

HANS-HARTWIG STROH<sup>1)</sup> und HANS EDMUND NIKOLAJEWSKI

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, V<sup>2)</sup>

## Über die Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit disubstituierten Phenylhydrazinen und deren $\alpha$ -Methyl-Derivaten

Aus dem Institut für Chemie an der Landw.-Gärtner. Fakultät  
der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 31. Juli 1961)

2,4-Dimethyl-phenylhydrazin, verschiedene Methyl-brom-phenylhydrazine, 2,4-Dibrom-phenylhydrazin und deren in  $\alpha$ -Stellung methylierte Derivate werden auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden und Ketonen geprüft. Einige der untersuchten Hydrazine eignen sich zur Abtrennung bestimmter Aldehyde aus Gemischen mit anderen Carbonylverbindungen.

Frühere Untersuchungen hatten die spezifische Reaktionsweise von 4 isomeren Brommethyl-phenylhydrazinen, 2,4-Dimethyl- und 2,4-Dibrom-phenylhydrazin sowie deren  $\alpha$ -Methylderivaten mit Aldosen und Ketosen<sup>2)</sup> gezeigt. Es war deshalb von Interesse, das Verhalten dieser Hydrazine gegenüber Aldehyden und Ketonen zu studieren.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, kondensieren alle primären Hydrazine (Ia–VIa) mit Benzaldehyd, *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd, *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd und Acetophenon zu Hydrazonen. Außerdem reagieren 2,4-Dimethyl-phenylhydrazin (Ia) mit Formaldehyd und 2,4-Dibrom-phenylhydrazin (IV a) mit Cyclohexanon unter Hydrazonbildung.

Dagegen bilden die Methylabkömmlinge Ib–VIb mit Acetophenon und Cyclohexanon keine Hydrazone. Die Hydrazine Ib–IIIb reagieren unter gleichen Bedingungen nicht mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd.  $\alpha$ -2,4-Trimethyl-phenylhydrazin (Ib) kondensiert schließlich nur mit *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd zu Hydrazonen.

Acet-, Propion-, Laurin- und Palmitinaldehyd sowie Citral, Aceton und Methyläthylketon liefern mit keinem der geprüften Hydrazine unter den gewählten Reaktionsbedingungen Hydrazone. Die Umsetzungen dieser Oxoverbindungen mit den Hydrazoniumchloriden in wäßrig-äthanolischer, acetatgepufferter Lösung führen nur zu Zersetzungsprodukten.

Die bei der Reaktion von *p*-substituierten Phenylhydrazinen und deren  $\alpha$ -Methyl-Derivaten mit Aldehyden und Ketonen aufgefundenen Regeln<sup>3)</sup> lassen sich auf die hier untersuchten Hydrazine nur zum Teil anwenden. So kann die dort beobachtete Zunahme der Kondensationsgeschwindigkeit primärer Hydrazine mit *p*-, *m*-, *o*-Nitro-benzaldehyd und die asymm. disubstituierter Hydrazine in der Reihe  $m > p > o$  nicht bestätigt werden. Auch der Austausch des Br-Atoms und der CH<sub>3</sub>-Gruppe in 2- und

<sup>1)</sup> Neue Anschrift: Institut für Organ. Chemie, Pädagogische Hochschule, Potsdam-Sanssouci.

<sup>2)</sup> IV. Mitteil.: H.-H. STROH und E. ROPTE, Chem. Ber. 93, 1148 [1960].

<sup>3)</sup> III. Mitteil.: H.-H. STROH, Chem. Ber. 91, 2657 [1958].

Tab. 1. Hydrazonbildung der untersuchten Hydrazine  
 A = Beginn der Abscheidung in Min. (h = Stdn., s = Sek.); B = Ausbeute in Prozent

Hydrazin R =	Ia		Ib		IIa		IIb		IIIa		IIIb		IVa		IVb		Va		Vb		VIa		VIb		
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
Formaldehyd	40 h	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Benzaldehyd	15	70	—	—	10 h	45	—	—	35	70	—	—	1	60	5 s	85	10	55	5 s	85	2 h	35	5 s	65	
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	5	60	—	—	10	85	2	90	10	100	60	85	40	50	5 s	80	30	80	5	60	5	85	1	60	
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	5 s	90	96 h	50	5	60	1	90	1	85	5	80	15	45	5 s	80	30	85	12	60	5	85	10	80	
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	5 s	75	60	70	8	65	1	100	1	90	3	85	5	50	5 s	20	5	100	2	80	20	60	30 s	70	
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	10	90	—	—	60	65	15	100	50	100	10 h	90	60	70	5	85	5	75	24 h	80	1	95	150	60	
Zimtaldehyd	60	15	—	—	5	75	—	—	1	80	—	—	5 s	75	5 s	85	1	70	5 s	85	1	65	30 s	75	
Salicylaldehyd	10 h	55	—	—	24 h	55	15	85	5 h	20	2	85	15 s	90	5 s	75	4	80	1	85	5	80	30 s	90	
Acetophenon	24 h	30*	—	—	60 h	35*	—	—	8 h	40*	—	—	3 h	70*	—	—	4 h	15*	—	—	45	65*	—	—	
Cyclohexanon	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5 s	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Substanz zersetzt sich innerhalb weniger Stdn.

4-Stellung (IIa, b und IIIa, b) bzw. in 3- und 4-Position (Va, b und VIa, b) hat, von Va und VIa abgesehen, keinen wesentlichen Einfluß auf das Reaktionsverhalten dieser Hydrazine gegenüber den drei Nitrobenzaldehyden.

Übereinstimmend mit den  $\alpha$ -Methyl-Derivaten der *p*-substituierten Phenylhydrazine<sup>3)</sup> reagieren die Hydrazine IIb–VIb mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd langsamer, allerdings im Gegensatz zu ersteren allgemein mit höherer Ausbeute als mit den Nitrobenzaldehyden. Von den primären Hydrazinen verhalten sich Ia–IVa (2,4-disubstituierte Phenylhydrazine, schwächer basisch als Va, VIa) gegenüber *p*-Dimethylamino-benzaldehyd wie IIb–VIb, während Va und VIa (3,4-disubstituierte Phenylhydrazine) mit diesem Aldehyd schneller als mit den Nitrobenzaldehyden kondensieren. Einen ähnlichen Befund ergaben die Untersuchungen an in *p*-Stellung substituierten Phenylhydrazinen<sup>3)</sup>, wobei allerdings keine Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit dieser Hydrazine von der Basizität bzw. von dem *p*-ständigen Substituenten festzustellen war.

Eine Deutung der einzelnen Versuchsergebnisse kann erst nach Vorliegen weiteren Materials und nach eingehenden physikalisch-chemischen Untersuchungen, die im Gange sind, gegeben werden.

Die unterschiedliche Reaktionsweise der geprüften Hydrazine ermöglicht die Trennung von Aldehyd-Keton-Gemischen. So läßt sich z. B. *p*-Nitro-benzaldehyd mit  $\alpha$ .2.4-Trimethyl-phenylhydrazin aus Mischungen mit Ketonen, aliphatischen und aromatischen Aldehyden in einer Ausbeute von 65–70% abscheiden. Ebenso können mit Hilfe der übrigen untersuchten Hydrazine (vgl. Tab. 1) bestimmte aromatische Aldehyde in guter Ausbeute von anderen Aldehyden sowie Ketonen abgetrennt werden. Die Abscheidung von Cyclohexanon aus Gemischen mit Ketonen als 2,4-Dibromphenylhydrazon ist möglich, aber wegen der Unbeständigkeit des letzteren ohne praktische Bedeutung. Aus dem gleichen Grund ist die Abscheidung des Acetophenons als 3-Brom-4-methyl-phenylhydrazon aus Mischungen mit anderen Ketonen nicht anwendbar.

Da die Aldehyd-hydrazone durch heiße verd. Salzsäure<sup>4)</sup> oder durch konz. Schwefelsäure<sup>5)</sup> in ihre Komponenten zerlegt werden, können die Hydrazine auch zur Isolierung bestimmter Aldehyde verwendet werden.

Herrn Prof. Dr. L. REICHEL danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

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

<sup>5)</sup> Vgl. K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. **439**, 172 [1924].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>6)</sup>

*Darstellung der Hydrazone:* Die Lösung von 0.0025 Mol der jeweiligen Oxoverbindung in 2.5 ccm Äthanol wird mit einer äthanol. Lösung von 0.00375 Mol des entsprechenden Hydrazins versetzt. Die Hydrazine Ia, Ib—VIb werden in 2.5 ccm, IVa, Va in 5 ccm und IIa, IIIa, VIa in 10 ccm Äthanol gelöst. Nach 24stdg. Aufbewahren bei 20° werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert.

Die wichtigsten Daten sowie Analysenergebnisse der noch nicht beschriebenen Hydrazone<sup>7)</sup> zeigt Tab. 2.

*Abtrennung von p-Nitro-benzaldehyd als  $\alpha$ .2.4-Trimethyl-phenylhydrazon:* Man versetzt bei Raumtemperatur eine Lösung von 375 mg p-Nitro-benzaldehyd (0.0025 Mol) und 305 mg Salicylaldehyd (0.0025 Mol) in 7 ccm Äthanol mit einer Lösung von 600 mg  $\alpha$ .2.4-Trimethyl-phenylhydrazin in 3 ccm Äthanol. Nach 24 Stdn. wird das ausgefallene p-Nitro-benzaldehydhydrazon abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 480 mg (68% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit reinem Hydrazon zeigt keine Depression.

In gleicher Weise läßt sich p-Nitro-benzaldehyd aus Mischungen mit einer oder mehrerer in vorliegender Arbeit geprüften Oxoverbindungen abtrennen.

*Spaltung des p-Nitro-benzaldehyd-[ $\alpha$ .2.4-trimethyl-phenylhydrazons]:* Die Lösung von 280 mg Hydrazon (0.001 Mol) in 2.5 ccm konz. Schwefelsäure wird 90 Min. bei Raumtemperatur aufbewahrt und danach in etwa 50 ccm Eiswasser gegossen. Nach einigen Stdn. saugt man den abgeschiedenen p-Nitro-benzaldehyd ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Wasser um. Prismen vom Schmp. 106°, Ausb. 97 mg (65% d. Th.).

*Abtrennung von Salicylaldehyd als  $\alpha$ .4-Dimethyl-3-brom-phenylhydrazon:* Die Lösung von 305 mg Salicylaldehyd (0.0025 Mol) und 250 mg Cyclohexanon (0.0025 Mol) in 5 ccm Äthanol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 800 mg  $\alpha$ .4-Dimethyl-3-brom-phenylhydrazin in 3 ccm Äthanol versetzt. Das sich bald abscheidende Salicylaldehydhydrazon wird nach 8–10 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Chloroform/Äthanol (1:3) umkristallisiert. Ausb. 640 mg (80% d. Th.). Misch-Schmp. mit reinem Hydrazon ohne Depression.

*Spaltung des Salicylaldehyd-[ $\alpha$ .4-dimethyl-3-brom-phenylhydrazons]:* 640 mg Salicylaldehydhydrazon (0.002 Mol) werden in einem Gemisch von 10 ccm Äthanol und 10 ccm konz. Salzsäure 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man 30 ccm Wasser zu und treibt den Salicylaldehyd mit Wasserdampf über. Das Wasserdampfdestillat wird 3mal mit Äther extrahiert, der äther. Auszug getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausb. an Rohsalicylaldehyd 170 mg (70% d. Th.). Der Rohaldehyd wird als Phenylhydrazon charakterisiert. Nadeln vom Schmp. 142–143°, Ausb. 190 mg (65% d. Th.).

<sup>6)</sup> Über die Synthese der Hydrazine vgl. H.-H. STROH und E. ROPTE, Chem. Ber. 93, 1148 [1960].

<sup>7)</sup> Über die beschriebenen Hydrazone vgl. Beilstein IV, Bd. 15, Hauptwerk, S. 528, 529, I. E. W., 124, 125, 150, 151, 162, 163, 173, 174, II. E. W., S. 169.

Tab. 2. Physikalische Daten und Analyseergebnisse der dargestellten Hydrazone

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N
<i>2,4-Dimethyl-phenylhydrazone</i> <i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	Rubinrote Nadeln (Eisessig)	141—142°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (269.3)	Ber. 66.90 5.61 15.61 Gef. 66.57 5.39 15.44
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Rote Prismen (Eisessig)	185—186°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (269.3)	Ber. 66.90 5.61 15.61 Gef. 67.07 5.85 15.47
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Dunkelrote Prismen (Eisessig)	171—172°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (269.3)	Ber. 66.90 5.61 15.61 Gef. 66.85 5.53 15.40
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Blättchen (90-proz. Essigsäure)	139—141°	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> (267.4)	Ber. 76.37 7.92 15.72 Gef. 76.21 7.83 15.95
Formaldehyd	Nadeln (Methanol)	118°	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (148.2)	Ber. 72.94 8.16 18.90 Gef. 72.69 7.98 18.75
Acetophenon	Hellbraune Nadeln (Äthanol)	89—90°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (238.3)	Ber. 80.63 7.61 11.76 Gef. 79.92 7.47 11.53
<i>2-Brom-4-methyl-phenylhydrazone</i> <i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Prismen (Äthanol)	124—125°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>3</sub> (332.2)	Ber. 57.84 5.46 12.65 Gef. 57.69 5.54 12.25
Acetophenon	Nadeln (Äthanol)	64—65°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> (303.2)	Ber. 59.41 4.99 9.24 Gef. 59.15 4.76 9.37
<i>2-Methyl-4-brom-phenylhydrazone</i> <i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Blaßgelbe Nadeln (Eisessig)	173—175°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>3</sub> (332.2)	Ber. 57.84 5.46 12.65 Gef. 57.64 5.75 12.29
Acetophenon	Nadeln (Äthanol)	63°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> (303.2)	Ber. 59.41 4.99 9.24 Gef. 59.53 4.88 9.07

<i>2,4-Dibrom-phenylhydrazone</i>									
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Prismen (Eisessig)	156°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (397.1)	Ber. 45.36 3.81 10.58 Gef. 45.50 4.00 10.77					
Zimtaldehyd	Bläßgelbe verfilzte Nadeln (Eisessig)	162—163°	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (380.1)	Ber. 47.39 3.18 7.37 Gef. 47.51 3.47 7.17					
Salicylaldehyd	Verfilzte Nadeln (Eisessig)	154—155°	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O (370.1)	Ber. 42.18 2.72 7.57 Gef. 42.30 2.99 7.14					
Acetophenon	Prismen (Äthanol)	86°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (368.1)	Ber. 45.68 3.29 7.61 Gef. 45.34 3.42 7.96					
Cyclohexanon	Blättchen (Äthanol)	60—61°	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (346.1)	Ber. 41.64 4.07 8.09 Gef. 41.39 3.92 8.41					
<i>3-Methyl-4-brom-phenylhydrazone</i>									
Benzaldehyd	Prismen (Äthanol)	126°	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> (289.2)	Ber. 58.14 4.53 9.69 Gef. 58.33 4.74 9.61					
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	Rubinrote Prismen (Eisessig)	175° (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (334.2)	Ber. 50.31 3.62 12.57 Gef. 50.10 3.91 12.88					
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Orangerote Prismen (Eisessig)	152—153°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (334.2)	Ber. 50.31 3.62 12.57 Gef. 50.53 3.77 12.87					
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Rubinrote Blättchen (Eisessig)	174—176°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (334.2)	Ber. 50.31 3.62 12.57 Gef. 50.39 3.48 12.50					
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Blättchen (Eisessig)	161—163° (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>3</sub> (332.2)	Ber. 57.84 5.46 12.65 Gef. 57.97 5.43 12.63					
Zimtaldehyd	Gelbliche Blättchen (Äthanol)	143—144°	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> (315.2)	Ber. 60.96 4.80 8.89 Gef. 60.74 5.06 9.12					
Salicylaldehyd	Blättchen (Eisessig)	163—164° (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O (305.2)	Ber. 55.09 4.29 9.17 Gef. 55.21 4.44 9.50					
Acetophenon	Blättchen (Äthanol)	102—104°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> (303.2)	Ber. 59.41 4.99 9.24 Gef. 59.57 5.08 9.37					

Tab. 2. 1. Fortsetzung

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse		
				C	H	N
<i>3-Brom-4-methyl-phenylhydrazon</i> Benzaldehyd	Blättchen (50-proz. Äthanol)	119—121°	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> (289.2)	Ber. 58.14 Gef. 58.29	4.53 4.37	9.69 9.44
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	Rote Prismen (Eisessig)	167—168°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (334.2)	Ber. 50.31 Gef. 50.46	3.62 3.71	12.57 12.40
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Orangefarbene Prismen (Äthanol)	146—148°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (334.2)	Ber. 50.31 Gef. 50.23	3.62 3.57	12.57 12.22
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Rotbraune Nadeln (Äthanol)	150—151°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (334.2)	Ber. 50.31 Gef. 50.63	3.62 3.83	12.57 12.70
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Blaßgelbe Prismen (Äthanol/Eisessig (1:1))	189—190°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>3</sub> (332.2)	Ber. 57.84 Gef. 57.72	5.46 5.42	12.65 12.62
Zimtaldehyd	Blaßgelbe Prismen (25-proz. Äthanol)	128°	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> (315.2)	Ber. 60.96 Gef. 60.76	4.80 4.88	8.89 8.91
Salicylaldehyd	Verfilzte Nadeln (25-proz. Äthanol)	166°	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O (305.2)	Ber. 55.09 Gef. 54.96	4.29 4.26	9.17 9.51
Acetophenon	Blättchen (Äthanol)	82—84°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> (303.2)	Ber. 59.41 Gef. 59.18	4.99 4.83	9.24 9.47
<i>α,4-Trimethyl-phenylhydrazon</i> <i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Goldgelbe Blättchen (Äthanol)	90—91°	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (283.3)	Ber. 67.83 Gef. 67.79	6.04 5.95	14.83 14.81
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Orangerote Nadeln (Äthanol)	97°	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (283.3)	Ber. 67.83 Gef. 67.44	6.04 6.18	14.83 15.06
<i>α,4-Dimethyl-2-brom-phenylhydrazon</i> <i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	Goldgelbe Nadeln (Äthanol)	116°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 Gef. 51.62	4.05 3.88	12.07 12.33
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Goldgelbe Nadeln (Chloroform/Äthanol (1:1))	134—135°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 Gef. 52.02	4.05 4.09	12.07 12.19
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Goldgelbe Nadeln (Chloroform/Äthanol (1:1))	158°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 Gef. 51.61	4.05 3.93	12.07 12.34

<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Blaßgelbe Blättchen (Chloroform/Äthanol (1:5))	137—138°	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> BrN <sub>3</sub> (346.3)	Ber. 58.96 5.82 12.14 Gef. 58.84 5.97 12.50
Salicylaldehyd	Nadeln (Äthanol)	79—80°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O (319.2)	Ber. 56.44 4.74 8.78 Gef. 56.66 4.67 9.03
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	Orangefarbene Nadeln (Äthanol)	102°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 4.05 12.07 Gef. 51.63 4.18 12.37
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Goldgelbe Nadeln (Äthanol)	117—118°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 4.05 12.07 Gef. 51.62 4.06 12.18
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Orangefarbene Nadeln (Chloroform/Äthanol (1:5))	145°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 4.05 12.07 Gef. 51.32 4.27 12.25
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Hellgelbe Blättchen (Äthanol)	95°	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> BrN <sub>3</sub> (346.3)	Ber. 58.96 5.82 12.14 Gef. 58.85 5.96 12.34
Salicylaldehyd	Nadeln (Äthanol)	68—69°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O (319.2)	Ber. 56.44 4.74 8.78 Gef. 56.48 4.78 8.59
<i>o</i> -Methyl-2,4-dibrom- <i>m</i> -phenylhydrazone Benzaldehyd	Nadeln (Methanol)	90—91°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (368.1)	Ber. 45.65 3.27 7.61 Gef. 45.65 3.25 7.96
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	Nadeln (Äthanol)	159—160°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (413.1)	Ber. 40.70 2.68 10.17 Gef. 40.44 2.73 10.64
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Nadeln ( <i>n</i> -Propanol)	169—170°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (413.1)	Ber. 40.70 2.68 10.17 Gef. 40.40 2.71 10.61
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Nadeln (Äthanol)	190°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (413.1)	Ber. 40.70 2.68 10.17 Gef. 40.78 2.96 10.01
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Prismen (Methanol)	117°	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (411.2)	Ber. 46.74 4.17 10.22 Gef. 46.55 4.33 10.45
Zimtaldehyd	Nadeln (Methanol)	91—92°	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (394.1)	Ber. 48.76 3.58 7.11 Gef. 48.91 3.73 7.42
Salicylaldehyd	Nadeln (Äthanol)	88°	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O (384.1)	Ber. 43.75 3.15 7.29 Gef. 43.54 3.40 7.08



Tab. 2. 2. Fortsetzung

Hydrazon	Kristallform	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H N
<i>α</i> -3-Dimethyl-4-brom-phenylhydrazone Benzaldehyd	Hellgelbe Nadeln (Äthanol)	130°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> (303.2)	Ber. 59.41 4.99 9.24 Gef. 59.33 4.99 9.50
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	Rote Nadeln (Äthanol)	131°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 4.05 12.07 Gef. 51.90 4.04 12.34
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Orangerote Nadeln (Äthanol)/Chloroform (3:1)	138—139°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 4.05 12.07 Gef. 51.62 3.91 12.26
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Orangerote Blättchen (Äthanol)/Chloroform (1:1)	185—186°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 4.05 12.07 Gef. 52.02 3.98 12.34
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Blaßgelbe Nadeln (Äthanol)/Chloroform (3:1)	146—147°*	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> BrN <sub>3</sub> (346.3)	Ber. 58.96 5.82 12.14 Gef. 58.74 5.87 12.10
Zimtaldehyd	Blaßgelbe Nadeln (Äthanol)	143—144°	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> (329.2)	Ber. 62.01 5.21 8.51 Gef. 62.24 5.09 8.85
Salicylaldehyd	Blaßgelbe Blättchen (Äthanol)	111°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O (319.2)	Ber. 56.44 4.74 8.78 Gef. 56.61 4.55 8.90
<i>α</i> -4-Dimethyl-3-brom-phenylhydrazone Benzaldehyd	Blättchen (Äthanol)	89—90°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> (303.2)	Ber. 59.41 4.99 9.24 Gef. 59.13 4.82 9.32
<i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	Orangefarbene Nadeln (Chloroform)/Äthanol (1:3)	138—139°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 4.05 12.07 Gef. 51.98 4.00 12.34
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Rote Blättchen (Chloroform)/Äthanol (1:3)	133—134°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 4.05 12.07 Gef. 51.54 4.15 12.59
<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Orangerote Nadeln (Chloroform)/Äthanol (1:3)	178°	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (348.2)	Ber. 51.74 4.05 12.07 Gef. 51.66 4.21 12.14
<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Blaßgelbe Nadeln (Chloroform)/Äthanol (1:3)	147°	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> BrN <sub>3</sub> (346.3)	Ber. 58.96 5.82 12.14 Gef. 58.68 5.87 11.91
Zimtaldehyd	Blaßgelbe Blättchen (Chloroform)/Äthanol (1:3)	99—100°	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> (329.2)	Ber. 62.01 5.21 8.51 Gef. 62.08 5.16 8.46
Salicylaldehyd	Blättchen (Chloroform)/Äthanol (1:3)	119°	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O (319.2)	Ber. 56.44 4.74 8.78 Gef. 56.58 4.99 8.95