

94. Max Bergmann, Reinhold Ulpts und Charlotte Witte: Über oxydative Spaltung der Hydrazone und über Derivate des Oxy- hydrazins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung, Dresden.]

(Eingegangen am 25. Januar 1923.)

Wenn man reduzierende Stoffe der Zuckergruppe aus komplizierten Reaktionsgemischen in Form von Hydrazonen abgeschieden hat, begegnet man häufig der Schwierigkeit, daß die Wiederaufspaltung des Hydrazons zur Gewinnung des freien Zuckers nach den üblichen Methoden nicht gelingen will. Wir haben deshalb im Anschluß an unsere Versuche über Lyxuronsäure¹⁾ und den *L*-Weinsäuredialdehyd²⁾ nach einem Verfahren gesucht, um aus Hydrazonen und ähnlichen Körpern die stickstoffhaltige Komponente durch oxydative Zerstörung herauszuschaffen und so das reduzierende Zuckerderivat in reiner Form zurückzugewinnen. Es lag für uns nahe, in diesem Zusammenhang die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd-Derivaten, speziell von Benzopersäure, auf Anile und Hydrazone zu studieren.

Bis jetzt hatten wir erst bei solchen Versuchen Erfolg, für die wir Derivate einfacher Aldehyde und Ketone verwendeten, z. B. am Anil des Benzaldehyds und am Phenylhydrazon des Benzophenons. Läßt man auf dies Hydrazon Benzopersäure einwirken, so fällt der Phenylhydrazin-Komplex der Oxydation zum Opfer und das Keton kann ohne allzu große Schwierigkeit in erträglicher Ausbeute herausgeschält werden.

Überraschender ist schon, daß bei oxydativer Spaltung von Benzalanilin neben beträchtlichen Mengen Nitroso-benzol viel Benzaldehyd erhalten wird. Dies zeigt, daß der Benzaldehyd keineswegs so rasch von der Persäure weiter oxydiert wird, wie man nach den Angaben der Literatur erwarten könnte. Die scharf differenzierende Wirkung der Persäure, welche das Anil viel rascher angreift als den freien Aldehyd, tritt hier in ausgeprägter Weise in Erscheinung.

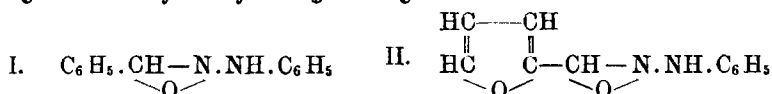
Etwas genaueren Einblick in den Verlauf der Persäure-Oxydation verschaffte uns das Benzaldehyd-phenylhydrazon. Hier bleibt der Prozeß nach Aufnahme eines Sauerstoffatoms stehen, weil die entstandene Verbindung $C_{13}H_{12}ON_2$ recht beständig ist. Erst bei höherer Temperatur, z. B. beim Verkochen mit Eisessig, erfährt sie die erwartete Spaltung und liefert freien Benzaldehyd, während die andere Molekülhälfte bis zu Phenol abgebaut und unter dem Einfluß der vorhandenen Essigsäure als Phenylacetat vorgefunden wird. Aber diese Spaltung verläuft keineswegs ganz glatt. Große Substanzmengen werden auf andere Weise verändert, ein Teil wird auch zu Benzoyl-phenylhydrazin umgelagert.

Das letztgenannte Produkt zeigt, daß bei der Oxydation des Benzalphenylhydrazons mit Benzopersäure das Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst erhalten geblieben ist. Auch unter dieser Voraussetzung lassen sich noch mehrere Formeln für die Verbindung $C_{13}H_{12}ON_2$ konstruieren. Die größte Wahr-

¹⁾ M. Bergmann, B. 54, 1362 [1921].

²⁾ M. Bergmann, B. 54, 2651 [1921].

scheinlichkeit hat vorerst die Formel I. Sie enthält einen Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoff-Dreiring ähnlich den Isoximen und kennzeichnet unser Präparat als Abkömmling des Oxy-hydrazins, HO.NH.NH_2 . Unser Oxyd entspricht also den sauerstoffreicheren Hydrazon-peroxyden von Busch und Dietz³⁾. Mit dem Vergleich beider Stoffklassen beschäftigt sich eine Untersuchung des einen von uns mit Hrn. cand. chem. Erich Kann. Man hätte also die Persäure-Wirkung in unserem Falle aufzufassen als Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ganz so, wie sie bekanntlich⁴⁾ bei reiner Kohlenstoff-Doppelbindung einen Äthylenoxyd-Ring erzeugt.



Beim Erhitzen mit Basen zerfällt das Oxyd $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ zum Teil in der Richtung, daß das Kohlenstoffgerüst des Benzaldehyds mit einem Teil des Stickstoffs vereinigt bleibt. Mit Phenyl-hydrazin entsteht z. B. viel Benzonitril neben Dibenzoyl-phenyl-hydrazin. Das Auftreten des Nitrils erinnert an die Spaltung von Benzaldehyd-phenyl-hydrazon in Benzonitril und Anilin, sowie an die Bildung der Nitrile aus Oximen⁵⁾. Bei der Behandlung des Oxyds mit *N*-Dimethyl-anilin haben wir gelegentlich auch etwas Benzamid beobachtet. Mit Anilin entsteht auffallenderweise *p*-Amino-diphenyl.

Ähnlich wie das Phenyl-hydrazon des Benzaldehyds verhält sich das des Furfurols gegen Benzopersäure. Es liefert ein Oxyd II.

Beschreibung der Versuche.

Benzaldehyd-phenylhydrazon-oxyd (I).

Übergießt man 10 g Benzal-phenylhydrazon mit der nicht zu verdünnten ätherischen Lösung von 7.5 g Benzopersäure (etwas über 1 Mol), so geht das Hydrazon bald in Lösung, und schon nach 40 Min. beginnt die Abscheidung des Oxydes in schwach gelblich gefärbten Nadeln oder Prismen, deren Menge langsam zunimmt und nach einem Tage 6.5—7 g beträgt. Sie werden mit Äther gewaschen und dann aus der Lösung in heißem Pyridin durch Abkühlen oder Zusatz von Äther wieder abgeschieden.

0.1127 g Sbst.: 0.3045 g CO_2 , 0.0552 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 19.0 ccm N (24°, 761 mm über 33-proz. KOH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (212.19). Ber. C 73.55, H 5.71, N 13.21.

Gef. » 73.71, » 5.48, » 13.25.

Das Oxyd schmilzt bei 201° (korr.) unter Aufschäumen und Braunrotfärbung. Es löst sich fast gar nicht in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Petroläther, etwas besser, aber auch nicht reichlich in Chloroform. Beim Kochen mit 5-n. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure bleibt das Oxyd zunächst ganz unverändert und ungelöst. Siedender Eisessig und ebenso Essigsäure-anhydrid lösen bald auf unter Zersetzung.

Charakteristisch ist die tief blaugrüne Farbe, welche die Lösung in konz. Schwefelsäure auf Zusatz weniger Tropfen wäßriger Eisenchlorid-Lösung und etwas Wasser annimmt. Mit wenig Eisenchlorid ohne nachträglichen Wasser-

³⁾ B. 47, 3277 [1914].

⁴⁾ N. Prileschajew, B. 42, 4811 [1909].

⁵⁾ vergl. R. Ciusa, G. 51, II 125 (C. 1921, III 1412).

Zusatz bleibt die Färbung aus, während sich Benzal-phenylhydrazon unter diesen Umständen schon stark grün färbt, aber auf Wasser-Zusatz ein unscheinbares Braun annimmt. Das mit unserem Oxyd isomere Benzoyl-phenyl-hydrazin färbt sich dagegen bekanntlich sofort violett.

Spaltung mit Eisessig: 15 g Oxyd wurden mit 30 ccm Eisessig im Bad von 150° unter Umschütteln erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten war. Nach Zusatz von Wasser und Äther wurde die Säure durch Soda abgestumpft und der Äthertheil nach dem Trocknen destilliert. Unter 11 mm gingen zwischen 60° und 83° 4.4 g über. Daraus ließen sich über die Bisulfit-Verbindung gegen 2 g Benzaldehyd gewinnen, der außer durch die Elementaranalyse noch durch sein Phenylhydrazon identifiziert wurde.

Die durch Bisulfit vom Aldehyd befreite Ätherlösung ergab bei zweimaliger Destillation unter 28 mm zwischen 80° und 84° 1.1 g einer farblosen Flüssigkeit, die stark nach Phenol roch, mit alkoholischem Kali in der Kälte sofort Essigester lieferte und nach dem Ansäuern und Ausäthern im Äthertheil die charakteristischen Phenol-Reaktionen mit Eisenchlorid und mit Brom lieferte. Es lag Phenylacetat vor, dem geringe Mengen freies Phenol beigemengt waren. (Gef. C 71.13, H 6.05 statt C 70.60 und 5.89 für Phenylacetat.)

Unter den nicht destillierten Zersetzungsprodukten der Eisessig-Kochung, die als zähe, braunschwarze Masse bei oben beschriebener Fraktionierung zurückblieben, war ein Teil, der durch Auskochen mit stark verd. Salzsäure abgetrennt und in farblosen Krystallen erhalten werden konnte. 1.05 g vom Schmp. 168°. Auch die carminrote Färbung mit Eisenchlorid in konz. Schwefelsäure und die elementare Zusammensetzung stimmten ganz auf β -Benzoyl-phenyl-hydrazin.

Zersetzung mit Phenyl-hydrazin: Werden gleiche Teile Benzal-phenylhydrazon-oxyd und Phenyl-hydrazin im Wasserbad miteinander erhitzt, so tritt nach wenigen Minuten stürmische Reaktion ein unter Aufschäumen. Dabei bilden sich neben anderen Stoffen Wasser und Benzonitril, das zum Teil von den Dämpfen fortgeführt wird.

Wir lösten die dunkelbraune, etwas zähe Reaktionsflüssigkeit aus je 10 g der beiden Reaktionskomponenten in Äther, entfernten überschüssiges Phenyl-hydrazin durch öfteres Waschen mit stark verd. Salzsäure und schüttelten noch zweimal mit Wasser. Beim Trocknen mit Natriumsulfat fielen 1 g farbloser Nadeln aus, die aus Essigester mit Petroläther leicht in reiner Form abzuscheiden waren. Schmp. 176°. Gef. C 75.70, H 5.32, N 8.64. α, β -Dibenzoyl-phenyl-hydrazin hat den Schmp. 176—178°, (Ber. C 75.92, H 5.10, N 8.86). Der Misch-Schmelzpunkt beider Stoffe lag bei 177—178°, die weinrote Färbung mit konz. Schwefelsäure und etwas Eisenchlorid war in beiden Fällen ganz gleich.

In der ätherischen Mutterlauge des Dibenzoyl-phenyl-hydrazins befand sich Benzonitril, das bei 15 mm und 64—72° in einer Menge von knapp 2 g überging. Bei erneuter Destillation ging es scharf innerhalb von 1—2° über.

Zersetzung des Benzal-phenylhydrazon-oxyds mit Anilin: Wenn das Oxyd mit der 1½-fachen Menge Anilin im Bad von 130° erwärmt wird, tritt rasch Lösung und unter Aufsieden und Dunkelfärbung heftige Reaktion ein, die nach Entfernung der Wärmequelle in etwa 20 Min. beendet ist. Nimmt man dann in Äther auf, entfernt den Überschuß des Anilins mit Säure, trocknet und destilliert, so findet man in den höheren Fraktionen (unter 1 mm zwischen 110° und 160°) *p*-Amino-diphenyl vom Schmp. 54°. Wir führten nur einen Versuch zu seiner Isolierung aus und erhielten dabei etwa 10% des angewandten Oxydes (Gef. C 85.22, H 6.48, N 8.13, statt C 85.21, H 6.54, N 8.28).

Die Zersetzung von Benzal-phenylhydrazon mit *N*-Dimethylanilin vollzieht sich dem äußeren Vorgang nach ähnlich wie mit Anilin, nur muß man bis 150° erhitzen. Die Aufarbeitung und fraktionierte Destillation ergibt unter 1.5 mm bei 120—140° eine Fraktion, die besonders auf Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff reichliche Mengen von Benzamid abscheidet (Schmp. 128°, Gef. C 69.28, H 6.05, N 11.80). Das isomere *syn*-Benzaldoxim schmilzt zwar auch bei 126—128°,

aber eine Mischung unserer Substanz mit Benzamid zeigte keine Depression, während das Gemisch mit dem Oxim schon unter 100° schmolz. Auch die übrigen Eigenschaften unseres Präparates ließen keinen Zweifel über seine Identität mit dem Amid.

Furfurol-phenylhydrazon-oxyd (II).

6.5 g Furfurol-phenylhydrazon wurden mit 5 g Benzopersäure in ätherischer Lösung, die außerdem viel Benzoesäure enthielt, versetzt. Nach 1—2 Tagen hatten sich Drusen schwach gelber oder gelbbrauner Kristalle abgeschieden. Ausbeute nur 2.3 g. Sie wurden aus Essigäther-Lösung mit Petroläther wieder abgeschieden.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ (202.16). Ber. C 65.32, H 4.95, N 13.86.

Gef. » 65.53, » 4.94, » 13.64.

Auf die Verarbeitung der Mutterlauge wurde vorerst verzichtet. Sie war stark dunkel gefärbt und erhielt schon viele Produkte weiterer Zersetzung, weil die Verbindung sehr viel unbeständiger ist als das Oxydationsprodukt des Benzaldehyd-phenylhydrazons. Schon in heißem Pyridin zerfällt es sich rasch vollständig.

Oxydation von Benzanil mit Benzopersäure.

Werden 15 g Benzanil mit der ätherischen Lösung von 2 Mol Persäure unter anfänglicher Eiskühlung versetzt, so tritt rasch Lösung und Dunkelbraunfärbung ein, und unter deutlicher Wärmeentwicklung wird in wenigen Stunden die ganze Oxydationskraft verbraucht. Bei der Behandlung der Ätherlösung mit wäßriger Pottasche, Trocknen und Fraktionieren unter 11 mm wurde ein Gemisch von Nitroso-benzol (hauptsächlich in den tiefersiedenden Anteilen) und Benzaldehyd erhalten.

An Nitroso-benzol konnten schon durch Abkühlen der Gemische 0.8 g erhalten werden. Es wurde durch die charakteristischen Farberscheinungen, den Schmelzpunkt, die Reaktion mit Anilin leicht identifiziert. An Benzaldehyd wurden über die Bisulfitverbindung in reiner Form 1—1.5 g gewonnen. Die anderen Produkte der Reaktion haben wir nicht untersucht.

Oxydation von Benzophenon-phenylhydrazon mit Benzopersäure.

Wir arbeiteten hier mit etwa 3 Mol Benzopersäure in Ätherlösung, schüttelten dann mit Alkali aus und destillierten. Die Fraktion um 160° bei 10 mm Druck war Benzophenon (gegen 55% d. Th.), das beim Impfen sofort erstarrte, aber noch ein wenig Benzoesäure enthielt. Nochmalige Destillation lieferte ein reines Präparat.