

448. A. Wohl: Ueber ein Triazanderivat aus Nitrosoformylphenylhydrazin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Es ist schon oft versucht worden, Nitrosohydrazine zu reduciren, um so zu Triazanen zu gelangen; stets wurde beobachtet, dass bei der Anlage- rung von Wasserstoff zunächst die Nitrosogruppe abgespalten wird. Im Nitrosoformylhydrazin habe ich nach vielen vergeblichen Versuchen in dieser Richtung eine Substanz gefunden, die bei der Reduction in alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgam ein anderes Verhalten zeigt und zugleich den grossen Vorzug hat, ganz frei von der stark giftigen Wirkung zu sein, die das Arbeiten mit dem Nitrosophenylhydrazin selbst so ungemein erschwert. Zur Darstellung des bisher nicht beschriebenen Nitrosoformylphenylhydrazins, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CHO$, werden 2 g Formylphenylhydrazin mit 4 g Natriumnitrit und 3—4 ccm Wasser in einer geräumigen Reibschale verrieben und unter fortdauerndem Rühren allmählich 12 ccm eiskalte, $1\frac{1}{2}$ -fach normale Schwefelsäure zugegeben. Es entweicht etwas überschüssige salpetrige Säure, der Niederschlag bläht sich auf und schwimmt zuletzt auf der Flüssigkeit. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser und dann etwas verdünntem Alkohol ausgewaschen, auf Thon gestrichen und im evacuirten Exsiccator getrocknet. Die frisch dargestellte Verbindung ist fast farblos und schmilzt bei $84-85^\circ$ unter Zersetzung; sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien, wird aber aus diesen Lösungen auch durch Verdunsten in der Kälte nur unter theilweiser Zersetzung wieder abgeschieden. Aus diesem Grunde ist es noch nicht gelungen, die Substanz, welcher von der Darstellung her unvermeidlich eine kleine Menge unangegriffenen Formylhydrazins anhaftet, analysenrein zu erhalten.

Das Nitrosoformylphenylhydrazin ist eine Säure, löst sich in verdünnten, wässrigen Alkalien und wird durch Säuren, allerdings unter Zersetzung, wieder abgeschieden.

Benzyldenformylphenyltriazan, $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CHO} \\ \text{N} : \text{CH} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

1 g frisch dargestelltes Nitrosoformylphenylhydrazin wird in ca. 20 ccm kaltem, absolutem Alkohol gelöst, 15 g Natriumamalgam von ca. 2.8 pCt. Natrium auf einmal zugegeben und im geschlossenen Gefäss, ohne den Stopfen zu lüften und unter zeitweiser Einstellung in eine Kältemischung, geschüttelt, bis sich das Quecksilber in feine Tröpfchen zertheilt. Die alkoholische Lösung wird vom Quecksilber abgossen, sofort mit Essigsäure angesäuert und mit dem doppelten

Volumen kalten Wassers und 0.6 ccm Benzaldehyd versetzt. Nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation der Benzalverbindung. Dieselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, auf Thon gestrichen, bei 100° getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 182—183° unter Zersetzung.

0.1848 g Sbst.: 0.4778 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 24.89 ccm N (21.3°, 767.5 mm).

C₁₄H₁₃N₃O. Ber. C 70.51, H 5.63, N 18.09.

Gef. » 70.30, » 5.44, » 17.57.

Die Ausbeute beträgt nach dem Waschen und Trocknen 0.55 g, entsprechend rund 40 pCt. der Theorie; dabei sind nur 3 Atome Natrium auf 1 Molekül der Nitrosoverbindung verwendet worden, denn eine Versuchsreihe zeigte, dass sowohl eine wesentliche Vermehrung wie Verringerung der Natriummenge die Ausbeute herabsetzt.

Die Substanz ist als Formylderivat noch saurer Natur, löst sich in verdünntem Alkali und wird daraus — auch nachdem die Lösung mehrere Minuten gekocht hat — durch Säuren unverändert abgeschieden. Von rauchender Salzsäure in der Kälte wird der Körper sehr langsam und unvollständig angegriffen, beim Kochen mit ca. 3-procentiger Salzsäure im Dampfstrom wird er gelöst, es geht Benzaldehyd über, aber in der Lösung ist neben anderen Producten bereits salzsaures Phenylhydrazin vorhanden.

Es soll versucht werden, auf diesem Wege zu einfacheren Triazan-derivaten zu gelangen. Der Schluss des Semesters und der Umstand, dass von anderer Seite¹⁾ Versuche auf anderen Wegen nach dem gleichen Ziele hin in Aussicht stehen, veranlasst diese kurze Notiz.

Ich bin bei dieser Untersuchung von Hrn. Dr. Jablonski mit Eifer und Geschick unterstützt worden.

449. A. Wohl und W. Emmerich: *Ueber den Halbaldehyd der Malonsäure.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Den Halbaldehyd der Malonsäure, das nächst höhere Homologe der Glyoxylsäure, hat v. Pechmann bei seiner schönen Cumarinsynthese aus Phenolen mittels Aepfelsäure und concentrirter Schwefelsäure als Zwischenproduct angenommen, bei dem Versuch der Darstellung aber Cumalinsäure erhalten. Wislicenus hat ursprünglich

¹⁾ Thiele und Osborne, diese Berichte 30, 2869; Voswinkel, diese Berichte 32, 2481.