

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  $111^{\circ}$ .

$C_7H_{11}N_2Cl$ . 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,  $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2, HCl$  <sup>1)</sup>, 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 Pflug<sup>2)</sup> 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 gefunden<sup>3)</sup>, dass die drei Nitrobenzalhydrazine,  $C_6H_4(NO_2).CH:N.NH_2$ ,

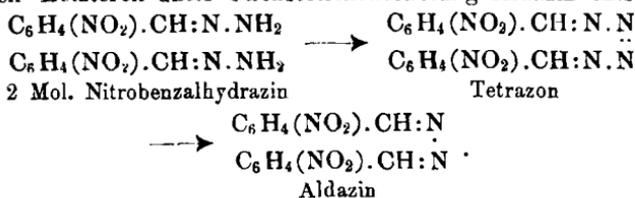
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 83 ff.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 537.

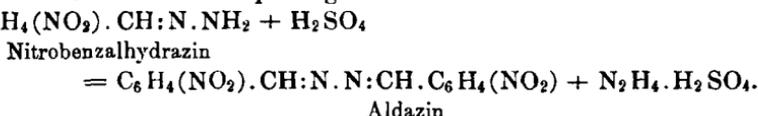
<sup>3)</sup> A. Lublin, Ueber die 3 Nitrobenzalhydrazine, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

beständige, gut charakterisirte, leicht darstellbare Substanzen bilden<sup>1)</sup>. Zu ihrer Darstellung lässt man den in Alkohol gelösten Nitrobenzaldehyd zu einem bedeutenden Ueberschuss von Hydrazinhydrat langsam unter Schütteln hinzufliessen. Zusatz von Baryumoxyd, wie bei der Darstellung von Benzalhydrazin, ist hier nicht erforderlich.

Die Nitrobenzalhydrazine sind gut krystallisirende Substanzen von gelber Färbung und scharfem Schmelzpunkt. Sie können aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Im Exsiccator lassen sie sich unzerstört aufbewahren. An feuchter Luft verändern sie sich jedoch ziemlich rasch, und zwar die Orthoverbindung am leichtesten, die Paraverbindung am langsamsten. Es tritt durch Oxydation an der Luft wahrscheinlich zunächst die Bildung von Tetrazonen ein, aus welch' Letzteren unter Stickstoffentwicklung Aldazin entsteht.

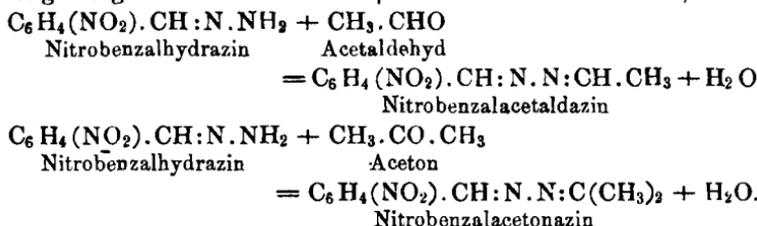


Dieselben unbeständigen Tetrazone entstehen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd. Beim Behandeln der Nitrobenzalhydrazine mit Säuren entstehen unter Abspaltung von Diammoniumsalzen die Aldazine.



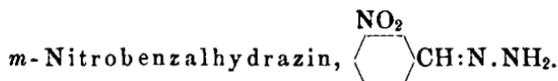
Der Schmelzpunkt der Nitrobenzalhydrazine steigt von der Ortho- zur Para-Verbindung, die Löslichkeit in Alkohol nimmt von der Ortho- zur Para-Verbindung ab.

Die Nitrobenzalhydrazine condensiren sich leicht mit Aldehyden und Ketonen zu gut charakterisirten Körpern, welche man zweckmässig als gemischte Aldazine resp. Aldoketazine bezeichnet, z. B.:



<sup>1)</sup> Der Eine von uns (Curtius) hat diese Versuche bereits vor einer Reihe von Jahren mit Hrn. Läng im Kieler Universitäts-Institut ausgeführt. Hr. Läng musste dieselben damals Verhältnisse halber vor der Vollendung abbrechen.

## Experimentelles.

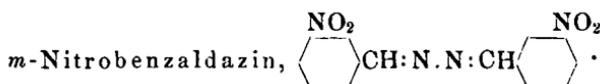


Krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben, anisotropen Täfelchen vom Schmp. 107°. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 50.93, H 4.24, N 25.45.

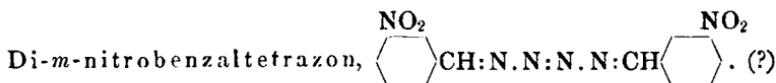
Gef. » 51.16, » 4.53, » 25.24, 25.23.

*m*-Nitrobenzalhydrazin ist gegen kochenden absoluten Alkohol vollkommen beständig; versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Säuren, so tritt Spaltung in Metanitrobenzaldazin und Diammoniumsalz ein.

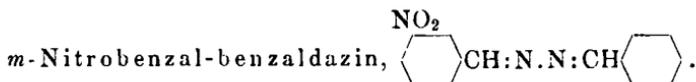


*m*-Nitrobenzaldazin ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, leichter in Eisessig und Amylalkohol. Anisotrope, schwach gelbe Nadelchen aus Amylalkohol. Schmp. 194°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ . Ber. N 18.79. Gef. N 18.84.



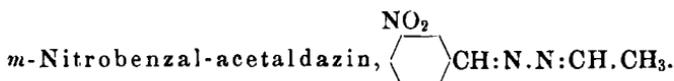
Eine Lösung von *m*-Nitrobenzalhydrazin in Benzol färbt sich auf Zusatz von Quecksilberoxyd intensiv roth. Die beim Verdunsten dieser Lösung zurückbleibende, rothbraune, klebrige Masse geht beim Auflösen in Benzol oder Eisessig unter lebhafter Stickstoffentwicklung in *m*-Nitrobenzaldazin vom Schmp. 194° über.



Fällt aus einer alkoholischen Lösung von *m*-Nitrobenzalhydrazin auf Zusatz von Benzaldehyd nach einiger Zeit als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Anisotrope, rechteckige, hellgelbe Täfelchen aus Chloroform. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Schmp. 125°.

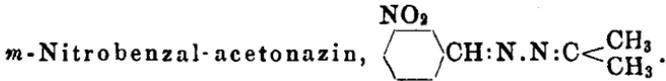
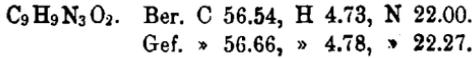
$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 66.37, H 4.35, N 16.60.

Gef. » 66.18, » 4.69, » 16.82.

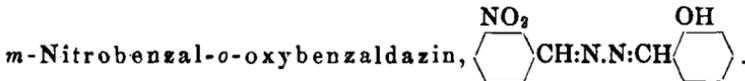
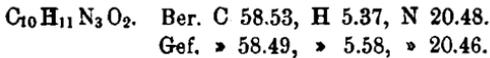


Entsteht beim Auflösen von *m*-Nitrobenzalhydrazin in überschüssigem Acetaldehyd, und krystallisirt aus Alkohol in dünnen,

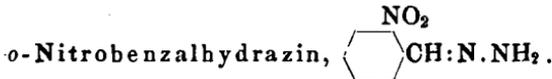
grauen, anisotropen Prismen mit schiefen Endflächen und schiefer Auslöschung. Schmp. 68°. In Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, in Wasser schwer löslich.



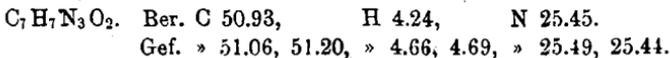
Die Lösung von *m* Nitrobenzalhydrazin in überschüssigem Aceton hinterlässt beim Verdunsten *m*-Nitrobenzalacetoneazin als weisse, blättrige Masse. Aus heissem Alkohol werden stark glänzende, farblose, tafelförmige, anisotrope Krystalle erhalten vom Schmp. 91°. Löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, schwerer löslich in kaltem Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.



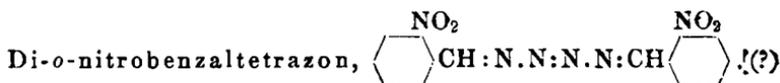
Wird durch Vereinigung von *m*-Nitrobenzalhydrazin mit Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung erhalten. Hellgelbe Krystalle aus Chloroform vom Schmp. 162°. Löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser.



Bei der Darstellung ist jeder Ueberschuss an absolutem Alkohol zur Lösung des *o*-Nitrobenzaldehyds zu vermeiden. *o*-Nitrobenzalhydrazin krystallisirt aus wenig absolutem Alkohol in langen, nadelförmigen, hellgelben, anisotropen Prismen, die bei 76° schmelzen und in Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich sind.



Die Verbindung wird durch kochenden, absoluten Alkohol nicht verändert; beim Kochen mit verdünntem Alkohol dagegen geht dieselbe völlig in *o*-Nitrobenzalazine vom Schmp. 182° über. Desgleichen spalten concentrirte und verdünnte Mineralsäuren, sowie Essigsäure bereits in der Kälte in *o*-Nitrobenzalazine und Hydrazinsalz.

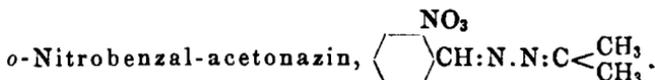


*o*-Nitrobenzalhydrazin wird in Benzol gelöst und mit Quecksilberoxyd versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich beim Stehen intensiv roth. Die beim Verdunsten hinterbleibende, rothbraune, klebrige Masse liefert beim Auflösen in Benzol unter Gasentwicklung *o*-Nitrobenzaldazin.



Fällt beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von *o*-Nitrobenzalhydrazin mit Benzaldehyd als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Alkohol und Wasser. Schmp. 105°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 66.37, H 4.35, N 16.60.  
Gef. » 66.53, » 4.67, » 16.72.

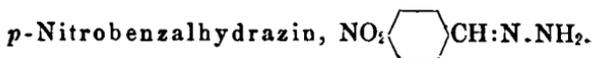


*o*-Nitrobenzalhydrazin wird in überschüssigem Aceton gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt eine weisse, blättrige Krystallmasse. Aus Alkohol werden durchsichtige, gelblich-weisse, anisotrope Täfelchen erhalten vom Schmp. 70°. Die Substanz zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft unter Dunkelfärbung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 58.53, H 5.37, N 20.48.  
Gef. » 58.37, » 5.61, » 20.22.



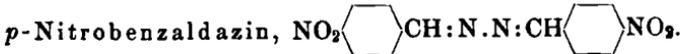
Entsteht beim Auflösen von *o*-Nitrobenzalhydrazin in überschüssigem Acetaldehyd und krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln, die sich bereits vor dem Schmelzen zersetzen.



*p*-Nitrobenzalhydrazin krystallisirt aus absolutem Alkohol in orangegelben, vorn zugeschärften Prismen vom Schmp. 134° und ist weit beständiger, als die *o*- und *m*-Verbindung. Es lässt sich selbst aus verdünntem (50-proc.) Alkohol unzersetzt umkrystallisiren; versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Säuren, so scheidet sich beim Schütteln in kurzer Zeit *p*-Nitrobenzaldazin vom Schmp. 296° ab, während Hydrazinsalz in Lösung bleibt und beim Schütteln mit

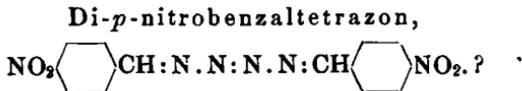
Benzaldehyd leicht als Benzaldazin vom Schmp. 93° nachgewiesen werden kann.

$C_7H_7N_3O_2$ . Ber. C 50.98, H 4.24, N 25.45.  
Gef. » 50.83, » 4.58, » 25.24, 25.36.

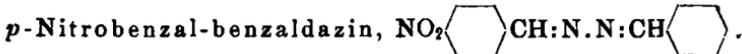


*p*-Nitrobenzaldazin ist in Aether und Alkohol unlöslich, in Benzol und Methylalkohol schwer löslich, leichter in Eisessig, aus dem man winzige, schwach gelbe, anisotrope Nadelchen erhält, die bei 296° schmelzen.

$C_{14}H_{10}N_4O_4$ . Ber. N 18.79. Gef. N 18.89.

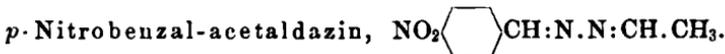


Bei der Oxydation mit Quecksilberchlorid in Benzollösung wurde, wie bei dem *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, nur eine rothbraune, klebrige Masse erhalten, die beim Lösen in Benzol oder Eisessig in das Aldazin vom Schmp. 296° unter Gasentwicklung überging.



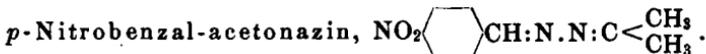
Scheidet sich beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Benzaldehyd als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus Chloroform werden blaugelbe, anisotrope Nadelchen erhalten, die bei 256° schmelzen und in Chloroform und Benzol löslich, in Aether, Alkohol und Wasser aber unlöslich sind.

$C_{14}H_{11}N_3O_2$ . Ber. N 16.6. Gef. N 16.74.



Wird durch Auflösen von *p*-Nitrobenzaldehyd in überschüssigem Acetaldehyd unter gelindem Erwärmen gewonnen und schmilzt, aus Chloroform umkrystallisirt, unter Zersetzung gegen 140°. *p*-Nitrobenzalacetaldazin besitzt eine gelblich-graue Farbe und ist leicht löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser und wässrigem Alkohol.

$C_9H_9N_3O_2$ . Ber. C 56.54, H 4.78, N 22.00.  
Gef. » 56.41, » 5.05, » 21.76.



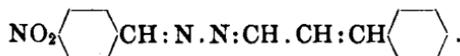
Man verdampft eine Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd in überschüssigem Aceton im Vacuum zur Trockne und krystallisirt aus Aether um. Anisotrope, lange, gelbe, speerförmige Prismen, die zu

tafelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Schmp. 88°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, schwerer in Alkohol und Wasser.

$C_{10}H_{11}N_3O_2$ . Ber. C 58.53, H 5.37, N 20.48.

Gef. » 58.66, » 5.65, » 20.36.

*p*-Nitrobenzal-zimmtaldazin,



Wird beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzalhydrazin mit Zimmtaldehyd als gelbes Pulver gefällt, das man aus Chloroform umkrystallisirt. Schmp. 169°. *p*-Nitrobenzal-zimmtaldazin ist löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Aether, unlöslich in Alkohol und Wasser.

$C_{16}H_{13}N_3O_2$ . Ber. N 15.05. Gef. N 15.08.

### 398. D. Vorländer und C. Koettnitz:

#### Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a/S.]

(Eingegangen am 11. August.)

In der Heumann'schen Indigosynthese aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure übernimmt das Alkali als Condensationsmittel die Rolle des Natriumalkoholats bei Synthesen von  $\beta$ -Ketonsäureestern und  $\beta$ -Diketonen. Die Condensation mit Alkali gelingt nur bei Derivaten der Anthranilsäure, welche ein  $CH_2$  enthalten <sup>1)</sup>,



oder welche in solche  $CH_2$ -Derivate übergehen können.

Anders verhält sich concentrirte Schwefelsäure; sie ist nicht im Stande, die Wasserabspaltung aus dem Methylen zu vermitteln, selbst wenn dasselbe von ungesättigten, reactiven Gruppen umgeben ist, wie in Acylphenylglycincarbonsäuren <sup>2)</sup>.

Wir haben nun beobachtet, dass concentrirte Schwefelsäure im Gegensatz zu den alkalischen Condensationsmitteln die Wasserabspaltung aus einer Methingruppe erleichtert:

<sup>1)</sup> Vergl. die vergeblichen Versuche von Henze, Anthranilsäurephenyl-essigsäure mit Aetzkali zu condensiren. Diese Berichte 32, 3059.

<sup>2)</sup> Vorländer und Weissbrenner, diese Berichte 33, 556.