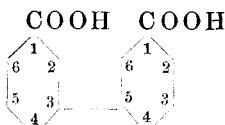


entsprechen muss, während diejenige der aus ihr, vermittelt ihrer Tetrazoverbindung, entstehenden neuen Diphensäure durch



auszudrücken ist.

177. Emil Fischer: Ueber die Hydrazone.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März.)

Die Verbindungen der Hydrazine mit den Aldehyden und Ketonen sind in neuerer Zeit so häufig Gegenstand des Versuchs und der Discussion gewesen, dass es zweckmässig scheint, dafür einen besonderen Klassennamen einzuführen. Die Nomenclatur der Hydrazine habe ich so viel mir möglich derjenigen der Amine nachgebildet.

So wurden die Verbindungen des Phenylhydrazins mit dem Aethyl- und Benzaldehyd als

Aethylidenphenylhydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und
Benzylidenphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

bezeichnet.

Für die entsprechenden Derivate der Ketone war diese Nomenclatur nicht anzuwenden; deshalb wurde hier einfach der Name des Ketons mit dem der Base verbunden, z. B.

Acetonphenylhydrazin, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{ und} \end{array}$

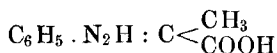
Phenylhydrazinbrenztraubensäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}_2\text{C} > \text{C} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5. \end{array}$

Der einzelne Körper lässt sich so leicht bezeichnen; für die ganze Klasse blieb aber nur das schwerfällige Wort Hydrazinverbindung.

Offenbar aus Gründen der Bequemlichkeit haben deshalb verschiedene Fachgenossen diese Verbindungen Hydrazide genannt. Das Wort passt aber hier nicht.

Hydrazid entspricht dem Amid. Phenylhydrazid ist also die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2$. Acetylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, ist das Phenylhydrazid der Essigsäure, während die Phenylhydrazidoessigsäure als Analogon der Amidoessigsäure die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ hat.

Das Phenylhydrazid der Brenztraubensäure wäre also die noch unbekannte Verbindung $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, während man unrichtiger Weise mit diesem Namen das Condensationsproduct

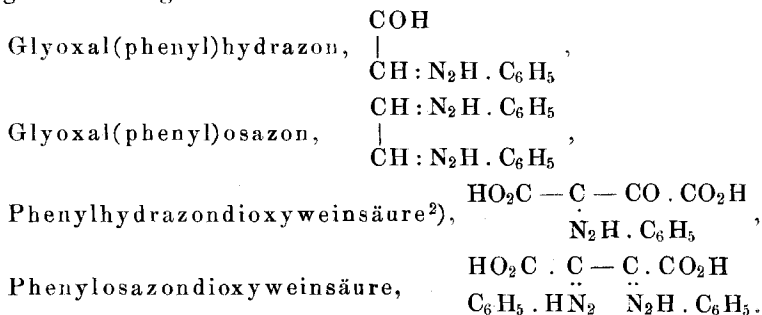


bezeichnet.

Um jeden Irrthum auszuschliessen, schlage ich nun für die Verbindungen der Hydrazine mit den Aldehyden und Ketonen den Namen **Hydrazone**¹⁾ vor.

In den bisher gebrauchten Wörtern Acetonphenylhydrazin, Acetonmethylphenylhydrazin, Phenylhydrazinbrenztraubensäure u. s. w. ist nur der eine Buchstabe »i« in »o« zu verwandeln und der Name erinnert zugleich an die Azokörper, mit welchen die Hydrazone isomer sind. Für die Doppelhydrazone mit benachbarten Hydrazongruppen wurde früher der Name »Osazone« vorgeschlagen, welcher bleiben kann.

Da fast nur das Phenylhydrazin als Reagens benutzt wird, so kann man in der Regel das Wort Phenyl auslassen und kurzweg von dem Hydrazon und Osazon eines Aldehyds oder Ketons sprechen. So ergeben sich folgende Namen:



Ist der Doppelaldehyd beziehungsweise das Keton, von welchem das Osazon sich ableitet, unbekannt, so kann man den Namen des letzteren aus demjenigen des Alkohols bilden. So sind die Wörter Glucosazon, Glycerosazon u. s. w. entstanden. Verbindungen, welche die Hydrazongruppe zweimal, aber nicht benachbart enthalten, werden zweckmässig als Dihydrazone bezeichnet.

¹⁾ Auf meine Veranlassung hat H. Laubmann diesen Namen bereits bei einigen Verbindungen gebraucht (Ann. Chem. Pharm. 243, 244).

²⁾ Vergl. diese Berichte XX, 835. Ziegler und Locher geben der Verbindung den Namen Monophenylizindioxyweinsäure, wobei sie sich auf das Beispiel von L. Knorr berufen, welcher die Phenylhydrazone früher einmal als Phenylizine bezeichnete. Sie haben aber übersehen, dass der Vorschlag Knorr's auf einer Ansicht über die Constitution der Hydrazone fusst, welche inzwischen sehr unwahrscheinlich geworden ist.

Constitution der Hydrazone und Osazone.

Dass die Hydrazone isomer und nicht identisch seien mit den Azoverbindungen, ist mir niemals zweifelhaft gewesen. Da aber diese Frage in einzelnen Fällen noch jetzt von anderer Seite als eine offene betrachtet wird, so will ich die Gründe zusammenstellen, welche mich von Anfang an bestimmten, die Hydrazone als eine neue Körperklasse zu behandeln.

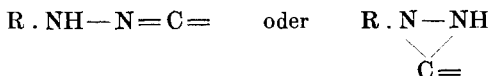
1. Die Hydrazonbildung erfolgt ganz gleich bei den primären und secundären Hydrazinen; bei den letzteren ist aber die Entstehung einer Azoverbindung ausgeschlossen.

2) Die meisten Hydrazone regeneriren beim Kochen mit Säuren die Hydrazinbase; nur in einzelnen Fällen entstehen statt dessen Indole.

Eine solche Zersetzung ist zwar denkbar, aber wenig wahrscheinlich für die Azokörper.

3) Das Hydrazon des Acetaldehyds ist isomer mit dem Azophenyläthyl (Benzolazoäthan).

Dagegen liess ich es früher¹⁾ unentschieden, ob die Hydrazone der primären Basen nach Formel



constituirt seien.

Für die erste Formel spricht die Aehnlichkeit mit den Hydrazonen der unsymmetrischen secundären Basen, für welche nur die Formel $R_2 : N - N = C =$ in Betracht kommt.

Allerdings verbinden sich auch die Hydrazokörper mit den Aldehyden²⁾ und Ketonen³⁾, aber die Vereinigung erfolgt doch sehr viel schwieriger als bei den isomeren Basen, und gerade diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Atomgruppe $N - N = C =$ leichter entsteht und stabiler ist, als die Gruppe



Zur Zeit, als ich diese Frage zuerst besprach, bestand aber ein anderer Grund gegen die Annahme, dass die Hydrazone der primären und der unsymmetrischen secundären Basen gleich constituirt seien. Das war die merkwürdige Verschiedenheit der Hydrazone der Brenztraubensäure beim Erwärmen mit Säuren.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2846.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2239.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1771 u. 2140.

Während die Verbindung des Methylphenylhydrazins dabei äusserst leicht in eine Indolcarbonsäure übergeführt wird, schien eine ähnliche Verwandlung der Phenylhydrazonbrenztraubensäure nicht möglich zu sein.

Dieser Unterschied ist inzwischen durch die Beobachtung beseitigt worden, dass sämtliche Hydrazone unter den richtigen Bedingungen in Indole verwandelt werden können.

Ich habe seitdem die Ansicht, dass die Phenylhydrazone allgemein nach der Formel $C_6H_5 \cdot NH-N=C=$ constituirt sind; den directen Beweis dafür durch Methylierung des Aceton- oder Acetaldehydhydrazons zu liefern, ist mir aber nicht gelungen, weil die Reaction in anderem Sinne verläuft.

Mit besserem Erfolge hat Philips¹⁾ das Benzylidenphenylhydrazin in derselben Richtung untersucht. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des Hydrazons erhielt er dieselbe Verbindung, wie durch Combination des α -Benzylphenylhydrazins mit Benzaldehyd.

Diese Thatsache ergänzt die oben angeführten Gründe, und so lange keine Gegengründe gefunden sind, wird man der Hydrazonformel $R \cdot NH-N=C=$ gerne den Vorzug geben.

Dasselbe gilt von den Osazonen, welche nach der Art der Bildung wie nach ihren Reactionen nichts anderes als Doppelhydrazone sind.

Schmelzpunkte der Hydrazone.

Für die Isolirung und Erkennung von Aldehyden oder Ketonen sind die Phenylhydrazone jetzt vielfach in Gebrauch.

Bei den festen Producten genügt in der Regel die Bestimmung des Schmelzpunktes. Dabei ist aber zu beachten, dass viele Hydrazone unter Zersetzung schmelzen. Man erhält hier, wie ich früher²⁾ schon hervorhob, nur dann constante Schmelzpunkte, wenn die im Capillarrohr befindliche Probe möglichst rasch erhitzt wird.

Ein Beispiel der Art bietet die Phenylhydrazonbrenztraubensäure. Der von mir angegebene³⁾ Schmelzpunkt 192^0 gilt nur für rasches Erhitzen. Bei langsamer Steigerung der Temperatur tritt schon unter dem eigentlichen Schmelzpunkte eine allmähliche Zersetzung ein und die Producte der letzteren bringen die noch unveränderte Substanz früher zum Schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2487.

²⁾ Diese Berichte XX, 827.

³⁾ Diese Berichte XVII, 578.

Offenbar aus dem Grunde fanden die Herren Japp und Klingemann¹⁾, welche sowohl meine corrigirte²⁾ Angabe über den Schmelzpunkt, wie die Bemerkung über die Art des Erhitzens³⁾ übersehen haben, den Schmelzpunkt der Verbindung bei 182° und später bei 185°.

178. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. III.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 15. März.)

Die Ueberführung in die schwer löslichen und gut krystallisirenden Osazone ist unzweifelhaft das bequemste Mittel, um die bekanntesten Zuckerarten zu erkennen, sowie neue Körper dieser Klasse zu isoliren und ihre Zusammensetzung festzustellen. Die Vortheile der Methode, welche schon an verschiedenen Beispielen früher dargethan wurden, sind so gross, dass ich es nicht unterlassen habe, dieselbe zur Prüfung einiger zweifelhafter Zuckerarten zu benutzen.

Phlorose.

Mit diesem Namen bezeichnet Hesse⁴⁾ den Zucker, welcher aus Phloridzin durch Kochen mit Säuren entsteht. Derselbe sei der Dextrose sehr ähnlich, unterscheide sich aber durch das geringere Drehungsvermögen. Die Hydrazinprobe ergiebt die Identität der Phlorose und Dextrose. Ich habe dieselbe angestellt, bevor ich Kenntniss hatte von der Arbeit Rennie's⁵⁾, welcher den gleichen Versuch ausgeführt hat. Meine Beobachtungen fallen mit den Angaben Rennie's zusammen.

Crocose.

Sowohl der Farbstoff wie der Bitterstoff des Safrans liefern beim Erwärmen mit Säuren einen rechtsdrehenden Zucker, welcher von Kayser⁶⁾ Crocose genannt wird und nur das halbe Reductionsvermögen der Dextrose haben soll. Auf meine Veranlassung hat

1) Diese Berichte XX, 3285; vergl. V. Meyer, diese Berichte XXI, 18.

2) Diese Berichte XVII, 578.

3) Diese Berichte XX, 827.

4) Ann. Chem. Pharm. 192, 173.

5) Journ. Chem. Soc. 1887, 636.

6) Diese Berichte XVII, 2232.