

Identifizierung von Carbonylverbindungen als Carboxyphenylhydrazone.

Von
Stig Veibel.

Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule, Kopenhagen.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 8. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

*H. Zellner*¹ hat über die Identifizierung von Carbonylverbindungen mittels der Carboxyphenylhydrazone, und zwar vornehmlich der o-Carboxyphenylhydrazone, berichtet². Da wir früher mehrmals³⁻⁹ die Verwendung dieser Substanzen empfohlen haben und wir im hiesigen Laboratorium seit zehn Jahren das p-Carboxyphenylhydrazin als wichtigstes Reagens zur quantitativen Bestimmung von Carbonylverbindungen in unserem Kursus der Identifizierung organischer Substanzen benutzen, möchte ich die Mitteilung *Zellners* durch einige Erfahrungen ergänzen.

Unserer Meinung nach ist das p-Carboxyphenylhydrazin von den drei Carboxyphenylhydrazinen das am besten geeignete Reagens. Von den drei Aminobenzoesäuren, die die Ausgangsmaterialien zur Darstellung der drei Carboxyphenylhydrazine sind, ist zwar die Anthranilsäure die leichtest zugängliche und die billigste; aber auch die p-Aminobenzoesäure

¹ *H. Zellner*, Mh. Chem. **80**, 330 (1949).

² Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich hervorheben, daß die Arbeit Dr. *Zellners* zu einer Zeit ausgeführt wurde, wo meine erste Arbeit noch nicht erschienen war.

³ *S. Veibel* und *N. Hauge*, Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1506 (1938).

⁴ *S. Veibel*, *Aa. Blaaberg* und *H. H. Stevens*, Dansk Tidsskr. Farmac. **14**, 184 (1940).

⁵ *S. Veibel* und *Th. Vrang*, Dansk Tidsskr. Farmac. **17**, 112 (1943).

⁶ *S. Veibel*, Acta chem. scand. **1**, 54 (1947).

⁷ *S. Veibel* und *H. Willumsen Schmidt*, Acta chem. scand. **2**, 545 (1948).

⁸ *S. Veibel* und *N. H. Arnfred*, Acta chem. scand. **2**, 914, 921 (1948).

⁹ *S. Veibel*, *Ib Refn* und *A. Friediger*, Acta chem. scand. **2**, 927 (1948).

ist als Zwischenprodukt bei der Anästhesin-Darstellung einigermaßen leicht zugänglich. Das o-Carboxyphenylhydrazin ist aber, wie schon von *E. Fischer*¹⁰ hervorgehoben und von uns in einer der erwähnten Mitteilungen⁴ bestätigt wurde, nicht besonders stabil, da die Carboxylgruppe und die Hydrazingruppe leicht miteinander unter Lactambildung reagieren; das dadurch entstandene Benzpyrazolon-(3) ist so stabil, daß es nicht mit Carbonylgruppen reagiert, da nicht genügend o-Carboxyphenylhydrazin im Gleichgewicht vorhanden ist. Die beiden anderen Carboxyphenylhydrazine sind zu einer derartigen Pyrazolonbildung nicht fähig.

Wenn ein o-Carboxyphenylhydrazinpräparat vorliegt, kann man durch elektrometrische Titration untersuchen, ob Lactambildung stattgefunden hat oder nicht. Das o-Carboxyphenylhydrazin läßt sich scharf als eine einbasische Säure titrieren (das Chlorhydrat als eine zweibasische Säure), das Benzpyrazolon-(3) dagegen verbraucht zwar ein Äquivalent Base, aber wie andere 3-Pyrazolone¹¹ erst bei einem pH von etwa 10 bis 11. Abb. 1 zeigt die Titrierungskurven für o-Carboxyphenylhydrazin (I) und für Benzpyrazolon-(3) (II).

Bei α -Hydroxyaldehyden und -ketonen begegnet man denselben Schwierigkeiten wie mit anderen Hydrazinderivaten⁵. Über die Komplikationen, die bei anderen Typen von Hydroxycarbonylverbindungen

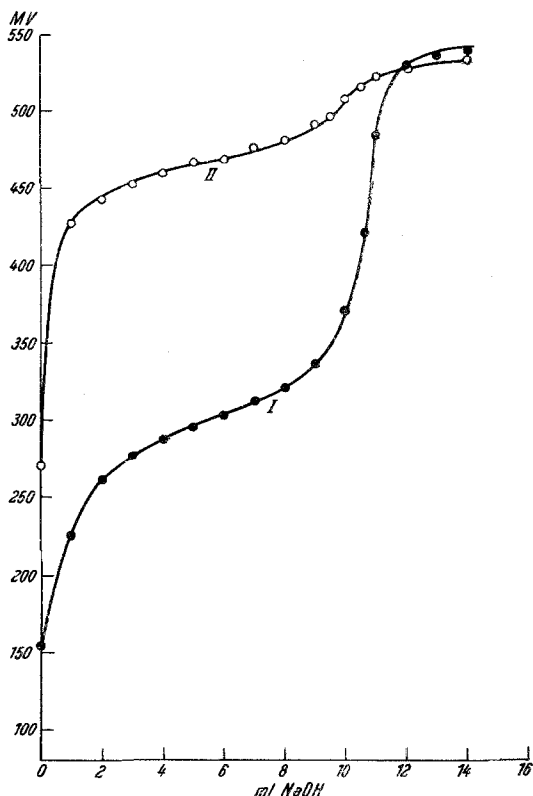


Abb. 1. Elektrometrische Titration von o-Carboxyphenylhydrazin und von Benzpyrazolon-(3). Kurve I. o-Carboxyphenylhydrazin. Kurve II. Benzpyrazolon-(3).

¹⁰ *E. Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 680 (1880).

¹¹ *S. Veibel* und *J. Kjaer*, Ber. 6. Nord. Kemikerm. Lund 1947, S. 287. 1948.

und bei Diketonen oder Ketonsäuren und Ketonsäureestern auftreten können, siehe besonders *S. Veibel*⁶, und zwar S. 57 bis 60.

Bei der Reaktion zwischen o-Carboxyphenylhydrazin und β -Keton-säureester können besondere Schwierigkeiten auftreten⁸⁻¹⁰. Wie mit Phenylhydrazin werden sehr leicht Pyrazolone statt Phenylhydrazone gebildet. Die Pyrazolone können aber unter weiterem Ringschluß noch ein Molekül Wasser abgeben, wobei die zuerst von *A. Michaelis* und *C. Eisenschmidt*^{12,13} untersuchten Pyrazo-iso-cumarazone gebildet werden. Die Aufklärung der verwickelten Konstitutionsprobleme dieser Verbindungen ist noch nicht beendet.

Von den von *Zellner* dargestellten o-Carboxyphenylhydrazonen haben wir früher⁴ für Azeton-o-carboxyphenylhydrazon Schmp. 177 bis 178° (*Zellner* 171 bis 172,5°) und für Benzaldehyd-o-carboxyphenylhydrazon 228 bis 229° (*Zellner* 218°) gefunden.

Wenn die Carboxyphenylhydrazone zur Äquivalentgewichtsbestimmung benutzt werden, ist zu beachten, daß bei aromatischen, im Phenylkern mit Hydroxylgruppen substituierten Carbonylverbindungen Schwierigkeiten bei der Titration eintreten können, wenn Indikatoren benutzt werden. Erstens lassen sich die Phenolgruppen in der äthanolischen Lösung beim Umschlagspunkt des Phenolphthaleins teilweise mit-titrieren, und zweitens bilden sich bei den Carboxyphenylhydrazonen der di- und tri-hydroxysubstituierten Carbonylverbindungen dunkelgefärbte Niederschläge oder Lösungen, die die Feststellung des Umschlagspunktes unmöglich machen. Diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn die Titration als potentiometrische Titration durchgeführt wird; man kann außerdem aus der Lage und der Form der Titrationskurven gewisse Rückschlüsse auf Position und Zahl der Phenolgruppen ziehen⁷.

Zusammenfassung.

Unter Bezug auf die Veröffentlichung *H. Zellners*¹ über die Identifizierung von Aldehyden als Carboxyphenylhydrazone wird auf eigene frühere Veröffentlichungen hingewiesen; außerdem werden einige Komplikationen, die eintreten können, erwähnt.

¹² *A. Michaelis* und *C. Eisenschmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2228 (1904).

¹³ *A. Michaelis*, Liebigs Ann. Chem. **373**, 129 (1910).