

HANS-HARTWIG STROH

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, III¹⁾**Über die Reaktion asymm. disubstituierter und arylsubstituierter Hydrazine mit Aldehyden und Ketonen**Aus dem Institut für Chemie an der Landw.-Gärtner. Fakultät
der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 30. Juli 1958)

α -Methyl-*p*-tolylhydrazin kondensiert in alkoholischer Lösung nur mit Formaldehyd und aromatischen Aldehyden (einschließlich Furfurol), dagegen nicht mit Ketonen und aliphatischen Aldehyden. Es erwies sich als ein brauchbares Reagenz zur Abtrennung bestimmter Aldehyde aus Gemischen mit Ketonen. Dieses Hydrazin sowie andere asymm. disubstituierte Hydrazine reagieren mit *m*-Nitrobenzaldehyd schneller zu Hydrazone als mit den *o*- bzw. *p*-Isomeren. Deshalb kann α -Methyl-*p*-tolylhydrazin auch zur Trennung der isomeren Nitrobenzaldehyde herangezogen werden. Die Kondensationsgeschwindigkeiten monosubstituierter Phenylhydrazine nehmen im allgemeinen in der Reihenfolge *p*-, *m*-, *o*-Nitrobenzaldehyd zu.

Das früher beschriebene Verhalten des α -Methyl-*p*-tolylhydrazins gegenüber Aldosen und Ketosen²⁾ ließ erwarten, daß dieses Hydrazin nur mit Aldehyden und nicht mit Ketonen Hydrazone bildet. Entsprechende Kondensationsversuche mit Carbonylverbindungen in äthanolischer Lösung bei 20° bestätigen diese Annahme. Darüber hinaus ergab sich, daß von den geprüften Aldehyden nur Formaldehyd, aromatische Aldehyde und Furfurol mit α -Methyl-*p*-tolylhydrazin kondensieren. Von den übrigen aliphatischen Aldehyden konnten unter den gewählten Bedingungen keine Hydrazone erhalten werden (Tab. 1).

Während beim Formaldehyd nur eine polare Grenzformel möglich ist, bewirkt im Acetaldehyd die Methylgruppe infolge Hyperkonjugation die Ausbildung weiterer polarer, aber nicht additionsfähiger Grenzformeln³⁾. Das gleiche gilt auch für die höheren gesättigten und ungesättigten aliphatischen Aldehyde. Bei den Ketonen erhöht sich die Anzahl der möglichen polaren Grenzformeln wegen der beiden zur Carbonylgruppe benachbarten Alkylgruppen.

Da die Dipolmomente der aliphatischen Aldehyde und Ketone größer sind als das des Formaldehyds³⁾, kann man auf eine überwiegende Beteiligung der stärker polaren, nicht zur Addition befähigten Grenzformeln am Grundzustand dieser Oxoverbindungen schließen. Damit wird verständlich, daß acyclische Aldehyde und Ketone mit Ausnahme des Formaldehyds keine Kondensation mit α -Methyl-*p*-tolylhydrazin eingehen.

¹⁾ II. Mittel.: H. H. STROH, Chem. Ber. **91**, 2645 [1958], vorstehend.

²⁾ H.-H. STROH, Chem. Ber. **90**, 352 [1957].

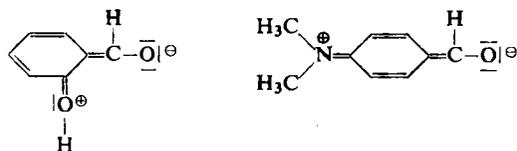
³⁾ F. BECKER, Angew. Chem. **65**, 101 [1953].

In den aromatischen Aldehyden unterstützt der Elektronenzug des Phenylrestes die Ausbildung der Carbeniumform, so daß diese Aldehyde leicht mit dem Hydrazin reagieren. Die geringeren Ausbeuten an Salicylaldehyd- und Dimethylaminobenzaldehyd.

Tab. 1. Hydrazonbildung von α -Methyl-*p*-tolylhydrazin

Oxoverbindung	Ausb. %	Beginn der Abscheidung Min.
Formaldehyd	10	1200
Acetaldehyd	—	—
Propionaldehyd	—	—
Caprinaldehyd	—	—
Laurinaldehyd	—	—
Acrolein	—	—
Crotonaldehyd	—	—
Citral	—	—
Benzaldehyd	75	1/6
Salicylaldehyd	70	2
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd	85	120
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd	100	2
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	90	6
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd	65	120
Vanillin	85	360
Zimtaldehyd	75	1
Furfurol	75	60
Aceton	—	—
Methyl-äthyl-keton	—	—
Diacetonalkohol	—	—
Acetophenon	—	—
Cyclohexanon	—	—
Antipyrin	—	—

aldehyd-hydrazone werden durch den $-E$ -Effekt der OH- bzw. $N(CH_3)_2$ -Gruppen verursacht, da neben der Carbeniumform noch die durch Mesomerie bedingten, stärker polaren und additionsunfähigen Grenzformeln vorliegen.



Das unterschiedliche Verhalten der isomeren Nitrobenzaldehyde kann nur auf dem verschieden starken Elektronenzug der Nitrophenylreste auf die Aldehydgruppe beruhen. Dieser positivierende Effekt, der die Ausbildung der Carbeniumform fördert, nimmt von *p*- über *m*- nach *o*-Nitrobenzaldehyd zu. Demnach müßte die Geschwindigkeit der Umsetzung dieser Aldehyde mit α -Methyl-*p*-tolylhydrazin in der gleichen Reihenfolge ansteigen. Das von dieser Regel abweichende Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds läßt vermuten, daß dessen Kondensation durch die gegenseitige räumliche Beeinflussung der *o*-ständigen Nitrogruppe und der Methylgruppe in α -Stellung des Hydrazins erschwert wird.

Es war zu erwarten, daß auch andere asymm. disubstituierte Hydrazine aus dem gleichen Grund mit *o*-Nitrobenzaldehyd schlechter kondensieren als mit den übrigen Isomeren. Andererseits mußte die Kondensationsgeschwindigkeit von Phenylhydrazinen, deren α -Stellung nicht durch Alkylgruppen besetzt ist, vom *p*- zum *o*-Nitrobenzaldehyd hin zunehmen.

Diese Annahmen konnten durch Kondensationsversuche in äthanolischer Lösung unter vergleichbaren Bedingungen bestätigt werden (s. Tab. 2).

Tab. 2. Bildung der Nitrobenzaldehyd- und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd-hydrazone
a: Ausbeute in % b: Beginn der Abscheidung in Minuten

Hydrazin	<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd		<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd		<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd		<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	
	a	b	a	b	a	b	a	b
α -Methyl-phenylhydrazin	60	180	85	15	80	35	70	480
α -Methyl- <i>p</i> -tolylhydrazin	65	240	90	4	85	8	30	180
α -Äthyl- <i>p</i> -tolylhydrazin	—	—	85	15	80	20	40	480
α -[<i>n</i> -Propyl]- <i>p</i> -tolylhydrazin	80	1440 ^{*)}	90	20	85	25	30	540
α -Methyl- <i>p</i> -methoxy-phenylhydrazin	60	30	70	4	65	15	65	40
α -Methyl- <i>p</i> -brom-phenylhydrazin	65	35	90	3	70	20	45	50
α -Methyl- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazin	90	60	100	3	95	10	25	360
Phenylhydrazin	80	60	65	120	60	180	90	30
<i>p</i> -Tolylhydrazin	30	240	50	30	85	5	35	600
<i>p</i> -Methoxy-phenylhydrazin	75	60	45	55	75	60	80	20
<i>p</i> -Brom-phenylhydrazin	75	60	50	180	40	240	25	25
<i>p</i> -Carboxy-phenylhydrazin	70	15	55	20	20	30	85	10
<i>p</i> -Carbäthoxy-phenylhydrazin	100	2	95	3	90	5	90	25
<i>p</i> -Nitro-phenylhydrazin	100	3	90	5	85	8	65	120

^{*)} Abscheidung erst nach Verdünnen mit Wasser und längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur

Alle untersuchten asymm. disubstituierten Hydrazine reagieren mit *m*-Nitrobenzaldehyd schneller und in besserer Ausbeute als mit dem *p*-Isomeren.

Die Kondensation dieser Hydrazine mit *o*-Nitrobenzaldehyd verläuft in allen Fällen langsamer und meist mit geringerer Ausbeute als mit der *p*-Verbindung. *o*-Nitrobenzaldehyd- α -äthyl-*p*-tolylhydrazon und - α -[*n*-propyl]-*p*-tolylhydrazon scheiden sich innerhalb von 24 Std. nicht ab. Letzteres läßt sich durch nachträgliches Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser als Öl abscheiden, das nach längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur kristallin erstarrt.

Bei den monosubstituierten Hydrazinen, ausgenommen *p*-Tolylhydrazin und *p*-Methoxyphenylhydrazin, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge *p*-, *m*-, *o*-Nitrobenzaldehyd zu.

Die Geschwindigkeiten der Kondensation zwischen *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und den geprüften asymm. disubstituierten Hydrazinen sind kleiner als bei den Umsetzungen der Nitrobenzaldehyde mit den gleichen Hydrazinen. Dieser Befund stimmt mit den Beobachtungen an den Reaktionen des α -Methyl-*p*-tolylhydrazins mit den gleichen Aldehyden überein. Von den monosubstituierten Hydrazinen verhalten sich *p*-Methyl-, *p*-Brom-, *p*-Carbäthoxy- und *p*-Nitro-phenylhydrazin gegenüber *p*-Dimethylaminobenzaldehyd wie die asymm. disubstituierten Hydrazine. Dagegen kondensieren *p*-Methoxy-phenylhydrazin,

p-Carboxy-phenylhydrazin und Phenylhydrazin mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd schneller und in besseren Ausbeuten als mit den Nitrobenzaldehyden.

Das α -Methyl-*p*-tolylhydrazin hat sich als ein brauchbares Reagenz zur Abtrennung von aromatischen Aldehyden aus Gemischen mit Ketonen erwiesen. So lassen sich mit diesem Hydrazin z. B. Benzaldehyd, Salicylaldehyd und die isomeren Nitrobenzaldehyde aus Mischungen mit Aceton, Methyl-äthyl-keton und Acetophenon abscheiden. Ebenso gelingt die Abtrennung des *m*-Nitrobenzaldehyds von *o*-Nitrobenzaldehyd in 70-proz. Ausbeute. Aus einem Gemisch von *p*- und *o*-Nitrobenzaldehyd im molaren Verhältnis 1:1 kann man sogar beide Aldehyde nacheinander als Hydrazone mit einer Ausbeute von 60 % bzw. 50 % abtrennen.

Da die Aldehyd- α -methyl-*p*-tolylhydrazone durch Säuren in ihre Komponenten zerlegt werden, kann das α -Methyl-*p*-tolylhydrazin auch zur Isolierung bestimmter Aldehyde verwendet werden. So lassen sich aus Benzaldehyd- und Salicylaldehyd- α -methyl-*p*-tolylhydrazone die Aldehyde durch Spaltung mit heißer verd. Salzsäure⁴⁾ in guter Ausbeute wiedergewinnen. Die Nitrobenzaldehyd- α -methyl-*p*-tolylhydrazone können durch konz. Schwefelsäure⁵⁾ in Aldehyd und Hydrazin gespalten werden.

Die Ursache für das abweichende Verhalten einiger Hydrazine soll in weiteren Untersuchungen, die im Gange sind, ermittelt werden.

Herrn Prof. Dr. L. REICHEL danke ich für die Förderung dieser Arbeit, Herrn H. E. NIKOLAJEWSKI für seine Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung der Aldehyd- α -methyl-*p*-tolylhydrazone:* Je 0.005 Mol *Oxoverbindung* werden in 5 ccm Äthanol gelöst und mit je 1 g α -Methyl-*p*-tolylhydrazin in 5 ccm Äthanol bei 20° umgesetzt. Nach 24 Stdn. saugt man die ausgeschiedenen Hydrazone ab, wäscht gut mit Wasser und kristallisiert um.

Darstellung der Nitrobenzaldehyd- und p-Dimethylaminobenzaldehyd-hydrazone: Zur Gewinnung der in Tab. 2 angeführten Hydrazone versetzt man eine Lösung von 0.005 Mol Aldehyd in 10 ccm Äthanol mit einer Lösung von 0.0075 Mol des jeweiligen Hydrazins⁶⁾ in 40 ccm Äthanol. Phenylhydrazin und *p*-Tolylhydrazin werden in 15 ccm Äthanol, *p*-Carboxy-phenylhydrazin in 80 ccm Äthanol gelöst. Nach 24stdg. Aufbewahren bei 20° werden die Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert.

Die wichtigsten Daten sowie Analysenergebnisse der noch nicht beschriebenen Hydrazone⁷⁾ zeigt Tab. 3.

*Isolierung von Salicylaldehyd- α -methyl-*p*-tolylhydrazone:* Man versetzt eine Lösung von 305 mg *Salicylaldehyd* (0.0025 Mol) und 300 mg *Acetophenon* (0.0025 Mol) in 10 ccm Äthanol bei Zimmertemp. mit 1 g *Hydrazin*. Das sich bald abscheidende *Salicylaldehyd-hydrazone* wird nach 5–6 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 75-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 570 mg (95% d.Th.). Misch-Schmp. mit reinem Hydrazon ohne Depression.

⁴⁾ Vgl. E. FISCHER und J. HIRSCHBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 366, 3218 [1889].

⁵⁾ Vgl. K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. 439, 172 [1924].

⁶⁾ Darstellung der Hydrazine vgl. l. c.¹⁾.

⁷⁾ Über die beschriebenen Hydrazone vgl. Beilstein IV, Bd. 15, Hauptwerk, S. 134–139, 400, 436, 437, 470, 513, I. E. W., S. 145, 168, 189, II. E. W., S. 153, 161, 235, 276, 298.

Tab. 3. Physikalische Daten und Analyseergebnisse der dargestellten Hydrazone

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N
Formaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Blättchen (50-proz. Äthanol)	112—113°	C ₉ H ₁₂ N ₂ (148.2)	Ber. 72.93 8.16 18.90 Gef. 72.79 7.98 18.64
Salicylaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Prismen (75-proz. Äthanol)	91—92°	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O (240.3)	Ber. 74.96 6.71 11.66 Gef. 75.08 6.75 11.79
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Blättchen (Äthanol)	122—123°	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ (267.4)	Ber. 76.35 7.91 15.71 Gef. 76.39 7.93 15.56
Vanillin- α -methyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Nadeln (75-proz. Äthanol)	123°	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ (270.3)	Ber. 71.09 6.71 10.36 Gef. 71.01 6.84 10.47
Zimtaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Glänzende Blättchen (75-proz. Äthanol)	100°	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ (250.3)	Ber. 81.57 7.25 11.19 Gef. 81.29 7.09 11.17
Furfural- α -methyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Glänzende Blättchen (75-proz. Äthanol)	77—78°	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O (214.3)	Ber. 72.85 6.58 13.07 Gef. 72.76 6.46 12.85
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd- α -äthyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Orangerote Prismen (Äthanol)	135—136°	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂ (283.3)	Ber. 67.83 6.05 14.83 Gef. 68.01 6.13 14.59
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd- α -äthyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Orangerote Nadeln (Äthanol)	133—134°	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂ (283.3)	Ber. 67.83 6.05 14.83 Gef. 67.92 6.04 14.68
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- α -äthyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Blaßgelbe Blättchen (Äthanol)	131°	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ (281.4)	Ber. 76.82 8.23 14.94 Gef. 76.92 8.36 14.71
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd- α - <i>n</i> -propyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Rote Prismen (Äthanol)	76—77°	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₂ (297.3)	Ber. 68.67 6.44 14.13 Gef. 68.55 6.38 14.02
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd- α - <i>n</i> -propyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Orangegelbe Nadeln (Äthanol)	101°	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₂ (297.3)	Ber. 68.67 6.44 14.13 Gef. 68.61 6.50 13.95
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd- α - <i>n</i> -propyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Orangerote Nadeln (Äthanol)	109°	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₂ (297.3)	Ber. 68.67 6.44 14.13 Gef. 68.76 6.45 13.93
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- α - <i>n</i> -propyl- <i>p</i> -tolylhydrazone	Blaßgelbe Nadeln (Äthanol)	121°	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ (295.3)	Ber. 77.25 8.53 14.22 Gef. 77.29 8.63 14.13
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- <i>p</i> -tolylhydrazone	Blaßgelbe Nadeln (Äthanol)	129°	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ (253.3)	Ber. 75.86 7.56 16.59 Gef. 75.71 7.47 16.33
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- α -methyl-phenylhydrazone	Nadeln (Äthanol)	142—143°	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ (253.3)	Ber. 75.86 7.56 16.59 Gef. 76.02 7.62 16.38
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -methoxy-phenylhydrazone	Orangerote Blättchen (Äthanol)	117°	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃ (285.3)	Ber. 63.14 5.29 14.73 Gef. 63.15 5.37 14.62

Tab. 3 Fortsetzung

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -methoxy-phenylhydrazon	Rote Prismen (Eisessig)	136°	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃ (285.3)	Ber. 63.14 5.29 14.73 Gef. 62.98 5.39 14.57
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -methoxy-phenylhydrazon	Orangerote Blättchen (Äthanol)	106°	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃ (285.3)	Ber. 63.14 5.29 14.73 Gef. 63.28 5.26 14.69
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -methoxy-phenylhydrazon	Blättchen (Eisessig/Äthanol 1:1)	161°	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O (283.4)	Ber. 72.04 7.47 14.83 Gef. 71.94 7.38 14.68
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- <i>p</i> -methoxy-phenylhydrazon	Blättchen (Eisessig)	187°	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O (269.3)	Ber. 71.35 7.11 15.60 Gef. 71.27 7.17 15.42
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -brom-phenylhydrazon	Orangerote Nadeln (7.5-proz. Äthanol)	102°	C ₁₄ H ₁₂ BrN ₃ O ₂ (334.2)	Ber. 50.31 3.62 12.57 Gef. 50.38 3.73 12.38
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -brom-phenylhydrazon	Orangegelbe Prismen (Äthanol/Eisessig/Wasser 6:3:1)	179—180°	C ₁₄ H ₁₂ BrN ₃ O ₂ (334.2)	Ber. 50.31 3.62 12.57 Gef. 50.40 3.57 12.43
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -brom-phenylhydrazon	Orangerote Nadeln (Äthanol/Eisessig 8:2)	170°	C ₁₄ H ₁₂ BrN ₃ O ₂ (334.2)	Ber. 50.31 3.62 12.57 Gef. 50.26 3.64 12.68
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -brom-phenylhydrazon	Blaßgelbe Blättchen (7.5-proz. Äthanol)	167°	C ₁₆ H ₁₈ BrN ₃ (332.2)	Ber. 57.84 5.46 12.65 Gef. 57.76 5.39 12.52
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazon	Gelbe Nadeln (Äthanol)	98—99°	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄ (327.3)	Ber. 62.38 5.23 12.84 Gef. 62.46 5.32 12.61
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazon	Orangegelbe Prismen (90-proz. Essigsäure)	178°	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄ (327.3)	Ber. 62.38 5.23 12.84 Gef. 62.40 5.24 12.76
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazon	Orangegelbe Prismen (90-proz. Essigsäure)	131°	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄ (327.3)	Ber. 62.38 5.23 12.84 Gef. 62.29 5.30 12.68
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- α -methyl- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazon	Blaßgelbe Blättchen (7.5-proz. Äthanol)	147°	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₂ (325.4)	Ber. 70.12 7.12 12.91 Gef. 70.36 7.16 12.78
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazon	Orangerote Prismen (Äthanol)	203—204°	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₄ (313.3)	Ber. 61.33 4.82 13.41 Gef. 61.36 4.87 13.19
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazon	Orangegelbe Blättchen (Eisessig)	236—237°	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₄ (313.3)	Ber. 61.33 4.82 13.41 Gef. 61.43 4.95 13.27
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazon	Goldgelbe Nadeln (Äthanol)	219—220°	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₄ (313.3)	Ber. 61.33 4.82 13.41 Gef. 61.24 4.75 13.21
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- <i>p</i> -carbäthoxy-phenylhydrazon	Gelbe Blättchen (Äthanol)	173°	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₂ (311.4)	Ber. 69.42 6.79 13.49 Gef. 69.31 6.67 13.24
<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd- <i>p</i> -carboxy-phenylhydrazon	Gelbe Blättchen (Äthanol/Eisessig 9:1)	242—244°	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂ (283.3)	Ber. 67.82 6.04 14.83 Gef. 67.75 5.98 14.66

In gleicher Weise verfährt man bei der Abtrennung von Benzaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd und Zimtaldehyd aus Mischungen mit Aceton oder Methyl-äthyl-keton oder Acetophenon.

Trennung von p- und o-Nitrobenzaldehyd: Zu einem Gemisch von je 375 mg (0.005 Mol) *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, in 10 ccm Äthanol gelöst, fügt man bei Zimmertemp. 1 g α -Methyl-*p*-tolylhydrazin in 40 ccm Äthanol. Nach 1½ Stdn. trennt man die ausgeschiedenen roten Kristalle von der Lösung ab und kristallisiert nach dem Waschen mit Wasser aus Äthanol um. Dieses Produkt ist *p*-Nitrobenzaldehyd- α -methyl-*p*-tolylhydrazon vom Schmp. 142 bis 143°. Ausb. 420 mg (62 % d. Th.). Der Misch-Schmp. mit reinem Nitrobenzaldehyd-hydrazon zeigt keine Depression. In der Mutterlauge kristallisiert im Laufe von 3 Stdn. eine weitere Menge Hydrazon aus, die ebenfalls abgesaugt und wie vorstehend gereinigt wird. Rote Prismen vom Schmp. 90°, Ausb. 350 mg (52 % d. Th.). Misch-Schmp. mit *o*-Nitrobenzaldehyd-hydrazon ohne Erniedrigung.

Trennung von m- und o-Nitrobenzaldehyd: Ansatz wie zuvor, Isolierung des *m*-Nitrobenzaldehyd-hydrazons nach 4 Stdn. Ziegelrote Prismen vom Schmp. 150–151°, Ausb. 475 mg (70 % d. Th.). Misch-Schmp. mit reinem *m*-Nitrobenzaldehyd-hydrazon ohne Depression.

*Spaltung des Benzaldehyd- α -methyl-*p*-tolylhydrazons:* 450 mg Benzaldehyd-hydrazon (0.002 Mol) werden in einem Gemisch von 10 ccm Äthanol und 10 ccm konz. Salzsäure 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man 30 ccm Wasser zu und treibt den Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Das Wasserdampfdestillat wird 3 mal mit Äther extrahiert, die äther. Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausb. an Rohbenzaldehyd 160 mg (76 % d. Th.). Der Rohaldehyd wird als Phenylhydrazon charakterisiert. Nadeln vom Schmp. 154–155°, Ausb. 150 mg (51 % d. Th.).

*Spaltung des m-Nitrobenzaldehyd- α -methyl-*p*-tolylhydrazons:* Man löst 540 mg Hydrazon (0.002 Mol) bei Zimmertemp. in 5 ccm konz. Schwefelsäure, gießt nach 90 Min. in etwa 100 ccm Eiswasser und läßt das Gemisch einige Stdn. stehen. Der abgeschiedene Aldehyd wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 57–58°, Ausb. 220 mg (73 % d. Th.). Ebenso *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd.