

der Säure HOOC . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . NH . CH<sub>2</sub> . COOH in dieser Weise Indoxylsäure oder auch Indoxylkalium entsteht.

Ich war erstaunt, wie beständig sich die obengenannten Säuren erwiesen. Nach dem Schmelzen mit Aetzkali bei 200—300° wurden sie nahezu völlig unverändert zurück erhalten.

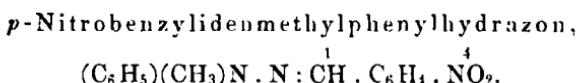
Leipzig, October 1899. I. Chemisches Universitätslaboratorium.

**457. H. Labhardt und K. von Zembrzuski: Ueber unsymmetrische, disubstituirte Hydrazine.**

(Eingegangen am 6. Nov., mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Hydrazone der einfachen Aldehyde, wie Benzaldehyd, Salicylaldehyd u. s. w., sind weiss oder nur schwach gelb gefärbt. Sobald man aber in diese Verbindungen eine Nitrogruppe, sei es in den Aldehyd, sei es in den Phenylhydrazinkern einführt, resultiren stark roth oder gelb gefärbte Körper, deren Sulfosäuren sogar, wie neuerdings Noelting und Hanzlik nachgewiesen haben, wirkliche Farbstoffe sind, welche Wolle und Seide aus saurem Bade anfärben.

Die Aldehydderivate der secundären Hydrazine waren bisher noch sehr wenig untersucht; man kannte nur die Abkömmlinge des Benzaldehyds. Es schien uns deshalb interessant, auch die Verbindungen der unsymmetrischen Hydrazine mit den Nitrobenzaldehyden darzustellen, um ihre Farbe kennen zu lernen. Es hat sich herausgestellt, dass diese Derivate denjenigen der primären Hydrazine durchaus analog sind. In Folgendem mögen diese Körper kurz beschrieben werden.

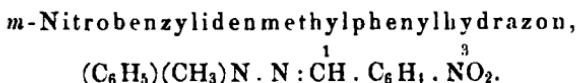


Wird durch Condensation äquimolekularer Mengen von *p*-Nitrobenzaldehyd und  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten. Bildet kleine, rothe Kräckelchen, welche von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Schmelzpunkt 132°.

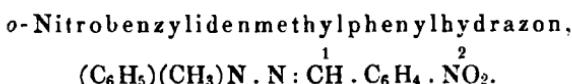
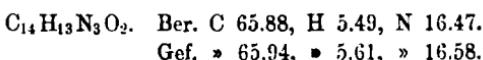
C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 16.47. Gef. N 16.65.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Methylieren des *p*-Nitrobenzylidenphenylhydrazons erhalten. 2 g des letzteren werden in Älkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von Natrium-methylat (32 g Holzgeist auf 2.3 g Natrium) versetzt. Das grün gefärbte Gemenge wird nun mit Jodmethyl gelinde auf dem Wasserbade

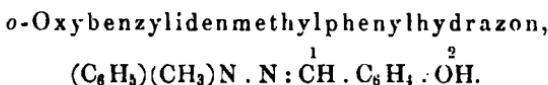
erwärmte. Nach einiger Zeit wird abfiltrirt und die Lösung erkalten gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus heissem Wasser gereinigt. Schmp. 132°. Ausbeute 2 g.



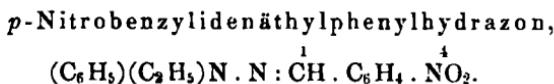
Schmp. 112°. Rothe Krystalle. Löslich in den üblichen organischen Solventien.



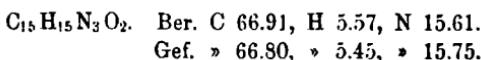
Intensiv roth gefärbte Krystalle. Löslichkeit wie bei den schon beschriebenen Verbindungen. Schmp. 77°.



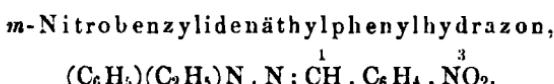
Weisse Nadeln. Schmp. 71°. Wird von alkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe gelöst.



Rothe Krystalle. Schmp. 131°. Wird von den üblichen organischen Lösungsmitteln leichter, als das entsprechende Methylderivat aufgenommen.

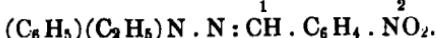


Es gelang uns nicht, in ähnlicher Weise wie beim Methylderivat diese Verbindung aus *p*-Nitrobenzylidenphenylhydrazone durch Erwärmen mit Natriumäthylat und Jodäthyl auf dem Wasserbade zu erhalten.



Rothe Krystalle. In den gewöhnlichen organischen Solventien viel leichter löslich, als das entsprechende Methylderivat. Schmp. 114°.

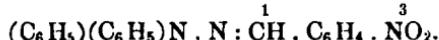


****o*-Nitrobenzylidenäthylphenylhydrazon,***

Gelbraune Nadeln. Schmp. 44°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

****p*-Nitrobenzylidendiphenylhydrazon,***

Gelbraune Krystalle. Schmp. 131°. Löslich wie die oben beschriebenen Verbindungen.

****m*-Nitrobenzylidendiphenylhydrazon,***

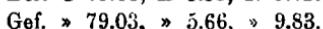
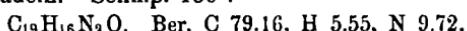
Gelbraune Nadeln vom Schmp. 119—120°.

****o*-Nitrobenzylidendiphenylhydrazon,***

Gelbrothe Krystalle. Schmp. 146°.

****o*-Oxybenzylidendiphenylhydrazon,***

Weisse Nadeln. Schmp. 139°.

 ***$\alpha$ -*p*-Tolylmethylhydrazin,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot NH_2$ .***

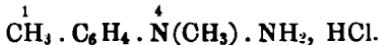
Diese Verbindung wurde erhalten durch Ueberführen des Monomethyl-*p*-toluidins mittels Salzsäure und Natriumnitrit in Monomethylnitroso-*p*-toluidin<sup>1)</sup> und Reduction des letzteren.

40 g Monomethylnitroso-*p*-toluidin wurden in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, mit 28 g Eisessig versetzt und allmählich Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Die hierbei eintretende Temperaturerhöhung muss durch Umrüben und Kühlen des Gefäßes gemässigt werden. Die Temperatur des Gemisches darf 20° nicht übersteigen. Die Reaction ist als beendet anzusehn, wenn auf neuer Portionen Zinkstaub keine merkliche Temperatursteigerung mehr stattfindet. Es wird nun kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann heiss filtrirt, der Alkohol aus dem Filtrate abgedampft und der Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt. Das

<sup>1)</sup> Thomsen, diese Berichte 10, 1584; Bamberger und Wulz, ebenda 24, 2081.

in der Flüssigkeit befindliche essigsäure Salz des Hydrazins wird in der Wärme mit concentrirter Natronlauge zersetzt, die freie Base in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers im Vacuum destillirt.

Es gelang uns nicht, das Hydrazin zum Erstarren zu bringen. Zur Analyse wurde das salzsäure  $\alpha$ -*p*-Tolylmethylhydrazin verwendet.



0.188 g Sbst.: 0.3855 g CO<sub>2</sub>, 0.126 g H<sub>2</sub>O.

0.086 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 736 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 55.81, H 7.55, N 16.27.

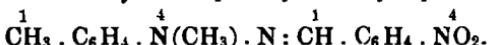
Gef. » 55.92, » 7.44, » 16.43.

Das Hydrazin ist leicht löslich in den üblichen organischen Solventien, dagegen sehr schwer in Wasser.

Fehling'sche Lösung wird selbst beim Kochen kaum reducirt. An der Luft färbt sich das Hydrazin bald dunkel. Durch concentrirte Mineralsäuren wird es zersetzt. Das Chlorhydrat wird am besten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Hydrazins bereitet. Zur weiteren Reinigung kann der so erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert werden.

Die mit diesem Hydrazin dargestellten Condensationsprodukte seien im Folgenden kurz beschrieben.

***p*-Nitrobenzyliden-*p*-tolylmethylhydrazon,**

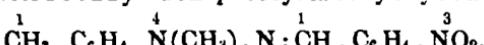


Rothe Krystalle. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Schmp. 143°.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.91, H 5.57, N 15.61.

Gef. » 66.81, » 5.56, » 15.72.

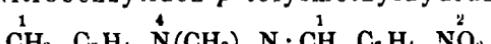
***m*-Nitrobenzyliden-*p*-tolylmethylhydrazon,**



Ziegelrothe Krystalle. Schmp. 150.5°.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 15.61. Gef. N 15.70.

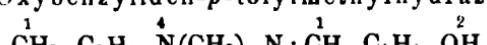
***o*-Nitrobenzyliden-*p*-tolylmethylhydrazon.**



Rothe Krystalle. Schmp. 90.5°.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 15.61. Gef. N 15.72.

***o*-Oxybenzyliden-*p*-tolylmethylhydrazon,**



Schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 85—86°.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 11.66. Gef. N 11.80.

Mühlhausen i. E. Chemieschule.