

Über die Einwirkung von Hydrazin und Azinen auf Chloral- und Bromalhydrat

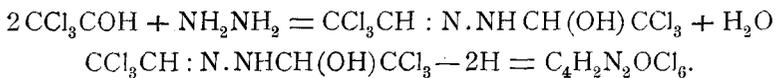
Von

Dr. Gustav Knöpfer

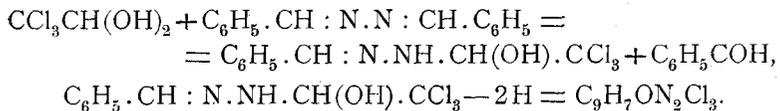
Aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Landes-Oberrealschule
in Brünn

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1916)

Bei der Einwirkung von Hydrazinsalzen auf geschmolzenes Chloralhydrat bildet sich, wie ich gezeigt habe,¹ eine Verbindung von der empirischen Formel $C_4H_2ON_2Cl_6$, deren Bildung zu der Annahme leitet, daß sich aus dem zunächst entstehenden Trichloräthylidenchloralhydrazin zwei Atome Wasserstoff gemäß folgenden Gleichungen abspalten:



In gleichem Sinne vollzieht sich die Umsetzung von Benzalazin mit geschmolzenem Chloralhydrat; auch hier entsteht eine um zwei Atome Wasserstoff ärmere Verbindung als das durch teilweise Verdrängung des Benzaldehyds zu erwartende Benzylidenchloralhydrazin:²



¹ Monatshefte für Chemie, 34, 153 (1913).

² Das damals noch unbekannte Benzylidenchloralhydrazin ist inzwischen von R. Stollé hergestellt worden (Journal f. prakt. Chem., 88, 531).

Die Verbindung $C_9H_7ON_2Cl_3$ ist in Kalilauge löslich und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus. Beim gelinden Erwärmen der alkalischen Lösung spaltet sich jedoch Chlorwasserstoff ab unter Bildung einer nun in Basen nicht mehr löslichen Verbindung:

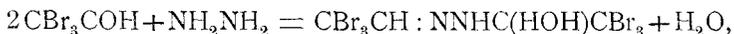


Beim Kochen mit Kalilauge tritt weitgehende Zersetzung unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein.

Den Mechanismus dieser Reaktionen aufzuklären, ist mir zwar bisher trotz vielfacher, besonders auf die Ermittlung der Funktion des vorhandenen Sauerstoffatoms gerichteten Versuche infolge der Resistenz der Verbindung gegen die in Frage kommenden Reagenzien noch nicht geglückt, hingegen konnte ich den gleichartigen Verlauf der Reaktion beim Bromalhydrat feststellen und da hierbei weitere Beobachtungen hinzutraten und sich das Gebiet vergrößert hat, berichte ich schon jetzt über die Ergebnisse, auch um darzutun, daß ich mich noch mit diesem Gegenstand befasse.

Die geringe Ausnützung des Chloral- und Bromalhydrates bei den genannten Umsetzungen, besonders die ökonomischen Rücksichten beim Arbeiten mit Bromalhydrat führten zu Untersuchungen, ob sich diese Umsetzungen nicht auch in Gegenwart von Lösungsmitteln vollziehen. Zu einem positiven Ergebnisse führte bloß die Verwendung des Eisessigs. Aus Chloralhydrat konnten in Lösungen von Eisessig mit Hydrazin und Azinen dieselben Verbindungen erhalten werden wie in Abwesenheit des Lösungsmittels, während beim Bromalhydrat ein abweichendes Verhalten zu beobachten war. Hier entstehen in eisessigsaurer Lösung Verbindungen, die sich von dem wohl auch hier zunächst gebildeten Tribromäthylidenbeziehungsweise Benzylidenbromalhydrazin nicht durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen, sondern durch den Mindergehalt von 1 Molekül Bromwasserstoff unterscheiden.

Folgende Gleichungen geben demnach eine Übersicht über das Verhalten des Bromalhydrates:



$\text{CBr}_3\text{CH} : \text{NNHCH}(\text{OH})\text{CBr}_3 - 2\text{H} = \text{C}_4\text{H}_2\text{ON}_2\text{Br}_6$ ohne Lösungsmittel,

$\text{CBr}_3\text{CH} : \text{NNHCH}(\text{OH})\text{CBr}_3 - \text{HBr} = \text{C}_4\text{H}_3\text{ON}_2\text{Br}_5$ in Eisessig

und

$\text{CBr}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHNNCHC}_6\text{H}_5 =$
 $= \text{C}_6\text{H}_5\text{CHNNHCH}(\text{OH})\text{CBr}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COH},$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNNHCH}(\text{OH})\text{CBr}_3 - 2\text{H} = \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}_3$ ohne Lösungsmittel,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NNHCH}(\text{OH})\text{CBr}_3 - \text{HBr} = \text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2$ in Eisessig.

Die in Eisessig erhaltenen Bromderivate sind kalilöslich und durch Säuren wieder fällbar, ein Beweis ihrer strukturellen Verschiedenheit von den durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels Kalilauge entstandenen, früher erwähnten Verbindungen.

Auf welche Weise auch aus dem Chloralhydrat analoge Verbindungen entstehen, soll erst untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Zunächst seien die bisher noch nicht hergestellten additiven Verbindungen des Bromals mit Hydrazin und Semi-carbazid beschrieben.

Bromalhydrazin. Zu der konzentrierten Lösung von Bromalhydrat in Alkohol wird die berechnete Menge Hydrazinhydrat gefügt. Nach kurzer Zeit bildet sich unter Erwärmung ein Krystallbrei, der sogleich abgesaugt wird. Die Verbindung ist dem Chloralhydrazin¹ durchaus ähnlich, nur noch weit unbeständiger und zerfließt nach einigen Stunden zu einer roten Masse. Mit Wasser oder Alkohol erhitzt, spaltet sie sich unter Entwicklung von Bromoform.

Zur Analyse mußte das Rohprodukt verwendet werden; es wurde einige Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt 75°

¹ G. Knöpfer, Monatshefte für Chemie, 32, 580 (1911).

- I. 0·2563 *g* Substanz gaben 0·0665 *g* CO₂ und 0·0367 *g* H₂O.
 II. 0·3011 *g* Substanz gaben 23·1 *cm*³ N, *t* = 16°, *b* = 740 *mm*.
 III. 0·2203 *g* Substanz gaben 0·3977 *g* Bromsilber.
 IV. 0·2251 *g* Substanz gaben 0·4022 *g* Bromsilber.
 V. 0·1751 *g* Substanz gaben 0·3185 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für C ₂ H ₅ ON ₂ Br ₃
	I	II	III	IV	V	
C	7·08	—	—	—	—	7·67
H	1·60	—	—	—	—	1·61
N	—	8·67	—	—	—	8·96
Br.....	—	—	76·8	76·0	77·4	76·65

Bromalsemicarbazid. Beim Vereinigen der wässrigen Lösungen von Bromalhydrat mit Semicarbazid (beziehungsweise dem mit Natriumacetat versetzten salzsauren Salz) scheidet sich alsbald ein weißer Niederschlag von Krystallnadeln aus, die bei 87° unter Zersetzung schmelzen und wie die entsprechende Chlorverbindung beim Kochen mit Salzsäure Semicarbazoglyoxylsäure liefern.

Auch hier konnte nur das Rohprodukt nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther zur Analyse verwendet werden.

Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz ergab:

- I. 0·2158 *g* Substanz lieferten 0·0760 *g* CO₂ und 0·0341 *g* H₂O.
 II. 0·2798 *g* Substanz lieferten 0·0985 *g* CO₂ und 0·0393 *g* H₂O.
 III. 0·2387 *g* Substanz lieferten 26·2 *cm*³ N, *t* = 18°, *b* = 749 *mm*.
 IV. 0·2481 *g* Substanz lieferten 27·4 *cm*³ N, *t* = 20°, *b* = 727 *mm*.
 V. 0·2095 *g* Substanz lieferten 22·2 *cm*³ N, *t* = 19°, *b* = 748 *mm*.
 VI. 0·3288 *g* Substanz lieferten 0·5250 *g* Bromsilber.
 VII. 0·3407 *g* Substanz lieferten 0·5434 *g* Bromsilber.
 VIII. 0·2999 *g* Substanz lieferten 0·4768 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden								Berechnet für C ₃ H ₆ O ₂ N ₃ Br ₃
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
C	9·60	9·60	—	—	—	—	—	—	10·12
H	1·76	1·57	—	—	—	—	—	—	1·70
N	—	—	12·44	12·02	11·93	—	—	—	11·84
Br.....	—	—	—	—	—	67·95	67·88	67·65	67·41

Umsetzungen mit geschmolzenem Bromalhydrat.

a) Bromalhydrat und Hydrazin. In 40 g geschmolzenes Bromalhydrat wird 1 g feingepulvertes Hydrazinsulfat eingetragen. Unter Gelbfärbung, die beim weiteren Erhitzen an Intensität verliert, löst sich das Salz und nach 10 Minuten langem Erhitzen geht eine hellgelbe Flüssigkeit hervor, auf der eine geringe Quantität einer farblosen Flüssigkeit schwimmt. Das Ganze wird in die etwa vierfache Menge kaltes Wasser gegossen, wobei sich beim Rühren ein hellgefärbter Harzklumpen ausscheidet. Dieser ist in Benzol leicht löslich und aus der Lösung scheiden sich harte, schwach gefärbte Krystalle ab. Aus deren Lösung in kaltem Alkohol kann man durch vorsichtiges Fällen mit Wasser schöne weiße Krystallnadelchen ausscheiden, die bei 187° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 25% der dem verwendeten Hydrazin entsprechenden Menge.

Die Substanz ist der analogen Chlorverbindung in jeder Beziehung ähnlich, sie wird durch konzentrierte Kalilauge explosiv zersetzt unter Entwicklung eines carbylaminähnlichen Geruches. Verdünnte Kalilauge scheidet einen braunen amorphen Stoff ohne Bildung von Bromoform aus. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, gab die Substanz mit der Formel $C_4H_2ON_2Br_6$ stimmende Werte.

0·2298 g Substanz gaben 0·0675 g CO_2 und 0·0086 g H_2O .

0·2203 g Substanz gaben 10·6 cm^3 feuchten N, $t = 23^\circ$, $b = 722$ mm.

0·2054 g Substanz gaben 0·3999 g Silberbromid.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2ON_2Br_6$
C	8·01	8·37
H	0·41	0·35
N	5·11	4·88
Br.....	82·85	83·61

Die Verbindung enthält demnach 2 Atome Wasserstoff weniger als Tribromäthylidenbromalhydrazin:



b) Bromalhydrat und Benzalazin. Es wurde das beim Chloralhydrat erprobte Verfahren eingehalten. In 50 g geschmolzenes Bromalhydrat bringt man 5 g Benzalazin. Es tritt sogleich unter Wärmeentwicklung die Reaktion ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot und auf dieser schwimmt, wie bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat, eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeitsschichte. Nennenswerte Gasentwicklung trat nicht ein. Im Scheidetrichter wurde die farblose Schichte abgetrennt; sie gab beim Zusatz von Wasser kleine Mengen des weiter erhaltenen Hauptproduktes. Die rote Hauptmasse wurde mit Wasser versetzt¹ und einige Tage stehen gelassen. Die zuerst sich ausscheidende dickflüssige Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, der von einem stark benzaldehydhältigen Öl durchtränkt ist.

Die scharf abgesaugten Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und ergeben schöne, silberglänzende Schuppen, die im Habitus und ihrem Verhalten der analogen Chlorverbindung gleichen und bei 180° schmelzen. In ihrer Zusammensetzung zeigt auch sie ein Minus von zwei Wasserstoffatomen gegen Benzylidenbromalhydrazin:



Die Analyse ergab:

- I. 0·2139 g Substanz lieferten 0·2089 g CO₂ und 0·0349 g H₂O.
 II. 0·2191 g Substanz lieferten 0·2133 g CO₂ und 0·0357 g H₂O.
 III. 0·2205 g Substanz lieferten 14·4 cm³ N, *t* = 22°, *b* = 753 mm.
 IV. 0·1804 g Substanz lieferten 0·2540 g Bromsilber.
 V. 0·2322 g Substanz lieferten 0·3276 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für C ₉ H ₇ ON ₂ Br ₃
	I	II	III	IV	V	
C	26·64	26·55	—	—	—	27·08
H	1·82	1·82	—	—	—	1·77
N	—	—	7·29	—	—	7·02
Br	—	—	—	59·92	60·04	60·12

¹ Hier wie beim vorigen Versuch kann aus der wässrigen Lösung durch Eindunsten im Vakuum Bromalhydrat zurückgewonnen werden.

Bei der versuchten Titration der Substanz mit Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein verbrauchten 0.5300 g Substanz 14.4 cm^3 $n/_{10}$ KOH. Unter der Voraussetzung, daß die Substanz wie eine einbasische Säure reagiert, hätten bloß 13.2 cm^3 KOH verbraucht werden sollen. Offenbar wirkt die Base schon in der Kälte in geringem Maße zersetzend ein. Wird die Lösung der Verbindung in verdünnter Kalilauge gelinde erwärmt, so trübt sich die Flüssigkeit bald, und wenn man das Erhitzen in diesem Zeitpunkt unterbricht, scheidet sich ein schweres Öl ab, das bald vollständig zu Krystallen erstarrt. Bei längerem Erhitzen mit Kalilauge tritt lebhaftere Stickstoffentwicklung ein und es ist der Geruch nach Acetophenon wahrzunehmen.¹

Die aus dem Öl hervorgegangenen Krystalle wurden in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gereinigt und bilden große Tafeln vom Schmelzpunkt 98° . Sie sind mit Ausnahme von Wasser in den üblichen Solventien löslich. In Basen löst sich die Verbindung nicht auf.

Die Analyse ergab:

0.1764 g Substanz lieferten 0.2157 g CO_2 und 0.0305 g H_2O .
 0.2081 g Substanz lieferten 16.3 cm^3 N, $t = 20^\circ$, $b = 756\text{ mm}$.
 0.2131 g Substanz lieferten 0.2531 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}_2\text{Br}_2$
C	33.35	33.97
H.	1.93	1.90
N	8.87	8.81
Br.	50.54	50.30

Die Substanz hat sich demnach in folgender Weise gebildet:



¹ Derselbe Geruch tritt auch beim analogen Chlorderivat auf; er wurde damals als »würzig« bezeichnet. Monatshefte für Chemie, 34, 161.

Umsetzungen des Chloral- und Bromalhydrates in Eisessig.

a) Einwirkung von Hydrazin.

I. Chloralhydrat. Die Umsetzung vollzieht sich in derselben Weise wie beim geschmolzenen Chloralhydrat und ist mit einem geringeren Verbrauch an Chloralhydrat verbunden. Am besten bewährte sich folgendes Verfahren:

Zu 10 g Chloralhydrat, in 20 cm³ Eisessig gelöst, fügt man 0·5 g (5 Tropfen) Hydrazinhydrat, gleichfalls in 20 cm³ Eisessig gelöst, und erhitzt gelinde. Die Flüssigkeit wird gelb, dann rot, trübt sich sodann (infolge ausgeschiedenen Hydrazinchlorides) und wird bei fortgesetztem Erhitzen nach einigen Minuten klar und hellgelb. Nach dem Abkühlen setzt man allmählich Wasser zu, wodurch ein krystallinischer Niederschlag ausfällt. Man saugt bald ab, weil es sonst auch zur Abscheidung eines braunen, amorphen Niederschlages kommt, der aus der wässrigen sauren Lösung des Chloralhydrates durch Reste vorhandenen Hydrazins entsteht.¹ Das Rohprodukt wog 1·3 g. Durch Umkrystallisieren aus Benzol geht die Verbindung rein hervor und stimmt mit der bereits beschriebenen² vollkommen überein. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte den Wert von 187°.

Die Analyse ergab:

0·1868 g Substanz gaben 0·1100 g CO₂ und 0·0147 g H₂O.

0·1782 g Substanz gaben 15·0 cm³ N, *t* = 17°, *b* = 731 mm.

0·1923 g Substanz gaben 0·5347 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₂ ON ₂ Cl ₆
C	16·06	15·63
H	0·88	0·65
N	9·34	9·12
Cl	68·79	69·38

II. Bromalhydrat. Das gleiche Verfahren führte hier, wie bereits erwähnt, zu einem anderen Ergebnis.

¹ Monatshefte für Chemie, 32, 17 (1911).

² L. c.

Zur Lösung von 6 g Bromalhydrat in 40 cm^3 Eisessig fügt man 0·6 (6 Tropfen) Hydrazinhydrat. Die beim Erhitzen heftig einsetzende Reaktion wird durch Abkühlen gemäßigt und das Erhitzen sodann fortgesetzt. Nach etwa 10 Minuten gießt man die entstandene rote Flüssigkeit in kaltes Wasser, wobei ein heller Niederschlag (1·4 g) ausfällt. Dieser kann aus Alkohol, Eisessig, Benzol, Toluol etc. umkrystallisiert werden, wobei jedoch noch immer ein wenig gefärbte Produkte hervorgehen. Zu einer völlig weißen Substanz gelangte ich bloß durch Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid. Die Verbindung zeigte nun den konstanten Schmelzpunkt von 174°.

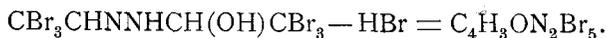
Die folgenden Analysen beziehen sich auf zwei gesondert hergestellte Präparate.

- I. 0·2136 g Substanz gaben 0·0759 g CO_2 und 0·0150 g H_2O .
- II. 0·1793 g Substanz gaben 0·0630 g CO_2 und 0·0118 g H_2O ,
- III. 0·2272 g Substanz gaben 12 cm^3 N, $t = 22^\circ$, $b = 733$ mm.
- IV. 0·2353 g Substanz gaben 12·2 cm^3 N, $t = 21^\circ$, $b = 745$ mm.
- V. 0·1821 g Substanz gaben 0·3484 g Bromsilber.
- VI. 0·1719 g Substanz gaben 0·3256 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für $C_4H_3ON_2Br_5$
	I	II	III	IV	V	VI	
C.....	9·69	9·58	—	—	—	—	9·71
H.....	0·78	0·73	—	—	—	—	0·61
N.....	—	—	5·74	5·75	—	—	5·67
Br.....	—	—	—	—	81·42	80·61	80·79

Der Formel nach ist die Verbindung durch Austritt von Bromwasserstoff aus Tribromäthylidenbromalhydrazin hervorgegangen:



Die Substanz ist in Kalilauge löslich und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus. Titrieren läßt sie sich nicht, da der Neutralisationspunkt nicht deutlich zu erkennen ist. Beim Kochen mit Basen tritt Zersetzung ein, ohne daß die dabei entstehenden Produkte bisher gefaßt werden konnten.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß auch die aus Alkohol, Eisessig und Benzol erhaltenen Produkte analysiert wurde

und Zahlen lieferten, die den theoretischen Werten recht nahe kommen, so daß es ganz ausgeschlossen erscheint, daß die Verbindung etwa erst durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstanden ist.

b) Einwirkung von Benzalazin.

I. Benzalazin auf Chloralhydrat. 10 g Chloralhydrat und 1 g Benzalazin werden in je 12 cm^3 Eisessig gelöst und das Gemenge kurze Zeit aufgekocht. Es resultiert eine gelbe Lösung, die vorsichtig mit Wasser gefällt wird, so zwar, daß der Niederschlag, nicht aber auch der Benzaldehyd zur Ausscheidung kommt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz glänzende Schuppen. Die Verbindung ist mit der aus der Chloralhydratschmelze erhaltenen identisch, wie sich nicht nur aus ihrem Habitus und dem Schmelzpunkt, sondern auch aus der Überführbarkeit in die chlorwasserstoffärmere Verbindung vom Standpunkte 86° durch Behandeln mit Kalilauge ergibt.

II. Benzalazin auf Bromalhydrat. Bei einer großen Zahl vielfach variierten Versuche, diese Reaktion betreffend, gingen Produkte hervor, die mit den ohne Eisessig hergestellten in manchen Fällen nahe übereinstimmten, in anderen sich von diesen durch einen wesentlich niedrigeren Bromgehalt unterschieden, wobei mit der Abnahme des Halogengehaltes ein merkliches Steigen des Schmelzpunktes wahrzunehmen war. Schließlich führte folgendes Verfahren zur Isolierung der in den früheren Versuchen offenbar nur als Nebenprodukt entstandenen Verbindung.

Zu einer Lösung von 9 g Benzalazin in 15 cm^3 Eisessig wurde die Lösung von 18 g Bromalhydrat in 10 cm^3 Eisessig gefügt und das Gemenge einige Minuten über freier Flamme erhitzt. Die dunkle Flüssigkeit wird einige Stunden stehen gelassen und sodann mit Wasser versetzt. Es fällt zunächst ein Öl aus, aus dem sich mit der Zeit Krystalle abscheiden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gelangt man zu weißen Krystallen, die den konstanten Schmelzpunkt von 213° zeigen.

- I. 0·1416 g Substanz gaben 0·1753 g CO₂ und 0·03379 g H₂O.
 II. 0·2101 g Substanz gaben 17·5 cm³ N, *t* = 19, *b* = 742 mm.
 III. 0·1169 g Substanz gaben 0·1347 g Bromsilber.
 IV. 0·1106 g Substanz gaben 0·1279 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₉ H ₈ ON ₂ Br ₂
	I	II	III	IV	
C	33·77	—	—	—	33·76
H	2·66	—	—	—	2·52
N	—	9·30	—	—	8·76
Br	—	—	49·04	49·21	49·98

Die Verbindung ist in Basen löslich, ohne indes sauer zu reagieren; schon beim Zusatz geringer Mengen der Base tritt alkalische Reaktion ein. Durch Ansäuern fällt die Verbindung aus ihrer Lösung in Basen wieder aus. Ihrer Zusammensetzung nach ist sie durch Austritt von Bromwasserstoff aus Benzylidenbromalhydrazin entstanden:



Vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« ausgeführt.