

Über die Umsetzung von Azinen in Hydrazone

von

Dr. Gustav Knöpfer.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Brünn.

Ausgeführt mit Unterstützung der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Lileratur in Böhmen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1908.)

Im chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag wurden vor mehreren Jahren Versuche ausgeführt, die sich mit dem systematischen Studium der Verdrängung von Atomgruppen befaßten, bei denen ein Stickstoffatom mit zwei Valenzen an den Kohlenstoff gebunden ist. So hat Fulda¹ die Umsetzung von Phenylhydrazonen in Oxime untersucht, ohne hiebei eine andere Regelmäßigkeit konstatieren zu können, als daß die Phenylhydrazone der Ketone leichter als die entsprechenden Verbindungen der Aldehyde in Oxime überführbar sind. Ofner² hat Benzalanilin durch Behandeln mit Benzylphenylhydrazin in Benzalbenzylphenylhydrazon umgesetzt, und Ott³ hat, auf diese Beobachtung gestützt, eine Reihe anderer Schiff'scher Basen auf die Ersetzbarkeit des vorhandenen Arylaminrestes durch Hydrazinderivate geprüft. Er fand hiebei, daß in den genannten Basen der Aminrest schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Phenylhydrazinrest ersetzbar ist. Die Durchführung der umgekehrten Reaktion war nicht möglich. Schließlich hat dann Fürth⁴ ähnliche Versuche mit Hydramiden

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 907 (1902).

² Ebenda, 25, 597 (1904).

³ Ebenda, 26, 335 (1905).

⁴ Ebenda, 27, 839 (1906).

ausgeführt und für eine Zahl dieser Verbindungen die Verdrängbarkeit der R—CH-Gruppe durch $m\text{—NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH=}$ nachgewiesen.

Mit gütiger Einwilligung des Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt habe ich nun weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet aufgenommen und zunächst das Verhalten von Aldazinen und Ketazinen gegen Phenylhydrazin geprüft.

Wie gleich vorweg mitgeteilt sei, hat sich hiebei eine Regelmäßigkeit im Verlauf der Reaktion insofern ergeben, als alle in Betracht gezogenen Azine in die entsprechenden Hydrazone umsetzbar waren.

Zur Charakterisierung der sich hier abspielenden Verdrängungsreaktion sei hervorgehoben, daß die Umsetzung nicht als eine Folge der Massenwirkung des einwirkenden Reagens angesehen werden kann, da die Komponenten in nahezu theoretischem Mengenverhältnis zur Einwirkung gelangten, und daß weiters die Umsetzung des Azins zumeist eine praktisch vollständige war.

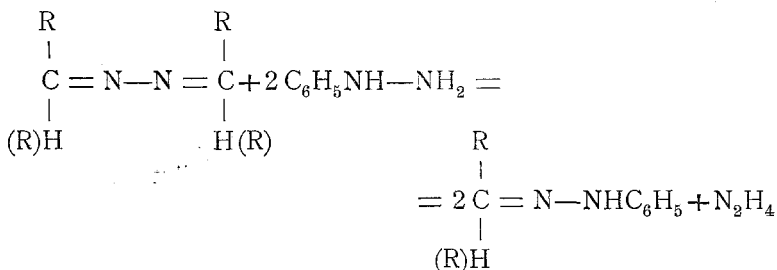
Daß der Hydrazonbildung eine Spaltung des Azins, die bei den Fulda'schen Versuchen angenommen werden könnte, hier nicht vorangeht, ergibt sich aus dem Umstande, daß nicht ein Salz des Phenylhydrazins, sondern die freie Base selbst zur Einwirkung verwendet wurde. In einigen Fällen mußte allerdings Eisessig an Stelle von Alkohol als Lösungsmittel treten, doch konnte auch hier festgestellt werden, daß einerseits das Azin gegen die Einwirkung dieser Säure resistent ist, und daß andererseits die Reaktion auch in Abwesenheit genannter Säure, aber nur bis zu einem gewissen Grade, vor sich geht.

Es sei weiters bemerkt, daß die Azine, im Gegensatz zu den Hydrazonen, in Alkohol sehr schwer löslich sind, daß somit auch die Deutung der Reaktion als Fällung unzutreffend erscheint.

Was die Wahl der zur Untersuchung herangezogenen Verbindungen anbelangt, kamen nur solche Aldehyde und Ketone in Verwendung, deren Azine und Hydrazone leicht identifizierbar sind. Als solche kamen ausschließlich zyklische Derivate in Betracht.

Die Azine wurden insgesamt auf die gleiche Weise gewonnen. Zu einer sehr verdünnten Lösung des äquimolekularen Gemenges von Hydrazinsulfat und Soda wurde der Aldehyd, beziehungsweise das Keton, entweder im flüssigen Zustande oder in alkoholischer Lösung zugesetzt, das Gemisch fleißig geschüttelt und mehrere Tage sich selbst überlassen. Der entstandene Niederschlag wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Azine sind gut krystallisierende, gelbe, hochschmelzende, in Alkohol zumeist schwer lösliche Verbindungen.

Die Umsetzung der Azine in die Hydrazone wurde stets in der Weise vollzogen, daß zu einer Suspension des Azins in Alkohol annähernd die theoretische Menge — oder ein geringer Überschuß — von freiem Phenylhydrazin zugefügt und bis zur völligen Lösung des Reaktionsproduktes am Rückflußkühler erhitzt wurde. Längstens nach mehreren Stunden war die Reaktion beendet. Die entsprechenden Phenylhydrazone ihrerseits waren zumeist leicht durch Schmelzpunkt, Farbe und Löslichkeit zu agnoszieren. Dort, wo sich die Differenz der Schmelzpunkte als unzureichend erwies, wurden Mischschmelzpunkte bestimmt. Die Reaktion verläuft allgemein nach folgender Gleichung:



1. Benzaldehyd. Nach kurzem Erwärmen des Azins¹ mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung tritt vollständige Umsetzung ein. Schmelzpunkt des Hydrazons 153 bis 154°, statt 156°.²

¹ Journ. für prakt. Chemie, 39, 44 (1889), Curtius und Jay.

² Annalen 190, 134 (1877), Emil Fischer.

2. Salicylaldehyd. Schmelzpunkt des Azins 213° , übereinstimmend mit Borsche¹ und entgegen den Angaben von Curtius und Jay,² die 205° anführen. Hydrazonbildung wie oben. Schmelzpunkt 142° .³

3. Anisaldehyd. Das Azin dieses Aldehydes wurde zuerst von Bouveault⁴, der diese Verbindung als Anishydrazon bezeichnet, aus Anisglyoxylsäure durch Behandeln mit Hydrazinsulfat und NaOH und darauffolgender CO_2 -Abspaltung hergestellt, sie läßt sich jedoch ohneweiters nach der eingangs angegebenen Methode in sehr guter Ausbeute erhalten.

Das Aldazin schmilzt bei 168° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 177° klar wird.

Franzen,⁵ der das Vorhandensein des flüssig-krystallinischen Zustandes in diesem Falle konstatieren konnte, gibt 160° und 180° als die entsprechenden Schmelzwerte an.

Nach einstündiger Einwirkung von Phenylhydrazin bildet sich das Hydrazon vom Schmelzpunkte 121 bis 122° .⁶

4. Zimmtaldehyd. Schmelzpunkt des Azins 164° ,⁷ des Hydrazons 168° .⁸ Das Aldazin ist in Äther schwer, das Hydrazon leicht löslich.

Zur sicheren Identifizierung wurde das Hydrazon aus dem Aldehyd direkt hergestellt und es wurden die entsprechenden Mischschmelzpunkte ermittelt. Das Gemenge des Aldazins und Hydrazons zeigte eine Depression von 20° , wogegen das Gemenge der auf verschiedenem Wege erhaltenen Hydrazone bei 168° schmolz.

5. Cuminol. Aldazin, Schmelzpunkt 109 bis 110° ,⁹ große, glänzende, gelbe Blätter. Das Hydrazon schmilzt bei 129° ,¹⁰ weiße Krystalle.

¹ Berl. Ber., 34, 4300 (1901).

² Journal für prakt. Chemie, 39, 48 (1889).

³ Berl. Ber., 17, 575 (1884), Emil Fischer.

⁴ Compt. rend., 122, 1491 (1896).

⁵ Berl. Ber., 37, 3422 (1904).

⁶ Annalen, 248, 103 (1888) Rudolph.

⁷ Journal für prakt. Chemie, 39, 49 (1889), Curtius und Jay.

⁸ Berl. Ber., 17, 575 (1884), Emil Fischer.

⁹ Annalen, 347, 381 (1906), Gattermann.

¹⁰ Ebenda, 248, 101 (1888), Rudolph.

6. Furfurol. Bei der Herstellung des Azins¹ bleibt die Reaktionsmasse anfangs ganz klar, nach fünf Stunden scheiden sich prachtvolle lange Nadeln aus. Aus Alkohol, in dem sich diese Verbindung leichter als die meisten Azine löst, umkrystallisiert, zeigte sie den Schmelzpunkt 113 bis 114° (statt 111 bis 112°).

Mit Phenylhydrazin 3 bis 4 Stunden in alkoholischer Lösung gekocht, im Vakuum eingedunstet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Hydrazon vom Schmelzpunkt 97 bis 98°² in sehr guter Ausbeute.

7. *p*-Oxybenzaldehyd. Das Aldazin schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 267°.³

Das Hydrazon bildet sich bei einstündiger Behandlung mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung und zeigt aus Benzol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 179° (statt 178°).⁴

8. Vanillin. Das Aldazin vom Schmelzpunkt 174 bis 176° (statt 176°)³ wurde bei der oben angegebenen Behandlung in das Hydrazon umgesetzt, es war hiezu eine mehrstündige Einwirkungsdauer erforderlich.

Das Hydrazon war schwer zu reinigen, da es sehr leicht in den gebräuchlichen Solvenzien löslich ist. Doch zeigte es schließlich den richtigen Schmelzpunkt von 105°.⁵

9. Piperonal. Das Aldazin stellt ein gelbes, in Alkohol sehr schwer lösliches Krystallpulver vom Schmelzpunkt 202·5° dar (statt 203°).³

Das nach zweistündigem Behandeln mit Phenylhydrazin erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt des Hydrazons 102 bis 103°, konform den Angaben Rudolph's.⁶

¹ Gaz. chim. ital., 29, II, 469 (1889) Minunni und Carta-Satta.

² Berl. Ber., 17, 574 (1884), Emil Fischer.

³ Berl. Ber., 39, 807 (1906), Vorländer.

⁴ Annalen, 248, 99 (1889), Rudolph.

⁵ Berl. Ber., 18, 1662 (1885), Tiemann und Kees.

⁶ A. f. Ch., 248, 103 (1888), Rudolph.

10. *p*-Nitrobenzaldehyd. Das Azin wurde zuerst durch Spaltung des Nitrobenzaldehydazins mit Säuren erhalten,¹ läßt sich jedoch leicht wie die übrigen Aldazine gewinnen und zeigte den Schmelzpunkt von 297°. Es ist in Alkohol fast unlöslich. Beim Behandeln der alkoholischen Suspension des Azins mit Phenylhydrazin trat selbst bei vielstündiger Einwirkung keine vollständige Lösung ein. Um zu untersuchen, ob wenigstens eine partielle Umsetzung stattgefunden habe, wurde die rote Lösung vom unzersetzten Azin abfiltriert und mit einem Kryställchen Hydrazon geimpft. In der Tat schieden sich hierauf dunkelrote Krystalle aus, die auf der Tonplatte von anhaftender Mutterlauge befreit und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie zeigten den Schmelzpunkt 155°,² ein Beweis, daß die Hydrazonbildung wenigstens zum Teil stattgefunden hatte. Sehr leicht und vollständig gelingt jedoch die Umsetzung, wenn man statt Alkohol Eisessig als Lösungsmittel verwendet. Es dürfte dies wohl nur der dadurch erzielten höheren Reaktionstemperatur zuzuschreiben sein, denn die Löslichkeit des Azins in Eisessig ist nahezu dieselbe wie in Alkohol und eine durch die Einwirkung der Säure bewirkte Aufspaltung des Azins findet, wie der Versuch zeigte, nicht statt.

11. *o*-Nitrobenzaldehyd. Schmelzpunkt des Aldazins 205°;¹ es ließ sich in Essigsäure in das rote Hydrazon vom Schmelzpunkt 150 bis 153°² umsetzen.

12. *m*-Nitrobenzaldehyd. Aldazin in Alkohol unlöslich, zeigt den Schmelzpunkt 196 bis 197°, statt 194°.¹ In Essigsäure, wie die Isomeren behandelt, läßt es sich in das Hydrazon² umwandeln. Bei diesem Aldazin konnte selbst bei andauernder Einwirkung von Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol statt Eisessig keine Hydrazonbildung festgestellt werden.

13. Dimethylaminobenzaldehyd. Die Umsetzung des Azins, Schmelzpunkt 250 bis 253°,³ erfolgt sowohl in alkoholischer wie in essigsaurer Lösung. Das Hydrazon, in Äther leicht löslich, schmilzt bei 148°.⁴

¹ Berl. Ber., 33, 2465 (1900), Curtius und Lublin.

² Annalen, 232, 232 (1885), Pickel.

³ Berl. Ber., 39, 808 (1906), Vorländer.

⁴ Berl. Ber., 20, 3195 (1887), Knöfler und Boessneck.

14. Protocatechualdehyd. Das Aldazin ist in Alkohol leicht löslich, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei etwa 245° . Es ist auch in Wasser nicht ganz unlöslich und kann am besten durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden.

Da ich über diese Verbindung in der Literatur keine Angaben vorfand, habe ich eine Analyse des Körpers vorgenommen.

0·2166 g Substanz gaben $20\cdot4\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff. $b = 740\text{ mm}$, $t = 25^{\circ}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$
N	10·36	10·29

Das Aldazin wurde in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit Phenylhydrazin gekocht, hierauf mit Wasser in der Hitze bis zur beginnenden Trübung verdünnt und sodann erkalten gelassen. Das Hydrazon scheidet sich in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 176° ab.¹

15. Resorcyaldehyd. Das Aldazin schmilzt bei 310° noch nicht. Auch diese Verbindung wurde analysiert und ergab:

0·1578 g Substanz lieferte $14\cdot9\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff. $b = 740\text{ mm}$, $t = 21^{\circ}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$
N	10·53	10·29

Mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol gekocht, löst sich das Azin bald auf und es scheiden sich beim Eindunsten weiße Krystalle ab, die aus Chloroform umkrystallisiert

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 245 (1886), Wegscheider.

den Schmelzpunkt von $159^{\circ 1}$ zeigen, ein Beweis, daß die Verdrängung stattgefunden hat.

16. Acetophenon. Das entsprechende Ketazin wurde von Curtius und Thun² durch zwölfstündiges Erhitzen der Komponenten im Rohr bei 100° erhalten. Es entsteht auch neben Methylphenylmethylenhydrazin beim Erwärmen von Acetophenon mit Hydrazin und BaO .³ Aus Methylphenylmethylenhydrazin und Acetophenon kann es gleichfalls dargestellt werden.³ Auch nach verschiedenen anderen Methoden ist die Verbindung gewonnen worden. Am einfachsten gelangt man jedoch zu ihr, wenn man nach der in der Einleitung angegebenen Weise verfährt, jedoch mit der Abänderung, daß man zu der Reaktionsmasse nach mehreren Stunden einige Tropfen Salzsäure hinzufügt. Es tritt Trübung ein und die Ausscheidung nimmt sichtlich zu. Nach längerem Stehen wurde der inzwischen entstandene voluminöse Niederschlag abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 124° gegen 121° nach Borsche.⁴ Die Hydrazonbildung fand hier nach vierstündiger Reaktionsdauer statt. Das Hydrazon schmilzt bei 106° (105° Reisenegger⁵) und verfärbt sich beim Liegen an der Luft dunkelrot.

17. *m*-Nitroacetophenon. Auch das bisher nicht bekannte Azin dieses Ketons wurde in saurer Lösung wie das vorhergehende gewonnen. Es schmilzt bei 194 bis 195° . Die Analyse dieser Verbindung ergab:

0·1483 g Substanz lieferten $23\cdot 1 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff. $t = 20^{\circ}$, $b = 744 \text{ mm}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$
N	17·53	17·17

Das Ketazin zeigte sich bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel gegen Phenylhydrazin selbst bei anhaltendem

¹ Annalen, 248, 105 (1888), Rudolph.

² Journal für prakt. Chemie, 44, 167 (1891).

³ Curtius und Pflug, Journal für prakt. Chemie, 44, 542 (1891).

⁴ Berl. Ber., 34, 4301 (1901).

⁵ Berl. Ber., 16, 663 (1883).

Kochen nahezu resistent. In der Lösung waren nur geringe Mengen entstandenen Hydrazons nachweisbar. Hingegen führte Eisessig auch hier leicht zum gewünschten Erfolge. Nach kurzer Einwirkungsdauer konnte das Hydrazon erhalten werden. Schmelzpunkt 128° , statt 126° .¹

18. *p*-Amidoacetophenon. Das Keton wurde mit der berechneten Menge Hydrazinsulfates und Soda versetzt. Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar und scheidet mit der Zeit einen voluminösen Niederschlag ab. Nach etwa acht Tagen war die Umsetzung beendet. Das Ketazin bildet schwere, gelbe, in Alkohol leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 166° .

Die Analyse ergab:

- I. 0.2359 g Substanz lieferten 45.3 cm^3 feuchten Stickstoff. $t = 23^\circ$,
 $b = 740\text{ mm}$.
 II. 0.1734 g Substanz lieferten 33.2 cm^3 feuchten Stickstoff. $t = 22^\circ$,
 $b = 740\text{ mm}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$
N	21.28	21.28	21.05

Da das Hydrazon dieses Ketons bloß als salzsaures Salz bekannt ist² und es mir trotz vielfacher Bemühungen nicht gelungen ist, die freie Base rein zu erhalten, mußte ich mich daher ebenfalls der salzsauren Verbindung bedienen, um im vorliegenden Falle die erfolgte Umsetzung feststellen zu können.

Das Ketazin wurde, ähnlich wie Münchmeyer mit dem Keton verfuhr, in Alkohol gelöst und mehrere Stunden mit salzsaurem Phenylhydrazin, doch ohne jeden Zusatz freier Salzsäure, erhitzt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und mit Soda gekocht. Es scheidet sich hiebei eine krystallisierte, rötlich gefärbte Verbindung aus, die etwa bei 114° schmilzt und der Reinigung große Schwierigkeiten entgegengesetzt. Genau dieselbe Verbindung erhielt ich, wenn ich das direkt aus dem Keton bereitete salzsaure Hydrazon der gleichen Behandlung unterzog. Mit Salzsäure behandelt, gehen beide Verbindungen

¹ Rougy, Bul. soc. chim. [3], 21, 596 (1899).

² Münchmeyer, Berl. Ber., 20, 512 (1887).

wieder in das charakteristische, in Wasser unlösliche, bei 207° schmelzende Salz über, ein Beweis, daß sie tatsächlich das freie Hydrazon vorstellen.

In essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin behandelt, geht die Umsetzung des Ketazins ebenfalls, wenn auch nicht so glatt, vor sich.

19. Benzylidenaceton. Das Ketazin, wie die vorhergehenden hergestellt, bildet eine gut krystallisierende, gelbe, in heißem Alkohol leicht lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 160° .

Die Analyse, dieser bisher nicht bekannten Verbindung, ergab:

0·1296 g Substanz lieferten $11\cdot5\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff. $t = 23^{\circ}$, $b = 742\text{ mm}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$
N	9·86	9·72

Mit Phenylhydrazin 6 bis 8 Stunden gekocht, geht das Ketazin in das entsprechende Hydrazon vom Schmelzpunkt 159° ¹ über. Da das entstandene Hydrazon sowohl in Bezug auf Farbe als auch auf den Schmelzpunkt sich nur wenig vom Azin unterscheidet, wurden andere Kriterien zur Identifizierung herangezogen, die dann unzweifelhaft die erfolgte Umsetzung bewiesen. So gibt das Hydrazon mit Salzsäure versetzt, eine intensiv gelbe Lösung, während das Ketazin die Salzsäure bei gleicher Behandlung nur sehr schwach färbt. Auch die Bestimmung des Mischschmelzpunktes bestätigte die Annahme der hier stattgefundenen Verdrängung.

Die hier bei den angeführten Aldehyden und Ketonen erprobte Reaktion soll trotz der unzweifelhaften Regelmäßigkeit ihres Verlaufes noch auf ihre Anwendbarkeit bei anderen Azinen und mit anderen Hydrazinderivaten geprüft werden, ebenso sind Untersuchungen über die Umkehrbarkeit dieser Reaktion im Gange.

¹ E. Fischer, Berl. Ber., 17, 576 (1884), hat 157° beobachtet.