

Über die Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung

von

Dr. H. Strache und S. Iritzer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. December 1892.)

In letzter Zeit erschienen in rascher Folge drei Abhandlungen, betitelt: »Zur Kenntniss der Säurehydrazide«, von J. Tafel,¹ Gattermann, Johnson und Hölzle,² und Bölsing und Tafel,³ welche über die Oxydation der Säurehydrazide mittelst Kupferacetat einerseits, mittelst ammoniakalischer Kupferlösung andererseits berichten. Die genannten Forscher gelangten auf beiden Wegen zu den gleichen Oxydationsproducten, nämlich zu den entsprechenden Säurederivaten des Diphenylhydrazins.

Der Eine von uns⁴ gründete auf das verschiedene Verhalten des Phenylhydrazins und seiner Salze einerseits und der Hydrazone der Aldehyde und Ketone andererseits, gegen kochende Fehling'sche Lösung eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffes. Erstere spalten hiebei ihren Stickstoff quantitativ ab, letztere werden nicht angegriffen. Bei der Einwirkung des Gemisches von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsäurem Natron war jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass nicht nur Carbonyl-, sondern auch Carboxylgruppen in Reaction treten und Säurehydrazide

¹ B. B. XXV. 413.

² B. B. XXV. 1075.

³ B. B. XXV. 1551.

⁴ Strache, M. f. Ch. XII. 524 und XIII. 299.

entstehen; die leichte Bildungsweise der Hydrazide aus freier Säure und Phenylhydrazin liess eine solche Reaction als denkbar erscheinen. So entsteht Acetylphenylhydrazin zum Theil schon beim Eindampfen einer Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure, und Henriques¹ hat nachgewiesen, dass sich Phtalylhydrazin schon beim Kochen der wässrigen Lösung von Phtalsäure und salzsaurem Phenylhydrazin bildet.

Es wurde von vornherein angenommen, dass die Säurehydrazide durch siedende Fehling'sche Lösung in gleicher Weise wie die Salze des Phenylhydrazins unter Abgabe des gesammten im Phenylhydrazinreste enthaltenen Stickstoffes zerlegt werden, daher ihre Anwesenheit bei der Bestimmung des Carbonylsauerstoffs nicht hinderlich sein könne. Die oben erwähnten Arbeiten, namentlich jene von Gattermann, Johnson und Hölzle, welche ammoniakalische Kupferlösung verwenden und dabei ein stickstoffhaltiges Reactionsproduct erhalten, haben uns jedoch veranlasst, das Verhalten der Säurehydrazide gegen siedende Fehling'sche Lösung bezüglich der Stickstoffabspaltung experimentell zu prüfen. Wie aus dem Nachstehenden ersichtlich, verläuft dieselbe der Voraussetzung entsprechend quantitativ.

Die von den genannten Forschern hergestellten stickstoffhaltigen Oxydationsproducte (Diphenylhydrazinderivate) werden, soweit aus den diesbezüglichen Angaben ersichtlich ist, von Fehling'scher Lösung nicht weiter angegriffen. Daraus ist zu schliessen, dass die Fehling'sche Lösung nicht einfach kräftiger oxydirend wirkt, als ammoniakalische Kupferlösung, sondern in ganz anderem Sinne. Offenbar tritt zunächst Verseifung des Säurederivates, dann erst Oxydation des Phenylhydrazins ein, während ammoniakalische Lösung die Verseifung nicht zu bewirken vermag, sondern sofort oxydirt.

Bevor wir die Resultate unserer Versuche wiedergeben, wollen wir noch auf die Bedeutung aufmerksam machen, welche dieselben für

die Analyse der Säurehydrazide

haben.

¹ B. B. XXI. 1618.

Die Phenylhydrazinderivate der Säuren dienen uns schon heute durch ihre angenehmen Eigenschaften, namentlich ihre Krystallisationsfähigkeit, und vermöge ihrer bequemen Darstellungsweise (in den meisten Fällen genügt das Erhitzen der freien Säure mit einem geringen Überschuss von freiem Phenylhydrazin und Umkrystallisiren des Productes der Einwirkung) als Mittel zur Untersuchung und Charakterisirung der Säuren sowie zur Isolirung derselben. Ihre Anwendbarkeit wird noch erhöht werden, wenn man die verhältnissmässig umständlicheren Methoden zur Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes auf elementar-analytischem Wege durch die erwähnte Zersetzung mittelst siedender Fehling'scher Lösung ersetzt, da die Operation nur wenige Minuten in Anspruch nimmt. Besonders dann wird diese Methode von Vortheil sein, wenn es sich darum handelt, rasch einen Überblick über die Zusammensetzung eines Gemisches von Hydraziden zu gewinnen. Endlich kann damit auch die Frage, ob eine Substanz ein Hydrazid oder ein Hydrazone sei, rasch beantwortet werden, da der Stickstoff der Hydrazone durch Fehling'sche Lösung nicht abgespalten wird.

Wir haben die Zersetzungen in demselben Apparate vorgenommen, den der Eine von uns für die Bestimmung des Carbonylsauerstoffs beschrieben hat. Die Substanz wird, wenn möglich, in Wasser oder Alkohol gelöst und nach dem Vertreiben der Luft aus dem Apparate durch den Trichter einfließen gelassen. Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen tritt manchmal der Übelstand ein, dass der Alkohol im Trichterrohr zu sieden beginnt, letzteres mit Dampf anfüllt und ein weiteres Einfließen der Lösung erschwert. In diesem Falle ist es von Vortheil, auf den Kugeltrichter einen Kautschukstopfen mit Glasrohr, Schlauch und Quetschhahn aufzusetzen und durch Einblasen von Luft und Schliessen des Quetschhahnes die Lösung unter erhöhten Druck zu bringen, wonach das Einfließen glatt von statten geht. Bei Hydraziden, welche in Wasser und Alkohol unlöslich oder schwer löslich sind, ersetzt man den Hahntrichter durch ein in das Loch des Stopfens von unten eingestecktes, gebogenes Glaslöffelchen, welches die gewogene Substanz enthält. Durch Eindrücken eines Glasstabes von oben kann dann dasselbe in die siedende Lösung

geworfen werden, wobei die Zersetzung ebenfalls sofort beginnt und bald beendet ist.

Handelt es sich bloss um die Analyse eines Säurehydrazides, so kann man dasselbe auch durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure verseifen, auf 100 cm^3 verdünnen, die eventuell ausgeschiedene Säure durch ein trockenes Filter abfiltriren und 50 cm^3 des Filtrates in den Apparat bringen. Zur Unterscheidung der Säurehydrazide von den Hydrazonen der Aldehyde und Ketone ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar, da diese ebenfalls durch Salzsäure spaltbar sind.

Unter nachstehend aufgeführten Bestimmungen haben wir das Stearinsäurehydrazid in dieser Art behandelt; da bei directer Einführung in die Fehling'sche Lösung das gebildete stearinsäure Kali durch starkes Schäumen jede genauere Bestimmung unmöglich macht. Im Übrigen wird ein vorhergehendes Verseifen nur dann Vortheile gewähren, wenn die freie Säure im Wasser, respective Salzsäure unlöslich ist, so dass dieselbe hiebei wiedergewonnen werden kann, was bei der Analyse kostbarer Substanzen nicht zu verachten sein wird.

In der nachstehenden Tabelle bedeutet s das Gewicht der verwendeten Substanz, V das bei t^0 und B_0 Barometerstand abgelesene Volumen; daneben sind die gefundenen und berechneten Percente Stickstoff angeführt.

Die Resultate liegen meist um einige Zehntelprocente zu hoch; bei der Oxalestersäure wird die grosse Differenz von mehr als 1% auf eine Unreinheit der Substanz (Gehalt an Oxalyl-diphenylhydrazid) zurückzuführen sein.

Hydrazide der	Formel	s	V	t	B_0	$\%$ N	
						ge- funden	be- rechnet
Ameisensäure	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CO} \\ \\ \text{NH}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0·1494	32·4	21·6	740	21·2	20·6
		0·2003	42·8	20·4	739	21·1	
Essigsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO} \\ \\ \text{NH}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0·2502	47·2	22·0	746	18·6	18·6
		0·2455	45·3	22·0	746	18·3	

Hydrazide der	Formel	s	V	t	B ₀	% ₀ N	
						ge- funden	be- rechnet
Stearinsäure	$\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{CO} \\ \\ \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0·5588	18·0 ¹	16·0	753	6·8	7·5
Benzoëssäure	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO} \\ \\ \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0·1274	17·1	22·0	747	13·3	13·2
		0·4316	60·2	21·6	740	13·6	
		0·3485	46·0	20·4	739	13·0	
Carbaminsäure	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0·3125	58·8	18·4	747	19·2	18·6
		0·3106	57·4	19·6	751	18·8	
Oxalestersäure	$\begin{array}{c} \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CO}-\text{NH} \cdot -\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0·2185	32·7	22·0	747	14·7	13·5
		0·2284	34·2	21·0	747	14·9	
		0·2789	41·6	21·6	740	14·6	
Bernsteinsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0·1401	28·0	22·0	747	19·5	18·8
		0·2003	36·4	22·0	747	19·3	
		0·1652	33·0	22·6	747	19·4	
Phtalsäure	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0·2390	28·8	20·4	739	11·9	11·8
		0·2066	25·5	20·6	742	12·2	

Das

Stearinsäurehydrazid

haben wir aus Stearinsäure und einem Überschuss von freiem Phenylhydrazin durch Erhitzen bis zum beginnenden Sieden erhalten. Die Reaction verläuft ziemlich stürmisch unter Aufschäumen und Entweichen von H₂O. Beim darauffolgenden Erkalten erstarrt die Masse und wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten.

In reinem Zustande bildet es weisse, sonst rosenroth gefärbte, glänzende, fettige Krystallblätter, welche sich leicht

¹ Da nur 50 cm³ von 100 cm³ verwendet wurden, mit 2 zu multipliciren.

in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen, ebenso in Benzol. Äther löst sie wenig, Chloroform leicht. In Wasser ist die Substanz nahezu unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 105—107° C. (uncorrigirt).

Auch höhere homologe Hydrazinderivate werden durch kochende Fehling'sche Lösung in gleicher Weise zerlegt; so erhielten wir bei Zersetzung des Benzoyl-*o*-Tolyl- und des Benzoyl-*p*-Tolylhydrazins die folgenden Zahlen:

Hydrazide	Formel	s	V	t	B ₀	% N	
						ge- funden	be- rechnet
Benzoyl- <i>o</i> -Tolyl- hydrazin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ / \\ \text{NH.NH.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3 \end{array}$	0·1202	15·2	21·0	747	12·5	12·4
		0·1640	20·0	21·0	747	12·2	
Benzoyl- <i>p</i> -Tolyl- hydrazin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5.\text{CO} \\ \\ \text{NH.NH.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3 \end{array}$	0·1292	15·8	20·0	746	12·2	12·4
		0·1306	16·1	21·0	747	12·3	
		0 1447	17·2	21·0	747	11·9	

Die Herren Prof. Dr. Gattermann und Dr. J. Tafel hatten die grosse Liebenswürdigkeit, uns einige Proben der für ihre Versuche verwendeten Säurehydrazide zu überlassen. Wir sagen ihnen an dieser Stelle unseren besten Dank hiefür.