

# Über das Phenylhydrazon der Salicylsäure

(vorläufige Mitteilung)

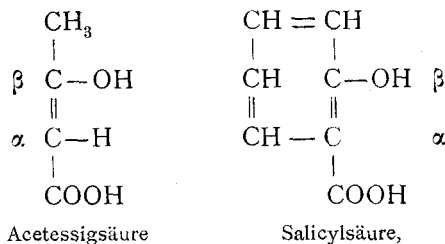
von

**Hugo Schrötter und Josef Flooh.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

Vergleicht man die Enolformel des Acetessigesters mit dem Salicylsäureäthylester



so ergibt sich aus der gleichwertigen Stellung der Kohlenstoffatome  $\alpha$  und  $\beta$ , daß die Salicylsäure das aromatische Analogon des Acetessigesters, respektive der Acetessigsäure vorstellt. Es war deshalb vorauszusetzen, daß die Salicylsäure oder ihr Ester auch in der Ketoform reagiert und analoge Kondensationen gibt wie der Acetessigester.<sup>1</sup> Da wir bei Durchsicht der

<sup>1</sup> Schon im Jahre 1895 hat Traube (Liebig's Annalen, 290, 64) auf die große Verschiedenheit in dem Verhalten der Salicylsäure mit der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure hingewiesen und dabei die Vermutung geäußert, daß dieselbe auch als Ketonsäure reagieren kann. Auch die eingehenden Untersuchungen von Herzig und seinen Schülern über die mehrwertigen Phenole und ihre Carbonsäuren (Monatshefte für Chemie) weisen darauf hin.

Literatur keine Angaben über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Salicylsäureester finden konnten, haben wir das Studium dieser Reaktion aufgenommen, und zwar unter ähnlichen Bedingungen wie Knövenagel bei der Kondensation des Acetessigesters mit Aldehyden bei Gegenwart von Piperidin. Da die Untersuchung durch Eintritt der Ferien eine Unterbrechung erleidet, erlauben wir uns, in Kürze über die erhaltenen Resultate zu berichten.

Zur Darstellung des Hydrazons wurden äquimolekulare Mengen von Salicylsäuremethylester und reinem, frisch destilliertem Phenylhydrazin gemischt und einige Tropfen Piperidin zugesetzt. Nach einigen Stunden trat in der vorher vollkommen klaren Flüssigkeit eine langsam zunehmende Trübung auf und nach 24 Stunden bedeckte eine aus feinen Blättchen bestehende Kristallmasse den Boden. Um den Überschuß von nicht in Reaktion getretenem Salicylester und Phenylhydrazin zu entfernen, wurde der ganze Inhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat klar überging. Beim Abkühlen des Kolbens schied sich das Kondensationsprodukt in Form von weißen Blättchen aus.

Durch Änderung der Versuchsbedingungen stellte es sich heraus, daß die Ausbeuten die besten waren, wenn je 1 Mol Salicylester mit 2 Mol Phenylhydrazin, mit Piperidin versetzt, am Rückflußkühler durch 6 bis 7 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt werden. Aus 5 g Salicylsäuremethylester und 7 g Phenylhydrazin erhält man dann 0·7 bis 0·8 g Kondensationsprodukt (oder auch, wenn man, wie wir später zeigen werden, zuerst das Piperidinsalz darstellt und daraus erst die freie Säure).

Der Körper wurde aus siedendem Wasser oder 30prozentigem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analyse ergab, daß das Phenylhydrazon der Salicylsäure vorliegt.

- I. 0·1202 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·3018 g CO<sub>2</sub> und 0·0549 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1769 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben 19·7 cm<sup>3</sup> N bei 20° C. und 731 mm.

In 100 Teilen:	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$	Gefunden	
		I	II
C .....	68·42	68·43	—
H .....	5·27	5·10	—
N .....	12·30	—	12·31

Außerdem wurde noch eine Bestimmung des Molekulargewichtes mit Hilfe der Siedepunkterhöhung nach der Methode von Landsberger vorgenommen.

0·2870 g lufttrockener Substanz, in 13·968 g absolutem Äther gelöst, bewirkten eine Erhöhung des Siedepunktes um 0·150°.

	Berechnet	Gefunden
Molekulargewicht .....	228	289

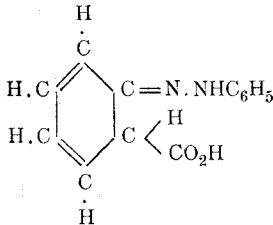
Das Phenylhydrazon wurde ferner noch mit  $n/_{10}$  NaOH und  $n/_{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub> titriert, wobei Phenolphthalein als Indikator diente.

- I. 0·1557 g Substanz erforderten 6·89 cm<sup>3</sup>  $n/_{10}$  NaOH. Berechnet 6·82 cm<sup>3</sup>  $n/_{10}$  NaOH.
- II. 0·1450 g Substanz erforderten 6·36 cm<sup>3</sup>  $n/_{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub>. Berechnet 6·35 cm<sup>3</sup>  $n/_{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub>.

Das Phenylhydrazon löst sich in fixen und kohlelsauren Alkalien unter Bildung der entsprechenden Salze auf und kann durch verdünnte Säuren wieder unverändert ausgefällt werden. Es ist sogar möglich, es aus konzentrierter Schwefelsäure umzukristallisieren, indem es durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung geht und beim Abkühlen ohne Zersetzung wieder ausfällt.

Da das Phenylhydrazon Carbonate schon in der Kälte, noch besser bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung von CO<sub>2</sub> zersetzt, muß dasselbe als eine Säure betrachtet werden, da Phenole keine Zersetzung von Carbonaten bewirken.

Dem Phenylhydrazon kommt demnach folgende Struktur zu:



Das Phenylhydrazon der Salicylsäure  $C_{13}H_{12}N_2O_2$  stellt weiße glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $130^\circ$  dar, welche fast unlöslich in kaltem, sehr wenig in warmem, leicht jedoch in siedendem Wasser, in Benzol und Chloroform löslich, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Aceton sehr leicht löslich, in 30prozentigem Alkohol in der Kälte wenig, in der Hitze gut löslich sind. Die kalte wässrige Lösung reagiert infolge der geringen Löslichkeit nur schwach, die siedend heiße Lösung jedoch ausgesprochen sauer. Bei längerem Erhitzen des festen Phenylhydrazons über  $100^\circ$  C. tritt bald Zersetzung unter Rotfärbung ein. In Alkalien erfolgt Auflösung unter Bildung von Salzen.

Eisenchlorid erzeugt in der kalten wässrigen Lösung anfangs keine Färbung; erst nach einigen Minuten oder rascher beim Erwärmen tritt vorerst schwache, allmählich zunehmende Violett färbung auf. Bei Zusatz von Alkohol tritt auch in der kalten wässrigen Lösung die Färbung sofort auf und verschwindet sofort wieder bei Zusatz von Piperidin.<sup>1</sup> Die durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung erzeugte Färbung nimmt beim Erwärmen zu, beim Abkühlen ab; doch gelang es selbst bei Anwendung von fester Kohlensäure und Äther nicht, vollständige Entfärbung zu erreichen.

Die Lösungen in Methylalkohol und Aceton, ferner bei gutem Schütteln die Lösungen in Benzol, Chloroform und Äther geben mit Eisenchlorid ebenfalls teils violette bis braune Färbung, teils Niederschläge.

Das Phenylhydrazon hat stark reduzierende Eigenschaften. Ammoniakalische Silberlösung, Platinchlorid, Fehling'sche Lösung werden reduziert. Aus diesem Grunde gelingt auch die Darstellung der Silber-, Platin-, Gold- und Kupfersalze nicht.

Das Ammonsalz des Phenylhydrazons ist nur in wässriger Lösung existenzfähig und zersetzt sich schon beim Eindunsten im Vakuum unter Abgabe von Ammoniak.

Die Kalium-, Natrium-, Calcium- und Barytsalze werden durch Neutralisation der Säure mit den entsprechenden

---

<sup>1</sup> Vergl. Verhalten des Acetessigesters. Berichte der Deutschen chem. Ges., 29, 1723 und 1724.

Hydroxyden erhalten; beim Eindampfen ihrer Lösungen und beim Umkristallisieren tritt leicht Zersetzung ein.

Die geringen Ausbeuten bei der Darstellung des Phenylhydrazons, welche nur 10% der Theorie betragen und uns anfangs nicht erklärlich waren, hatten ihren Grund, wie sich später zeigte, darin, daß sich dabei dessen Piperidinsalz bildet. Wurde nämlich statt der wenigen Tropfen Piperidin eine größere Menge zugesetzt, so erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einer festen Masse, welche nach dem Zerdrücken gut von der Mutterlauge abgesaugt wurde. Neuerlich zur Mutterlauge zugesetztes Piperidin bewirkte abermalige Kristallisation, welche abgesaugt eine Mutterlauge gab, die wieder Piperidin kristallisierte. Bei größeren Mengen läßt sich dies noch fortsetzen.

Die jedesmal gut abgesaugten Kristalle wurden von dem letzten anhaftenden Reste der Mutterlauge durch Wasserdampfdestillation, die gleich abgebrochen wurde, wenn das Destillat klar überging, befreit. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle abgesaugt und wenn nötig nochmals aus 30prozentigem Alkohol umkristallisiert.

Die Ausbeuten an Piperidinsalz sind am besten, wenn zu dem Gemisch von 1 Mol Salicylsäuremethylester und 1½ Mol Phenylhydrazin soviel Piperidin zugesetzt wird, daß im Laufe einer Viertelstunde der ganze Inhalt erstarrt. Die Ausbeute betrug dann 55 bis 60% der Theorie.

Das Piperidinsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0·1680 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·42475 g CO<sub>2</sub> und 0·1056 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2277 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben 28·1 cm<sup>3</sup> N bei 24° C. und 728 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_{12}N_2O_2 \cdot C_5H_{11}N$	I	II
C .....	69·01	68·91	—
H .....	7·34	7·03	—
N .....	13·42	—	13·58

In Alkalien löst sich das Piperidinsalz nur langsam, leichter beim Erwärmen, wobei Piperidin abgegeben wird, was schon

am Geruch wahrnehmbar ist; ein eingehängtes rotes Lackmuspapier wird intensiv blau. Aus diesen Lösungen wird durch verdünnte Säuren das Phenylhydrazon gefällt. Seine Identität wurde durch den Schmelzpunkt  $130^\circ$  und Titration nachgewiesen. Nach dem Umkristallisieren wurde es mit  $\frac{n}{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub> titriert:

0·2617 g Substanz erforderten  $11\cdot54 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2$ . Berechnet  $11\cdot48 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2$ .

Wird das Piperidinsalz mehrere Stunden lang der Wasserdampfdestillation unterworfen, so wird ebenfalls Piperidin abgespalten und die freie Phenylhydrazonsäure gebildet:

0·19755 g Substanz verlangten  $8\cdot66 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2$ . Berechnet  $8\cdot66 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2$ .

Während das Ammonsalz in festem Zustande überhaupt nicht existenzfähig ist, zersetzt sich das Piperidinsalz schon beim Kochen.

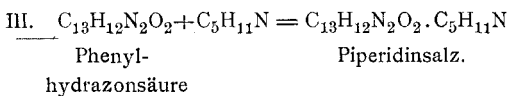
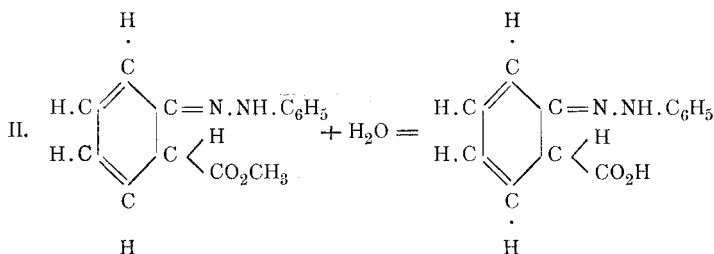
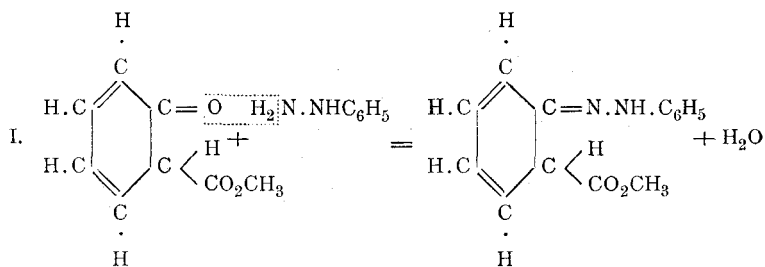
Eine mit dem Piperidinsalz vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunkterhöhung gab infolge der fortschreitenden Zersetzung beim Kochen keinen konstanten Wert.

Das Piperidinsalz des Phenylhydrazons der Salicylsäure bildet weiße perlmutterglänzende Blättchen, die bei  $162^\circ$  C. schmelzen, in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther, Aceton, Chloroform fast unlöslich, in siedendem Wasser und in warmem Alkohol leicht löslich sind. In 30prozentigem Alkohol sind sie in der Kälte sehr schwer, in der Wärme leicht löslich. Durch die geringe Löslichkeit in Äther, Chloroform und Benzol unterscheidet sich das Piperidinsalz ganz außerordentlich von der Säure. Die wässrige Lösung des Piperidinsalzes reagiert in der Kälte neutral, in der Hitze stark alkalisch.

Wird das Piperidinsalz bei  $100^\circ$  C. getrocknet, so erfolgt anfangs raschere, dann immer langsamer werdende Abgabe von Piperidin, wobei die Kristalle zu einer braunroten, schmierigen Masse zusammenschmelzen.

Die vorangehenden Untersuchungen ergeben, daß sich der Kondensationsprozeß und die Bildung des Piperidinsalzes

wahrscheinlich in drei Phasen vollzieht; es bildet sich durch Kondensation zuerst der Methylester des Phenylhydrazons, der vom Wasser und Piperidin sofort zur Phenylhydrazonsäure verseift wird, welche letztere dann mit dem Kondensationsmittel das Piperidinsalz bildet. Dieses wird dann durch längere Destillation mit Wasserdampf wieder in die freie Säure verwandelt.



Es wurden auch mit freier Salicylsäure und mit salicylsaurem Natrium in ätherischer, beziehungsweise alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin und Piperidin Kondensationsversuche gemacht, die jedoch ohne Erfolg blieben, da bis jetzt keine guten Trennungsmethoden gefunden wurden.

Die Versuche zur Darstellung des dem Phenylhydrazon isomeren Phenylhydrazides, der Ester der Phenylhydrazonsäure, ferner über die Einwirkung von Hydroxylamin und

Blausäure und Versuche über Ringschließungen bei der Hydrazonsäure sind im Gange und bleibt ihre Ausführung vorbehalten.

Es mag noch erwähnt werden, daß auch die Kondensation des Salicylestere mit Aldehyden und gasförmiger HCl mit Erfolg versucht wurde; doch wurden die Arbeiten nach dieser Richtung abgebrochen, da mittlerweile Madsen<sup>1</sup> eine Arbeit darüber veröffentlichte und in dessen Arbeitsgebiet nicht eingedrungen werden sollte.

---

<sup>1</sup> Chemisches Zentralblatt, 1907, p. 1322.

---