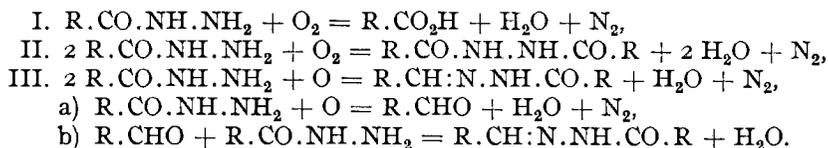


**117. Ludwig Kalb und Otto Groß:
Über die Darstellung von Aldehyden durch Oxydation primärer
Säure-hydrazide.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 3. Februar 1926.)

Die Oxydation der primären, am Stickstoff unsubstituierten Säure-hydrazide kann bekanntlich je nach Umständen entweder unter völliger Abspaltung des Hydrazin-Restes zu den Carbonsäuren (I) oder auch zur Bildung stickstoff-haltiger Produkte führen. So erhielten Th. Curtius und G. Struwe¹⁾ durch Behandlung von Benzhydrazid mit Jod oder Quecksilberoxyd *N,N'*-Dibenzoyl-hydrazin (II) und gründeten darauf ein ziemlich allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung symmetrischer sekundärer Hydrazide.



Weiterhin stellte Th. Curtius²⁾ fest, daß Benzhydrazid bei mehrwöchigem Stehen in alkalischer Lösung Benzal-benzoyl-hydrazin liefert. Diese als Übergang eines Carbonsäure-Derivates in ein Aldehyd-Derivat bedeutsame Reaktion übertrugen dann Th. Curtius und H. Melsbach³⁾ auf eine Reihe kernsubstituierter Benzhydrazide und erklärten sie in der Weise, daß Benzhydrazid sich zunächst zu freiem Hydrazin und *N,N'*-Dibenzoyl-hydrazin disproportioniere, wonach letzteres durch das Hydrazin zum Benzalderivat reduziert werde.

Inzwischen hatte A. Darapsky⁴⁾ die wichtige Beobachtung gemacht, daß dasselbe Benzal-benzoyl-hydrazin auch erhältlich ist, wenn man Benzhydrazid mit alkalischem Natriumhypochlorit oxydiert. Er erklärt den Vorgang nach III, indem er als Zwischenprodukt Benzaldehyd annimmt, welcher sich mit unverändertem Hydrazid kondensiert (a und b). Den Nachweis für das Auftreten des Aldehyds hat er allerdings nicht erbracht. Wir haben diese Lücke ausgefüllt, indem wir Bedingungen schaffen konnten, unter denen a zur Hauptreaktion wird, während b ganz oder teilweise unterbleibt.

Curtius und Melsbach betrachteten die oxydative Bildungsweise des Benzal-benzoyl-hydrazins nach Darapsky und ihre vermeintlich auf Selbstreduktion beruhende als zwei von einander unabhängige Entstehungsmöglichkeiten des Körpers. Trotzdem lag es nahe, auch im letzteren Falle einen Oxydationsvorgang, und zwar Autoxydation anzunehmen. Dies trifft in der Tat zu. R. Hahn, dem wir für seine Mitwirkung bestens danken, hat den Versuch von Curtius und Melsbach am Beispiel des *p*-Brom-benzhydrazides⁵⁾ wiederholt, einerseits unter Luft-Zutritt, andererseits unter strengem Luft-Abschluß in Wasserstoff-Atmosphäre. Der Erfolg war, daß im ersten Falle im Laufe einiger Wochen etwas mehr als die von den ge-

¹⁾ J. pr. [2] 50, 300 [1894]. ²⁾ B. 33, 2559 [1900].

³⁾ J. pr. [2] 81, 501 [1910]. ⁴⁾ J. pr. [2] 76, 464 [1907]; B. 40, 3036 [1907].

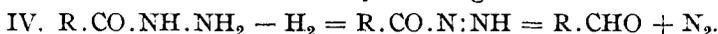
⁵⁾ Mit diesem hatten Curtius und Melsbach die besten Ausbeuten (57%) erhalten.

nannten Forschern angegebene Menge *p*-Brombenzal-*p'*-brombenzoylhydrazin auskristallisierte, im zweiten Falle jedoch nichts. Als man dann letzteren Versuch weiter unter Luft-Zutritt stehen ließ, begann alsbald auch hier die Abscheidung des Körpers. Bei dem unzweideutigen Ausfall des Versuches glauben wir, daß die Verallgemeinerung erlaubt und damit auch diese Reaktion im Sinne des Gesamtschemas III erklärt ist. Ergänzt wird unser Befund noch dadurch, daß wir die von Curtius und Melsbach vorausgesetzte Reduzierbarkeit des *N*, *N'*-Dibenzoylhydrazins durch freies Hydrazin nicht feststellen konnten.

Der eigentliche Zweck unserer Arbeit war nun, zu untersuchen, inwieweit sich die Hydrazid-Oxydation zu einer präparativen Methode der Aldehyd-Darstellung — und zwar möglichst unter direkter Gewinnung der freien Aldehyde — ausgestalten ließe. Das Problem der Aldehyd-Darstellung schwebte ja bereits Curtius vor; denn auch der in Form der Acylhydrazone (wie wir das Benzal-benzoylhydrazin und seine Analogen kurz nennen wollen) gebundene Aldehyd läßt sich durch heiße verd. Mineralsäure meist recht glatt⁶⁾ in Freiheit setzen. Aber die Ausbeuten an Acylhydrazonen selbst sind zu niedrig. Curtius und Melsbach erhielten nur in wenigen Fällen 50—57%, Darapsky 36%, entsprechend (theoretisch) 25—28.5 bzw. 18% an absplaltbarem Aldehyd.

Versuche mit Benzhydrazid.

Wir sind von dem Gedanken ausgegangen, daß die Oxydation der Säurehydrazide wahrscheinlich zunächst als Dehydrierung zu den einstweilen hypothetischen, labilen Acyl-diiminen führt, die dann spontan unter Stickstoff-Verlust in die Aldehyde übergehen:



Ein analoger Reaktionsmechanismus ist für die altbekannte Oxydation des Phenylhydrazins zu Benzol durch St. Goldschmidt⁷⁾ ziemlich sicher gestellt worden, und F. Raschig⁸⁾ erhielt beim Versuch, das einfache Hydrazin in das Diimin selbst überzuführen, dessen zu erwartende Zerfallsprodukte: Stickstoff und Wasserstoff.

Wie wir zunächst qualitativ feststellten, gibt Benzhydrazid besonders mit solchen Oxydationsmitteln freien Benzaldehyd, die bei Gegenwart jeweils angepaßter basischer Stoffe eine gewisse milde Oxydationswirkung entfalten. Nie bekamen wir in saurer Lösung Aldehyd. Reichlich entsteht er beispielsweise mit Blei- oder Mangandioxyd bei Gegenwart von Wasser oder Ammoniak, mit Fehlingscher Lösung, mit Kaliumchromat bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat, Phosphorsalz oder Borax, mit Kaliumferricyanid bei Gegenwart von Natriumbicarbonat, Magnesiumoxyd oder Ammoniak. Die Kombination Kaliumferricyanid-Ammoniak fanden wir weit überlegen. Wir haben daher vor allem diese für quantitative Versuche beim Benzhydrazid und auch bei anderen Säurehydraziden angewandt.

Dabei hat sich das Spiel der Reaktionen I, II, IIIa und IIIb als außerordentlich abhängig nicht nur von den näheren Versuchsbedingungen, sondern auch von der Art des Hydrazides gezeigt. Angesichts dieser Sachlage läßt sich noch kein abschließendes Urteil über die Eignung der Hydrazid-

⁶⁾ Nach Curtius und Melsbach, l. c. ⁷⁾ B. 46, 1529, 2300 [1923].

⁸⁾ Z. Ang. 23, 972 [1910], 24, 1125 [1911].

Oxydation zur Darstellung von Aldehyden fällen, bevor wir die Wirkung auch anderer Oxydationsmittel auf breiterer Basis studiert haben. (Damit sind wir zur Zeit noch beschäftigt.)

Oxydation verschiedener Säure-hydrazide
mit Kaliumferricyanid-Ammoniak.

Es empfahl sich manchmal, die Lösung des Hydrazids langsam zur ammoniakalischen Kaliumferricyanid-Lösung zu geben, oft aber umgekehrt das Oxydationsmittel zur ammoniakalischen Hydrazid-Lösung. Die günstigste Ammoniakmenge wechselte zwischen 6 und 40 Mol. pro 1 Mol. Hydrazid. Die theoretisch nötigen 2 Mol. Kaliumferricyanid wurden oft nicht voll verbraucht, andererseits verbesserte häufig ein Überschuß die Aldehyd-Ausbeute wesentlich. Ersterer Fall tritt ein, wenn die Bildung von Acyl-hydrazon (IIIb) nicht auszuschalten ist, letzterer, wenn die Säure-Bildung (I) alleinige Neben-

Tabelle I.

Nr.	Abkunft der Säure-hydrazide	Ausbeute in % d. Th., bezogen auf angewandtes Hydrazid		
		Acyl-hydrazon	Freier Aldehyd	Gesamt-Aldehyd (Bemerkungen)
1	Benzoessäure	—	64	
2	4-Methyl-benzoessäure	—	60	
3	2-Chlor-benzoessäure	—	32	
4	2-Brom-benzoessäure	—	51	
5	3-Brom-benzoessäure	—	56	
6	4-Brom-benzoessäure	9	45	49.5
7	2-Nitro-benzoessäure ⁹⁾	—	—	
8	3-Nitro-benzoessäure	16	23	31
9	4-Nitro-benzoessäure ⁹⁾	—	—	
10	2-Amino-benzoessäure	—	26	
11	3-Amino-benzoessäure	—	52	
12	4-Amino-benzoessäure	—	34	
13	2-Oxy-benzoessäure	24	37	49
14	3-Oxy-benzoessäure	—	52	
15	4-Oxy-benzoessäure ⁹⁾	—	—	
16	2-Methoxy-benzoessäure	18	30	39
17	4-Oxy-3-methoxy-benzoessäure .	—	—	33 % sek. Hydrazid
18	3,4,5-Trimethoxy-benzoessäure .	10 ¹⁰⁾	59	(64)
19	2-Nitro-5-amino-benzoessäure . .	—	—	
20	Benzol-1,3-dicarbonssäure	—	50	
21	Benzol-1,4-dicarbonssäure ⁹⁾ . . .	—	—	
22	Diphensäure	?	?	Verlauf uneinheitlich
23	2-Naphthoesäure	18	55	64
24	Chinolin-4-carbonsäure	—	—	67 % sek. Hydrazid
25	Phenyl-essigsäure ⁹⁾	—	—	35 % sek. Hydrazid
26	Zimtsäure ⁹⁾	—	—	ölige Säure (nicht untersucht).

⁹⁾ im Versuchsteil nicht besonders aufgeführt.

¹⁰⁾ Aus diesem Acyl-hydrazon konnte der Aldehyd nicht abgespalten werden.

reaktion ist oder größeren Umfang annimmt. Die Oxydation geht immer sofort unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung vor sich. Ein gleichzeitig allenfalls ausfallender Niederschlag besteht gewöhnlich aus dem betreffenden Acyl-hydrason. Der Aldehyd bleibt fast immer in Lösung. Seine Isolierung kann durch Extraktion mit Äther oder durch Wasserdampf-Destillation erfolgen. Meistens haben wir das Reaktionsgemisch, gegebenenfalls nach Filtrieren und Zerstörung des noch unverbrauchten Oxydationsmittels, einfach essigsauer gemacht und den Aldehyd als Phenyl- oder *p*-Nitrophenyl-hydrason gefällt.

Die Ausbeuten an Acyl-hydrasonen und freien Aldehyden sind in Tabelle I zusammengestellt. Der außerdem angegebene „Gesamt-Aldehyd“ bedeutet die Summe der Prozente an freiem Aldehyd + der Hälfte der Prozente an Acyl-hydrason, entsprechend dem theoretischen Gehalt des letzteren an gebundenem Aldehyd. Die Gesamtaldehyd-Zahlen sind also in der Praxis nicht ganz erreichbar und sollen hier nur den Einblick in den Reaktionsverlauf ergänzen.

Es zeigt sich, daß die Hydrazide der unsubstituierten Benzoe- und 2-Naphthoesäure, der *p*-Methyl-benzoesäure und der Trimethyläther-gallussäure die größten Aldehyd-Mengen liefern. Im übrigen beeinflußt offenbar jede Substitution die Aldehyd-Bildung in ungünstigem Sinne, besonders in *para*- und *ortho*-Stellung, weniger in *meta*-Stellung. Die völlige Hinderung durch die *ortho*-ständige Nitro- und *para*-ständige Hydroxylgruppe kommt auch in den Hydraziden der 2-Nitro-5-amino-benzoesäure und Vanillinsäure zum Ausdruck. Alkylierung hebt die Wirkung unter Umständen wieder vollständig auf (Trimethyläther-gallussäure). Gar keine Aldehyd-Bildung war bei aliphatischen Säure-hydraziden festzustellen.

Allgemeines über den Verlauf der Hydrazid-Oxydation.

Die Bildung der symmetrischen sekundären Hydrazide (II) ist bekanntlich in schwach saurer und neutraler Lösung begünstigt, kollidiert daher mit der Aldehyd-Bildung im allgemeinen wenig. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch ungeklärt. Sie scheint nicht über die Acyl-hydrasone zu verlaufen; denn wir konnten fertiges Benzal-benzoyl-hydrazin nicht nach Curtius und Struwe¹⁾ durch Jod in alkohol. Lösung zum *N,N'*-Dibenzoyl-hydrazin weiteroxydieren. Im übrigen sei bemerkt, daß wir zuweilen auch in stark ammoniakalischer Lösung an Stelle der erwarteten Aldehyde lediglich die sekundären Hydrazide bekamen (Nr. 17, 24 und 25).

Die Bildung der Acyl-hydrasone (Gesamtreaktion III) findet, wie bekannt, in alkalischer Lösung statt. Ammoniak ist besonders befähigt, die Kondensations-Reaktion b zugunsten der Aldehyd-Bildung a zurückzudrängen. Diese spezifische Wirkung¹¹⁾ läßt sich oft durch Erhöhung seiner Konzentration wesentlich steigern. Unter Umständen steht dem aber erhöhte Säure-Bildung (I) entgegen. Ein weiterer Weg, Reaktion b zurückzudrängen, besteht darin, daß man die Lösung des Hydrazids langsam zu der des Oxydationsmittels fügt und so ein Zusammentreffen von Aldehyd mit noch unverändertem Hydrazid möglichst verhindert. Auch hierbei gerät man unter Umständen mit Reaktion I in Konflikt. Immerhin ließ sich in einer Reihe von Fällen Reaktion b völlig ausschalten, ohne daß I überhandnahm.

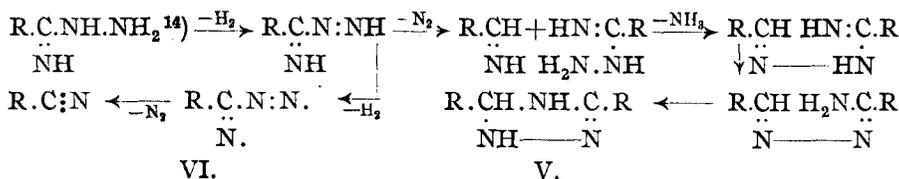
¹¹⁾ Vergleich mit anderen basischen Stoffen siehe Versuchsteil, Tabelle II.

Nie zu vermeiden ist die Bildung von Carbonsäure (I). Auf ihr Konto dürften größtenteils die von 100 fehlenden Ausbeute-Prozente zu setzen sein. Sie ist die alleinige oder fast ausschließliche Reaktion beim *o*- und *p*-Nitrosowie beim *p*-Oxy-benzhydrazid und bei den aliphatischen Hydraziden. Mit steigender Alkalität nimmt sie zu, weshalb in ätzalkalischer Lösung höhere Ausbeuten an Aldehyd oder Acyl-hydrazon nicht zu erreichen sind.

Was den Mechanismus der Säure-Bildung betrifft, so glauben wir nicht, daß sie lediglich durch Oxydation von primär entstandenem Aldehyd zustandekommt. Im allgemeinen besitzen die Aldehyde doch eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel, und wir haben uns in einigen Fällen, darunter auch solchen, wo fast nur Säure und kein Aldehyd entstanden war, davon überzeugt, daß die fertigen Aldehyde von unserer Kaliumferricyanid-Ammoniak-Mischung nicht merklich angegriffen werden. Es scheint uns dies ein Beweis dafür zu sein, daß die zur Säure führende Reaktion zum mindesten größtenteils von einer reaktionsfähigen Vorstufe des Aldehyds abzweigt. Es wäre verfrüht, darüber Vermutungen auszusprechen, ob diese in den von uns angenommenen Diimin oder etwa einer stickstoff-freien, dem Aldehyd näherliegenden „Form des Entstehungszustandes“ zu erblicken sei. Auch ist der Gedanke, daß hier möglicherweise freie Acyle eine Rolle spielen könnten, nicht von der Hand zu weisen, nachdem kürzlich H. Wieland, H. vom Hove und K. Börner¹²⁾ die Existenz dieser neuen Gruppe von Radikalen und ihre außerordentliche Reaktionsfähigkeit kennen gelehrt haben.

Anhang: Oxydationsverlauf bei Hydrazidinen.

Es interessierte uns die Frage, ob auch die den primären Säure-hydraziden analogen Hydrazidine zu Aldehyden bzw. Aldehyd-imiden oxydiert werden können. A. Pinner¹³⁾ hat beim Stehen von Benzenyl-hydrazidin an der Luft in alkalischer Lösung die Bildung von Diphenyl-dihydrotriazol festgestellt, von einer Aldehyd-Bildung aber nichts erwähnt. Da es möglich schien, daß primär entstandener Aldehyd bei der langen Versuchsdauer infolge sekundärer Reaktionen wieder verschwunden war, oxydierten wir das analoge *p*-Tolonyl-hydrazidin mit dem in alkalischer Lösung augenblicklich wirkenden Kaliumferricyanid. Es trat aber kein freier *p*-Toluyaldehyd, sondern ebenfalls nur das entsprechende Triazol-Derivat auf. Überraschend war ein starker Geruch nach Tolunitril.



Es ist nun bemerkenswert, daß diese Dihydro-triazole, wie Pinner gezeigt hat, bei der Hydrolyse Aldehyd liefern. Wir halten es daher trotz unseres negativen Befundes für wahrscheinlich, daß sie auch aus primär gebildetem Aldehyd bzw. Aldehyd-imid hervorgehen, indem sich dieses mit

¹²⁾ A. 446, 31 [1925]. ¹³⁾ B. 30, 1874 [1897]; A. 297, 230 [1897].

¹⁴⁾ Wir halten auch die tautomere Form R.C(NH₂):N.NH₂ für zum Diimindehydrierbar; vergl. Pinner, 1. c.

noch unverändertem Hydrazidin kondensiert. Die Nitril-Bildung als Nebenreaktion erklärt sich zwanglos durch weitere Dehydrierung von Aldehyd-imid, wie sie aus dessen Formel sehr wohl erwartet werden kann. Demgemäß fassen wir die Oxydation der Hydrazidine nach Schema V und VI als Analogon der Hydrazid-Oxydation (vergl. IV, III und I) auf, nur mit dem Unterschiede, daß bei den Hydrazidinen die Imidogruppe noch Anlaß zum nachträglichen Ringschluß gibt. Die Versuchsbedingungen Pinner's gleichen übrigens im Grunde denen von Curtius und Melsbach.

Beschreibung der Versuche.

1. Benzoesäure.

2 g Benzoyl-hydrazin in 50 ccm Wasser wurden allmählich zur Mischung von 2 Mol. *n*-Kaliumferricyanid-Lösung + 17 Mol. 10-*n*. Ammoniak gegeben: Stickstoff-Entwicklung und Trübung der Flüssigkeit infolge Abscheidung von Benzaldehyd in Tröpfchen. Unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, Aldehyd mit Wasserdampf abdestilliert und, als Phenyl-hydrazon (64%) bestimmt. Schmp. (roh) 153–155°. Wird umgekehrt das Oxydationsmittel allmählich zum Hydrazid gefügt, so entsteht als Hauptprodukt Benzaldehyd-hydrazin.

2. 4-Methyl-benzoesäure.

1 g Hydrazid in wenig Alkohol wurde auf einmal zu 100 ccm Wasser + 2 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3^{15}$ + 10 Mol. NH_3^{15} gegeben: Niederschlag von sekundärem Hydrazid (12%). Schmp. (roh) 247°, aus Alkohol umkrystallisiert 250°. Filtrat angesäuert, nochmals filtriert und 4-Methyl-benzaldehyd direkt als *p*-Nitrophenyl-hydrazon (31%) gefällt. Schmp. (roh) 196°, aus Alkohol umkrystallisiert 198°. Ein weiterer Versuch mit 40 Mol. NH_3 ergab keinen Niederschlag, dagegen 60% Aldehyd.

3. 2-Chlor-benzoesäure.

2-Chlor-benzoyl-hydrazin: Durch 5-stdg. Kochen des Äthylesters mit Hydrazin-Hydrat. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, mäßig in Äther. Daraus Nadeln. Schmp. 109–110°.

0.1830 g Sbst.: 27.0 ccm N (20°, 735 mm). — $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. N 16.43. Gef. N 16.22.

Oxydation: 1 g Hydrazid in 150 ccm Wasser + 12 Mol. NH_3 wurde bei 28° zu 2.4 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ gegeben. Nach Zusatz von Natriumbisulfit und Essigsäure 32% 2-Chlor-benzaldehyd als *p*-Nitrophenyl-hydrazon abgeschieden. Schmp. (roh) 332°, aus Alkohol umkrystallisiert 240.5–241° (konstant).

4. 2-Brom-benzoesäure.

Oxydation des Hydrazids wie unter 2. Nach Zusatz von Natriumbisulfit und Essigsäure Klären der Lösung mit Blutkohle und Fällen von 51% 2-Brom-benzaldehyd als *p*-Nitrophenyl-hydrazon. Schmp. (roh) 232–235°, aus Alkohol umkrystallisiert, orangegelbe Nadeln. Schmp. 240–241°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

0.1503 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 733 mm). — $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$. Ber. N 13.13. Gef. N 13.61.

¹⁵⁾ Hier wie im Folgenden immer $\frac{1}{2}$ -*n*. Kaliumferricyanid-Lösung und 10-*n*. Ammoniak.

5. 3-Brom-benzoesäure.

Oxydation des Hydrazids wie unter 2. Von sehr wenig Niederschlag getrennt und im Filtrat 3-Brom-benzaldehyd (50%) als Phenyl-hydrazon gefällt. Schmp. (roh) 142—143°. Ein weiterer Versuch mit nur 1 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ und 5 Mol. NH_3 lieferte beim Ansäuern und schwachen Erwärmen der trüben Reaktionsflüssigkeit 66% 3-Brombenzal-3'-brombenzoyl-hydrazin, dagegen keinen freien Aldehyd. Das Acyl-hydrazon ist unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol; daraus Prismen vom Schmp. 164—165°.

0.2117 g Sbst.: 13.85 ccm N (18°, 736 mm). — $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Ber. N 7.35. Gef. N 7.33.

6. 4-Brom-benzoesäure.

Zu 1 g Hydrazid in 250 ccm Wasser von 60° + 6 Mol. NH_3 wurden 2 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ gegeben: 9% 4-Brombenzal-4'-brombenzoyl-hydrazin. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 233—234°. Im Filtrat davon 45% 4-Brom-benzaldehyd als Phenyl-hydrazon bestimmt. Schmp. (roh) 117—118°, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 117.5—118.5°.

8. 3-Nitro-benzoesäure.

Zu 1 g Hydrazid in 100 ccm Wasser + 12 Mol. NH_3 wurden 2 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ gegeben: Auf Zusatz von Essigsäure fiel 3-Nitrobenzal-3'-nitrobenzoyl-hydrazin (16%). Aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 251°. Im Filtrat 23% 3-Nitro-benzaldehyd als *p*-Nitrophenyl-hydrazon bestimmt. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 245—247°.

10. 2-Amino-benzoesäure.

Zu 1 g Hydrazid in 100 ccm Wasser + 20 Mol. NH_3 wurden bei 100° 2 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ gegeben: 26% 2-Amino-benzaldehyd, als Phenyl-hydrazon bestimmt. Aldehyd-Ausbeute bei 60°: 23%, bei 20°: 21%, bei 0°: 10%.

11. 3-Amino-benzoesäure.

1 g Hydrazid, 200 ccm Wasser, sonst wie unter 8: 52% 3-Amino-benzaldehyd als direkt reines Phenyl-hydrazon vom Schmp. 162°. Arbeiten in der Hitze wirkte hier ungünstig.

12. 4-Amino-benzoesäure.

Ansatz wie in 11. Bei Zimmertemperatur 18%, in der Hitze 34% 4-Amino-benzaldehyd, als Phenyl-hydrazon bestimmt.

13. 2-Oxy-benzoesäure.

Eingehendere Versuche zeigten hier ein Steigen der Aldehyd-Ausbeuten mit der NH_3 -Konzentration. Zugabe der Hydrazid-Lösung zum Oxydationsmittel wirkt ungünstig. Bester Versuch: Zu 2 g Hydrazid in 150 ccm Wasser + 32 Mol. NH_3 wurden allmählich 3 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ gegeben. Beim Ansäuern mit Essigsäure 24% 2-Oxybenzal-2'-oxybenzoyl-hydrazin, aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 275°. Im Filtrat 37% Salicylaldehyd als Phenyl-hydrazon bestimmt.

14. 3-Oxy-benzoesäure.

Ansatz wie unter 8. 52% 3-Oxy-benzaldehyd, als Phenyl-hydrazon bestimmt. Schmp. (roh) 135°, aus Toluol umkrystallisiert, 136°.

16. 2-Methoxy-benzoessäure.

2-Methoxy-benzoyl-hydrazin: Durch 4-stdg. Kochen des Esters mit Hydrazin-Hydrat am Rückflußkühler und Abdampfen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol. Daraus umkrystallisiert, Schmp. 80—81°. Wird schon durch sehr wenig Wasser verflüssigt.

0.2799 g Sbst.: 43.5 ccm N (24°, 715 mm). — $C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.80.

Chlorhydrat: Nadeln, aus obigem Reaktionsgemisch mit konz. Salzsäure. Darin schwer löslich, leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 194—195° (HCl-Abspaltung).

0.2413 g Sbst.: 0.1652 g AgCl. — $C_8H_{11}O_2N_2Cl$. Ber. Cl 16.68. Gef. Cl 16.94.

Oxydation: Wie unter 8, jedoch mit nur 25 ccm Wasser. Flüssigkeit ausgeäthert und suspendiert bleibender Niederschlag von 18% 2-Methoxybenzal-2'-methoxybenzoyl-hydrazin abgesaugt. Farblose Nadeln aus verd. Alkohol. Schmp. 147—148°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

0.2099 g Sbst.: 19.8 ccm N (25°, 702 mm). — $C_{14}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 9.86. Gef. N 9.98.

Die Äther-Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Wasserdampf destilliert und im Destillat 30% an freiem Aldehyd als 2-Methoxybenzaldehyd-4'-nitrophenylhydrazon bestimmt. Tiefrote Nadeln aus Alkohol. Schmp. 206—208° (geringe Zersetzung).

0.1876 g Sbst.: 26.7 ccm N (24°, 716 mm). — $C_{14}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 15.50. Gef. N 15.41.

Stärkere Ammoniak-Konzentrationen führten zu geringeren Aldehyd-Ausbeuten und mehr Acyl-hydrazon.

17. 4-Oxy-3-methoxy-benzoessäure.

4-Oxy-3-methoxy-benzoyl-hydrazin: Durch mehrstündiges Kochen des Äthylesters mit Hydrazin-Hydrat. Aus Wasser Nadeln, Schmp. 211—212°.

0.2169 g Sbst.: 30.8 ccm N (21°, 709 mm). — $C_9H_{10}O_3N_2$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.38.

Oxydation des Hydrazids nach 8: Bei Zugabe des Oxydationsmittels vorübergehende Dunkelfärbung, die schließlich bestehen blieb. Auf Zusatz von Bisulfit Aufhellung. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-*N,N'*-dibenzoyl-hydrazin als hellgelber Niederschlag (33%) aus. Aus Alkohol verfilzte Nadeln vom Schmp. 263° (unt. Zers.). Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Wasser, unlöslich in Äther.

0.0813 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 709 mm). — $C_{16}H_{18}O_6N_2$. Ber. N 8.43. Gef. N 8.66.

Im Filtrat war kein Vanillin nachweisbar.

18. 3.4.5-Trimethoxy-benzoessäure.

3.4.5-Trimethoxy-benzoyl-hydrazin: Durch 8-stdg. Kochen des Esters¹⁶⁾ mit Hydrazin-Hydrat am Rückflußkühler. Nadeln, Schmp. 158—159°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol.

0.3002 g Sbst.: 34.2 ccm N (20°, 7.7 mm). — $C_{10}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.52.

¹⁶⁾ Den Trimethoxy-benzoessäure-methylester gewannen wir aus Gallussäure nach E. Späth, M. 40, 140 [1919], wobei wir vorteilhaft mit dem Doppelten bzw. 2.5-fachen der dort angegebenen Mengen an Natronlauge und Dimethylsulfat, ferner bei 50—60° arbeiteten.

Oxydation: 1 g Hydrazid in 70 ccm Wasser + 6 Mol. NH_3 wurde allmählich mit 3 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ versetzt: Niederschlag von 10% Acylhydrazon (s. u.). Das Filtrat wurde im Extraktionsapparat ausgeäthert, die Äther-Lösung mit verd. Salzsäure, Wasser und Soda-Lösung gewaschen. Sie hinterließ nach dem Abdampfen Trimethoxy-benzaldehyd als Öl, das im Vakuum krystallisierte. 56–59%. Schmp. (roh) 67–70°, aus Alkohol umkrystallisiert, 78°. Bei Anwendung von nur 2 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ entstanden 52% Aldehyd. Derselbe Versuch gab bei 60° nur 33% Aldehyd (neben 36% Acyl-hydrazon).

3.4.5-Trimethoxybenzal-3'.4'.5'-trimethoxybenzoyl-hydrazin: Die vereinigten Acylhydrazon-Niederschläge wurden zur Analyse mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 232–233°. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser, mäßig in heißem Alkohol. Mit starker Salzsäure färbt sich der Körper gelb.

0.3076 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 70.7 mm). — $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$. Ber. N 6.93. Gef. N 7.43.

Dieses Acyl-hydrazon konnte im Gegensatz zu seinen Analogem nicht durch Kochen mit verd. Schwefelsäure zu Aldehyd und Hydrazid gespalten werden. Es erwies sich jedoch als identisch mit einem zur Kontrolle aus diesen Komponenten durch 6-stdg. Kochen in Alkohol dargestellten Präparat.

Ersatz des Ammoniaks durch andere basische Stoffe (Tabelle II).

Bei der Versuchsreihe bei 17°¹⁷⁾ wurde mit 3 Mol., bei derjenigen bei 60° mit 2 Mol. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ oxydiert. Es zeigte sich, daß Ammoniak die Aldehyd-Bildung außerordentlich begünstigt. Die Acylhydrazon-Niederschläge waren mit Ausnahme von Nr. 2 und 1 ziemlich unrein. Bei Nr. 4 (60°) wurde das Oxydationsmittel fast quantitativ zur Bildung von Trimethoxy-benzoessäure verbraucht.

Tabelle II.

Nr.	Basische Zusätze (6 Mol. pro 1 Mol. Hydrazid)	% Acyl-hydrazon		% Freier Aldehyd	
		Temperatur 17°	Temperatur 60°	Temperatur 17°	Temperatur 60°
1	Ammoniak	10	36	59	33
2	Methylamin	26	59	9	3
3	Pyridin	31	58	19	9
4	Natronlauge	17	0	12	2
5	Na-Bicarbonat	1	4	21	12
6	Phosphorsalz	22	9	26	23

3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-*N, N'*-dibenzoyl-hydrazin: Schied sich bei Nr. 6 (60°) aus der ausgeätherten Flüssigkeit nach 1-tägigem Stehen ab. Zunächst gelb, unter Zusatz von Blutkohle aus Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 177°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1760 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 720 mm). — $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. N 6.67. Gef. N 6.90.

¹⁷⁾ ausgeführt von R. Hahn.

19. 2-Nitro-5-amino-benzoesäure.

Äthylester: Durch 30-stdg. Kochen der Säure mit der 5-fachen Menge 14-proz. alkohol. Schwefelsäure. Aus verd. Alkohol gelbe Krystalle. Schmp. 107.5°.

0.1790 g Stbst.: 21.5 ccm N (16°, 725 mm). — $C_9H_{10}O_4N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.53.

2-Nitro-5-amino-benzoyl-hydrazin: Durch 8-stdg. Kochen des Esters mit Hydrazin-Hydrat. Aus Wasser kurze, gelbe Prismen mit zugespitzten Enden, aus Alkohol quadratische Prismen. Leicht löslich in Wasser und Eisessig, mäßig in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

0.1315 g Stbst.: 33.6 ccm N (18°, 726 mm). — $C_7H_9O_3N_4$. Ber. N 28.57. Gef. N 28.63.

Bei der Oxydation entstand weder Aldehyd noch ein N-haltiges Oxydationsprodukt.

20. Isophthalsäure.

1 g Dihydrizid in 120 ccm Wasser + 15 Mol. NH_3 wurde auf einmal mit 4 Mol. $Fe(CN)_6K_3$ versetzt: In der klar bleibenden Flüssigkeit wurden 50% Isophthalaldehyd als Bis-phenylhydrazon bestimmt. Feiner, schwer filtrierbarer Niederschlag. Aus viel heißem Alkohol kurze, sternförmig gruppierte Nadelchen von hellgelber Farbe. Schmp. 247.5¹⁸⁾.

0.1510 g Stbst.: 24.1 ccm N (18°, 727 mm). — $C_{20}H_{18}N_4$. Ber. N 17.83. Gef. N 17.91.

22. Diphensäure.

Primäres Diphensäure-dihydrizid: Durch 8-stdg. Erhitzen des Diäthylesters mit Hydrazin-Hydrat im Einschmelzrohr auf 170—180°. Vertreiben der flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 100° und 2-mal aus Alkohol umlösen. Prismen mit Endpyramiden. Schmp. 215—216°. Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schwer verseifbar.

0.2134 g Stbst.: 38.6 ccm N (19°, 726 mm). — 0.1821 g Stbst.: 32.9 ccm N (18°, 726 mm).

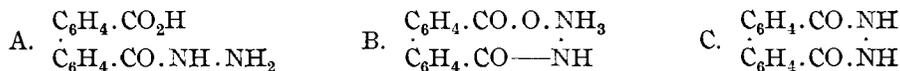
$C_{14}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 20.74. Gef. N 20.20, 20.25.

Dibenzal-Derivat: Aus dem Dihydrizid mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Salzsäure. Aus alkohol. Lösung durch Wasser-Zusatz quadratische Tafeln mit 1 Mol. Krystall-Alkohol, der sich bei 110° verflüchtigt. Schmilzt dann bei 178°.

Krystall-Alkohol. Ber. 9.35. Gef. 9.61.

0.1665 g Stbst.: 19.1 ccm N (17°, 721 mm). — $C_{28}H_{22}O_2N_4$. Ber. N 12.56. Gef. N 12.79.

Oxydation des Dihydrizids: Neben undefinierbaren aldehyd-artigen Produkten entstand als einziger krystallisierter Körper das primäre Diphensäure-mono-hydrizid (A oder B). Am besten erhältlich durch Oxydieren



von 1 g Dihydrizid in 45 ccm Wasser + 50 Mol. NH_3 mit 4 Mol. $Fe(CN)_6K_3$ unter Zugabe von Äther unter Umschütteln. Das entstehende Mono-hydrizid bleibt im Äther, welcher harz-artige Aldehyd-Körper aufnimmt, suspendiert und wird abgesaugt. Aus absol. Alkohol ohne Veränderung (s. u.) um-

¹⁸⁾ Die von K. Rosenmund, F. Zetzsche und Ch. Flütsch, B. 54, 2890 [1921], erwähnte Umwandlung des Körpers in ein farbloses Produkt konnten wir nicht beobachten.

krystallisierbar. Nadeln vom Schmp. 164° (Schaumbildung). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser, löslich in Natronlauge. Gibt mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung.

0.1559 g Sbst.: 15.95 ccm N (20° , 716 mm). — $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 10.94. Gef. N 11.23.

Die Unlöslichkeit in Na-Bicarbonat spricht für die innere Salzformel B, ebenso die große Leichtigkeit, mit welcher der Körper in sekundäres Diphensäure-monohydrazid (C) übergeht, z. B. durch kalte verd. Natronlauge oder Kochen mit Wasser. Zur Darstellung des letzteren versetzt man die heiße alkohol. Lösung des primären Monohydrazids mit Wasser und flockt die sehr beständige Emulsion mit etwas Salzsäure aus. Das sekundäre Monohydrazid ist schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, in Natronlauge erst beim Kochen. Daraus durch Ammoniumchlorid wieder abscheidbar. Amorph. Schmp. 250° (unt. Zers.).

0.1211 g Sbst.: 13.2 ccm N (21° , 721 mm). — $C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 13.01.

23. 2-Naphthoesäure.

1 g Hydrazid wurde in wenig Alkohol zu 100 ccm Wasser + 2 Mol. $Fe(CN)_6K_3$ + 6 Mol. NH_3 gegeben: Niederschlag von 18% 2-Naphthalnaphthoyl-hydrazin (Schmp. (roh) 229°) neben 2-Naphthaldehyd. Letzterer mit Alkohol herausgelöst und in das Phenyl-hydrazon übergeführt. 45% Schmp. 206° . Weitere 10% aus dem wäßrigen Filtrat durch Zusatz von Essigsäure und Phenyl-hydrazin.

24. Cinchoninsäure.

1 g Hydrazid in 50 ccm Wasser + 30 Mol. NH_3 wurde bei 80° mit 4 Mol. $Fe(CN)_6K_3$ oxydiert: Kein Aldehyd. Beim Erkalten krystallisierte ziemlich reines sekundäres Cinchoninsäure-hydrazid (67%). Aus Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln. Schmp. 179° .

0.1660 g Sbst.: 24.9 ccm N (24° , 717 mm). — $C_{20}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.26.

118. Georg-Maria Schwab:

Zur Volum-Additivität in flüchtigen anorganischen Substanzen.
(Bemerkungen zu der Arbeit: Eugen Rabinowitsch, Über die
Additivität der Molekularvolumina flüchtiger anorganischer
Verbindungen¹⁾.)

(Eingegangen am 22. Februar 1926.)

In der genannten schönen Untersuchung zeigt Rabinowitsch die Additivität der Molekularvolumina, die seit Kopp für organische Substanzen bekannt ist, auch an einer großen Zahl von anorganischen Verbindungen gültig, soweit sie leichtflüchtig, d. h. wohl im allgemeinen nach Knorr²⁾ homöopolar gebaut sind. An Hand seiner interessanten und sicherlich einer tieferen Grundlage nicht entbehrenden Regel, nach der die empirischen Atomvolumina der Elemente in den Perioden des natürlichen Systems unter sich gleich und um einen konstanten Betrag kleiner sind als die Volumina des entsprechenden Edelgases, ist es ihm möglich, die Additivität an einer recht erheblichen Zahl von Stoffen zu bestätigen. Es darf jedoch darauf hingewiesen werden, was Rabinowitsch sicher entgangen

¹⁾ B. 58, 2790 [1925].

²⁾ Z. a. Ch. 129, 109 [1923].