

Ganz aufzugeben ist dagegen meines Erachtens (wenigstens von denen, die meine Beweise für die Stereoisomerie dieser Verbindungen als ausreichend erachten) die rein empirische Unterscheidung dieser Isomeren als normale und als Iso-Verbindungen. Denn man konnte allerdings, vor Allem so lange Constitution und Configuration noch unsicher waren, die labile, leichter zersetzliche und leichter kuppelnde Reihe als die der normalen Diazoverbindungen, und damit die stabilere, weniger zersetzliche und schwieriger kuppelnde Reihe als die der Iso-Diazoverbindungen bezeichnen, um so mehr, als die Erstere besonders innige Beziehungen zu den Diazoniumsalzen aufweist. Aber man kann nicht diese normalen Diazoverbindungen nunmehr normale Azoverbindungen nennen; denn es sind ja bekanntlich gerade die bisherigen Isodiazokörper insofern normale Azokörper, als sie durch grössere Stabilität und auch gewisse chemische Eigenschaften allmählich zu den echten Azokörpern vom Typus des Azobenzols hinüberleiten, die selbst sterisch zweifellos der Anti-Reihe zugehören.

415. Th. Curtius: Darstellung von aromatischen Aldehyden aus den zugehörigen Säuren mittels Hydrazin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 13. August.)

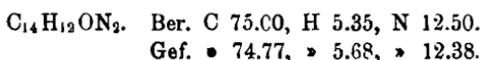
Vor fünf Jahren hat E. Davidis¹⁾ auf meine Veranlassung das Verhalten der Aldosen und Ketosen gegen Hydrazinhydrat und Benzhydrazid untersucht. Dabei glaubte er als Osazone Körper erhalten zu haben, bei deren Bildung 4 Mol. Benzhydrazid z. B. auf 1 Mol. Glucose eingewirkt hätten. Die Beschreibung dieser mit der Entstehung der Phenyl-osazone²⁾ augenscheinlich in Widerspruch stehenden Reaction, welche in alkalischer Lösung und erst bei hoher Temperatur verlief, bewog E. Fischer, die Versuche wiederholen zu lassen, wobei G. Pinkus feststellte, dass die Davidis'schen Körper nichts anderes seien, als ein Gemisch von Benzosazonen des Glyoxals und des Methylglyoxals, hervorgegangen durch Spaltung des Zuckermoleküls. Nun erinnerte ich mich aber, früher beobachtet zu haben, dass Traubenzucker, in sehr schwach alkalischer Lösung mit Benzhydrazid versetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit reichliche Mengen eines prächtig krystallisirenden, schwer löslichen Körpers abscheidet, eine Beobachtung, auf Grund deren ich Hrn. E. Davidis seinerseits zu umfassenderen Versuchen über die Einwirkung von Benzhydrazid auf Zucker veranlasst hatte.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2310.

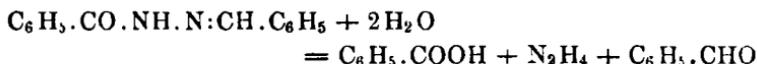
²⁾ Diese Berichte 31, 31.

Ich habe nach dem Erscheinen der Pinkus'schen Arbeit meinen ursprünglichen Versuch wiederholt und gefunden, dass der so erhaltene Körper weder das Osazon von Davidis, noch ein Osazon des Glyoxals oder Methylglyoxals ist, sondern reines Benzalbenzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, vom Schmp. 204—205°, welches bekanntlich ausserordentlich leicht bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzhydrazid in wässriger Lösung bereitet werden kann. Die auf beiden Wegen dargestellten Substanzen stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen überein.

Benzalbenzoylhydrazin aus Benzhydrazid in alkalischer Zuckerslösung:



Die Substanz wurde mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend gekocht und der überdestillirende Benzaldehyd durch Hydrazinsulfat in Benzalazin übergeführt. Die nach dem Abdestilliren des Benzaldehyds zurückbleibende Lösung von Hydrazinsulfat wurde ebenfalls durch Zusatz von Benzaldehyd in Benzalazin übergeführt. Die beiden gefundenen Mengen Benzalazin standen im Verhältniss 1:2; die Hydrolyse war demnach im Sinne der Gleichung:

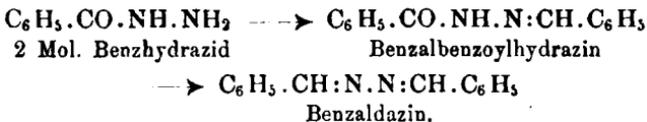


erfolgt, nach welcher das eine Molekül Benzaldehyd halb so viel Benzalazin liefern musste, als das eine Molekül Hydrazin. Die angewandte Substanz war also in der That Benzalbenzoylhydrazin.

Es lag nahe, zu vermuthen, dass der zugesetzte Zucker an dieser Reaction nicht theilnimmt, dass Letztere vielmehr eine Reaction des Benzhydrazids in alkalischer Lösung für sich ist. Diese Ansicht hat sich vollkommen bestätigt. Das Säurehydrazid erleidet in alkalischer Lösung Selbstreduction, indem ein Theil des Hydrazins dazu verbraucht wird. Der wahrscheinliche Verlauf dieser Reaction soll an anderem Orte ausführlich besprochen werden.

Hr. H. Melsbach hat auf meine Veranlassung diese Selbstreduction der Säurehydrazide in alkalischer Lösung bei einer grossen Anzahl von aromatischen Säurehydraziden geprüft und die Bedingungen zur Bildung der entstehenden tertiären Hydrazone $R.CO.NH.N:CH.R$ genau festgestellt. Mit wenigen Ausnahmen lassen sich die letzteren, schwer löslichen Substanzen auf diesem Wege leicht und in guter Ausbeute bereiten. Durch Destilliren derselben mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die zugehörigen Aldehyde, welche besonders leicht isolirt werden können, wenn sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Hr. Melsbach hat weiter die

interessante Beobachtung gemacht, dass die Säurehydrazide in alkalischer Lösung schliesslich in die Aldazine übergehen, z. B.



Die umfangreichen, schon abgeschlossenen Untersuchungen dieser neuen Reaction der Säurehydrazide werden demnächst ausführlich veröffentlicht werden.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche habe ich mich der sachkundigen Hülfe des Hrn. Dr. Rissom erfreut.

416. Th. Curtius: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydrazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Benzylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2, \text{HCl}^1$), erhält man das merkwürdig beständige Nitrosobenzylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}_2$. Man vermischt die concentrirten, wässrigen Lösungen der Componenten unter Eiskühlung. Spontan oder auf Zusatz einer Spur von Mineralsäuren erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von farblosen Krystallen.

Ganz so verhält sich *p*-Methylbenzylhydrazin¹⁾ gegen salpetrige Säure.

Nitrosobenzylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}_2$, bildet farblose, geruchlose Blätter oder Nadeln, welche in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform bereits in der Kälte leicht löslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Ligroin sind und bei 70° unzersetzt schmelzen.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 55.63, H 5.96, N 27.81.

Gef. » 55.84, » 5.80, » 27.69.

Nitroso-*p*-methylbenzylhydrazin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}_2$, ist dem Vorigen sehr ähnlich. Schmp. 78°.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 25.45. Gef. N 25.34, 25.57.

Nitrosobenzylhydrazin kann aus heissem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction und hat stark reducirende Eigenschaften.

Versetzt man die wässrige Lösung von Nitrosobenzylhydrazin mit Benzaldehyd, so tritt keine Veränderung ein, auch nicht auf Zu-

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