

# Über das Phenylhydrazon und Oxim des Protocatechualdehyds

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1896.)

## Phenylhydrazone.

Die Darstellung isomerer Acetaldehydphenylhydrazone durch E. Fischer<sup>1</sup> veranlasst mich, Beobachtungen über isomere Protocatechualdehydphenylhydrazone, welche ich zum Theil bereits früher<sup>2</sup> kurz mitgetheilt habe, ausführlicher zu veröffentlichen.

Zur Darstellung des Hydrazons wurde die Lösung von 1 g Protocatechualdehyd in 2 *cm*<sup>3</sup> Alkohol mit 1 g Phenylhydrazin vermischt und einige Stunden stehen gelassen. Die entstandene Ausscheidung wurde abfiltrirt und mit 80 procentigem Weingeist gewaschen, wobei aber das meiste wieder in Lösung gieng; 60 procentiger Weingeist wäre geeigneter gewesen. Das Ungelöste schmolz unscharf (in der Hauptsache bei 142—146°) und gab beim Umkrystallisiren aus Wasser glatt die hochschmelzende Modification des Protocatechualdehydphenylhydrazons, dürfte also die niedrighschmelzende Form enthalten haben. Das Filtrat gab beim Fälln mit Wasser in guter Ausbeute die hochschmelzende (stabile) Form des Hydrazons.

Das  $\alpha$ -Protocatechualdehydphenylhydrazon (wie ich die hochschmelzende Form nennen will) ist im reinsten Zustand weiss, wird aber meist gelb erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig, weniger

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 29, 793 (1896).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 14, 386 (1893).

leicht in Chloroform und Benzol; die Benzollösung wird durch Petroläther gefällt. Aus der Lösung in heissem Wasser krystallisiren beim Erkalten mikroskopische, aus sechsseitigen Tafeln bestehende Zwillinge von der Form des üblichen Naphthalinschemas oder ebenfalls nur unter dem Mikroskope erkennbare breite, an den Enden meist zugespitzte und in der Mitte eingeschnürte Nadeln aus.

Die Substanz schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 175 bis 176° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Der Schmelzpunkt wird weder durch Umkrystallisiren aus Benzol, noch durch Fällung der Benzollösung mit Petroläther, noch durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser geändert, gleichgiltig, ob durch den Wasserzusatz allmälige oder rasche Ausscheidung bewirkt wird.

Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von sehr verdünnter Eisenchloridlösung bemerkenswertherweise nicht grün, sondern gelb, dann braun, missfärbig und trüb. Mit Bleizuckerlösung gibt sie einen hellgelben Niederschlag.

Das Hydrazon löst sich langsam in kalter Kalilauge; aus der Lösung fällt Salzsäure oder Essigsäure braune Flocken. Beim Erwärmen mit Kalilauge tritt Phenylhydrazingeruch auf. In kalter concentrirter Salzsäure löst sich das Hydrazon schwer, leichter beim Erhitzen. Hierbei tritt jedoch (mindestens theilweise) Zersetzung ein, da die Lösung an Äther eine Substanz mit unreiner grüner Eisenreaction abgibt.

Die Zusammensetzung des Hydrazons entsprach der Formel  $C_{13}H_{12}O_2N_2$ .

- I. 0·2306 g aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällter Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht und gaben bei der Verbrennung 0·5757 g  $CO_2$  und 0·1095 g  $H_2O$ .
- II. 0·1910 g Substanz gaben bei 17·8° und einem Barometerstand von 750·2 mm 20·64  $cm^3$  feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
C . . . . .	68·04%	68·39%
H . . . . .	5·27	5·28
N . . . . .	12·32	12·31

Das  $\beta$ -Protocatechualdehydphenylhydrazon (wie ich die niedriger schmelzende, labile Form nennen will) habe ich erhalten, als ich 0.5 g  $\alpha$ -Hydrazon mit 0.25  $cm^3$  Phenylhydrazin und 1  $cm^3$  Alkohol acht Stunden in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzrohr auf 100° erhitze. Der Röhreninhalt war nach dem Erkalten klar, schied aber beim Öffnen Krystalle vom Schmelzpunkt 119—135° in geringer Menge ab, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser glatt  $\alpha$ -Hydrazon lieferten. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde mit Wasser bis zur Trübung versetzt und schied dann allmählig viereckige, an der Oberfläche trübe Täfelchen vom Schmelzpunkt 121—128° aus, deren Form mit freiem Auge deutlich erkennbar war; ihre Menge betrug gegen 0.3 g. Aus der Mutterlauge wurde durch mehr Wasser 0.19 g  $\alpha$ -Hydrazon ausgeschieden.

Dass die Krystalle vom Schmelzpunkt 121—128° nicht unreines  $\alpha$ -Hydrazon, sondern damit isomer sind, ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit aus dem verschiedenen Aussehen der Krystalle und aus dem glatten Übergang in reines  $\alpha$ -Hydrazon beim Umkrystallisiren aus Wasser. Beweisender jedoch ist der Umstand, dass die Krystalle auch beim blossen Aufbewahren in  $\alpha$ -Hydrazon übergehen; der Schmelzpunkt wurde nach zwei Monaten bei 134—154°, nach sechs Monaten bei 169—171° gefunden. Dass kaltes Wasser die Umlagerung bewirkt, habe ich bereits in meiner ersten Mittheilung erwähnt. Eine Probe der niedrighschmelzenden Substanz schmolz nach dem Verreiben mit Wasser bei 135—140°, nach eintägigem Stehen mit Wasser bei 170—171°.

Die mit der frisch bereiteten niedrighschmelzenden Substanz ausgeführte Analyse stimmt scharf mit der Formel  $C_{13}H_{12}O_2N_2$  überein.

0.1872 g Substanz gaben bei 19.4° und 742.7 mm Druck 20.6  $cm^3$  feuchten Stickstoff.

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
N . . . . .	12.34%	12.31%

Dass der Schmelzpunkt des Körpers unscharf (121—128°, beziehungsweise bei den später zu erwähnenden Darstellungen,

bei denen ätherische Lösungen mit Petroläther gefällt wurden, 123—129° und 121—130°) gefunden wurde, kann durch eine entweder schon bei der Abscheidung aus dem Lösungsmittel oder erst beim Erwärmen im Schmelzpunktsbestimmungsapparat entstehende Verunreinigung mit  $\alpha$ -Hydrazon erklärt werden. Das einmal beobachtete trübe Aussehen der Krystallflächen ist kein sicherer Beweis für die erstere Möglichkeit, da die Trübung auch durch Anätzung beim Auswaschen entstanden sein kann. Die Übereinstimmung der Schmelzpunkte bei aus verschiedenen Lösungsmitteln abgeschiedenen Proben scheint für die zweite Möglichkeit zu sprechen.

Erhitzt man  $\alpha$ -Hydrazon mit Alkohol allein (ohne Phenylhydrazin) im Einschmelzrohr auf 100°, so bildet sich kein  $\beta$ -Hydrazon. Bei dem ersten derartigen Versuch (1 g  $\alpha$ -Hydrazon, 1  $cm^3$  absoluter Alkohol, Dauer des Erhitzens 6<sup>h</sup>, Röhre mit Luft gefüllt) enthielt die Röhre nach dem Erkalten eine Krystallisation von  $\alpha$ -Hydrazon (Schmelzpunkt 170—172°), beim zweiten (0.5 g Hydrazon, 1  $cm^3$  gewöhnlicher Alkohol, Dauer des Erhitzens 8<sup>h</sup>, Röhre mit Kohlensäure gefüllt) blieb alles gelöst. Die Lösungen gaben in beiden Versuchen beim fractionirten Fällen mit Wasser nur  $\alpha$ -Hydrazon.

Durch längeres Stehenlassen einer Lösung von  $\alpha$ -Hydrazon und Phenylhydrazin in Alkohol oder durch Kochen dieser Lösung am Rückflusskühler wurden zwar niedriger (126—136°, beziehungsweise 137—140°) schmelzende Fractionen erhalten, die jedoch keine deutlichen Krystalle bildeten. Auch ein Versuch, das Phenylhydrazin durch Chinolin zu ersetzen, ergab kein befriedigendes Resultat.

Dagegen kann der Alkohol durch Äther ersetzt werden. Als 1 g  $\alpha$ -Hydrazon mit 0.5  $cm^3$  Phenylhydrazin und 6  $cm^3$  absolutem Äther in einer mit Luft gefüllten Röhre acht Stunden auf 100° erhitzt worden waren, gab die entstandene klare Lösung beim fractionirten Fällen mit Petroläther als erste Fraction 0.25 g Krystalle vom Schmelzpunkt 121—130° (nach mehrjährigem Aufbewahren 165—169°), deren Form mit freiem Auge erkennbar war. Die folgenden Fractionen schmolzen bei 146—153°, 173—176° und 158—164°. Ein Versuch, bei welchem Benzol als Lösungsmittel verwendet wurde (0.5 g

$\alpha$ -Hydrazon, 0·25 g Phenylhydrazin, 8  $cm^3$  Benzol) ergab keine merkliche Umlagerung; vielleicht war die Benzolmenge nicht ausreichend gewesen, um alles  $\alpha$ -Hydrazon zu lösen.

Das  $\beta$ -Hydrazon bildet sich auch bei der Darstellung des Protocatechualdehydphenylhydrazons aus den Componenten, wie aus einem in grösserem Massstab mit gut getrockneten Materialien ausgeführten Versuch hervorging.

Zur Lösung von 10 g Protocatechualdehyd in 20  $cm^3$  absolutem Alkohol wurden 10 g Phenylhydrazin gegossen; die eintretende beträchtliche Erwärmung wurde durch Kühlung gemässigt. Nach 18 Stunden hatte sich am Boden eine undeutlich krystallisirte Auscheidung vom Schmelzpunkt 80—100° (0·6 g) gebildet. Das Filtrat gab beim Fällen mit Wasser  $\alpha$ -Hydrazon und durch nachfolgendes Ausäthern etwas Protocatechualdehyd. Die Substanz vom Schmelzpunkt 80—100° wurde mit Benzol verrieben, dann die ungelöste Hauptmasse in wenig absolutem Äther bei gelinder Wärme gelöst und mit Petroläther gefällt. So wurden wohlausgebildete Krystalle erhalten, die anfangs bei 123—129°, nach drei Wochen bei 124—131°, nach zwei Jahren bei 172—174° schmolzen. Bezeichnend für die Unbeständigkeit des  $\beta$ -Hydrazons ist, dass blosses Auflösen einer bei 123—129° schmelzenden Probe in kaltem Äther und Verdunstenlassen genügt, um den Schmelzpunkt auf 127—145° zu erhöhen. Im ganzen waren 86·3% des angewandten Protocatechualdehyds in Form von Hydrazon, 7·7% unverändert zurückgewonnen worden. Bei einer anderen Darstellung wurden für 1 g Aldehyd 1·5  $cm^3$  Phenylhydrazin, also ein erheblicher Überschuss, angewendet und die alkoholische Lösung sechs Stunden gekocht, dann mit Wasser gefällt. Die erste Fraction (0·23 g, Schmelzpunkt 127—143°, nach langem Aufbewahren 171°) enthielt wahrscheinlich  $\beta$ -Hydrazon, die folgenden waren reines  $\alpha$ -Hydrazon. Die Ausbeute an Hydrazonen war 95% der theoretischen.

In meiner ersten, eingangs citirten Mittheilung über die Protocatechualdehydphenylhydrazone habe ich dieselben als

den wahrscheinlich ersten zur Beobachtung gelangten Fall von stereochemisch isomeren Aldehydphenylhydrazonen bezeichnet. Ein Jahr später hat Biltz<sup>1</sup> isomere Salicylaldehydphenylhydrazone beschrieben; nunmehr kommen noch die Acetaldehydphenylhydrazone von E. Fischer hinzu. In allen drei Fällen ist eines der Isomeren labil und geht leicht in das stabile Isomere über.

Die von Skraup<sup>2</sup> entdeckte Isomerie der Dextrosephenylhydrazone ist länger bekannt als die der Protocatechualdehydphenylhydrazone; eine Umlagerung ist jedoch an ihnen bisher nicht beobachtet worden. Ich habe sie daher bei Abfassung meiner ersten Mittheilung nicht als stereoisomere Stickstoffverbindungen betrachtet, obwohl auf diese Möglichkeit bereits von Hantzsch<sup>3</sup> hingewiesen worden war. Auch jetzt ist eine structurchemische Erklärung dieser Isomerie keineswegs ausgeschlossen<sup>4</sup> und es ist daher noch zweifelhaft, ob sie als das erste Beispiel von stereochemischer Isomerie bei Aldehydphenylhydrazonen zu betrachten ist.

Das Verhalten der Phenylhydrazone des Protocatechualdehyds steht ebenso, wie es E. Fischer bezüglich der Acetaldehydphenylhydrazone hervorhebt, in keiner Weise in Widerspruch mit der Annahme einer physikalischen Isomerie. In diesem Umstand erblicke ich kein Hinderniss, die Isomerie als eine chemische (im vorliegenden Fall speciell stereochemische) aufzufassen, sobald bei anderen Körpern von ähnlicher Constitution das Auftreten von Isomeren nachgewiesen ist, die ähnlich wie physikalische Isomere leicht ineinander übergehen, aber sich doch sicher chemisch verschieden verhalten. Dieser Nachweis war aber bezüglich der Körper von der Formel  $CXY = N - NHC_6H_5$  bereits vor dem Erscheinen meiner ersten Mittheilung über die Protocatechualdehydphenylhydrazone ge-

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 27, 2288 (1894); ausführlicher in der Dissertation von Grimm: Zur Kenntniss der Hydrazone des Salicylaldehyds und seiner Nitroderivate, Greifswald, 1895.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 406 (1889).

<sup>3</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, 1698, Anm. (1892).

<sup>4</sup> Vergl. Tollens in Ladenburg's Handwörterbuch, 13, 680.

führt. Schon der Umstand, dass nach Hantzsch und Kraft<sup>1</sup> das niedriger schmelzende Phenylhydrazon des Anisylphenylketons leichter verharzt als das höher schmelzende, wäre mit der Annahme einer physikalischen Isomerie nur vereinbar, wenn man die beiden Präparate als ungleich rein ansehen würde. Vollständig ausgeschlossen ist die Annahme einer physikalischen Isomerie bei den von Marckwald<sup>2</sup> untersuchten Diphenylthiosemicarbaziden, welche allerdings den Aldehydphenylhydrazonen nur dann analog sind, wenn man ihnen mit Marckwald die Formel  $C(NHC_6H_5)(SH) = N_2HC_6H_5$  beilegt. Seither ist durch die Veröffentlichungen von Biltz<sup>3</sup> und Grimm<sup>4</sup> gezeigt worden, dass bei den Salicylaldehydphenylhydrazonen keine physikalische Isomerie vorliegt, da beide Isomere aus ihren Lösungen in Natronlauge durch Säure unverändert gefällt werden.

Es sei noch erwähnt, dass auf Grund der von v. Miller und Plöchl<sup>5</sup> entwickelten Anschauung über die Configuration der Oxime und Hydrazone zwar bei den aromatischen Aldehydphenylhydrazonen stereochemische Isomerie zu erwarten ist, aber nicht beim Phenylhydrazon des Acetaldehyds. Ob die Theorie von v. Miller und Plöchl aufrecht erhalten werden kann, hängt gegenwärtig von der Entscheidung der Frage ab, wie die Isomerien der Fettaldoxime<sup>6</sup> und der Carbodiphenylimide<sup>7</sup> aufzufassen sind.

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 24, 3527 (1891).

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, 3098 (1892).

<sup>3</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 27, 2289 (1894).

<sup>4</sup> Dissertation S. 15.

<sup>5</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, 2024 (1892) und 27, 1281 (1894).

<sup>6</sup> Dunstan und Dymond, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 25, Rf. 676 (1892), 26, Rf. 610 (1893) und 27, Rf. 416 (1894); Dollfus, ebendort, 25, 1914 (1892); v. Miller und Plöchl, 27, 1284 (1894).

<sup>7</sup> Weith, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 7, 10 (1874); Laubenheimer, ebendort, 13, 1256 (1880); Schall und Paschkowetzky, ebendort, 25, 2880 (1892); Schall, ebendort, 26, 3064 (1893), 27, 2260 und 2696 (1894), 29, 270 (1896) und Zeitschrift für physikalische Chemie, 12, 145 (1893); v. Miller und Plöchl, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 27, 1283 (1894) und 28, 1004 (1895).

**Oxim.**

1 g Protocatechualdehyd wurde in 2  $cm^3$  Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0·8 g Hydroxylaminchlorhydrat in 2  $cm^3$  Wasser vermischt. Nach neunzehnstündigem Stehen wurde mit Äther ausgeschüttelt und der syrupöse Ätherrückstand neuerdings mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, jedoch unter Zusatz von Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaction. Nach viertägigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der anfangs wieder syrupöse Ätherrückstand krystallisirte und wurde durch Verdunsten der mit Chloroform versetzten alkoholischen Lösung gereinigt.

Das so erhaltene, wahrscheinlich noch nicht ganz reine Oxim bildete krystallinische Krusten, welche in Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigäther leicht, in Äther schwerer, in Chloroform und Benzol sehr schwer löslich waren und bei 149—151° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz gab mit Eisenchlorid in wässriger Lösung Grünfärbung und mit Bleiacetat einen Niederschlag.

0·1013 g lufttrockene Substanz gaben bei 20·5° C. und 739·2 mm Druck 7·75  $cm^3$  feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7O_3N$
N.....	8·48%	9·17%

---