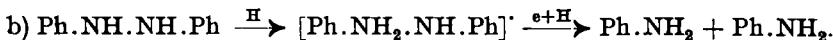


61. J. Kenner und Edwin Coulthard Knight: Zur Kenntnis der Osazon-Bildung.

(Eingegangen am 18. Dezember 1935.)

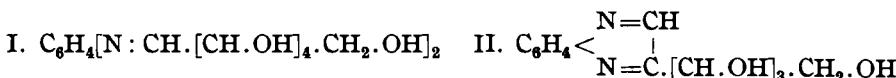
Die bei der Bildung von Osazonen aus α -Oxy-ketonen stattfindende Oxydation ist seit der Entdeckung der Reaktion durch Emil Fischer¹⁾ in wohl anerkanntem, aber unaufgeklärtem Gegensatz zu der charakteristischen Reduktionswirkung der Hydrazine geblieben.

Nun ist in den letzten Jahren die Salzbildung als ein stark begünstigender Faktor nicht nur der Benzidin-Umlagerung, sondern auch der Wiederherstellung von aromatischen sekundären Aminen aus ihren Nitrosoderivaten und der Überführung von Hydrazokörpern in Amine erkannt worden²⁾. Die beiden letzten Reaktionen bedürfen der Mitwirkung eines Reduktionsmittels, das ein Elektron oder ein Elektron und ein Wasserstoffatom dem betreffenden Kation vermittelt; z. B.,



Die Kationen üben also eine oxydierende Wirkung aus, und die Benzidin-Umlagerung unterscheidet sich von Reaktion b) nur dadurch, daß die Spaltung der Hydrazogruppe statt von einem fremden Reagens bewirkt zu werden, von einer innermolekularen Oxydation der Phenylkerne begleitet wird.

Die Osazon-Bildung ist als weiteres Beispiel derselben Art anzusehen, denn während Emil Fischer Kohlenhydrate in Phenyl-hydrazone mittels der freien Base überführte³⁾, schrieb er für die Osazon-Darstellung die Verwendung des Phenyl-hydrazin-Acetats vor⁴⁾. Noch deutlicher sind die Befunde von Griess und Harrow⁵⁾, nach welchen die Kondensation des *o*-Phenylendiamins mit Glucose das Dianhydroderivat (I) liefert, während bei Gegenwart von Säure ein Chinoxalin (II) gebildet wird:



In ähnlicher Weise erhielt Reclaire *o*- und *m*-Nitrophenyl-hydrazone der Kohlenhydrate beim Arbeiten in alkoholischer Lösung, aber die entsprechenden Osazone in Gegenwart von Eisessig, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur⁶⁾.

Um unsere Ansicht weiter zu stützen, wollten wir die Oxydationswirkung der Phenyl-hydrazin-Salze an Hand eines anerkannten Reduktions-Agens vorführen; wir sind dabei auf den Gedanken gekommen, die freie Base hierfür zu verwenden. Und tatsächlich findet eine rasche und glatte Reaktion bei etwa 165° statt, wenn man gleichmolekulare Mengen Phenyl-hydrazin und seines Chlorhydrats erwärmt. Es erfolgt die

¹⁾ B. 17, 579 [1884].

²⁾ vergl. Jones u. Kenner, Journ. chem. Soc. London 1931, 1848, 1932, 711.

³⁾ B. 20, 825 [1887].

⁴⁾ B. 41, 77 [1908].

⁵⁾ B. 20, 281, 2205 [1887].

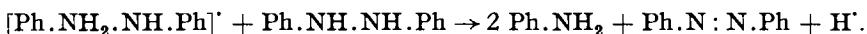
⁶⁾ B. 41, 3667 [1908]; vergl. Hyde, B. 32, 1816 [1899].

nahezu quantitative Bildung der bekannten Oxydations- und Reduktionsprodukte:

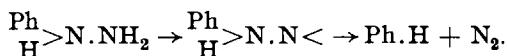


Die wichtige Rolle der Säure bei der Oxydation läßt sich ersehen aus dem Befunde von Walther⁷⁾, nach welchem die Spaltung der freien Base in dieselben Produkte erst bei 300° erfolgt. Offenbar hat dieser Versuch auch praktische Bedeutung, denn er erklärt die bekannte Maßnahme der Reinigung des Phenyl-hydrazins vor dem Gebrauch und mahnt zur gründlichen Entfernung von Säure vor einer etwaigen Destillation der Base.

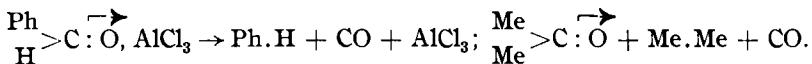
Angesichts unseres Ergebnisses sollte man erwarten, die Oxydation des Hydrazobenzols bei der Einwirkung von Säuren beobachten zu können und tatsächlich ist schon öfter hierüber berichtet worden⁸⁾:



Aber trotz dieser Analogie glauben wir, die Oxydation des Phenyl-hydrazins nicht über eine Azostufe Ph.N:NH, sondern analog der Bildung von Dibenzyl durch Oxydation des α, α -Dibenzyl-hydrazins⁹⁾ wie folgt darstellen zu müssen:



Wir dehnen dieses Schema auf das Hydrazin selbst aus, und halten die Reaktion für vergleichbar mit der Bildung des Benzols aus dem Benzaldehyd mittels Aluminiumchlorids¹⁰⁾, und mit der photochemischen Zersetzung von Ketonen¹¹⁾:



In letzterem Fall ist wohl das Sauerstoffatom der Sitz der Elektronen-Anregung, und im ersten Falle ist die Angriffsweise des Aluminiumchlorids analog aufzufassen.

Bezüglich der Osazon-Bildung ist klar, daß Nitrogruppen u. s. w. den Elektronen-Bedarf seitens des Hydrazinsalz-Kations, bzw. die Oxydationskraft erhöhen, Alkylgruppen dagegen sie erniedrigen dürften. Dies steht einerseits mit dem oben zitierten Verhalten der Nitrophenyl-hydrazine und andererseits mit dem Verfahren von Neuberg¹²⁾ zur Unterscheidung von Aldosen und Ketosen mittels Methyl-phenyl-hydrazins im Einklang. Mittels des letzteren Reagens läßt sich nämlich nur eine primäre Alkoholgruppe¹³⁾ oxydieren, was im Sinne der früheren Diskussion¹⁴⁾ leicht zu verstehen ist:

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **53**, 471 [1896].

⁸⁾ Jacobson, A. **428**, 85 [1922]; Fierz-David, Farben-Chemie, S. 65 (Berlin, 1922); Ingold u. Kidd, Journ. chem. Soc. London **1933**, 984.

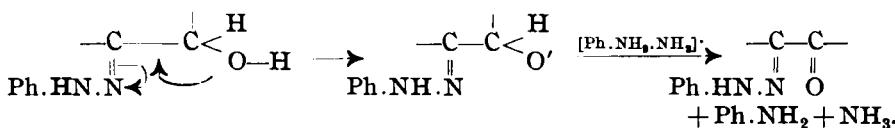
⁹⁾ Busch u. Weiß, B. **33**, 2701 [1900].

¹⁰⁾ Hey, Journ. chem. Soc. London **1935**, 72; vergl. Baddeley u. Kenner, ibid.

¹¹⁾ Pearson, ibid. **1934**, 1718. ¹²⁾ B. **35**, 959 [1902].

¹³⁾ Zum Vergleich von Fructose u. Glucose in dieser Beziehung s. van Laer u. Lombaers, Bull. Soc. chim. Belg. **30**, 296 [1921].

¹⁴⁾ Kenner, B. **65**, 705 [1932].



Beschreibung der Versuche.

Als man die Temperatur eines Gemisches von je $1/20$ -mol. Mengen des Phenyl-hydrazins und seines Chlorhydrats mittels eines Ölbades um etwa 30° pro Minute erhöhte, fing eine Gasentwicklung bei etwa 120° an, die sich bei Temperatur-Zunahme allmählich beschleunigte. Bei etwa 165° wurde sie sehr rasch: die Temperatur erhöhte sich innerhalb 4 Min. von selbst bis auf 230° (Ölbad 180°), und sank nach weiteren 5 Min. auf 193° . Das aufgefangene Gasvolum betrug 565 ccm; das Benzol (3.8g) wurde während der Zersetzung mittels eines gut wirkenden Fraktionieraufsatzen zurückgehalten, schließlich mittels einer kürzeren Kolonne isoliert und durch seinen Siedepunkt, sowie als Dinitro-derivat, Schmp. 90° , charakterisiert. Nach Zugabe von Alkali zum Reaktionsgemisch ließen sich Ammoniak (0.84 g) und Anilin (4.7 g; Acetyl-derivat, Schmp. 114°) im Wasserdampfstrom entfernen und bestimmen.

Ähnliche Resultate ergaben sich bei Versuchen mit *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-hydrazin, sowie mit *p*-Bromphenyl-hydrazin; die betreffenden Temperaturen der raschen Gasentwicklung waren etwa 100° , 100° , 115° und 120° .

College of Technology, Manchester.

62. Yasuhiko Asahina, Morizo Ishidate und Tuneiti Sano: Zur Borneol-Isoborneol-Frage.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 30. Dezember 1935.)

In einer früheren Arbeit haben Asahina und Ishidate¹⁾ über die Konfiguration von Borneol und Isoborneol berichtet. Sie zeigten, daß die aus der *d*-Keto-dihydro-teresantsäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhaltene, sog. *d-cis-π-Apo-borneol-7-carbonsäure* (I) zur Lactonisierung unfähig ist, während die letztere sich durch Einwirkung von Phosphorpentabromid oder beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff unter Konfigurations-Wechsel in den optischen Antipoden des Semmler-Barteltschen Lactons (II') anhydriert. Da das Semmler-Bartelt-sche Lacton auch aus *Apo-camphen-carbonsäure*²⁾ durch Hydratisierung nach der originellen Methode von Bertram und Walbaum entsteht, und der scharfe Kontrast der durch Natrium und Alkohol erhaltenen Säure (I) gegenüber der dem Semmler-Barteltschen Lacton zugehörigen Oxy-säure (II) an der Einheitlichkeit der ersten kaum zweifeln ließ, so sprachen wir der ersten den Borneol- und der letzteren den Isoborneol-Typus zu. Aber wie Lipp³⁾ unlängst richtig bemerkte, war unsere frühere Schlußfolgerung verfrüht, um aus den damals erhaltenen Resultaten die wirkliche Konfiguration von Borneol und Isoborneol zu entscheiden. Lipp ist der Ansicht,

¹⁾ B. 68, 555 [1935].

²⁾ B. 68, 83 [1935].

³⁾ B. 68, 1029 [1935].