

131. **Emil Fischer:** Ueber das Azophenyläthyl und das Acetaldehydphenylhydrazon.

[Aus dem I. Berliner Universitäts - Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verf.)

Durch ihre Versuche über die Hydrazinderivate der Isobuttersäure kommen die HH. Thiele und Heuser¹⁾ zu dem Schluss, dass die Atomgruppe N:N.CH wahrscheinlich nicht existenzfähig sei, sondern sich sofort in die Hydrazonform NH.N:C umwandle. Sie ziehen deshalb auch die Structur des von Ehrhardt und mir²⁾ früher beschriebenen Azophenyläthyls $C_6H_5.N:N.CH_2.CH_3$ in Zweifel und halten eine erneute Untersuchung desselben für nöthig. Da in der That das Azophenyläthyl und das ebenfalls von mir dargestellte Hydrazon des Acetaldehyds bisher das einzige Beispiel für die gleichzeitige Existenz von Azo- und Hydrazonform geblieben sind, so schien auch mir ein neuer Vergleich derselben wünschenswerth.

Bei einer Wiederholung der älteren Versuche habe ich nun meine Angaben völlig bestätigt gefunden. Das Azophenyläthyl ist physikalisch total verschieden von dem Acetaldehydphenylhydrazon. Die Vermuthung von Thiele und Heuser, dass dasselbe die doppelte Molekularformel habe, ist ebenfalls unbegründet, wie man übrigens schon aus dem bekannten niedrigen Siedepunkte entnehmen konnte. Auch chemisch ist es von dem Hydrazon scharf unterschieden; denn es wird durch Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung rasch angegriffen und z. Th. in das früher beschriebene stark reducirende Hydrazophenyläthyl verwandelt. Unter denselben Bedingungen bleibt das Hydrazon grösstentheils unverändert. Andererseits existirt aber doch ein naher Zusammenhang zwischen den beiden Verbindungen; denn das Azophenyläthyl kann durch kalte concentrirte Mineralsäuren theilweise in das Hydrazon übergeführt werden. Dieselbe Verwandlung findet wahrscheinlich intermediär statt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren; denn hierbei zerfällt die Azoverbindung gerade so, wie das Hydrazon in Aldehyd und Phenylhydrazin.

Bei dem heutigen Stand der Stickstoffchemie könnte man nun die Frage aufwerfen, ob die beiden Verbindungen vielleicht nur stereomer seien; aber auch diese Interpretation wird überflüssig durch die Beobachtung, dass das Acetaldehydphenylhydrazon selbst in 2 Formen auftritt, welche sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und äusseren Habitus der Krystalle unterscheiden und zudem wechselseitig in einander übergeführt werden können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 1.

²⁾ Ann. d. Chem. 199, 328.

Wir haben es also hier mit drei verschiedenen Formen der Verbindung $C_8H_{10}N_2$ zu thun; zwei davon tragen alle Kennzeichen der Phenylhydrazone und sind offenbar das einfachste Beispiel der Isomerie, welche zuerst bei den Phenylhydrazenen der Glucose¹⁾ beobachtet, später auch bei den Derivaten der unsymmetrischen Ketone aufgefunden und von Hantzsch sterisch erklärt wurde²⁾. Die dritte Verbindung dagegen kann zwar in die beiden anderen verwandelt werden, zeigt aber in der geringeren Basicität und dem Verhalten gegen Natriumamalgam so erhebliche Abweichungen, dass es am natürlichssten ist, sie als strukturverschieden, d. h. als wahre Azoverbindung zu betrachten.

Azophenyläthyl.

Die Verbindung wurde zunächst genau nach der früheren Vorschrift dargestellt, aber für die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung durch Destillation bei 20—25 mm Druck, wo sie zwischen 88° und 93° überging, gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5, N 20.9.
Gef. » 71.2, » 7.5, » 20.7.

Eine Lösung von 0.2195 g in 30 g Benzol zeigte eine Depression von 0.28°. Daraus ergibt sich das Molekulargewicht zu 131, während 134 berechnet ist.

Die Reinigung durch Destillation gestattet übrigens folgende erhebliche Vereinfachung der Darstellung. Das Phenylhydrazin wird zuerst in der früher beschriebenen Weise äthylirt und, nach Entfernung der unveränderten primären Base durch Salzsäure, das Gemisch der äthylirten Verbindungen durch Quecksilberoxyd oxydiert. Nachdem jetzt noch das Diphenyldiäthyltetrazon durch Krystallisation grösstenteils beseitigt ist, schüttelt man zunächst die ätherische Lösung des rohen Azophenyläthyls mit 2prozentiger Salzsäure, um die Basen zu entfernen, trocknet dann die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat, verdunstet den Aether und destilliert den Rückstand unter stark verminderter Druck. Bei 10—12 mm geht der grösste Theil bei 64—74° über. Die Ausbeute an diesem Product beträgt etwa 7 pCt. des angewandten Phenylhydrazins. Bei einer zweiten Fraktionierung unter demselben Druck ging das Azophenyläthyl von 64—70° über. Die Analyse ergab hier

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5.
Gef. » 71.2, » 7.54.

Das Molekulargewicht wurde zu 128 gefunden. Die Eigenschaften der Verbindung sind früher genau genug beschrieben, nur

¹⁾ Skraup, Monatsh. f. Chem. 10, 401.

²⁾ Diese Berichte 24, 3511 und 26, 9.

bezüglich des Geruchs ist nachzutragen, dass die charakteristische stechende Wirkung erst beim Erwärmen mit Wasser deutlich hervortritt.

Genauer untersucht wurde neuerdings das Verhalten gegen Säuren. In rauchender Salzsäure oder in Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser versetzt ist, löst sich das Azophenyläthyl schon in der Kälte klar auf. Erwärmst man, so findet namentlich bei der schwefelsauren Lösung plötzliches Aufkochen statt, (das ist die früher erwähnte, als Gasentwicklung gedeutete Erscheinung) und die tiefdunkle Lösung scheidet dann auf Zusatz von Wasser einen dicken amorphen dunklen Niederschlag ab.

Lässt man dagegen die Lösung von 1 Theil Azophenyläthyl in 10 Theilen Schwefelsäure von 60 pCt. bei Zimmertemperatur 15 Minuten stehen, wobei sie klar bleibt aber sich dunkel färbt, und verdünnt dann vorsichtig mit eiskaltem Wasser, so tritt schwacher Aldehydgeruch auf, und beim Uebersättigen mit Natronlauge scheidet sich ein Oel aus, welches nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung beim Einimpfen von festem Acetaldehydphenylhydrazon grösstenteils erstarrt. Aus Petroläther liess sich das rothgefärbte Präparat gut umkristallisiren. Aber es ist nicht leicht, dasselbe ganz farblos zu erhalten. Das Product ist zweifellos Acetaldehydphenylhydrazon.

Eine ähnliche Verwandlung erfährt höchst wahrscheinlich die Azoverbindung intermediär durch warme verdünnte Säuren, wobei sie aber gleich weiter in Phenylhydrazin und Acetaldehyd gespalten wird. Erhitzt man z. B. 3 Tropfen des reinen Azophenyläthyls mit 2 ccm Salzsäure von 5 pCt. Gehalt zum Kochen, so entsteht bald eine klare, wenig gefärbte Lösung, es entweicht Aldehyd und auf Zusatz von starker Salzsäure scheidet die Flüssigkeit alsbald einen dichten Niederschlag von salzaurem Phenylhydrazin ab.

Complicirter ist der Vorgang, wenn man 15 prozentige Salzsäure verwendet. Als die Azoverbindung mit der zehnfachen Menge einer solchen Säure erwärmt wurde, entstand eine tiefgrüne Lösung, welche bald nachher eine dunkle, harzige Masse abschied. Die Mutterlauge enthielt zwar auch hier Phenylhydrazin, aber in verhältnissmässig geringer Menge, denn der grösste Theil desselben war durch die sekundäre Wirkung des Aldehyds unter Mitwirkung der starken Säure verändert. Selbst bei Benutzung der 5 prozentigen Salzsäure kann eine solche Nebenreaction eintreten, wenn man grössere Mengen des Azophenyläthyls zersetzt, und infolgedessen der Aldehyd langsamer aus der Flüssigkeit entfernt wird.

Acetaldehydphenylhydrazon.

Die Verbindung, welche ich früher unter dem Namen Aethylidenphenylhydrazin beschrieben habe¹⁾, wird, wie schon mitgetheilt,

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 136 und 236, 137.

am besten durch Destillation unter verminderter Druck gereinigt. Nachträglich erwähne ich hier, dass sie bei 20—30 mm Druck zwischen 140 und 150° siedet.

Wird das frisch bereitete und destillirte Präparat, welches sehr wenig gelb gefärbt ist, in der anderthalbfachen Menge warmem 75 prozentigen Alkohol gelöst und dann in Eis abgekühlt, so scheidet sich zumal beim Reiben ein dicker Brei von blättrigen Krystallen ab, dessen Menge ungefähr 40 pCt. des Rohproductes beträgt. Die Krystalle schmelzen, wenn sie von der Mutterlauge durch Absaugen, Auswaschen mit kaltem 75 prozentigem Alkohol und Abpressen ganz befreit sind, in frischem Zustand, von 66—69°, und nach mehrstündigem Trocknen im Vacuum bei 63—65°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.46.

Gef. » » 71.7, » 7.55.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung ausgeführt ergab 133 (Theorie 134).

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter denselben Bedingungen wurde der Schmelzpunkt nicht geändert. In dieser Form, welche ich entsprechend der Gepflogenheit von Hantzsch die β -Verbindung nennen will, bildet das Phenylhydrazon farblose, glänzende Blättchen, welche sich ungefähr in der 6 fachen Menge kochendem Petroläther (vom Sdp. 55—75°) lösen. Im Vacuum über Schwefelsäure hält sich das reine Präparat mehrere Tage unverändert, im feuchten Zustand färbt es sich dagegen zumal an der Luft, bald gelb und später roth. Wird das Product aus warmem Petroläther umkrystallisiert, so steigt der Schmelzpunkt und liegt in der Regel bei ungefähr 80°. Denselben Schmelzpunkt findet man sofort, wenn das Rohproduct direkt aus Petroläther umkrystallisiert wird. Ich halte dieses Präparat für ein Gemisch der β -Verbindung mit der höher schmelzenden α -Verbindung, bemerke aber ausdrücklich, dass es auch noch eine dritte Modification sein könnte, deren Individualität aber nicht zu beweisen war.

Um die hochschmelzende α -Verbindung darzustellen, löst man 20 g reine β -Verbindung oder auch das einmal aus Petroläther umkrystallisierte Rohproduct vom Schmelzpunkt 80° in 60 ccm heissem Alkohol von 75 pCt., fügt dann 4 ccm einer 40 prozentigen Natronlauge hinzu, erhält drei Minuten im Sieden und kühlte auf Zimmertemperatur ab. Aus der rothgefärbten Flüssigkeit scheidet sich dann sehr bald lange, prismatische Krystalle ab, welche nach 1—2 stündigem Stehen filtrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Die Ausbeute betrug ungefähr 60 pCt.; aus der Mutterlauge kann man noch weitere, aber weniger reine Krystalle gewinnen. Die Krystalle schmelzen bei 98—101°, von

siedendem Petroläther (Sdp. 55—75°) verlangen sie ungefähr 20 Theile zur Lösung.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5.

Gef. » » 71.74, » 7.6.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung gab 135 (Theorie 134).

In reinem Zustand ist dieses α -Acetaldehydphenylhydrazon auch ganz farblos. Beim Aufbewahren im Vacuum, oder beim vorsichtigen Umkristallisieren aus Petroläther resp. verdünntem Alkohol, behält es in der Regel seinen hohen Schmelzpunkt und die prismatische Krystallform. Unter Bedingungen, deren Feststellung mir nicht möglich war, tritt aber auch zuweilen eine plötzliche Erniedrigung des Schmelzpunktes, welcher auf 80° oder noch tiefer fällt. Wahrscheinlich erfolgt dabei die Rückverwandlung in β -Verbindung. Sicherer erreicht man die letztere durch Destillation, wie folgender Versuch beweist.

Reines α -Acetaldehydphenylhydrazon wurde bei 20 mm Druck destillirt. Das Destillat ist nach seinem ziemlich hohen Schmelzpunkt zu urtheilen keineswegs reine β -Verbindung; als dasselbe aus der anderthalbfachen Menge 75 prozentigem Alkohol umkristallisiert wurde, resultirte eine blättrige Krystallmasse, welche frisch abgepresst allerdings erst gegen 80° schmolz, aber nach 24 stündigem Trocknen im Vacuum ohne sichtbare äussere Veränderung ihren Schmelzpunkt auf 64—65° erniedrigte und jetzt alle Merkmale der β -Verbindung besass. Der Versuch wurde mehrmals mit dem gleichen Erfolg wiederholt.

Diese Beobachtungen, deren ausführliche Beschreibung ich für nöthig hielt, zeigen eine ausserordentliche Neigung der beiden Formen zur gegenseitigen Umwandlung. Die Erscheinung, welche über die Erfahrungen bei den isomeren Hydrazonen der unsymmetrischen Ketone noch etwas hinausgeht, erinnert durchaus an die verschiedenen krystallisierten Formen des Schwefels und anderer anorganischer Stoffe. Ob es nöthig oder auch nur zweckmässig ist, dieselbe auf eine räumliche Verschiedenheit des chemischen Moleküls zurückzuführen, so lange nicht auch chemische Unterschiede bei beiden Formen bekannt sind, lasse ich dahingestellt.

Gegen Natriumamalgam ist das Acetaldehydphenylhydrazon auffallend beständig. Selbst nach 24 stündigem Schütteln der Lösung in verdünntem Alkohol mit überschüssigem Amalgam war es grösstentheils unverändert; nur ging dabei die β -Verbindung in die α -Form über. Schliesslich sage ich Hrn. Dr. G. Pinkus, welcher mich bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank.