

Über die Einwirkung von Hydrazin auf Chloralhydrat

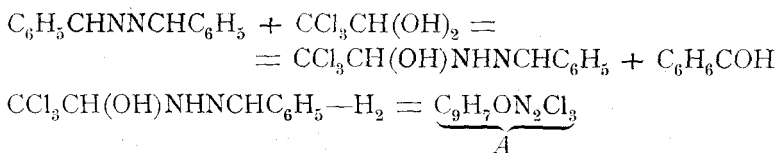
Von

Dr. Gustav Knöpfer

Aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Landesoberrealschule
in Brünn

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

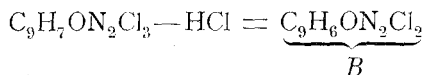
In zwei früheren Abhandlungen¹ habe ich mich mit einer eigenartigen Umsetzung befaßt, die erfolgt, wenn Benzalazin auf einen Überschuß von geschmolzenem oder in Eisessig gelöstem Chloralhydrat einwirkt. Es wird ein Molekül Benzaldehyd durch ein Molekül Chloralhydrat verdrängt und es bildet sich ein gemischtes Azin, das sich jedoch in seiner Zusammensetzung von dem erwarteten Benzalchloralhydrazin um einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet. Es würden sich demnach folgende Vorgänge abgespielt haben:



Das erhaltene Reaktionsprodukt bezeichnen wir mit *A*. Es ist mit Benzaltrichloracetylhydrazid und Trichloräthylidenbenzoylhydrazid isomer und könnte seiner empirischen Formel nach auch als Oxybenzalchloralazin bezeichnet werden.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 769 (1913) und 37, 357 (1916).

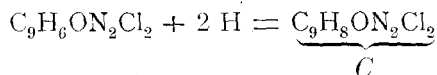
Die Verbindung *A* ist in Basen leicht löslich und durch Säuren daraus wieder unverändert fällbar. Beim gelinden Erwärmen der alkalischen Lösung geht eine um ein Molekül Chlorwasserstoff ärmere Verbindung hervor, die die Eigenschaft, sich in Basen zu lösen, eingebüßt hat; wir bezeichnen sie mit *B*:



Andauerndes Erhitzen der Verbindung *A* mit Basen bewirkt unter Stickstoffentwicklung eine weitgehende Zersetzung unter deren Produkten, die den Geruch nach Acetophenon zeigen, bloß eine geringe Menge von Benzoesäure festgestellt werden konnte.

Im Verlaufe des weiteren Studiums dieser Reaktionen hat sich nun ein experimentelles Material ergeben, über das ich im nachfolgenden berichte, wenngleich die Frage der Konstitutionsermittlung der in Rede stehenden Verbindungen nach wie vor noch offen bleibt.

Meine Bemühungen waren vor allem darauf gerichtet, die durch eine unvermutete Oxydation in Gegenwart von ansonsten durchaus reduzierenden Medien hervorgegangene Verbindung *A* zu reduzieren. Zu brauchbaren Ergebnissen führte hiebei bloß die Verwendung von Ferrosulfat in Anwesenheit von Kaliumhydroxyd. Die Verbindung *A* wird zunächst unter Salzsäureabspaltung in die Verbindung *B* übergeführt und diese addiert sodann 2 Atome Wasserstoff:



Das erhaltene Reduktionsprodukt sei mit *C* bezeichnet.

Die Verbindung *C* zeigt nun wieder den gleichen Charakter einer Säure wie *A*, d. h. sie ist in Basen in der Kälte leicht löslich und daraus durch Säuren wieder fällbar. Diese Rückbildung der sauren Eigenschaften bei der Aufnahme der beiden Wasserstoffatome macht es nun sehr wahrscheinlich, daß die beiden Wasserstoffatome an jene Stellen im Molekül

von *B* getreten sind, die die beiden Atome des Chlorwasserstoffes vor ihrem Austritte beim Übergang von *A* in *B* innehatten. Das Ergebnis der Reduktion würde sich danach in seiner Wirkung als Resubstitution eines Atomes Chlor durch Wasserstoff darstellen.

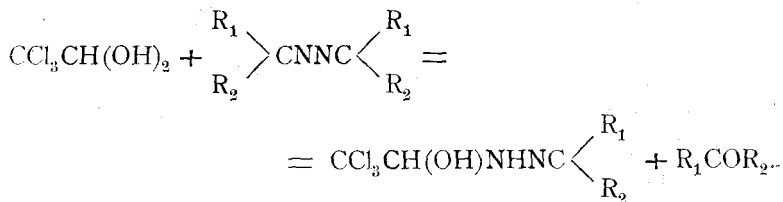
Mit dieser Deutung würde auch eine Beobachtung ihre Erklärung finden, die bei der Einwirkung von Benzalazin auf Bromalhydrat schon in der letzten Abhandlung¹ mitgeteilt wurde. Nennen wir der Übersicht halber die analogen Verbindungen des Bromalhydrates mit Benzalazin *A'* und *B'*, so zeigte sich, daß Benzalazin auf geschmolzenes Bromalhydrat in gleicher Weise wie auf Chloralhydrat unter Bildung der Verbindung *A'* einwirkte, die sich durch Kalilauge in *B'* umwandeln läßt. Wurde hingegen Benzalazin auf Bromalhydrat in Eisessiglösung wirken gelassen, so ging eine Verbindung hervor, für die das Analogon beim Chloralhydrat damals fehlte. Sie ergab nach der Analyse die Formel $C_9H_8ON_2Br_2$ und zeigte in jeder Hinsicht das nun bei der Verbindung *C* wahrgenommene Verhalten. War schon daraus auf eine Strukturidentität zu schließen, so wurde dies zur Tatsache durch den Umstand, daß die nach dem bei der Verbindung *A* beobachteten Reduktionsverfahren nun aus *A'* hergestellte Verbindung *C'* sich mit der aus Eisessig gewonnenen als identisch erwies. Es hat sich somit *C'* auch unmittelbar aus Benzalazin und Bromalhydrat in Eisessig gebildet. Die Frage, ob bei dieser Bildung von *C'* der Weg über die Bildung von *A'* und *B'* genommen wird, scheint mir in bejahendem Sinne beantwortet werden zu können, wenn auch die Verwickelung der Gesamtreaktion, wonach sich Oxydation und Reduktion nacheinander abspielen sollten, dadurch noch eine Steigerung erfährt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Verbindung *C* (aus Chloralhydrat) auch entsteht, wenn *A* in Eisessiglösung mit Hydrazin reduziert wird. Da ferner *C'* aus Bromalhydrat in Eisessig nur dann gebildet wird, wenn verhältnismäßig große Mengen von Benzalazin zur Einwirkung gelangen und sich andernfalls nur Gemenge

¹ L. c.

von A' und C' bilden, so dürfte auch beim Bromalhydrat durch die Einwirkung von Benzalazin in Eisessig vorerst A' entstehen und dieses erst durch weitere Einwirkung des aus dem Azin in Freiheit gesetzten Hydrazin zu C' reduziert werden.

Die beim Benzalazin gemachten Beobachtungen veranlaßten mich, auch andere Aldazine auf ihr Verhalten zu Chloralhydrat zu untersuchen. Obzwar alle in Verwendung gezogenen Azine hiebei in Umsetzung traten, gelang es mir bisher nur beim Cuminolazin zu analysenreinen Produkten zu gelangen und so zumindest hier den gleichartigen Verlauf der Reaktion wie beim Benzalazin festzustellen. In den übrigen Fällen waren die den oben erwähnten Typen A , B , C sich offenbar gleichzeitig bildenden Verbindungen nicht vollkommen voneinander zu trennen.

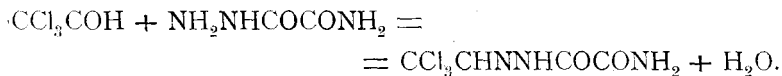
Außer Aldazinen habe ich ferner auch Ketazine zur Untersuchung herangezogen. Es ergab sich, daß Ketazine bei der Einwirkung auf Chloralhydrat unter den oben angeführten Bedingungen so wie freies Hydrazin reagierten, daß sie somit vor ihrer Einwirkung vollkommen gespalten wurden. Hievon abweichend erwies sich das Verhalten der Ketazine der Fettreihe auf Chloralhydrat in wässriger Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Chloralhydrat auf das Ketazin in der Weise ein, daß ein Molekül des Ketons durch ein Molekül des Chloralhydrates verdrängt wird.



Es bilden sich demnach hiebei Chloral-Ketonhydratzone, Verbindungen, die mit dem einfachen Chloralhydrazin im Aussehen und Verhalten sowie auch hinsichtlich ihrer Unbeständigkeit die größte Ähnlichkeit aufweisen. Die Reaktion wurde bisher am Dimethylketazin und Äthylmethylketazin gegenüber Chloral- und Bromalhydrat erprobt. Derartige

gemischte Azine sind wohl schon durch Einwirkung von Carbonylverbindungen auf Hydrazone¹ nicht aber durch Verdrängung aus Azinen erhalten worden.

Schließlich habe ich noch geprüft, in welcher Weise Chloralhydrat mit Semioxamazid, einem gleichfalls als Reagens auf Carbonylverbindungen verwendeten Hydrazinderivate, reagiert. Ich gelangte hiebei zu keinem einheitlichen Produkte, erhielt aber sehr gute Resultate, wenn statt des Chloralhydrates Chloral zur Verwendung kam. Wird Chloral mit der berechneten Menge von Semioxamazid innig verrieben und einige Zeit sich selbst überlassen, so bildet sich in quantitativer Ausbeute das Chloralsemioxamazon nach folgender Gleichung:



Experimenteller Teil.

Benzalazin und Chloralhydrat.

3.5 g des aus den Komponenten gewonnenen Produktes von der Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}_3$ (Verbindung A) wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und hiezu die wässrige Lösung von 9 g krystallisiertem Eisenvitriol gefügt. Nach weiterem Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion, wobei sich der vorhandene grünliche Niederschlag schwarz färbt, wurde kurze Zeit erwärmt und hierauf mit Salzsäure, gleichfalls unter gelindem Erhitzen, angesäuert. Der ausgeschiedene helle Niederschlag wurde getrocknet und wiederholt aus Alkohol und Toluol umkrystallisiert. Die Substanz, Verbindung C, bildet feine asbestartige Nadeln und zeigt den Schmelzpunkt 217°.

Die gleiche Verbindung wurde auch erhalten, als die Verbindung A durch Einwirkung von Kalilauge in die Salzsäure ärmere Verbindung B umgewandelt und sodann mit Eisenvitriol und Kalilauge reduziert wurde. Erfolglos blieb

¹ Berliner Berichte, 35, 3234 (1902), Curtius und Franzen. Journal für praktische Chemie, [2], 82, 241, Franzen und Eichler.

jedoch die Reduktion, wenn sie mit *A* in der Kälte versucht wurde; es ging hierbei das Ausgangsmaterial unverändert hervor.

Die Analyse ergab:

- I. 0·1982 *g* Substanz lieferten 0·3406 *g* CO₂ und 0·0608 *g* H₂O.
 II. 0·1890 *g* » » 0·3262 *g* CO₂ » 0·0572 *g* H₂O.
 III. 0·2121 *g* » » 23·3 *cm*³ N; *t* = 18°, *b* = 739 *mm*.
 IV. 0·1746 *g* » » 0·2120 *g* AgCl.
 V. 0·1612 *g* » » 0·1961 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C₉H₈ON₂Cl₂</u>
	I.	II.	
C	46·87	47·07	46·75
H	3·43	3·39	3·49
N	12·27	—	12·13
Cl	30·04	30·09	30·70

Die Verbindung *C* entsteht weiters, wenn die Verbindung *A* in Eisessiglösung mit Hydrazinhydrat erhitzt wird.

5 *g* der Verbindung *A* in 25 *cm*³ Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von 3 *g* Hydrazinhydrat in 10 *cm*³ Eisessig versetzt und eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Zu Beginn ist eine starke Gasentwicklung von Stickstoff wahrzunehmen. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich eine gelbliche Fällung aus, die in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt wurde. Die nunmehr weiße Fällung erwies sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol mit der vorbeschriebenen Verbindung *C* als identisch, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

- I. 0·1488 *g* Substanz lieferten 0·2512 *g* CO₂ und 0·0468 *g* H₂O.
 II. 0·1672 *g* » » 0·2898 *g* CO₂ » 0·0493 *g* H₂O.
 III. 0·2152 *g* » » 23·9 *cm*³ N; *t* = 20°, *b* = 739 *mm*.
 IV. 0·1886 *g* » » 0·2309 *g* AgCl.
 V. 0·2375 *g* » » 0·2921 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für: <u>C₉H₈ON₂Cl₂</u>
	I.	II.	
C	46·04	47·27	46·75
H	3·52	3·30	3·49
N	12·30	—	12·13
Cl	30·29	30·43	30·70

Bromalhydrat und Benzalazin.

Die der Verbindung *C* entsprechende Bromverbindung *C'* konnte durch Behandlung von *A'* mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung erhalten werden und war identisch mit der schon früher¹ erhaltenen Verbindung $C_9H_8ON_2Br_2$. Schmelzpunkt 213° .

Cuminolazin und Chloralhydrat.

10 g Azin werden allmählich in 50 g geschmolzenes Chloralhydrat eingetragen. Nach kurzem mäßigen Erwärmen tritt unter Dunkelfärbung des Gemisches die Reaktion ein. Es wird noch etwa 5 Minuten erhitzt und sodann Wasser zugesetzt. Es fällt ein Öl aus, das zur Entfernung des ausgeschiedenen Cuminols in verdünnter Kalilauge gelöst wird. Die abfiltrierte Lösung scheidet nun beim Ansäuern ein Harz aus, das nach dem Auflösen in Alkohol und nach wiederholtem Umkrystallisieren weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 144° gibt. In ihrem chemischen Verhalten ist die Substanz der analogen vom Benzalazin sich ableitenden durchaus ähnlich.

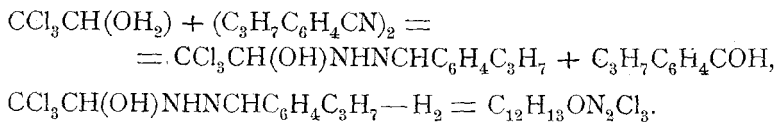
Die Analyse ergab:

- I. 0.2017 g Substanz lieferten 0.3480 g CO_2 und 0.0712 g H_2O .
 II. 0.2382 g > > 20.2 cm^3 N; $t = 21^\circ$, $b = 741$ mm.
 III. 0.1836 g > > 0.2537 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}ON_2Cl_3$
C	47.05	46.84
H	4.00	4.26
N	9.35	9.11
Cl	34.19	34.61

Die Verbindung ist nach folgender Gleichung entstanden:



¹ Monatshefte für Chemie, 37, 366.

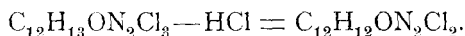
Wird die gewonnene Verbindung in Kalilauge gelöst und sehr gelinde erwärmt, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet beim Stehenlassen die um 1 Molekül Salzsäure ärmere Verbindung aus. Sie zeigt keinen Säurecharakter, ist in Alkohol sehr leicht löslich und ergab bei der Analyse folgende Werte:

- I. 0·1114 g Substanz lieferten 0·2181 g CO₂ und 0·0371 g H₂O.
 II. 0·1785 g > > 17·1 cm³ N; *t* = 25°, *b* = 743 mm.
 III. 0·1128 g > > 0·1175 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ ON ₂ Cl ₂
C	53·40	53·14
H	3·72	4·46
N	10·44	10·34
Cl	25·77	26·17

Es hat sich daher folgender Vorgang abgespielt:



Die weitere Reduktion mit Eisenvitriol konnte infolge von Mangel an Ausgangsmaterial nicht verfolgt werden.

Chloral und Semioxamazid.

Dieses Carbonylreagens läßt sich sehr leicht aus Oxamäthan und Hydrazinhydrat erhalten. 4 g Semioxamazid werden mit 5·5 g frisch destilliertem Chloral zerrieben und sich selbst überlassen. Die Masse erstarrt nach einiger Zeit; sie wird sodann mit salzsäurehaltigem Wasser, um etwa unangegriffenes Semioxamazid zu entfernen, zerrieben, abgesaugt und in Essigsäure gelöst. Aus dieser Lösung fällt beim Zusatz von salzsäurehaltigem Wasser das reine weiße Kondensationsprodukt: Chloralsemioxamazon aus. Die Substanz zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt; sie bräunt sich bei 204° und bei 227° ist die Zersetzung vollständig. Sie ist in Alkohol schwer, leichter in Essigsäure löslich. Mit Kalilauge tritt ein eigenartiger, doch nicht vom Chloroform herrührender Geruch auf.

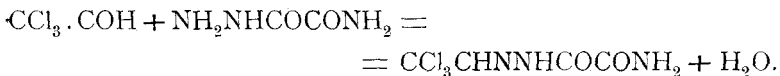
Die Analyse ergab:

I. 0·2147 g	Substanz	lieferten	0·1582 g	CO ₂	und	0·0342 g	H ₂ O.
II. 0·1841 g	»	»	0·1355 g	CO ₂	»	0·0311 g	H ₂ O.
III. 0·1962 g	»	»	32·2	cm ³	N;	t = 20°,	b = 732 mm.
IV. 0·1878 g	»	»	0·3427 g	AgCl.			
V. 0·1596 g	»	»	0·2929 g	AgCl.			

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C₄H₄O₂N₂Cl₂</u>
	I.	II.	
C	20·10	20·08	20·65
H	1·78	1·88	1·73
N	18·00	—	18·09
Cl.....	45·14	45·40	45·78

Die Verbindung ist demnach nach folgender Gleichung hervorgegangen:



Chloralhydrat und Dimethylketazin.

0·65 g des frisch bereiteten Ketazins wurden zu einer konzentrierten wässrigen Lösung von 2·0 g Chloralhydrat gefügt. Nach einiger Zeit scheidet sich eine vollkommen weiße, schön krystallisierte Fällung aus, die in ihrem Aussehen und in ihrem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit dem schon vor längerer Zeit beschriebenen Chloralhydratin¹ zeigt. Sie ist in Wasser kaum, in heißem Alkohol leicht löslich. Besonders gut ausgebildete Krystalle gehen aus der Lösung in siedendem Toluol hervor. Die Verbindung ist wie das Chloralhydratin nicht haltbar und zersetzt sich nach 2 bis 3 Tagen unter Rotfärbung. Beim Kochen mit Essigsäure tritt Braunfärbung ein, Salzsäure zersetzt auch, doch ohne Auftreten der Braunfärbung. Silbernitrat scheidet in alkoholischer Lösung metallisches Silber aus. Kalilauge bewirkt die Bildung von Chloroform. Schmelzpunkt 91°.

¹ Monatshefte für Chemie, 32, 767 (1911), Knöpfer.

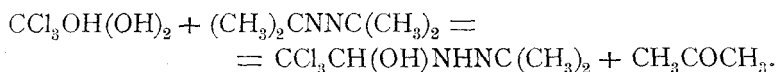
Die Analyse ergab:

- I. 0·1576 g Substanz lieferten 0·1565 g CO₂ und 0·0555 g H₂O.
 II. 0·1701 g » » 19·8 cm³ N; *t* = 20°, *b* = 732 mm.
 III. 0·2292 g » » 0·4488 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₉ OH ₂ Cl ₃
C	27·23	27·35
H	3·94	4·13
N	12·75	12·77
Cl.....	48·44	48·49

Die Bildung erfolgte demnach nach der Gleichung:



Die Verbindung ist daher als Chloralacetonhydrazon zu bezeichnen.

Bromalhydrat und Dimethylketazin.

Die beiden Stoffe reagieren in gleicher Weise wie in dem vorher beschriebenen Falle; das Gleiche gilt in bezug auf die Eigenschaften und das Verhalten der entstehenden Verbindung. Schmelzpunkt 80°.

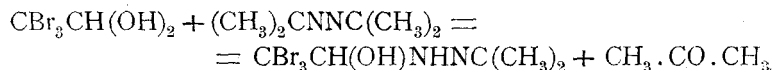
Die Analyse ergab:

- I. 0·2101 g Substanz lieferten 0·1313 g CO₂ und 0·0458 g H₂O.
 II. 0·2329 g » » 16·7 cm³ N; *t* = 22°, *b* = 735 mm.
 III. 0·2475 g » » 0·3965 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₉ ON ₂ Br ₃
C	17·05	17·01
H	2·44	2·67
N	7·86	7·94
Br.....	68·17	67·96

Das Bromalacetonhydrazon hat sich daher auf nachstehende Weise gebildet:



Chloralhydrat und Methyläthylketazin.

Da dieses Ketazin nicht mehr so leicht in Wasser löslich ist wie das vorhin verwendete, ergab sich die Notwendigkeit, statt in wässriger Lösung in verdünnt alkoholischer zu arbeiten.

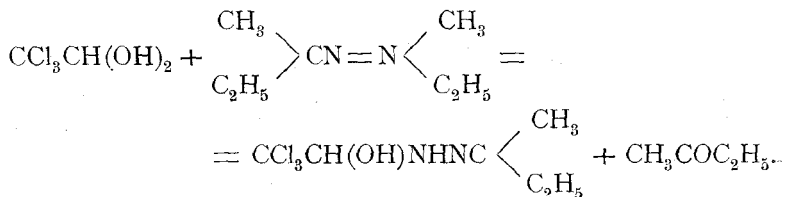
0·9 g Chloralhydrat werden in wenig Wasser gelöst, hiezu 0·7 g des Ketazins gefügt und nun Alkohol bis zur Klärung der Mischung zugesetzt. Über Nacht scheiden sich reichlich Krystalle vom Schmelzpunkte 97° aus. Ohne weitere Reinigung wurde die Substanz getrocknet und analysiert.

- I. 0·1707 g Substanz lieferten 0·1929 g CO₂ und 0·0688 g H₂O.
 II. 0·1743 g > > 18·6 cm³ N; t = 17°, b = 738 mm.
 III. 0·1680 g > > 0·3029 g AgCl.
 IV. 0·1461 g > > 0·2627 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₆ H ₁₁ ON ₂ Cl ₃
C	30·82		30·85
H	4·51		4·75
N	11·97		12·00
Cl.....	44·60	44·49	45·56

Die Verbindung ist als Chloralmethyläthylketonhydrazon zu bezeichnen und nach folgender Gleichung entstanden:

**Bromalhydrat und Methyläthylketazin.**

0·6 g Ketazin wurden der wässrigen Lösung von 1·3 g Bromalhydrat zugesetzt und das Gemenge der beiden sich nicht mischenden Flüssigkeiten in einer Flasche tüchtig geschüttelt. Nach einem Tage erfolgt reichliche Krystallabscheidung schöner, seidenglänzender Krystalle. Schmelz-

punkt 80 bis 81°. Die Analyse dieses nicht weiter gereinigten Produktes ergab:

- I. 0·2156 g Substanz lieferten 0·0577 g H₂O und 0·1613 g CO₂.
 II. 0·1979 g > > 14·0 cm³ N (t = 19°, b = 734 mm).
 III. 0·1593 g > > 0·2436 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₁ ON ₂ Br ₃
C	20·40	19·62
H	3·00	3·02
N	7·86	7·63
Br.....	65·08	65·35

Die dargestellte Verbindung ist daher als

Bromaläthylmethylketonhydrazon

zu bezeichnen, ihre Bildung wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

