

und —28° und jeweiliges Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle 60 g des kristallisierten Produktes gewonnen werden.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man silberglänzende Blättchen von Naphthalin mit einem Schmp. 79—80°. Ein mit reinem Naphthalin ausgeführter Mischschmelzpunkt lag ebenfalls bei 79—80°.

202. Gunther Lock und Kurt Stach: Über die katalytische Zersetzung der Hydrazone, I. Mitteil.: Aromatische Aldehydhydrazone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1943.)

Zur Überführung von Oxoverbindungen in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe bzw. deren Abkömmlinge gibt es mehrere Verfahren, von denen die, welche auf der Anwendung stickstoffhaltiger Verbindungen wie Hydrazin und Semicarbazid beruhen, besondere Bedeutung besitzen. Sie sind fast gleichzeitig von H. Staudinger u. O. Kupfer¹⁾, N. Kishner²⁾ und L. Wolff³⁾ aufgefunden worden. Nach H. Staudinger und O. Kupfer gehen Hydrazone und Azine von Oxoverbindungen bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat bei erhöhter Temperatur unter Abspaltung von Stickstoff in die sauerstofffreien Grundkörper über, wobei sich aus den Azinen zuerst Hydrazone bilden. Dabei ist es aber nicht notwendig, die Hydrazone oder Azine zu isolieren, man kann auch die Oxoverbindungen direkt durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf etwa 200° in die Kohlenwasserstoffe bzw. deren Derivate überführen.

Bei dem häufig verwendeten Verfahren von L. Wolff werden meistens die Semicarbazone der Oxoverbindungen mit absolutalkohol. Natriumäthylat-Lösung auf 160 bis 200° erhitzt; auch hier sind die entsprechenden Hydrazone als Zwischenprodukte anzunehmen. Beide Verfahren benötigen zu ihrer Durchführung Druckgefäße.

N. Kishner führt die Umwandlung der Hydrazone in die Kohlenwasserstoffe im offenen Gefäß durch Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd durch. Nach dieser einfachen Arbeitsweise sind bisher nur alicyclische, später auch heterocyclische und aliphatische Aldehydhydrazone umgesetzt worden.

In unserer Arbeit wird über das Verhalten aromatischer Aldehydhydrazone an den Beispielen der Hydrazone von Benzaldehyd, 2-Chlor-, 2,6-Dichlor-, 2-Oxy-, 4-Nitro- und 2-Amino-benzaldehyd, Anthracen-aldehyd-(9) und Pyren-aldehyd-(3) berichtet.

Die Hydrazone sind aus den Azinen bzw. den Aldehyden durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat hergestellt worden^{4) 5) 6)}. Benzaldehydhydraxon bildet sich durch Hinzufügen von Benzaldehyd zu überschüssigem Hydrazinhydrat bei Raumtemperatur fast augenblicklich, ein Zusatz von Bariumoxyd und längeres Erhitzen auf dem Wasserbade, wie es Th. Curtius und L. Pflug⁴⁾ vorschreiben, ist unnötig. Dasselbe gilt für die substituierten Benzaldehydhydrazone. Die schwerer löslichen polycyclischen Aldehyde geben unter gleichen Bedingungen nur die fast unlöslichen Azine, die auch von siedendem Hydrazinhydrat kaum angegriffen werden. Die Hydrazone

¹⁾ B. **44**, 2197 [1911].

²⁾ C. **1911** II, 363.

³⁾ A. **394**, 86 [1912].

⁴⁾ Th. Curtius u. L. Pflug, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 535 [1891].

⁵⁾ Th. Curtius u. H. Franzen, B. **35**, 3234 [1902].

⁶⁾ H. Franzen u. Th. Eichler, Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 241 [1910].

der genannten polycyclischen Aldehyde werden bei Anwendung von großen Mengen Alkohol als Lösungsmittel in guten Ausbeuten erhalten^{7) 8)}. Die Herstellung der Azine erfolgte durch Kochen der wäbr.-alkohol. Aldehydlösungen mit Hydrazinhydrochlorid bzw. Hydrazinsulfat in fast quantitativen Ausbeuten^{6) 9) 10)}. Von den hergestellten Hydrazone sind die von 2-Chlor-, 2,6-Dichlor-benzaldehyd und Pyren-aldehyd-(3), von den Azinen die von 2,6-Dichlor-benzaldehyd, Anthracenaldehyd-(9) und Pyren-aldehyd-(3) noch nicht beschrieben worden.

Die Zersetzung der Hydrazone mit Kaliumhydroxyd, die bei etwa 80 bis 100^o erfolgt, kann nicht bei allen untersuchten Hydrazone durch einfaches Erhitzen durchgeführt werden, insbesondere die Chlorderivate reagieren selbst bei kleinen Ansätzen derart heftig, daß das Reaktionsgemisch aus dem Gefäß geschleudert wird. In einigen Fällen ist ein intensives mechanisches Durchrühren von Vorteil, bei größeren Ansätzen und besonders bei Chlorderivaten kann eine geregelte Stickstoffabspaltung nur so erreicht werden, daß das Reaktionsgemisch in einem waagrecht liegenden Rohr abschnittsweise erhitzt wird. Die abgespaltenen Stickstoffmengen entsprechen ungefähr der Berechnung. Die erhaltenen Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen bzw. deren Abkömmlingen sind bei Anwendung der genannten apparativen Maßnahmen durchwegs befriedigend, so daß dieses Verfahren auch zum Ersatz des Sauerstoffatoms in aromatischen Aldehyden präparativ brauchbar erscheint.

Als Beispiel sei die Überführung des leicht erhältlichen Anthracenaldehyd-(9)-hydrazons in 9-Methyl-anthracen erwähnt, die von L. F. Fieser u. J. L. Hartwell⁸⁾ durch 21-stdg. Erhitzen mit alkohol. Natriumäthylatlösung im Einschlußrohr auf 200^o mit einer Ausbeute von 38% durchgeführt worden ist. Durch Zersetzung des Hydrazons mit Kaliumhydroxyd im offenen Gefäß kann selbst in größeren Ansätzen 9-Methyl-anthracen in wenigen Stunden und mehr als doppelt so hoher Ausbeute, nämlich 78% d. Th., erhalten werden.

Eine Ausnahmestellung nehmen jedoch die Nitroderivate ein, deren Verhalten am Beispiel des 4-Nitro-benzaldehyd-hydrazons geprüft worden ist. Gepulvertes Kaliumhydroxyd, bzw. 50-, 20- und 5-proz. Kalilauge bei Siedetemperatur, bilden mit diesem Hydrazon keine nachweisbare Menge an 4-Nitro-toluol; auch mit Kupfer(II)-sulfat- und mit Eisen(III)-chlorid-Lösung kann diese Umsetzung nicht erzielt werden. Bei allen diesen Reaktionen geht das Hydrazon in 4-Nitro-benzaldazin über.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung der Azine und Hydrazone.

2,6-Dichlor-benzaldazin: 30 g 2,6-Dichlor-benzaldehyd wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 14 g Hydrazinsulfat

⁷⁾ Vergl. H. Cajar, B. **31**, 2807 [1898].

⁸⁾ L. F. Fieser u. J. L. Hartwell, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2555 [1938].

⁹⁾ Th. Curtius u. R. Jay, Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 27 [1889].

¹⁰⁾ N. Schapiro, B. **66**, 1103 [1933].

(ber. 11 g) in 50 ccm Wasser versetzt und 1 Stde. gekocht. Aus Alkohol und aus Essigsäure 25.5 g (86% d. Th.) gelbliche, glänzende Nadelchen vom Schmp. 153° (korr.).

$C_{14}H_8N_2Cl_4$ (346). Ber. N 8.09. Gef. N 8.03.

Anthracenaldehyd-(9)-azin wurde auf analoge Weise hergestellt. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser bildete es aus Dioxan ein feinkörniges ziegelrotes Pulver vom Schmp. 276° (korr.).

$C_{30}H_{20}N_2$ (408). Ber. N 6.86. Gef. N 6.95.

Pyren-aldehyd-(3)-azin: Aus Nitrobenzol oder Tetralin dunkelgelbe Blättchen vom Schmp. 299° (korr.).

$C_{34}H_{20}N_2$ (456). Ber. N 6.14. Gef. N 6.48.

Benzaldehydhydrazon: 21.2 g Benzaldehyd wurden allmählich unter Schütteln zu 20 g Hydrazinhydrat hinzugefügt, wobei man unter schwacher Kühlung die Temp. auf etwa 40° ansteigen ließ. Durch Ausäthern, 2-stdg. Trocknen¹⁾ mit gepulvertem Kaliumhydroxyd und Vakuumdestillation wurden 20.6 g Benzaldehydhydrazon vom Sdp., 132° als farblose Flüssigkeit erhalten, d. s. 86% d. Th., die durch Abkühlung zu einer Krystallmasse erstarrte. Schmp. etwa 13—14°. Bei einer nochmaligen Vakuumdestillation nach 1-tägig. Aufbewahren zersetzte sich das Hydrazon zum großen Teil unter Bildung von Benzalazin.

2,6-Dichlor-benzaldehydhydrazon: a) aus dem Aldazin: 4 g 2,6-Dichlor-benzaldazin wurden mit 2 g Hydrazinhydrat 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei allmählich Lösung eintrat. Beim Erkalten schied sich ein grauweißes Pulver aus, das aus Alkohol oder Cyclohexan umkrystallisiert wurde. b) aus dem Aldehyd: 4 g 2,6-Dichlor-benzaldehyd wurden allmählich in 4 g Hydrazinhydrat eingetragen, wobei sich ein festes Produkt abschied, das durch vorsichtiges Erwärmen unter Schütteln zum Schmelzen gebracht und wie oben aufgearbeitet wurde. Feine weiße Nadelchen vom Schmp. 134°.

$C_7H_6N_2Cl_2$ (189). Ber. N 14.81. Gef. N 14.45.

2-Chlor-benzaldehydhydrazon (auf gleiche Weise hergestellt) bildet farblose Krystalle (aus Alkohol: Schmp. 31—32°), die durch Destillation gereinigt wurden. Es siedet bei 165—170°/14 mm, das Destillat zeigt den Schmp. 33—34°.

$C_7H_7N_2Cl$ (154.5). Ber. N 18.12. Gef. N 17.69.

Pyrenaldehyd-(3)-hydrazon: 2 g Hydrazinhydrat wurden zu einer heißen Lösung von 5 g Pyrenaldehyd-(3) in 200 ccm Alkohol hinzugefügt. Beim Erkalten fielen gelbe Krystalle vom Schmp. 188—190° aus, bei einer weiteren Krystallisation aus Alkohol trat weitgehende Azinbildung ein.

In der Tafel 1 sind die bei der Herstellung der Azine und Hydrazone beobachteten Ausbeuten und Schmelzpunkte zusammengestellt.

¹⁾ Th. Curtius u. L. Pflug schreiben „mehrtägiges“ Trocknen vor.

Tafel 1.

Aldehyd	Benzaldehyd	2-Chlor- benzaldehyd	2,6-Dichlor- benzaldehyd	2-Amino- benzaldehyd	2-Oxy- benzaldehyd	Anthracen- aldehyd-(9)	Pyren- aldehyd-(3)
Ausb. an Azin in % d. Th.	92 95	91 95	86 94	82 95	97	81	90
Schmp. des Azins (korr.)	93 ¹⁰⁾	143,5 ¹²⁾	153 ⁰	248 ^{0 13)}	217 ^{0 7) 10) 11)}	276 ⁰	299 ⁰
Ausb. an Hydra- { aus Azin	80	85 91	73 81	79 83	89	—	—
zon in % d. Th. { aus Aldehyd	86	84	86 87	70	82	94	91
Schmp. des Hydrazons	13—14 ⁴⁾	33—34 ⁰	134 ⁰	62 ^{0 9)}	96 ^{0 5) 7)}	125—126 ^{0 8) 14)}	188—190 ⁰

¹²⁾ Th. Curtius u. H. Pauli, B. 34, 849 [1901].

¹³⁾ P. Cohn u. A. Blau, Monatsh. Chem. 25, 374 [1904].

¹⁴⁾ L. F. Fieser u. J. L. Hartwell geben für das erhaltene Anthracenaldehyd-(9)-hydrazon den Schmp. 108—110° an, während wir den Schmp. 125—126° finden. Eine Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol ist nicht möglich, da dabei Bildung des roten Azins stattfindet. Die genannten Autoren verwenden als Ausgangsprodukt Anthracenaldehyd-(9) vom Schmp. 98,4—99,4°, während unser Produkt den Schmp. 105° zeigt (in Übereinstimmung mit L. E. Hinkel, E. E. Ayling u. J. H. Beynon, Journ. chem. Soc. London 1936, 339). Dementsprechend haben wir für 9-Methyl-anthracen den Schmp. 81° gefunden, in Übereinstimmung mit F. Krollpfeiffer u. F. Braunscheid, B. 56, 1617 [1923], und A. Sieglitz u. R. Marx, B. 56, 1619 [1923], während Fieser und Hartwell 76,3—77,8° angeben.

Tafel 2. Angewendete Mengen: 3—7 g Hydrazon und 0,3—2 g KOH¹⁵⁾.

Hydrazon von	Benzaldehyd	2-Chlor- benzaldehyd	2,6-Dichlor- benzaldehyd	2-Amino- benzaldehyd	2-Oxy- benzaldehyd	Anthracen- aldehyd-(9)	Pyren- aldehyd-(3)
Ausb. an KW-Stoff bzw. Derivat in % d. Th.	Toluol	2-Chlor- toluol	2,6-Dichlor- toluol	2-Toluidin	2-Kresol	9-Methyl- anthracen	3-Methyl- pyren
Apparatur A, B od. C)	a) 34 (A) b) 79 (C)	a) 35 (A) b) 82 (C)	a) 32 (A) b) 40 (B) c) 80 (C)	66 (B)	a) 76 (B) b) 86 (B)	78 (A)	84 (A)
Reinheitskriterium d. KW-Stoffderivates (Sdp. oder Schmp.)	a) 107—109 ⁰ (736 mm)	a) 147—152 ⁰ (744 mm)	a) 193—194 ⁰ (750 mm)	197—198 ⁰ (743 mm)	a) 95—100 ⁰ (10 mm) Schmp. 28—30 ⁰	Schmp. 81 ⁰	Schmp. 71—72 ⁰
	b) 108—111 ⁰ (760 mm)	b) 152—156 ⁰ (750 mm)	b) 188—192 ⁰ (746 mm) c) 188—190 ⁰ (745 mm)		b) 190—192 ⁰ (748 mm) Schmp. 30 ⁰		

¹⁵⁾ Zur Zersetzung von 10 g Salicylaldehyd-hydrazon wurden 6 g Kaliumhydroxyd angewendet.

Zersetzung der Hydrazone.

Die Versuche zur katalytischen Zersetzung der Hydrazone bei Ggw. von Kaliumhydroxyd wurden in einem, durch ein gläsernes Luftbad erwärmten Glasschliffkölbehen durchgeführt, das mit gekühlten Vorlagen und schließlich mit einer Gasbürette in Verbindung stand (Apparatur A). Bei einigen Versuchen, insbesondere auch bei solchen in größerem Maßstabe, wurde der Schliffkolben durch einen weithalsigen Destillierkolben ersetzt, in dessen Hals ein KPG-Rührer angebracht war (Apparatur B). Hydrazone, die selbst in kleinen Mengen mit Kaliumhydroxyd zu heftig reagierten, wurden in einem waagrecht liegenden, einseitig geschlossenen Rohr abschnittsweise erwärmt (Apparatur C).

Zur Stickstoffabspaltung wurden die Hydrazone mit 10—30% ihres Gewichtes an gepulvertem Kaliumhydroxyd allmählich bis zum Eintritt der Gasentwicklung (meist um 80—100°) erhitzt. Die weitere Erwärmung bis etwa 150° erfolgte nach Maßgabe der Gasentwicklung. Bei dem Oxyderivat, das eine besonders glatt verlaufende Umsetzung zeigte, da als Reaktionsprodukt ein nicht flüchtiges Phenolat auftritt, wurde natürlich mehr als die zur Bildung des Phenolats erforderliche Menge an Kaliumhydroxyd angewendet.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Versetzen mit Wasser, Ausschütteln mit Äther (bei der Zersetzung des Salicylaldehydhydrazons wurde vor dem Ausschütteln noch angesäuert) und Destillation des Ätherrückstandes. In der Tafel 2 sind die erhaltenen Ergebnisse angeführt.

4-Nitro-benzaldehydhydrazon¹⁶⁾: 15.1 g 4-Nitro-benzaldehyd wurden in 150 ccm heißem Alkohol gelöst und mit 20 ccm Hydrazinhydrat versetzt. Beim Erkalten krystallisierten 11.5 g 4-Nitro-benzaldehydhydrazon vom Schmp. 136° aus, aus der Mutterlauge konnten durch Verdünnen mit Wasser weitere 3 g Hydrazon erhalten werden (insgesamt: 88% d. Th.).

Verhalten gegen Kalilauge: Je 1 g 4-Nitro-benzaldehydhydrazon wurde mit überschüss. 50-, 20- bzw. 5-proz. Kalilauge einige Minuten gekocht, wobei unter Schäumen Dunkelfärbung erfolgte. Durch Ansäuern und Ausäthern konnten keine nennenswerten Mengen 4-Nitro-toluol erhalten werden, das Hydrazon war in braunrote Flocken übergegangen, die sich nach dem Schmp. 294—295° als 4-Nitro-benzaldazin erwiesen. 4-Nitro-toluol blieb unter gleichen Bedingungen von Kalilauge fast unangegriffen.

Verhalten gegen Kupfer(II)- bzw. Eisen(III)-chlorid-Lösungen: 4-Nitro-benzaldehydhydrazon wurde mit überschüss. 10-proz. Kupfer(II)-sulfat- bzw. Eisen(III)-chlorid-Lösung¹⁷⁾ 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Bei der Umsetzung mit der Kupfersalzlösung schlug die Farbe von Blau nach Grün um. Durch Filtrieren, Trocknen und Krystallisieren aus kochendem Chinolin wurde 4-Nitro-benzaldazin vom Schmp. 296° (korr.)¹⁶⁾ in goldgelben Plättchen erhalten.

¹⁶⁾ Th. Curtius u. A. Lublin, B. **33**, 2463 [1890].

¹⁷⁾ Vergl. E. Thielepape, B. **55**, 136 [1922]; E. Thielepape u. O. Spreck-eisen, B. **55**, 2929 [1922].