

zurück. Hatten dieselben nicht zu einem einheitlichen Resultate geführt, indem die Gefriermethode die Zahlen 6 und 7, die Leitfähigkeitsmethode die Zahlen 6, 7 und 8, die Siedepunktmethode die Zahlen 7, 8 und 9 zulassen, so erlauben sie doch in Verbindung mit den Ergebnissen aus der Titration, die Auswahl unter diesen Zahlen zu treffen. Man ersieht leicht, dass durch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen ebenso die Zahlen 4, 12, 16 u. s. f. ausgeschlossen sind, wie das Resultat der Titration die Zahlen 6, 7 und 9 nicht zulässt.

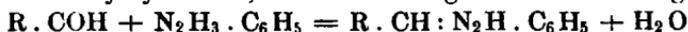
Es bleibt demnach nur die Zahl 8 als mit den Thatsachen vereinbar übrig, und hiermit ist experimentell der Beweis erbracht, dass die Polymethacrylsäure eine 8-basische Säure, $C_{24}H_{40}(COOH)_8$, darstellt.

223. Emil Fischer: Ueber die Phenylhydrazone der Aldehyde.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die von mir zuerst beim Acet- und Benz-Aldehyd studirte¹⁾ Bildung der Phenylhydrazone, welche der allgemeinen Gleichung



entspricht, ist in so vielen Fällen zur Isolirung und Charakterisirung von Aldehyden benutzt worden, dass man hätte glauben sollen, der Verlauf der Reaction sei ausser Zweifel gestellt.

Trotzdem hat Herr H. Causse neuerdings eine Reihe von Beobachtungen über die Verbindungen des Acet- und Benz-Aldehyds mit dem Phenylhydrazin beschrieben, welche ihn zu einer wesentlich anderen Auffassung des Vorganges führten.

Obschon seine Producte mit den von mir beschriebenen die grösste Aehnlichkeit besitzen, vermeidet Herr Causse die Erklärung, dass sie identisch seien, um der Notwendigkeit zu entgehen, meine Resultate für unrichtig zu erklären. Wer aber zwischen den Zeilen zu lesen vermag, der wird sich des Eindrucks nicht erwehren können, dass ein directer Widerspruch zwischen unseren beiderseitigen Angaben besteht; ich habe mich deshalb genöthigt gesehen, seine Versuche zu wiederholen.

Acetaldehydphenylhydrazon.

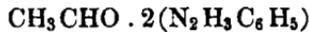
Die Verbindung, welche ich zuerst vor ungefähr 20 Jahren dargestellt und analysirt habe¹⁾, existirt nach meinen neueren Beobachtungen²⁾ in 2 isomeren Formen vom Schmelzpunkt 63—65° und

¹⁾ Annalen Chem. Pharm. 190, 136.

²⁾ Diese Berichte 29, 793.

98–101°, welche gegenseitig in einander übergeführt werden können. 3 Verbrennungsanalysen und eine Stickstoffbestimmung hatten übereinstimmend die Formel $C_8H_{10}N_2$ ergeben. Sämmtliche Producte waren durch Zusammengiessen von Phenylhydrazin und Acetaldehyd bereitet.

In seiner ersten Mittheilung¹⁾ behauptet Herr Causse, dass aus Aldehyd und Phenylhydrazinbitartrat in wässriger Lösung ein krystallinisches Product vom Schmelzpunkt 77° entstehe, welches die Formel



besitze und deshalb aldehyde de diphénylhydrazine von ihm genannt wird. In der zweiten, ausführlichen Abhandlung²⁾ kommt er dagegen zu anderen Resultaten. Er findet nun, dass in wässriger Lösung, je nachdem dieselbe alkalisch, neutral oder sauer ist, Producte von verschiedenem Schmelzpunkt resultiren. Zwei davon hat er genauer untersucht. Sie sollen beide die Formel $C_{18}H_{22}N_4$ besitzen³⁾. Er nennt sie dementsprechend Triéthylidène-diphénylhydrazine und unterscheidet sie als α - und β -Verbindung. Die erstere schmilzt bei 60°, die zweite bei 99.5°. Das sind nahezu dieselben Schmelzpunkte, welche ich für die beiden isomeren Hydrazone gefunden habe, und auch die sonstigen Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit meinen Beobachtungen überein. Die ganze Differenz liegt in der Analyse, wobei es sich um einen Unterschied von 1 $\frac{1}{2}$ pCt. im Kohlenstoff und 1.9 pCt. im Stickstoff handelt. Molekulargewichtsbestimmungen hat Herr Causse nicht ausgeführt, obschon dieselben über die beiden sehr differenten Formeln $C_8H_{10}N_2$ und $C_{18}H_{22}N_4$ am ehesten hätten entscheiden können, und obschon von mir zwei derartige recht gut stimmende Werthe für die beiden Hydrazone⁴⁾ angeführt sind.

Ich habe nun zunächst meine Analysen nochmals controllirt. Das Präparat war genau in der früher beschriebenen Weise aus Acetaldehyd und Phenylhydrazin dargestellt, im Vacuum destillirt, aus Petroläther umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5, N 20.9.

Gef. » » 71.4, » 7.5, » 20.75.

Aus dem Präparate wurde dann die hochschmelzende β -Modification ebenfalls in der früher angegebenen Weise bereitet.

¹⁾ Bull. soc. chim. 1896, 15, 842. ²⁾ Bull. soc. chim. 1897, 17, 234.

³⁾ In der Abhandlung ist einmal, offenbar durch Irrthum, die Formel $C_{18}H_{24}N_4$ angegeben.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 796.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5.

Gef. » » 71.4, » 7.5.

Dann habe ich das vermeintliche α -Triäthylidendiphenylhydrazin genau nach der Angabe des Herrn Causse aus Phenylhydrazin und Acetaldehyd in wässriger Lösung bei Gegenwart von Phosphorsäure und Natriumthiosulfat bereitet. Ein Theil des Productes wurde, wie Herr Causse vorschreibt, aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5, N 20.9.

Gef. » » 71.25, » 7.5, » 20.6.

Ein anderer Teil desselben Präparates wurde aus Petroläther umkrystallisirt. Die Analyse ergab die gleichen Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2$.

Procente: C 71.6, H 7.5.

Gef. » » 71.3, » 7.6.

Bei beiden Präparaten zeigt der Schmelzpunkt dieselben Veränderungen, wie ich sie früher für das Acetaldehydphenylhydrazon beobachtete; überwiegend war in demselben die α -Verbindung.

Nach alledem kann kein Zweifel sein, dass das sogenannte α -triäthylidene-diphenylhydrazine des Herrn Causse mit meinem α -Acetaldehydphenylhydrazon identisch ist; ich habe es für überflüssig gehalten, den gleichen Beweis für die β -Verbindung zu führen.

Benzaldehydphenylhydrazon.

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylhydrazin will Herr Causse¹⁾ ebenfalls zuerst ein sauerstoffhaltiges Product, das

Benzylate de diphenylhydrazine, $C_6H_5COH \cdot 2(N_2H_3C_6H_5)$ beobachtet haben. In der zweiten Abhandlung²⁾ über den gleichen Gegenstand treten an die Stelle dieser Verbindung zwei andere, das sogenannte Tribenzylidene-diphenylhydrazine und das Dibenzylidene-triphenylhydrazine. Alle diese Producte haben den gleichen Schmelzpunkt 154° , welcher nahezu zusammenfällt mit dem früher von mir für das Benzaldehydphenylhydrazon angegebenen 152.5° .

Ich habe mich hier damit begnügt, das vermeintliche Tribenzylidene-diphenylhydrazine genau nach den Angaben des Herrn Causse darzustellen. Die Analyse des Productes ergab:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$.

Procente: C 79.6, H 6.1, N 14.3.

Gef. » » 79.3, » 6.25, » 14.2.

¹⁾ Bull. soc. chim. 1896, 15, 845.

²⁾ ibid. 1897, 17, 480.

Die Substanz ist also nichts anderes als Benzaldehydphenylhydrazon.

Salicylaldehydphenylhydrazon.

Von der Verbindung habe ich vor 13 Jahren¹⁾ nur kurz die Bildung und den Schmelzpunkt 142—143°, aber keine Formel angegeben. Sie ist bald nachher von Roessing²⁾ analysirt und dadurch als gewöhnliches Hydrazon genauer charakterisirt worden. Biltz³⁾ hat dann eine zweite isomere Form beschrieben vom Schmp. 104—105°.

Herr Causse, welchem die Publicationen von Roessing und Biltz nicht bekannt zu sein scheinen, hat neuerdings für dieselbe Verbindung die sauerstofffreie Formel $C_{13}H_{10}N_2$ aufgestellt und sie für ein Phenylisindazol erklärt⁴⁾.

Ich habe auch diesen Versuch genau nach den Angaben des Herrn Causse wiederholt und, wie zu erwarten war, Salicylaldehydphenylhydrazon erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$.

Procente: C 73.6, H 5.7, N 13.2.

Gef. » » 73.4, » 5.9, » 13.0.

Im Gegensatz zu der Angabe des Herrn Causse wird die Verbindung von verdünntem Alkali in der Wärme leicht gelöst; in alkoholischer Lösung ist übrigens die Natriumverbindung schon von Roessing dargestellt worden.

Nach den vorstehenden Resultaten zögere ich nicht, sämtliche analytischen Resultate des Herrn Causse, welche die zuvor erwähnten Producte betreffen, und alle darauf gegründeten Speculationen für falsch zu erklären.

Schliesslich sage ich Herrn Dr. Pinkus für die Hülfe, welche er mir bei diesen Versuchen leistete, besten Dank.

¹⁾ Diese Berichte 17, 575.

²⁾ Diese Berichte 17, 3004.

³⁾ Diese Berichte 27, 2288.

⁴⁾ Compt. rend. 124, 505.