

zukommt; es ist demnach die zum Carvotanaceton gehörende Pseudoform. Leider lässt sich dieses Keton aus dem Semicarbazon nicht regeneriren, sodass es bisher nicht gelang, seine physikalischen Unterschiede vom Carvotanaceton und Carvenon festzustellen. Bei der Bildung dieses Terpenons entstehen ebenfalls Nebenproducte von gleicher Formel $C_{10}H_{16}O$.

Constitution des Tanacetons.

Wie ich bereits oben erwähnte, wurde (loc. cit.) die Formel VIII des Tanacetons, als die allen Thatsachen und Reactionen am besten entsprechende bezeichnet. Hr. Fromm hat in seiner letzten Arbeit¹⁾, die mir leider erst nach Absendung meiner Sabinölarbeit zur Kenntniss kam, eine früher von mir in Betracht gezogene Formel mit der Parabindung zwischen 3 und 6 vorgezogen, und zwar folgert er diese Constitution aus Umwandlungsproducten der Tanacetondicarbonsäure; ich kann jedoch diese Reactionen als beweiskräftig nicht ansehen, da Umlagerungen hierbei nicht ausgeschlossen sind. Ebenso wenig ist der Uebergang von Sabinol in Cymol für die Formel mit der Kohlenstoff Parabindung 3:6 auch nur im Entferntesten beweisend; in noch geringerem Maasse können wir diese Reaction für die Constitution des Sabinols als nur irgendwie beweisend ansehen, da bei sämtlichen mir bekannten Verbindungen $C_{10}H_{16}O$, welche die verschiedensten Constitutionen aufweisen, sich diese Reaction mehr oder weniger leicht anwenden lässt.

An dieser Stelle will ich nur noch hinzufügen, dass ich nach wie vor obige Tanaceton-Formel mit der Brückenbindung 4:6 für die richtige halte, zumal da der Uebergang des Tanacetons in Isothujon sich auf diese Weise am besten erklären lässt; ferner spricht das von Wallach erhaltene Oxymethylenthujon vom Schmp. 40° ²⁾ für eine neben der CO-Gruppe befindliche Methylen-Gruppe.

396. Th. Curtius: Reduction von Benzalhydrazin zu Benzylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 3. August.)

Curtius und Pflug³⁾ haben vergeblich versucht, Benzalhydrazin, $C_6H_5.CH:N.NH_2$, zu Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$, zu reduciren. Hr. Lublin⁴⁾ hat vor einiger Zeit auf meine Veranlassung diese Untersuchung wiederholt, aber ebenfalls ohne zum Benzyl-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1191.

²⁾ Diese Berichte 28, 33.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 539.

⁴⁾ A. Lublin, Ueber die 3 Nitrobenzalhydrazine. Inang.-Diss., Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

hydrazin zu gelangen. Die Reduction gelingt dennoch unter Einhaltung folgender Bedingungen.

Benzalhydrazin wird in absolutem Alkohol gelöst und in die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur unter Schütteln allmählich die berechnete Menge 4-procentigen Natriumamalgams eingetragen. Versetzt man die nach mehrstündigem Stehen vom Quecksilber getrennte alkoholische Lösung, die stark nach Ammoniak riecht, mit Wasser, so scheidet sich das gebildete Benzylhydrazin, neben viel unverändertem Benzalhydrazin, als Oel ab. Zusatz von verdünnter Salzsäure führt Ersteres in leicht lösliches, salzsaures Benzylhydrazin, Letzteres in unlösliches Benzaldazin und leicht lösliches Diammoniumchlorid über. Man filtrirt vom Benzaldazin ab und verdampft das Filtrat vorsichtig zur Trockne. Der Rückstand — ein Gemenge von Kochsalz, Chlorammonium, Diammoniumchlorid, salzsaurem Benzylhydrazin und salzsaurem Benzylamin — wird mit heissem, absolutem Alkohol ausgezogen. Die beim Eindampfen der alkoholischen Lösung erhaltenen prismatischen Krystalle schmolzen bei 111° .

$C_7H_{11}N_2Cl$. Ber. N 17.70, Cl 22.35.

Gef. » 17.88, » 22.49.

Dieses salzsaure Salz ist identisch mit dem durch Hydrolyse des Benzalbenzylhydrazons, $C_6H_5.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$, bei der Einwirkung von Salzsäure erhaltenen salzsauren Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2, HCl$ ¹⁾, mit welch' Letzterem es in allen seinen Eigenschaften übereinstimmt.

Hr. Dr. Darapsky hat mich bei diesen Versuchen auf das Beste unterstützt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

397. Th. Curtius und A. Lublin: Ueber Nitrobenzalhydrazine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Während Curtius und Pflug²⁾ festgestellt haben, dass Benzalhydrazin, $C_6H_5.CH:N.NH_2$, ausserordentlich leicht in das sehr beständige Benzaldazin, $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$, übergeht, haben wir gefunden³⁾, dass die drei Nitrobenzalhydrazine, $C_6H_4(NO_2).CH:N.NH_2$,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 83 ff.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 537.

³⁾ A. Lublin, Ueber die 3 Nitrobenzalhydrazine, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.