

# Identifizierung von Aldehyden als Carboxyphenylhydrazone.

Von

H. Zellner,<sup>1</sup> Bad Ischl, O.-Ö.

(Eingelangt am 21. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Die Hydrazinbenzoesäuren sind leicht nach der Vorschrift von *E. Fischer*<sup>2</sup> herzustellen. Obwohl sowohl die 2-Hydrazinbenzoesäure als auch die 3-Hydrazinbenzoesäure mit vielen aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen in glatter Reaktion gut kristallisierende Carboxyphenylhydrazone mit scharfem Schmelzpunkt geben, wurden bisher nur wenige derartige Verbindungen, hauptsächlich mit aromatischen Aldehyden, dargestellt.<sup>3</sup> Die Anwesenheit der Carboxylgruppe in den Verbindungen ermöglicht es, die Körper auf einfache und rasche Art durch titrimetrische Bestimmung des Äquivalentgewichtes zu identifizieren. Bei isomeren Aldehyden ist eine Unterscheidung durch die stark verschiedenen Schmelzpunkte der Carboxyphenylhydrazone leicht möglich.

Die Carboxyphenylhydrazone erscheinen auch als geeignete Verbindungen zur Spaltung von racemischen Aldehyden in die optischen Antipoden, da sie mit verschiedenen optisch aktiven Basen, wie Brucin, Strychnin und anderen, welche üblicherweise zur Spaltung racemischer Säuren Verwendung finden, gut kristallisierende Salze bilden, aus denen

---

<sup>1</sup> Diese Arbeit wurde im Anschluß an die Dissertation bei Herrn Univ.-Prof. Dr. A. Franke und Prof. Dr. R. Dworzak am Analytischen Institut der Universität Wien ausgeführt und ich möchte an dieser Stelle meinen Lehrern für die Unterstützung herzlichst danken.

<sup>2</sup> *E. Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 680 (1880).

<sup>3</sup> *E. Fischer* und *R. Blochmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2315 (1902). — *Bülow* und *Haller*, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 922 (1902). — *Bülow*, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2208 (1904). — *Bülow* und *Ganghofer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4172 (1904). — *Bülow* und *Schaub*, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2365 (1909). — *Auwers* und *Clos*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1139 (1894). — *Auwers*, Liebigs Ann. Chem. **365**, 314, 336 (1909). — *Michaelis*, Liebigs Ann. Chem. **373**, 150 (1910).

der Aldehyd durch Verdrängung mit einem Überschuß eines anderen Aldehyds, z. B. Benzaldehyd,<sup>4</sup> wiedergewonnen werden kann.

Leider erwiesen sich die entsprechenden Verbindungen der einfachsten Oxyaldehyde nicht als ebenso gut brauchbar. Arbeitet man bei der Herstellung der Carboxyphenylhydrazone der Oxyaldehyde bei erhöhter Temperatur, etwa 50 bis 60°, so werden in glatter Reaktion die Carboxyphenylosazone erhalten, während man bei niedriger Temperatur (5°) wohl die Carboxyphenylhydrazone erhält. Diese kristallisieren aber schlecht und ergeben auch mit Brucin und Strychnin nur sehr schlecht kristallisierende Salze, die zu einer Kristallisationstrennung nicht geeignet sind. Die Verbindungen waren daher für den ursprünglich beabsichtigten Zweck, nämlich die Trennung razemischer Oxyaldehyde in die optischen Antipoden, nicht geeignet. Trotzdem möchte ich auf diese Verbindungen hinweisen, da sie sicherlich in anderen Fällen bei Anwendung auf optisch-aktive Aldehyde brauchbar sind.

#### Experimenteller Teil.

Die 2-Carboxyphenylhydrazone der aliphatischen Aldehyde und Ketone werden durch Eintragen der stöchiometrischen Aldehydmenge in eine auf 50 bis 60° erwärmte wäßrige Lösung von 2-Hydrazinobenzoesäurechlorhydrat, welche mit der 1½fachen berechneten Menge Natriumacetat versetzt ist, erhalten. Die 2-Carboxyphenylhydrazone des n-Butyr-, Isobutyr- und Propionaldehyds scheiden sich dabei augenblicklich kristallin ab. Das Carboxyphenylhydrazon des Acetons kristallisiert erst nach einigem Stehen. Die Verbindungen können durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol gereinigt werden.

*Isobutyraldehyd-2-carboxyphenylhydrazon.* Weiße Nadeln aus verd. Alkohol. Schmp. 151 bis 152° unkor. Bei höherem Erhitzen Zersetzung. Bestimmung des Äquivalentgewichtes durch Titration in alkohol. Lösung gegen Phenolphthalein:

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ . Äquiv.-Gew. Ber. 206,0. Gef. 203,74.  
Ber. N 13,58. Gef. N 13,50.

*n-Butyraldehyd-2-carboxyphenylhydrazon.* Weiße, verfilzte Kristallnadeln aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 137 bis 138° unkor. Äquivalentgewicht wie oben:

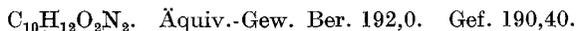
$C_{11}H_{14}O_2N_2$ . Äquiv.-Gew. Ber. 206,0. Gef. 205,0.  
Ber. N 13,58. Gef. N 13,52.

*Propionaldehyd-2-carboxyphenylhydrazon.* Weiße, verfilzte Kristallnadeln aus verd. Alkohol. Schmp. 128 bis 129,5° unkor. Äquivalentgewicht wie oben:

$C_{10}H_{12}O_2N_2$ . Äquiv.-Gew. Ber. 192,0. Gef. 198,69.  
Ber. N 14,58. Gef. N 14,49.

<sup>4</sup> Ruff und Ollendorf, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3234 (1899). — Herzfeld, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 442 (1895); Liebigs Ann. Chem. **288**, 144 (1895).

*Aceton-2-carboxyphenylhydrazon.* Kleine, gelbliche Kristallnadelchen aus verd. Alkohol. Schmp. 171 bis 172,5° unkor. Äquivalentgewicht wie oben:



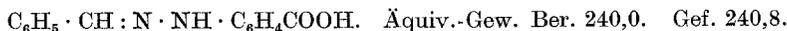
*Glycerinaldehyd-2-carboxyphenylhydrazon.* Die berechnete Menge Glycerinaldehyd, in wenig Wasser gelöst, wurde zu einer wäßrigen Lösung von 2-Hydrazinobenzoensäure-chlorhydrat und Natriumacetat, die auf 5° abgekühlt worden war, zugefügt. Nach einigem Stehen schieden sich kleine, nicht gut ausgebildete Kristallnadelchen ab, die abgesaugt und im Vakuum-exsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Substanz konnte nicht umkristallisiert werden.

Das Äquivalentgewicht (ber. 224,0) stimmte nur annähernd und war von Versuch zu Versuch schwankend. Offenbar ist das Phenylhydrazin bereits bei den gewählten Versuchsbedingungen durch gleichzeitig gebildetes Osazon verunreinigt.

Verdrängungsversuch zur Wiedergewinnung des Aldehyds aus dem 2-Carboxyphenylhydrazon: 5,6 g Isobutyraldehyd-2-carboxyphenylhydrazon wurden mit 142 g Benzaldehyd in einer mit Stickstoff gefüllten Druckflasche 3 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden von der klaren, etwas dunkler gefärbten Lösung die unter 95° siedenden Anteile abdestilliert. Dieses Destillat wurde nochmals fraktioniert und der erhaltene Isobutyraldehyd mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach längerem Stehen kristallisierte Paraisobutyraldehyd in schönen Nadeln.

Zu der abgekühlten Hauptmenge der Lösung wurden 50 ccm n NaOH zugefügt und im Scheidetrichter zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds mehrmals mit kleinen Portionen Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde nach dem Vertreiben des überschüssigen Äthers am siedenden Wasserbad mit 50 ccm n HCl angesäuert. Die ausgefallene Säure aus verd. Alkohol umkristallisiert.

Bestimmung des Äquivalentgewichtes in alkoholischer Lösung gegen Phenolphthalein:



Schmp. 218° unkor.

Man ersieht daraus, daß die Verdrängung des Isobutyraldehyds aus seinem Carboxyphenylhydrazon durch überschüssigen Benzaldehyd glatt gelingt und das erwartete Carboxyphenylhydrazin des Benzaldehyds erhalten wird.