

Über die Einwirkung von Hydrazin und Hydrazinderivaten auf geschmolzenes Chloralhydrat

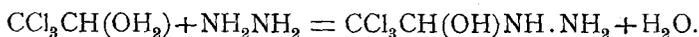
von

Dr. Gustav Knöpfer.

Aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Landesoberrealschule in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1913.)

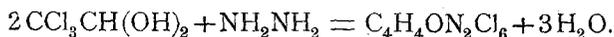
Auf Lösungen von Chloralhydrat wirkt Hydrazin, wie ich in meiner letzten Abhandlung gezeigt habe, unter Bildung eines Additionsproduktes, des Chloralhydrazins,¹ ein:



Die Verbindung ist wie Aldehydammoniak leicht zersetzlich und spaltet unter dem Einfluß von Basen schon bei gewöhnlicher Temperatur Chloroform ab.

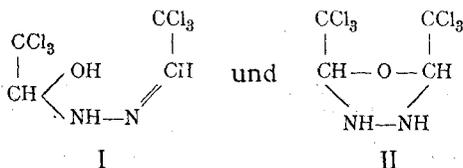
In einer davon verschiedenen Weise reagiert nun Hydrazin in Gestalt seiner Salze auf geschmolzenes Chloralhydrat in Abwesenheit eines Lösungsmittels.

Wenn man Hydrazinsulfat oder das Chlorid in einem großen Überschuß von geschmolzenem Chloralhydrat löst und noch einige Zeit erwärmt, so scheidet sich sogleich nach dem Zusatz von Wasser ein in Nadeln gut krystallisierender Niederschlag aus. Seine Zusammensetzung weist annähernd auf die Bildung eines Anhydrochloralhydrazins hin und es würde sich folgender Vorgang abgespielt haben:



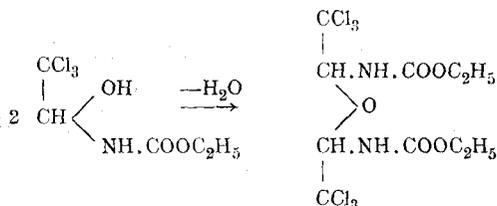
¹ Monatshefte für Chemie, 32, 767 (1911); die Verbindung ist daselbst irrtümlich als Chloralhydrazid bezeichnet.

Von den beiden hierfür in Betracht kommenden Strukturformeln



hat die Formel II mehr Wahrscheinlichkeit für sich, schon deshalb, weil die fragliche Verbindung durch Kalilauge wohl zerlegt wird, ohne jedoch hierbei Chloroform abzuspalten.

Es würde sich hier ein ähnlicher Vorgang abspielen wie bei der Anhydrierung des Chloralurethans, die von Moschales¹ schon vor längerer Zeit ausgeführt, aber erst in jüngster Zeit von Feist² gedeutet wurde:



Nun stimmen, wie bereits erwähnt, die Analysenresultate mit den für das Anhydrid geforderten Werten nicht mit ausreichender Schärfe überein, und zwar wurde der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch und der Wasserstoffgehalt merklich zu niedrig gefunden. Nachdem diese Abweichung bei einer größeren Zahl von Analysen auftrat, für welche die Substanz auf verschiedene Weise gereinigt und getrocknet war, konnte die Vermutung nicht abgewiesen werden, daß außer 1 Molekül Wasser auch 2 Atome Wasserstoff ausgetreten seien. Die Formel der entstandenen Verbindung wäre demnach nicht $\text{C}_4\text{H}_4\text{ON}_2\text{Cl}_6$, sondern $\text{C}_4\text{H}_2\text{ON}_2\text{Cl}_6$.

Wiewohl ich für diesen immerhin recht auffallenden Verlauf der Reaktion bis jetzt nichts anderes als die Analysendaten

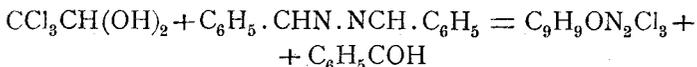
¹ Berl. Ber., 24, 1803 (1891).

² Berl. Ber., 45, 945 (1912).

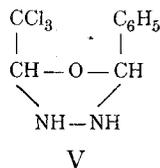
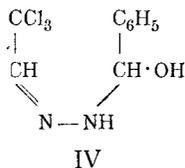
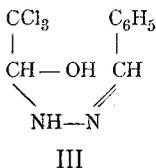
vörbringen kann, findet meine Annahme doch eine Stütze darin, daß ich auch bei zwei anderen, auf ähnliche Art entstandenen Verbindungen die gleiche Beobachtung machen konnte.

Wenn man nämlich auf geschmolzenes Chloralhydrat Benzalazin einwirken läßt, so erhält man nach dem Zusatz von Wasser eine mit Benzaldehyd durchtränkte Masse, die nach entsprechender Aufarbeitung zu einer weißen, wohlkristallisierten Verbindung führt. Die Verbindung ist in Kalilauge schon in der Kälte leicht löslich und wird daraus beim Ansäuern unverändert wieder abgeschieden. Es konnte sogar auf diese Weise das Äquivalentgewicht mit ziemlicher Genauigkeit durch Titration bestimmt werden.

Auch diese Verbindung bildet sich zunächst wohl nach folgender Gleichung aus ihren Komponenten:



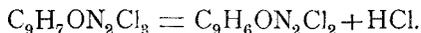
für die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}_3$ lassen sich folgende Formeln aufstellen:



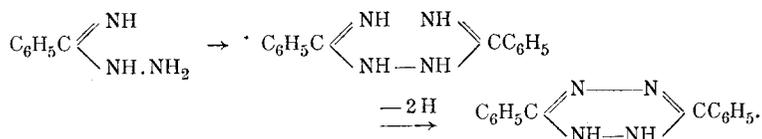
Da aber die Verbindung bei der Behandlung mit Kalilauge ebenfalls kein Chloroform liefert, erscheint auch hier die Formel V, wonach die Verbindung wie die zuerst besprochene ein Furodiazolderivat darstellt, als wahrscheinlich.

Doch auch hier läßt die Analyse auch noch auf den Austritt von 2 Atomen Wasserstoff schließen und führt zu der Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}_3$.

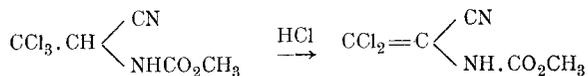
Diese Formel steht auch mit dem weiteren Verhalten der Verbindung in guter Übereinstimmung. Erhitzt man nämlich die alkalische Lösung der Verbindung $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}_3$, so spaltet sich Salzsäure ab und es scheidet sich die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}_2\text{Cl}_2$ ab:



Welche Strukturformeln allen diesen Verbindungen zukommen, beziehungsweise an welchen Stellen in den Formeln I bis V der Austritt der beiden Wasserstoffatome anzunehmen ist, wird noch zu entscheiden sein. Möglicherweise liegt hier der Fall ähnlich wie bei der von Pinner¹ beobachteten Bildung des Diphenyldihydrotetrazins. Das aus Benzoesäureimidoester und Hydrazin erhaltene Benzenylhydrazidin geht bei weiterer Einwirkung von Hydrazin unter Zwischenbildung des Dibenzenyldihydrazidins in das um 2 Atome Wasserstoff ärmere Diphenyldihydrotetrazin über:

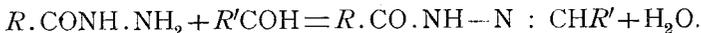


Auch für die Abspaltung der Salzsäure aus dem Produkt, das ich aus Chloralhydrat und Benzalazin gewonnen habe, liegt ein Analogon vor in der von Diels und Seib² beschriebenen Einwirkung von Cyankalium auf Acetylchloralurethan. Sie erhielten dabei statt des Nitrils die um 1 Molekül Salzsäure ärmere Verbindung:



und Diels und Gukassianz² haben die Formel für diese ungesättigte Verbindung in einer späteren Abhandlung begründet.

Es bleibe nicht unerwähnt, daß die Summenformeln für die aus Chloralhydrat und Hydrazin, beziehungsweise Benzalazin erhaltenen Verbindungen auch die Auffassung als Acidylhydrazone zulassen, wie solche bei der Kondensation von Aldehyden mit Säurehydraziden entstehen:



Von den hier in Betracht kommenden Verbindungen ist das Chloralbenzhydrazid



¹ Berl. Ber., 27, 984 (1894).

² Berl. Ber., 43, 3314 (1910).

von Stollé dargestellt¹ und mit der von mir erhaltenen isomeren Verbindung nicht identisch. Allerdings könnte ja meine Verbindung auch als Benzaltrichloressigsäurehydrazid



angesehen werden, doch sind die Acidyldhydrazide² durch Säuren und Alkalien leicht spaltbare Verbindungen; ein Verhalten, welches bei den in Rede stehenden Verbindungen zu einer Abspaltung von Chloroform durch Alkalien führen müßte.

Obzwar nun meine Versuche durchaus nicht abgeschlossen sind, sehe ich mich doch veranlaßt, über deren Ergebnisse schon jetzt zu berichten, da die Deutung des Reaktionsverlaufes vielleicht längere Zeit beanspruchen wird und ich mir die Bearbeitung dieses Gegenstandes sichern möchte. Versuche mit Semicarbazid und Semioxamazid sind im Gange und auch diese beiden Hydrazinderivate reagieren mit geschmolzenem Chloralhydrat anders als mit dessen Lösungen.

Experimenteller Teil.

Chloralhydrat und Hydrazinsalz.

In 100 g Chloralhydrat, das am Wasserbad geschmolzen wird, trägt man 5 g fein zerriebenes Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorid ein. Zunächst tritt Gelbfärbung ein, die bei weiterem Erwärmen und fleißigem Umrühren verschwindet. Man erhitzt noch etwa 15 bis 20 Minuten weiter, wobei Salzsäuredämpfe entweichen und das Hydrazinsalz sich fast vollständig löst. Das Reaktionsprodukt gießt man sodann in die drei- bis vierfache Menge kalten Wassers und schüttelt kräftig. Es scheidet sich sogleich ein meistens vollkommen weißer, manchmal auch etwas gelblich gefärbter, aus feinen weißen Nadelchen zusammengesetzter Niederschlag aus.

Die Reinigung erfolgt entweder dadurch, daß man den Niederschlag in kaltem Alkohol löst und mit Wasser präzipitiert

¹ J. pr. Ch., 70, 394 (1904).

² J. pr. Ch., 50, 284.

oder den feuchten Niederschlag trocknet und aus Benzol, Chloroform oder Benzin umkrystallisiert. Namentlich aus letzterem Lösungsmittel, worin sich die Verbindung selbst in der Wärme nur schwer löst, erhält man derbe, harte und gut ausgebildete Krystalle. Ausbeute etwa 50%. Die Verbindung schmilzt bei 187° unter Zersetzung. Die stark verdünnte alkoholische Lösung rötet Lackmus und zersetzt Soda. Verdünnte Kalilauge wirkt unter Braunfärbung jedoch ohne Bildung von Chloroform zersetzend. Konzentrierte Kalilauge bewirkt explosivartige Zersetzung unter Entwicklung eines an Carbylamin gemahnenden Geruches. Im Vakuum wie bei gewöhnlichem Luftdruck kann die Verbindung sublimiert werden, wobei jedoch ein Teil zersetzt wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Hydrazinsulfat, das durch die Reaktion auf Schwefelsäure und Überführung in Benzalazin agnosziert wurde. Die Verbindung entsteht auch durch Eintragen von Chloralhydratin in geschmolzenes Chloralhydrat.

Für die nachstehend angegebenen Analysen wurde die Verbindung auf verschiedenartige Weise vorbereitet. Bei manchen Analysen wurde die Substanz aus Alkohol mit Wasser gefällt, bei anderen aus Benzol oder Benzin umkrystallisiert. Ebenso wurde die Trocknung entweder im Vakuum bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum in Gegenwart von Öl und Schwefelsäure vorgenommen oder auch im offenen Trockenschrank bei 100°.

Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff.

I.	0·2083 g	Substanz	gaben	0·1212 g	CO ₂	und	0·0178 g	H ₂ O.
II.	0·2110 g	>	>	0·1242 g	>	>	0·0148 g	>
III.	0·2045 g	>	>	0·1193 g	>	>	0·0168 g	>
IV.	0·1447 g	>	>	0·0839 g	>	>	0·0128 g	>
V.	0·2383 g	>	>	0·1363 g	>	>	0·0172 g	>
VI.	0·1996 g	>	>	0·1145 g	>	>	0·0143 g	>
VII.	0·2940 g	>	>	0·1722 g	>	>	0·0213 g	>

Bestimmungen von Stickstoff.

- | | | | | | | | |
|-----|----------|----------|-------|----------------------|----------|------------|--|
| I. | 0·1640 g | Substanz | gaben | 13·5 cm ³ | feuchten | Stickstoff | (<i>b</i> = 748 mm,
<i>t</i> = 15·5°). |
| II. | 0·1394 g | Substanz | gaben | 12·5 cm ³ | feuchten | Stickstoff | (<i>b</i> = 722 mm,
<i>t</i> = 19·5°). |

- III. 0·2856 *g* Substanz gaben 24·7 *cm*³ feuchten Stickstoff (*b* = 736 *mm*,
t = 18°).
IV. 0·2980 *g* Substanz gaben 24·8 *cm*³ feuchten Stickstoff (*b* = 738 *mm*,
t = 16°).
V. 0·3884 *g* Substanz gaben 32·4 *cm*³ feuchten Stickstoff (*b* = 737 *mm*,
t = 18°).

Chlorbestimmungen.

- I. 0·1658 *g* Substanz gaben 0·4598 *g* Chlorsilber.
II. 0·2935 *g* > > 0·8104 *g* >
III. 0·1768 *g* > > 0·4921 *g* >

Molekulargewichtsbestimmungen.

- I. 0·3629 *g* Substanz gaben in 11·98 *g* Benzol 0·195° Siedepunktserhöhung.
II. 0·3127 *g* Substanz gaben in 23·70 *g* Chloroform 0·16° Siedepunktserhöhung.
III. 0·1810 *g* Substanz gaben in 10·64 *g* Benzol 0·11° Siedepunktserhöhung.
IV. 0·4670 *g* > > > 10·78 *g* > 0·275° >
V. 0·3087 *g* Substanz gaben in 18·4 *g* Chloroform 0·205° Siedepunktserhöhung.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Berechnet für	
								C ₄ H ₂ ON ₂ Cl ₆	C ₄ H ₄ ON ₂ Cl ₆
C	15·86	16·05	15·91	15·81	15·59	15·64	15·97	15·63	15·55
H	0·94	0·96	0·91	0·98	0·80	0·80	0·81	0·65	1·29
N	9·45	9·74	9·62	9·38	9·30	—	—	9·12	9·06
Cl	68·60	68·32	68·85	—	—	—	—	69·38	68·93
M	414	301	402	409	295	—	—	307	309

Um zu prüfen, ob es nicht in der Natur derartiger halogenreicher und gleichzeitig stickstoffhaltiger Substanzen gelegen ist, abweichende Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff zu liefern,¹ und um auch gleichzeitig die in meiner Abhandlung (Monatshefte für Chemie, 33, 581 [1911]) angegebene Analyse des Chloralhydrazins zu ergänzen, habe ich eine Verbrennung dieser Verbindung ausgeführt.

¹ Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen, p. 321.

0·2730 g Substanz gaben 0·1336 g CO₂ und 0·0668 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₇ ON ₂ Cl ₃
C	13·35	13·38
H	2·74	2·79

Chloralhydrat und Benzalazin.

In 50 g geschmolzenes Chloralhydrat werden 10 g Benzalazin eingetragen. Das Azin löst sich sehr leicht mit gelber Farbe auf und kann, wenn man sogleich Wasser zusetzt, wieder unverändert ausgeschieden werden. Wird jedoch die Lösung noch kurze Zeit am Wasserbad erwärmt, so tritt unter Rotfärbung der Flüssigkeit und plötzlichem Aufwallen, wobei Salzsäuredämpfe ausgestoßen werden, die Umsetzung ein. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nach einem Tage scheidet sich ein von Benzaldehyd durchtränkter Brei aus, der auf Tonplatten gestrichen und, wenn er trocken geworden, in verdünntem heißen Alkohol gelöst wird. Es scheiden sich fast farblose, fischschuppenartige Krystallblättchen ab. Versuche, dieselbe Verbindung aus Chloralhydrat in Gegenwart von Alkohol als Lösungsmittel zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat.

Die Verbindung schmilzt bei 185°; sie ist in Wasser unlöslich und löst sich außer in Alkohol auch in heißem Benzol und Chloroform. In wässriger Kalilauge und auch in Soda-lösung löst sich die Verbindung farblos auf und wird auf Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden.

Die Titration mit Kalilauge ergab:

0·3567 g Substanz verbrauchten 14·0 cm³ $\frac{1}{10}$ normaler KOH,

woraus sich, wenn die Verbindung wie eine einbasische Säure reagiert, ergibt: Molekulargewicht = 254, während die Formel C₉H₇ON₂Cl₃ den Wert 265·4 verlangt.

Die Analyse der Verbindung ergab:

0·1927 g Substanz lieferten 0·2861 g CO₂ und 0·0456 g H₂O.

0·3292 g > > 31·3 cm³ feuchten Stickstoff (*b* = 745 mm, *t* = 18·5°).

0·2973 g > > 0·4848 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_9H_7ON_2Cl_3$	$C_9H_9ON_2Cl_2$
C.....	40·46	40·70	40·39
H.....	2·64	2·66	3·39
N.....	10·71	10·56	10·48
Cl.....	40·34	40·08	39·78

Wird die Verbindung in Kalilauge gelöst und die Lösung erhitzt, so tritt ein lebhaftes Aufbrausen ein, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet Öltröpfchen ab, die alsbald zu Nadeln erstarren. Dabei ist ein eigentümlicher würziger Geruch wahrnehmbar.¹ Die Substanz wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Verbindung schmilzt bei 86° und ist außer in Alkohol auch in Benzol, Äther und Chloroform löslich.

Die Analyse ergab:

0·2525 g Substanz lieferten 0·4358 g CO₂ und 0·0613 g H₂O.0·2032 g Substanz lieferten 22·3 cm³ feuchten N ($b = 740$ mm, $t = 15^\circ$).

0·2072 g Substanz lieferten 0·2554 g AgCl.

0·3143 g Substanz 28·93 g Chloroform gaben 0·18° Erhöhung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_9H_6ON_2Cl_2$	$C_9H_8ON_2Cl_2$
C.....	47·06	47·16	46·75
H.....	2·72	2·64	3·49
N.....	12·45	12·24	11·85
Cl.....	30·47	30·96	30·70
M.....	221	229	231

¹ Auch bei der Einwirkung von Anhydrochloralurethan auf Natriumäthylat tritt ein ähnlicher Geruch auf. Hautzsch, Berl. Ber., 27, 1248 (1894).