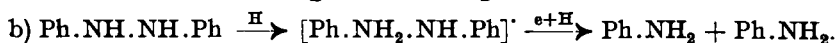
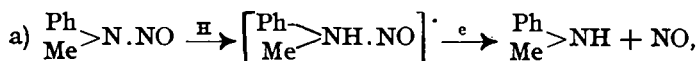


**61. J. Kenner und Edwin Coulthard Knight: Zur Kenntnis der Osazon-Bildung.**

(Eingegangen am 18. Dezember 1935.)

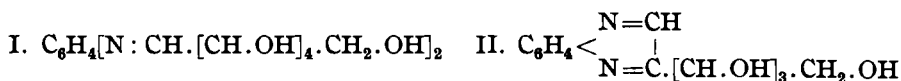
Die bei der Bildung von Osazonen aus  $\alpha$ -Oxy-ketonen stattfindende Oxydation ist seit der Entdeckung der Reaktion durch Emil Fischer<sup>1)</sup> in wohl anerkanntem, aber unaufgeklärtem Gegensatz zu der charakteristischen Reduktionswirkung der Hydrazine geblieben.

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 worden<sup>2)</sup>. 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-hydrzone mittels der freien Base überführte<sup>3)</sup>, schrieb er für die Osazon-Darstellung die Verwendung des Phenyl-hydrazin-Acetats vor<sup>4)</sup>. Noch deutlicher sind die Befunde von Griess und Harrow<sup>5)</sup>, nach welchen die Kondensation des *o*-Phenylendiamins mit Glucose das Dianhydroderivat (I) liefert, während bei Gegenwart von Säure ein Chinoxalin (II) gebildet wird:

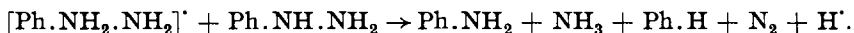


In ähnlicher Weise erhielt Reclaire *o*- und *m*-Nitrophenyl-hydrzone der Kohlenhydrate beim Arbeiten in alkoholischer Lösung, aber die entsprechenden Osazone in Gegenwart von Eisessig, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur<sup>6)</sup>.

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

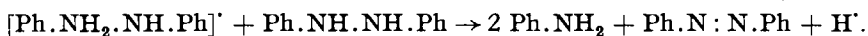
<sup>1)</sup> B. 17, 579 [1884].<sup>2)</sup> vergl. Jones u. Kenner, Journ. chem. Soc. London 1931, 1848, 1932, 711.<sup>3)</sup> B. 20, 825 [1887].<sup>4)</sup> B. 41, 77 [1908].<sup>5)</sup> B. 20, 281, 2205 [1887].<sup>6)</sup> B. 41, 3667 [1908]; vergl. Hyde, B. 32, 1816 [1899].

nahezu quantitative Bildung der bekannten Oxydations- und Reduktionsprodukte:

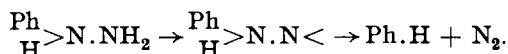


Die wichtige Rolle der Säure bei der Oxydation läßt sich ersehen aus dem Befunde von Walther<sup>7)</sup>, nach welchem die Spaltung der freien Base in dieselben Produkte erst bei 300° erfolgt. Offenbar hat dieser Versuch auch praktische Bedeutung, denn er erklärt die bekannte Maßnahme der Reinigung des Phenyl-hydrazins vor dem Gebrauch und mahnt zur gründlichen Entfernung von Säure vor einer etwaigen Destillation der Base.

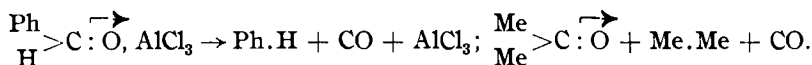
Angesichts unseres Ergebnisses sollte man erwarten, die Oxydation des Hydrazobenzols bei der Einwirkung von Säuren beobachten zu können und tatsächlich ist schon öfter hierüber berichtet worden<sup>8)</sup>:



Aber trotz dieser Analogie glauben wir, die Oxydation des Phenyl-hydrazins nicht über eine Azostufe  $\text{Ph}.\text{N}:\text{NH}$ , sondern analog der Bildung von Dibenzyl durch Oxydation des  $\alpha, \alpha$ -Dibenzyl-hydrazins<sup>9)</sup> 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 Aluminiumchlorids<sup>10)</sup>, und mit der photochemischen Zersetzung von Ketonen<sup>11)</sup>:



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 Neuberg<sup>12)</sup> zur Unterscheidung von Aldosen und Ketosen mittels Methyl-phenyl-hydrazins im Einklang. Mittels des letzteren Reagenses läßt sich nämlich nur eine primäre Alkoholgruppe<sup>13)</sup> oxydieren, was im Sinne der früheren Diskussion<sup>14)</sup> leicht zu verstehen ist:

<sup>7)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **53**, 471 [1896].

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

<sup>9)</sup> Busch u. Weiß, B. **33**, 2701 [1900].

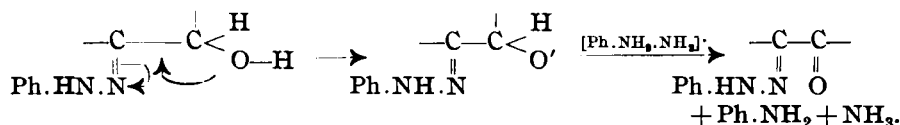
<sup>10)</sup> Hey, Journ. chem. Soc. London **1935**, 72; vergl. Baddeley u. Kenner, *ibid.*

<sup>11)</sup> Pearson, *ibid.* **1934**, 1718.

<sup>12)</sup> B. **35**, 959 [1902].

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

<sup>14)</sup> Kenner, B. **65**, 705 [1932].



### Beschreibung der Versuche.

Als man die Temperatur eines Gemisches von je  $\frac{1}{20}$ -mol. Mengen des Phenyl-hydrazins und seines Chlorhydrats mittels eines Ölbadess um etwa  $3^\circ$  pro Minute erhöhte, fing eine Gasentwicklung bei etwa  $120^\circ$  an, die sich bei Temperatur-Zunahme allmählich beschleunigte. Bei etwa  $165^\circ$  wurde sie sehr rasch: die Temperatur erhöhte sich innerhalb 4 Min. von selbst bis auf  $230^\circ$  (Ölbad  $180^\circ$ ), und sank nach weiteren 5 Min. auf  $193^\circ$ . Das aufgefangene Gasvolum betrug 565 ccm; das Benzol (3.8 g) wurde während der Zersetzung mittels eines gut wirkenden Fraktionieraufsatzes zurückgehalten, schließlich mittels einer kürzeren Kolonne isoliert und durch seinen Siedepunkt, sowie als Dinitroderivat, Schmp.  $90^\circ$ , charakterisiert. Nach Zugabe von Alkali zum Reaktionsgemisch ließen sich Ammoniak (0.84 g) und Anilin (4.7 g; Acetylderivat, Schmp.  $114^\circ$ ) im Wasserdampfstrom entfernen und bestimmen.

Ähnliche Resultate ergaben sich bei Versuchen mit *o*-, *m*- und *p*-Tolylhydrazin, sowie mit *p*-Bromphenylhydrazin; die betreffenden Temperaturen der raschen Gasentwicklung waren etwa  $100^\circ$ ,  $100^\circ$ ,  $115^\circ$  und  $120^\circ$ .

College of Technology, Manchester.

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

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1935.)

In einer früheren Arbeit haben Asahina und Ishidate<sup>1)</sup> über die Konfiguration von Borneol und Isoborneol berichtet. Sie zeigten, daß die aus der *d*-Keto-dihydro-teresantalsäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhaltene, sog. *d*-cis- $\pi$ -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-Barteltische Lacton auch aus Apo-camphen-carbonsäure<sup>2)</sup> 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 Lipp<sup>3)</sup> 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,

<sup>1)</sup> B. 68, 555 [1935].

<sup>2)</sup> B. 68, 83 [1935].

<sup>3)</sup> B. 68, 1029 [1935].