

108. Hartwig Franzen und Paul Steinführer: Über Acetophenon-[*p*-amino-phenylhydrazon] und *p*-Amino-phenylhydrazin. (Über Amino-hydrazine, VI.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

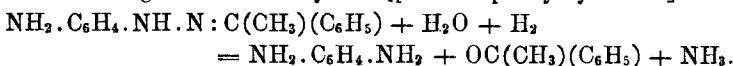
(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

In einigen früheren Mitteilungen¹⁾ wurde über Abkömmlinge der Amino-phenylhydrazine berichtet, welche sich dadurch auszeichneten, daß sie beim Erwärmen und durch Einwirkung von verdünnten Säuren leicht an der N-N-Bindung gespalten wurden und mit verdünnten Säuren intensive Farbenerscheinungen zeigten. Auf Grund der am *o*-Amino- β -benzyl-phenylhydrazin beobachteten Zersetzungsercheinungen gelang es, die Umlagerungen und Zersetzungsercheinungen der Hydrazobenzole (Benzidin-Umlagerung usw.) einheitlich zu erklären. Es schien nun wahrscheinlich, daß die Keton-hydrazone der Amino-phenylhydrazine ebenfalls leicht an der N-N-Bindung zerreißen würden, und möglich, daß man aus ihren Zersetzungsercheinungen auf den Reaktionsmechanismus der Fischerschen Indol-Umlagerung würde schließen können. Weiter interessierte uns ein Vergleich des Verhaltens dieser Keton-hydrazone, besonders der des *p*-Amino-phenylhydrazins und des Benzyliden-*p*-amino-phenylhydrazins gegen kalte verdünnte Säuren, um zu sehen, ob sie ebenso intensive Farbenerscheinungen wie die letzteren zeigen. Für die Untersuchungen wurde Acetophenon-[*p*-amino-phenylhydrazon] gewählt.

Der Körper wurde analog der Benzylidenverbindung durch Reduktion des Acetophenon-[*p*-nitro-phenylhydrazons] mit Natriumhydroxulfit in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit verhältnismäßig guter Ausbeute gewonnen. Das Hydrazon ist recht zersetzblich, so daß es sich unverändert nur kurze Zeit aufbewahren läßt; es kondensiert sich mit aromatischen Aldehyden zu Schiffsschen Basen und liefert mit Phenylsenföl ein Thio-carbanilid. Beim Kochen mit verd. Salzsäure tritt augenblicklich Zersetzung ein; Acetophenon wird hydrolytisch abgespalten, und außerdem entstehen reichliche Mengen Ammoniak

¹⁾ B. 40, 909 [1907]; B. 46, 3965 [1914]; A. 412, 14 [1917]; A. 412, 35 [1917]; A. 414, 189 [1918].

und zwar wird, wie quantitative Bestimmungen zeigten, auf 1 Mol. Hydrazon 1 Mol. Ammoniak abgespalten. Weitere Zersetzungprodukte konnten nicht gefaßt werden. Bei der Einwirkung von heißer, alkoholischer Salzsäure tritt ebenfalls Abspaltung von Acetophenon und Bildung von Ammoniak ein, und außerdem bilden sich reichliche Mengen *p*-Phenyldiamin; die Zersetzung verläuft also vollkommen analog der des Benzyliden-[*p*-amino-phenylhydrazins]:



Da bei der Säure-Zersetzung kein Indol zu erhalten war, wurde versucht, ein solches durch Hitze-Zersetzung zu gewinnen. Das Hydrazon wurde zunächst in Xylo- und Cumol Lösung zum Sieden erhitzt; ohne daß eine weitgehende Zersetzung zu bemerken war; der größte Teil des Körpers wurde unverändert wiedergewonnen. Dieses Verhalten ist sehr merkwürdig, da das Hydrazon schon bei 134—136° unter starker Gasentwicklung schmilzt. Dann wurde es durch längeres Erhitzen auf 200° in einer Wasserstoff-Atmosphäre zersetzt; hierbei tritt Abspaltung von Ammoniak und Stickstoff ein. Quantitative Bestimmungen der beiden Zersetzungprodukte zeigten, daß auf 1 Mol. Hydrazon 0.5 Mol. Ammoniak und 0.66 Mol. Stickstoff gebildet werden. Wenn überhaupt unter diesen Umständen Indol-Bildung eintritt, so ist sie jedenfalls nicht die alleinige Reaktion, nebenher laufen noch andersartige Zersetzungerscheinungen. Was bei der Hitze-Zersetzung vor sich geht, konnten wir nicht ermitteln, da aus der Schmelze keine krystallisierenden Stoffe zu erhalten waren.

Weiter wurde das Verhalten des Körpers gegen kalte Säuren untersucht. Wird das fein gepulverte Hydrazon mit wenig eiskalter verd. Salzsäure übergossen, so erstarrt das Ganze zu einem dicken, schwach gelben Krystallbrei des Chlorhydrates, und bei weiterem Zusatz von Säure tritt teilweise Lösung mit hellgelber Farbe ein; auf Zusatz von Ammoniak kann das Hydrazon unverändert wiedergewonnen werden. Beim Eingießen einer heißen, alkoholischen Lösung des Hydratons in durch Kältemischung gekühlte alkoholische Salzsäure bildet sich eine Lösung von braungelber Farbe, aus welcher das Hydrazon ebenfalls wiedergewonnen werden kann. Das Benzyliden-[*p*-amino-phenylhydrazin] gab unter gleichen Umständen einen tief violettrot gefärbten Niederschlag. Eine Umlagerung in die Azoform oder in die chinoide Form im Sinne Wielands, wie sie seinerzeit diskutiert wurde, tritt also in diesem Falle nicht ein. Durch kalte, starke Salzsäure wird das Hydrazon in Acetophenon und *p*-Amino-phenylhydrazin hydrolysiert, und letzteres fällt in Form des Chlorhydrates aus. Merkwürdig ist, daß das Chlorhydrat eine

schwach gelbe Farbe besitzt und sich in Wasser mit intensiv citronengelber Farbe löst. Es gelang nicht, aus dem Chlorhydrat die freie Base in festem Zustande abzuscheiden. Wird eine eiskalte, wäßrige Lösung des Chlorhydrates mit Äther überschichtet und tropfenweise eiskalte konz. Kalilauge hinzugefügt, so färbt sich der Äther intensiv gelb; bald jedoch tritt unter schwacher Gasentwicklung und Rotbraunfärbung Zersetzung ein, und beim Eindunsten des Äthers hinterbleibt ein dunkles Öl, welches nach Anilin riecht. Daß in der gelben, ätherischen Lösung tatsächlich das freie *p*-Amino-phenylhydrazin vorhanden ist, konnte dadurch gezeigt werden, daß es gelang, aus ihr mit Hilfe von Benzaldehyd die Dibenzyliden-Verbindung zu erhalten. Das *p*-Amino-phenylhydrazin ist also gelb gefärbt. Die gleiche Farbe zeigt auch das *o*-Amino- β -benzyl-phenylhydrazin. Die sonst farblosen Phenylhydrazine werden also durch den Einfluß von *o*- und *p*-ständigem Amino zu gefärbten Verbindungen. Von Derivaten wurden noch die Di-*p*-methoxy-benzyliden-Verbindung, das Brenztraubensäure-hydrazon und die Tribenzoyl-Verbindung dargestellt.

Ferner wurde noch das *p*-Methoxy-benzylidenhydrazin und das *m*-Methyl-benzylidenhydrazin auf ihre Fähigkeit untersucht, mit Säuren intensiv gefärbte Verbindungen zu liefern. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung des Chlorhydrates mit der berechneten Menge des betreffenden Aldehydes geschüttelt, wobei sich augenblicklich tief violettrot gefärbte Niederschläge abschieden, die auf Zusatz von Ammoniak rein gelb wurden. Die Fähigkeit, mit Säuren intensiv gefärbte Verbindungen zu liefern, ist also eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyd-hydrazone des *p*-Amino-phenylhydrazins, während sie dem Acetophenon-hydrazon und dem Brenztraubensäure-hydrazon, also den Keton-hydrazenen, nicht zukommt.

*Acetophenon-[*p*-amino-phenylhydrazon].*

40 g Acetophenon-[*p*-nitro-phenylhydrazon] werden mit 800 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, 150 ccm alkoholisches Ammoniak hinzugegeben und langsam unter starkem Turbinieren eine Lösung von 145 g Natriumhydrosulfit in 580 ccm Wasser in kleinen Anteilen einlaufen gelassen, bis die Farbe von rotbraun nach citronengelb umschlägt. Die Salzmassen werden dann abfiltriert, das Filtrat mit 50 ccm Ammoniak versetzt und solange bis fast zum Sieden erhitztes Wasser hinzugefügt, bis eine bleibende Trübung entsteht, wo zu ungefähr 2.25 l notwendig sind. Es scheiden sich sofort große, quadratische, prächtig schillernde Blättchen ab, die nach 12-stündigem

Stehen abgesaugt, mit ammoniak-haltigem Wasser gewaschen und unter Lichtabschluß getrocknet werden. Ausbeute 23 g 65 %.

Schwach gelbe, glänzende Blättchen; Schmp. 134—136° unter Braunfärbung und heftiger Gasentwicklung. unlöslich in Wasser, verhältnismäßig leicht in siedenden organischen Lösungsmitteln, wobei aber teilweise Zersetzung eintritt, weshalb der Körper durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden kann. Das Hydrazon ist wenig haltbar; in wenigen Stunden tritt Geruch nach Acetophenon auf; nach drei Tagen hat es sich braun gefärbt und ist schmierig geworden, und nach zwei Wochen ist es vollständig in eine braune Schmiere verwandelt.

1.300 mg Sbst.: 0.220 ccm N (18°, 758 mm). 0.990 mg Sbst.: 0.168 ccm N (17°, 757 mm),
 $C_{14}H_{15}N_3$. Ber. N 18.65. Gef. N 19.76, 19.85.

Verhalten gegen heiße alkoholische Salzsäure.

6.75 g (30 MM) Hydrazon wurden mit einem Gemisch von 50 ccm absolutem Alkohol und 25 ccm kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure übergossen und der dicke Brei des Chlorhydrates $\frac{3}{4}$ Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe in braun umschlug. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Lehmgelbe Substanz. Ausbeute 5.5 g. Das braungelbe Filtrat gab bei der Wasserdampf-Destillation reichliche Mengen Acetophenon. Die lehmgelbe Substanz löste sich leicht in Wasser; die Lösung entwickelte nach dem Zusatz von Alkali beim Erhitzen reichliche Mengen Ammoniak. Der Körper wurde zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Fast farblose Blättchen, die bei 275° schmolzen. Ausbeute 3.65 g.

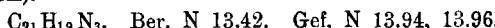
0.1809 g Sbst.: 0.2850 g AgCl. — 0.1995 g Sbst.: 0.3146 g AgCl.
 $C_6H_{10}N_2Cl_2$. Ber. Cl 39.17. Gef. Cl 38.97, 39.01.

Es lag also *p*-Phenyldiamin-Chlorhydrat vor. Zur Kennzeichnung wurde der Körper noch in die Dibenzylidenverbindung umgewandelt. Schwach gelbe, glänzende Blättchen, Schmp. 138°.

Benzyliden-acetophenon-[*p*-amino phenylhydrazon], $(C_6H_5)(CH_3)C:N.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$.

2 g Hydrazon werden in 50 ccm Alkohol gelöst und 1 g Benzaldehyd hinzugefügt; nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem dicken, gelben Brei. Abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2.35 g = 84 %. Citronengelbe Nadelchen, die bei 178—180° unter Gasentwicklung schmelzen.

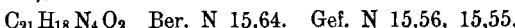
1.355 mg Sbst.: 0.166 ccm N (23°, 757 mm). — 2.450 mg Sbst.: 0.300 ccm N (25°, 757 mm).



m-Nitrobenzyliden-acetophenon-[p-amino-phenylhydrazone]
 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}:\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2.$

Analog der Benzylidenverbindung mittels *m-Nitro-benzaldehyds* dargestellt. Aus Benzol prächtig rotes Krystallpulver, welches bei 177—179° schmilzt.

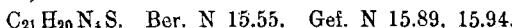
1.875 mg Sbst.: 0.255 ccm N (22°, 752 mm). — 3.240 mg Sbst.: 0.445 ccm N (25°, 752 mm).



Thio-carbanilid, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}:\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{CS}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5.$

2 g Hydrazon werden in 30 ccm siedendem Alkohol gelöst, 1.2 g Phenylsenföl zugegeben und nach dem Erkalten der hellbraune, krystalline Niederschlag abgesaugt. Aus Chloroform feine Blättchen, die bei 166—167° unter Gasentwicklung schmelzen.

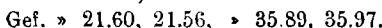
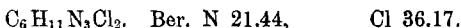
1.600 mg Sbst.: 0.223 ccm N (23°, 750 mm). — 2.170 mg Sbst.: 0.314 ccm N (29°, 750 mm).



p-Amino-phenylhydrazin-Chlorhydrat.

5 g fein gepulvertes Hydrazon werden mit 500 ccm 10-proz. Salzsäure übergossen und kräftig geschüttelt, wobei sich das Hydrazon bis auf einen geringen Rest mit intensiv gelber Farbe löst. Die Lösung wird mit Eiswasser gekühlt und unter lebhaftem Schütteln 500 ccm konz. Salzsäure in kleinen Anteilen hinzugefügt, wobei zunächst das Hydrazon vollständig in Lösung geht; allmählich scheiden sich feine Nadelchen ab, und zum Schluß ist das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Abgesaugt, mit Salzsäure 1:1, dann mit Alkohol, schließlich mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 86%. Schwach gelbe, feine Nadelchen, die sich in kaltem Wasser leicht lösen; die verdünnte Lösung ist intensiv citronengelb gefärbt, die konzentrierte orangegelb. Bei Zimmertemperatur zersetzt sich die Lösung bald unter schwacher Gasentwicklung und Rotfärbung. In verschlossenen Gefäßen ist das feste Salz einige Zeit haltbar; nach einigen Wochen zersetzt es sich jedoch auch zu einer dunklen Schmiere.

2.860 mg Sbst.: 0.561 ccm N (27°, 750 mm). — 1.525 mg Sbst.: 0.294 ccm N (27°, 750 mm). — 0.1813 g Sbst.: 0.2630 g AgCl. — 0.1687 g Sbst.: 0.2453 g AgCl.



Durch Schütteln der wässrigen Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd und überschüssigem Natriumacetat entsteht das schon früher beschriebene Dibenzyliden-[*p*-amino-phenylhydrazin], C₆H₅.CH:N.C₆H₄.NH.N:CH.C₆H₅.

Di-[*p*-methoxy-benzyliden]-[*p*-amino-phenylhydrazon],
CH₃O.C₆H₄.CH:N.C₆H₄.NH.N:CH.C₆H₄.OCH₃.

1.9 g (10 MM) *p*-Amino-phenylhydrazin-Chlorhydrat werden in 75 ccm Wasser gelöst, 2.6 (20 MM) Anisaldehyd und 150 ccm kalt gesättigte Natriumacetat-Lösung hinzugefügt und kräftig umgeschüttelt, wobei sich ein dicker, gelber Niederschlag abscheidet, der sich nach einigen Minuten grünlichgelb färbt. Ausbeute 2.5 g = 70%. Aus Benzol grünlichgelbes, krystallines Pulver, welches bei 181–182° schmilzt.

0.0942 g Sbst.: 9.4 ccm N (16°, 756 mm). — 0.1502 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 748 mm).

C₂₂H₂₁O₂N₃. Ber. N 11.70. Gef. N 11.58, 11.53.

Brenztraubensäure-hydrazon, H₂N.C₆H₄.NH.N:C(CH₃).CO₂H.

Eine Lösung von 2.94 g (15 MM) Chlorhydrat in 30 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 1.5 g (15 MM = 1.32 g) Brenztraubensäure in 10 ccm Wasser gemischt, wobei Braunfärbung eintritt; dann wird eine Lösung von 12 g (90 MM) Natriumacetat in 60 ccm Wasser hinzugefügt; sofort fällt ein dicker, farbloser Niederschlag aus; abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 1.5 g = 52%. Etwas graues Pulver. Schmp. 145–147° unter sehr lebhafter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe; die Lösungen färben sich nach kurzer Zeit braun.

1.185 mg Sbst.: 0.235 ccm N (19°, 755 mm). — 1.200 mg Sbst.: 0.241 ccm N (22°, 755 mm).

C₉H₁₁O₂N₃. Ber. N 21.76. Gef. N 23.05, 23.08.

Es wurde versucht, den Körper durch Umkristallisieren aus Alkohol zu reinigen. Das dabei erhaltene, undeutlich krystalline Pulver schmolz schon bei 133–135° unter lebhafter Gasentwicklung.

2.050 mg Sbst.: 0.8430 ccm N (12°, 759 mm).

C₉H₁₁O₂N₃. Ber. N 21.76. Gef. N 20.01.

Der nicht umkristallisierte Körper zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren; nach drei Wochen war der anfängliche Schmelzpunkt von 145–147° auf 136–138° gesunken.

Tribenzoyl-[*p*-amino-phenylhydrazin].

2 g Chlorhydrat werden mit 50 ccm Benzol und 5 ccm Benzoylchlorid 75 Stdn. zum Sieden erhitzt; unter schwacher Chlorwasser-

stoff-Entwicklung färbt sich das anfänglich gelbe Chlorhydrat allmählich graugrün. Abgesaugt, getrocknet und zur Entfernung von unverändertem Chlorhydrat mit Wasser fein zerrieben, abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Graues, krystallines Pulver, Schmp. 236—237°. Ausbeute 2.0 g = 45 %. Unlöslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln; löslich in siedendem Pyridin und Nitro-benzol.

0.1224 g Sbst.: 0.3351 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1839 g Sbst.: 15.2 ccm N (17.5°, 751 mm). — 0.1392 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 753 mm).

C₂₇H₂₁O₃N₃. Ber. C 74.46, H 4.86, N 9.65.

Gef. » 74.68, 74.62, » 4.59, 4.68, » 9.58, 9.60.

109. Ossian Aschan: Über neue Kolophonium-Bestandteile, die Kolophensäuren und Analogen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 21. Februar 1921.)

1. Allgemeiner Teil.

An anderer Stelle¹⁾ habe ich über die Pinabietinsäure, eine neue einheitliche Harzsäure aus der rohen Harzseife der eingedickten Schwarzlauge von der Sulfat-cellulose-Fabrikation, berichtet. Während der Untersuchung über diesen Gegenstand wurden — bereits Ende des Jahres 1919 — weitere Bestandteile saurer Natur in demselben Rohmaterial, aufgefunden²⁾). Dasselbe kommt ein besonderes Interesse aus dem Grunde zu, daß sie außerdem sowohl in den amerikanischen, wie auch in den finnländischen Kolophoniumarten des Handels vorkommen. Die nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n-10}O₄ zusammengesetzten Säuren habe ich **Kolophensäuren** genannt³⁾). Außerdem wurden im Kolophonium einige diese Substanzen begleitende Säuren aufgefunden, die sich von den Kolophensäuren sowohl durch den Sättigungsgrad wie den Sauerstoffgehalt unterscheiden können.

¹⁾ Finska Kemistsamfundets Meddelanden **26**, 70, 94 [1917]; eine ausführliche, auf drei Abhandlungen verteilte Publikation über Pinabietinsäure wird binnen kurzem in den Annalen erscheinen.

²⁾ Vorläufige Mitteilung, am 12. Oktober 1920 dem Finska Kemistsamfund vorgetragen.

³⁾ Die Bezeichnung ist nicht mit dem von Klason und Köhler (Archiv f. Kemi etc. **2**, Nr. 3 [1905]) für einige Harzsäuren des Abietinsäure-Typus C₂₀H₃₀O₃ gebrauchten Namen Kolophonsäuren zu verwechseln.