.
Gef. » 84.01, » 6.18, » 9.97.

h) *m*-Toluylaldehyd-Diphenylhydrazon, $C_8H_8:N_2(C_6H_5)_2$.

Es wurde ebenso wie das *o*-Derivat bereitet und bildete quadratische, blaugelbe Tafeln, welche auch in verdünntem Alkohol leicht löslich waren und bei 74—75° schmolzen.

$C_{20}H_{18}N_2$. Ber. C 83.84, H 6.35, N 9.81.
Gef. » 84.06, » 6.34, » 10.05.

i) *p*-Toluylaldehyd-Diphenylhydrazon, $C_8H_8:N_2(C_6H_5)_2$.

Wie seine Isomeren dargestellt, bildete es bei 83—84° schmelzende, in 50-proc. Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln.

$C_{20}H_{18}N_2$. Ber. C 83.84, H 6.35, N 9.81.
Gef. » 84.05, » 6.16, » 10.16.

k) Zimmtaldehyd-Diphenylhydrazon, $C_9H_8:N_2(C_6H_5)_2$.

3.3 g Diphenylhydrazin, 5 ccm Alkohol und 2.8 g Zimmtaldehyd geben nach kurzem Erhitzen im Wasserbade ein bald fest werdendes Oel, und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol glänzende gelbe, bei 135—136° schmelzende Nadeln.

¹⁾ Wie zu den übrigen Versuchen wurden auch hier Präparate von Kahlbaum angewandt.

Die Analysen der Diphenylhydrazone von Aldehyden verschiedener Zusammensetzung beweisen, dass die angewandten Präparate wirklich die richtigen gewesen sind. Bei den Diphenylhydrazonen der drei isomeren Toluylaldehyde ist dieses Kennzeichen der Zusammensetzung zwar vorhanden, aber es bildet keinen Beweis für die Identität der Isomeren.

Hr. Dr. Maurenbrecher hat sich einstweilen auf die bewährte Reinheit der Kahlbaum'schen Präparate verlassen; es möchten die Resultate aber nur mit einer gewissen Reserve zu betrachten sein, bis die betreffenden Hydrazone mit selbstbereiteten Toluylaldehyden wieder dargestellt und auf Schmelzpunkte und sonstige Eigenschaften controllirt worden sein werden.

$C_{21}H_{18}N_2$. Ber. C 84.49, H 6.06, N 9.45.
Gef. » 84.76, » 6.10, » 9.58.

l) Cuminol-Diphenylhydrazon, $C_{10}H_{12}:N_2(C_6H_5)_2$.

2.4 g Diphenylhydrazin und 2 g Cuminol gaben ein Oel, welches in einer Kältemischung erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren bildete das Hydrazon hellgelbe, lange, bei 78.5—79.5° schmelzende Nadeln.

$C_{22}H_{22}N_2$. Ber. C 83.89, H 7.12, N 8.99.
Gef. » 84.10, » 6.91, » 9.20.

m) *m*-Oxybenzaldehyd-Diphenylhydrazon,
 $C_7H_6O:N_2(C_6H_5)_2$.

1.5 g Diphenylhydrazin und 2 g *m*-Oxybenzaldehyd wurden gemischt. In einem auf einen Objectträger gebrachten Tropfen trat allmählich Krystallisation ein, und als von diesem ab die Hauptmenge geimpft wurde, krystallisirte auch diese nach und nach. Das Hydrazon bildete nach mehrfachem Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol lange, gelbe Nadeln von 118—119° Schmp.

$C_{19}H_{16}N_2O$. Ber. C 79.10, H 5.61, N 9.74.
Gef. » 78.84, » 5.46, » 9.88.

n) *p*-Oxybenzaldehyd-Diphenylhydrazon.

Beim Mischen der Bestandtheile bildete sich zwar ein beim Abkühlen krystallisirendes Oel, dies liess sich jedoch nicht genügend reinigen, sodass von näherer Untersuchung Abstand genommen wurde.

o) Vanillin-Diphenylhydrazon, $C_8H_8O_2:N_2(C_6H_5)_2$.

2-Diphenylhydrazin und 2 g Vanillin bildeten nach dem Mischen bei Zimmertemperatur allmählich schöne, violette Nadeln, welche beim Umkrystallisiren ihre Farbe behielten und bei 130—131° schmolzen.

$C_{20}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 75.41, H 5.71, N 8.82.
Gef. » 75.76, » 5.68, » 9.22.

p) Piperonal-Diphenylhydrazon, $C_9H_6O_2:N_2(C_6H_5)_2$.

2.4 g Diphenylhydrazin wurden zu einer Lösung von 2 g Piperonal in 5 ccm 95-procentigem Alkohol gesetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen im Wasserbade schied sich ein beim Abkühlen krystallisirendes Oel aus. Nach dem Umkrystallisiren bildete das Hydrazon schwach gelbe Tafeln von 134—135° Schmp.

$C_{20}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 75.89, H 5.11, N 8.88, O 10.12.
Gef. » 75.70, » 5.09, » 9.02, » —.

Von Maurenbrecher sind dargestellt:

Diphenylhydrazone von	Formel	Krystallform und Farbe	Schmelz- punkt
1. Formaldehyd . . .	$C_{13}H_{12}N_2$	Weisse Tafeln	34.5—35°
2. Acetaldehyd . . .	$C_{14}H_{14}N_2$	Weisse Tafelchen	59—60° ¹⁾
3. Propionaldehyd . . .	$C_{15}H_{16}N_2$	Lange weisse Nadeln	20—21°
4. Butyraldehyd . . .	$C_{16}H_{18}N_2$	Oel	—
5. Isobutyraldehyd . . .	$C_{16}H_{18}N_2$	Weisse Tafelchen	30—30.5°
6. Isovaleraldehyd . . .	$C_{17}H_{20}N_2$	Weisse Tafelchen oder Prismen	36—36.5°
7. <i>o</i> -Toluylaldehyd . . .	$C_{20}H_{18}N_2$	Weisse Nadeln	103—104°
8. <i>m</i> -Toluylaldehyd . . .	$C_{20}H_{18}N_2$	Blassgelbe Tafeln	74—75°
9. <i>p</i> -Toluylaldehyd . . .	$C_{20}H_{18}N_2$	Weisse Nadeln	83—84°
10. Zimmtaldehyd . . .	$C_{21}H_{18}N_2$	Hochgelbe Nadeln	135—136°
11. Cuminol	$C_{22}H_{22}N_2$	Hellgelbe Nadeln	78.5—79.5°
12. <i>m</i> -Oxybenzaldehyd . . .	$C_{19}H_{16}N_2O$	Gelbliche Nadeln	118—119°
13. Vanillin	$C_{20}H_{18}N_2O_2$	Violette Blättchen	130—131°
14. Piperonal	$C_{20}H_{16}N_2O_2$	Weisse Tafeln	134—135°
Von Anderen sind noch dargestellt:			
15. Benzaldehyd ²⁾ . . .	$C_{19}H_{16}N_2$	Kleine gelbe Krystalle	122°
16. <i>o</i> -Oxybenzaldehyd . . .	$C_{19}H_{16}N_2O$	Farblose Nadeln	138.5°
17. Furfurol ³⁾	$C_{17}H_{14}N_2O$	Hellgelbe Nadeln	90°

568. W. Vaubel: Ueber die Molekulargrösse des Indigos.

(Eingegangen am 9. October 1906.)

In No. 12 der Berichte veröffentlichen C. Beckmann und W. Gabel unter obiger Bezeichnung eine Arbeit, in der sie die von ihnen gefundenen Resultate der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode wiedergeben. Da diese Ergebnisse in einigen Punkten mit den von mir⁴⁾ früher erhaltenen differiren, sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Ich habe nur einige wenige Versuche nach der ebullioskopischen Methode angestellt. Da mich die Resultate nicht befriedigten und mir auch eine Zersetzung bei längerer Dauer des Erhitzens einzutreten schien, habe ich diese Angelegenheit nicht weiter verfolgt, zumal ich ja auch mittels der kryoskopischen Methode Resultate erhalten hatte, die zeigten, dass auch in der Kälte in gewissen Lösungs-

¹⁾ v. Miller, Plöchl und Rohde, diese Berichte 25, 2063 [1892].

²⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 179.

³⁾ Stahel, diese Berichte 23, Ref. 582 [1890].

⁴⁾ W. Vaubel, Chem.-Ztg. 25, II, 725 [1901]. Zeitschr. für Farben- und Textil-Chem. 1, 39 [1902].