

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

55. Über die Reduktion von Hydrazonen in saurer Lösung.

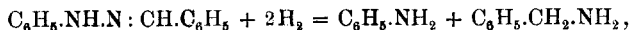
von

Hartwig Franzen.

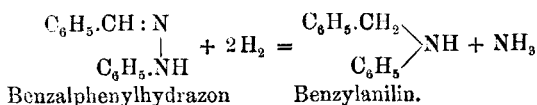
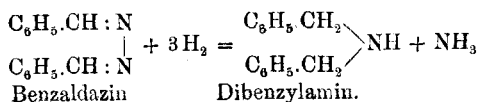
Reduziert man die Hydrazone primärer oder *as. sek.* Hydrazine mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung, so erhält man ganz eigentümliche Reduktionsprodukte. Bei der Reduktion des Benzalphenylhydrazons wurden erhalten: Anilin, Benzylanilin, Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak, aus *p*-Isopropylbenzalphenylhydrazon Anilin, *p*-Isopropylbenzylanilin, *p*-Isopropylbenzylamin, Di-*p*-Isopropylbenzylamin und Ammoniak.

Ähnliche Basengemenge entstehen bei der Reduktion von Hydrazonen *sek. as.* Hydrazine, z. B. aus Benzaldiphenylhydrazon Diphenylamin, Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak, aus Benzylidenbenzylphenylhydrazon Benzylanilin, Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak.

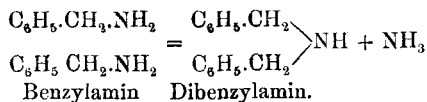
Während das Auftreten von Benzylamin und Anilin resp. von Benzylamin und Diphenylamin unter den Reduktionsprodukten selbstverständlich und leicht erklärlich ist, indem einfach eine Reduktion unter gleichzeitiger Sprengung der Stickstoffkette angenommen werden kann, nach der Gleichung



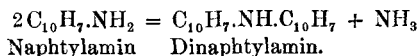
läßt sich das Auftreten des Benzylanilins unter den Reduktionsprodukten des Benzalphenylhydrazons schon schwieriger erklären. Einen Analogiefall haben wir jedoch in einigen Arbeiten von Curtius und seinen Schülern, welche nachgewiesen haben, daß bei der Reduktion von Aldazinen mit Zinkstaub und Eisessig quantitativ Dibenzylamine entstehen. Diese Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Das Auftreten des Dibenzylamins unter den Reduktionsprodukten des Benzalphenylhydrazons als auch des Benzal-diphenylhydrazons läßt sich nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken. Ich neigte zuerst zu der Annahme, daß das primär entstandene Benzylamin unter dem Einflusse der Essigsäure, des Zinkacetates oder des naszierenden Wasserstoffes eine Abspaltung von Ammoniak erlitt unter Bildung von Dibenzylamin:



Daß eine solche Annahme nicht a priori von der Hand zu weisen ist, geht daraus hervor, daß es Liebermann und Jacobsen¹⁾ gelang nachzuweisen, daß beim Kochen von β -Naphtylamin mit Eisessig neben dem erwarteten β -Acetnaphthalid unter Ammoniakabspaltung auch noch bedeutende Mengen von β^1, β -Dinaphtylamin entstehen:

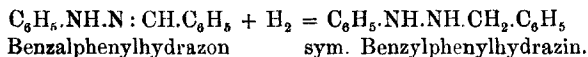


Um zu sehen, ob eine derartige Reaktion auch beim Benzylamin möglich sei, wurde diese Base in alkoholischer Lösung mit Eisessig und mit Zinkacetat erhitzt; es wurde jedoch immer annähernd die angewandte Menge Benzylamin zurückgewonnen, ohne auch nur Spuren von Dibenzylamin nachweisen zu können. Auch die Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Benzylamin lieferte absolut kein Dibenzylamin.

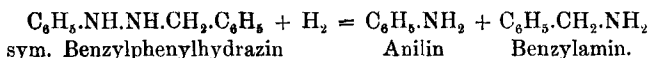
Verständlich kann man sich die Entstehung der fünf Basen bei der Reduktion des Benzalphenylhydrazons jedoch machen, wenn man folgenden Reaktionsverlauf annimmt:

¹⁾ Ann. Chem. 211, 43.

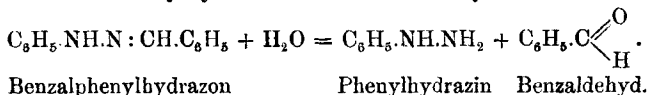
1. Das Benzylphenylhydrazon wird reduziert zum sym. Benzylphenylhydrazin:



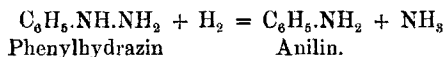
2. Das Benzylphenylhydrazin wird reduziert und gespalten in Anilin und Benzylamin:



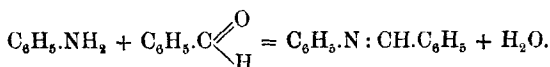
3. Ein Teil des Benzalphenylhydrazons wird hydrolytisch gespalten in Phenylhydrazin und Benzaldehyd:



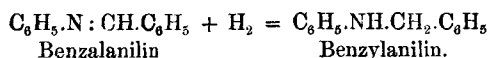
4. Das nach 3 entstandene Phenylhydrazin wird zu Anilin und Ammoniak reduziert:



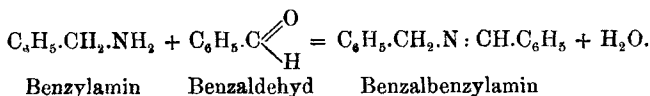
5. Das nach 2 und 4 entstandene Anilin verbindet sich mit dem nach 3 entstandenen Benzaldehyd zu Benzalanilin:



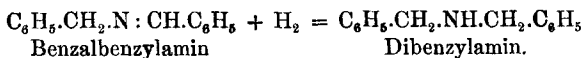
6. Das nach 5 entstandene Benzalanilin wird zu Benzylanilin reduziert:



7. Das nach 2 entstandene Benzylamin verbindet sich mit dem nach 3 entstandenen Benzaldehyd zum Benzalbenzylamin:



8. Das Benzalbenzylamin wird zu Dibenzylamin reduziert:

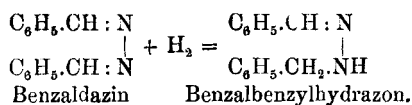


Um zu untersuchen, ob das Benzalanilin und Benzalbenzylamin, welche in den vorhergehenden Gleichungen als Zwischenprodukte angenommen werden, in saurer Lösung beständig seien,

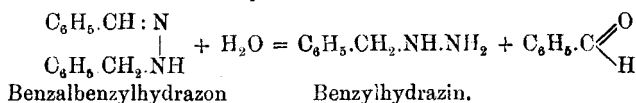
wurden sie der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unterworfen; aus beiden Körpern wurden in guter Ausbeute die entsprechenden sek. Amine erhalten. Denselben Reaktionsverlauf hat man bei der Reduktion der Hydrazone sek. as. Hydrazine anzunehmen.

Die Reduktion der Aldazine mit Zinkstaub und Eisessig wird wahrscheinlich in derselben Weise verlaufen, wie die Reduktion der Hydrazone.

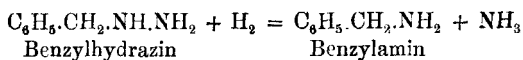
1. Das Aldazin wird zunächst halbseitig zum Hydrazon reduziert:



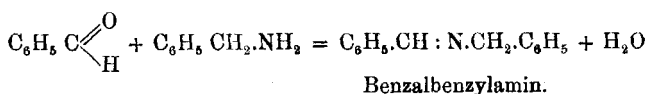
2. Das Hydrazon wird hydrolytisch gespalten in Benzylhydrazin und Benzaldehyd:



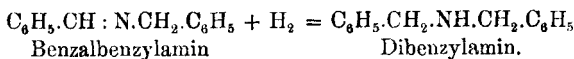
3. Das Benzylhydrazin wird zu Benzylamin und Ammoniak reduziert:



4. Der nach 2 entstandene Benzaldehyd verbindet sich mit dem nach 3 entstandenen Benzylamin zum Benzalbenzylamin:



5. Das Benzalbenzylamin wird zu Dibenzylamin reduziert:



Reduktion des Benzalphenylhydrazons.

50 g Benzalphenylhydrazon wurden mit 70 g Zinkstaub innig verrieben. Je 5 g dieses Gemisches wurden in 250 ccm siedenden 95 prozent. Alkohol eingetragen und 10 ccm einer Lösung von 140 ccm Eisessig in 100 ccm Alkohol hinzugefügt. Nach 10 Minuten langem Kochen wurde eine zweite Portion

des Zinkstaubhydrazongemisches und Eisessiglösung hinzugefügt und so fort, bis alles verbraucht war.

Nach Beendigung der Operation wurde das Reaktionsgemisch in einen Kolben gegossen, mit etwas Wasser versetzt und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis keine Öltropfen mehr übergingen. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedampft und die rückständige Salzmasse in wenig Wasser gelöst. Nachdem die Basen durch Natronlauge abgeschieden waren, wurden sie mit Äther aufgenommen; die trockne ätherische Lösung wurde verdampft und das rückständige Öl in Vakuum fraktioniert. Ein Teil ging bei 80° – 90° (20 mm) über und erwies sich durch seine Reaktionen als Anilin. Der zweite Teil destillierte bei 170° bis 180° (20 mm) und erstarrte nach einiger Zeit zu einem weißen Kristallkuchen. Schmelzp. 39° . Benzylanilin.

Die nach dem Abdestillieren des Anilins und Benzylanilins im Kolben zurückbleibende Lösung wurde so lange mit konz. Natronlauge versetzt, bis das zuerst ausgefallene Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war. Beim Hinzufügen der Natronlauge trat Geruch nach Ammoniak auf. Es wurde wieder so lange Wasserdampf eingeleitet, bis nichts mehr überging. Die Destillate wurden nach dem Zusatz von Salzsäure zur Trockne gedampft, das Salzgemisch in wenig Wasser gelöst, mit Natronlauge die Basen abgeschieden und diese mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser versetzt und so lange Kohlendioxyd durch die beiden Schichten geleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Die beiden Schichten wurden getrennt, die wäßrige mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft.

Der Rückstand erwies sich als salzsaures Benzylamin. Die ätherische Schicht wurde getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Einige Tropfen destillierten zwischen 80° – 90° (20 mm) und der Rest zwischen 160° – 170° . Er erwies sich als Dibenzylamin.

Reduktion des p-Isopropylbenzalphenylhydrazons.

60 g p-Isopropylbenzalphenylhydrazon wurden in der vorher beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig reduziert.

Nach beendeter Reaktion wurde die grünlichgelb gefärbte Flüssigkeit von dem unveränderten Zinkstaub abgegossen und unter Umschütteln in 1 l Wasser eingetragen. Beim Erkalten scheiden sich Öltröpfchen ab. Um die Abscheidung vollständig zu machen, wurde der Alkohol nahezu vollständig abdestilliert; nach dem Erkalten scheidet sich eine dunkelbraune Ölschicht ab, die mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Öl destillierte bei 220° (21 mm) als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei längerem Stehen in der Kälte erstarrte; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkoholäther wurden farblose große Tafeln erhalten, die bei $41,5^{\circ}$ schmelzen: p-Isopropylphenylbenzylamin.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung wurde nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade mit so viel konzentrierter Natronlauge versetzt, bis das zuerst ausgefallene Zinkhydroxyd wieder vollständig in Lösung gegangen war; hierbei konnte deutlich der Geruch nach Ammoniak wahrgenommen werden. Die alkalische Flüssigkeit wurde jetzt so lange mit Wasserdampf behandelt, bis sicher alle mit Wasserdampf flüchtigen Basen übergegangen waren. Nach dem Einengen der angesäuerten Destillate wurden die freien Basen mit Natronlauge abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde dann mit Wasser unterschichtet und so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis alles Carbonat ausgefallen und in dem Wasser gelöst war. Die wäßrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade eingedampft und der Salzsäurerückstand aus Alkohol umkristallisiert. Glänzende Blättchen, die bei 239° — 240° schmolzen. Salzsäures p-Isopropylbenzylamin. Die ätherische Lösung gab nach dem Abdampfen ein Öl, welches sich durch seinen Siedepunkt von 182° und seine Reaktionen als Anilin erwies. Die nach dem Behandeln mit Wasserdampf im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen verdampft und der Rückstand mit Salzsäure behandelt. Das aus Alkohol umkristallisierte salzsäure Salz bildet weiße glänzende Blättchen, die bei 222° unter vorherigem Sintern schmelzen. Salzsäures Di-[p-Isopropylbenzylamin].

Reduktion des o-Oxybenzylidenphenylhydrazons.

50 g Hydrazon wurden in der beim Benzalphenylhydrazon beschriebenen Weise reduziert. Die vom unveränderten Zinkstaub abgegossene alkoholische Lösung der Reduktionsprodukte gab beim Versetzen mit dem gleichen Volumen Wasser einen dicken weißen Niederschlag, der abgesaugt wurde. Der Niederschlag löste sich nicht in Äther, ging aber nach dem Behandeln mit Ammoniak leicht in Äther über. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein hellgelber Kristallkuchen, der, aus Ligroin umkristallisiert, weiße Blättchen vom Schmelzp. 112° — 115° gab, während in der Literatur der Schmelzpunkt für o-Oxybenzylanilin zu 108° angegeben ist.

0,1802 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 15° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}ON$:	Gefunden:
N	7,05 %	7,25 %.

Reduktion des Benzylidendiphenylhydrazons.

23 g Hydrazon wurden in der gewöhnlichen Weise reduziert. Die alkoholische Lösung der Reaktionsprodukte wurde nach dem Abblasen des Alkohols und Essigesters mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war; dann wurden die freien Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Die Destillate wurden mit Salzsäure schwach angesäuert, vom Diphenylamin abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nach dem Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit fiel beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Basen ein dicker Niederschlag aus, der mit Wasser aufgenommen wurde. Die wäßrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Salzzrückstand erwies sich als salzsaures Benzylamin.

Die ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und zur Trockne gebracht. Die Salzmasse erwies sich als salzsaures Dibenzylamin. Es wurden erhalten 5 g salzsaures Benzylamin und 3,5 g salzsaures Dibenzylamin.

Reduktion des Benzylidenbenzylphenylhydrazons.

25 g Benzylidenbenzylphenylhydrazon wurden in der gewöhnlichen Weise reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gegossen und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis alles Benzylanilin übergetrieben war.

Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade eingedampft, so lange mit Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war und dann die Basen mit Äther aufgenommen. In die ätherische Lösung wurde so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis keine Carbonate mehr ausfielen. Nach dem Aufnehmen der Carbonate mit Wasser wurde die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Salzkückstand erwies sich als salzsaures Benzylamin.

Die ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Salzsaures Dibenzylamin.

Reduktion von Benzalanilin.

40 g Benzalanilin wurden in der üblichen Weise reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gegossen und Natronlauge im Überschuß hinzugefügt. Nach dem Ausäthern wurde der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Schmelzp. 189° (25 mm). Erhalten 25 g Benzylanilin.

Reduktion von Benzalbenzylamin.

15 g Benzalbenzylamin wurden in der gewöhnlichen Weise reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gegossen, mit Natronlauge im Überschuß versetzt, ausgeäthert, der Äther verdampft, der Rückstand mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es wurden 12 g salzsaures Dibenzylamin erhalten.

Verhalten des Benzylamins beim Erhitzen mit Alkohol und Eisessig.

10 g Benzylamin, 25 ccm Eisessig und 50 ccm Alkohol wurden 9 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abblasen des Alkohols und Essigesters

wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, die alkalische Flüssigkeit ausgeäthert und in die ätherische Lösung so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis kein kohlsaures Benzylamin mehr ausfiel. Das Carbonat wurde mit Wasser aufgenommen, die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen keinen Rückstand.

Erhalten: 13 g salzsaures Benzylamin

Berechnet: 13,4 g „ „

Verhalten des Benzylamins beim Erhitzen mit Alkohol, Eisessig und Zinkacetat.

10 g Benzylamin, 50 ccm 95 procent. Alkohol, 20 ccm Eisessig und 10 g Zinkacetat wurden 8 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Zur Wiedergewinnung des Benzylamins und ev. Trennung von gebildetem Dibenzylamin wurde ebenso wie vorher verfahren. Auch hier hinterließ der Äther beim Verdampfen absolut keinen Rückstand von Dibenzylamin.

Erhalten: 12,5 g salzsaures Benzylamin.

Berechnet: 13,4 g „ „

Verhalten des Benzylamins beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig.

36 g Benzylamin wurden der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig unterworfen, wie bei der Reduktion des Benzalphenylhydrazons beschrieben. Die Behandlung des Reaktionsgemenges geschah ebenso wie bei den beiden vorhergehenden Versuchen. Dibenzylamin konnte nicht nachgewiesen werden.

Erhalten: 46 g salzsaures Benzylamin.

Berechnet: 48,2 g „ „

Bei der Bearbeitung eines Theils des experimentellen Materials erfreute ich mich der Unterstützung des Herrn Dr. Scheuermann, dem ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sage.
