

Krystalle vom Schmp. 171–172° und zwar in einer Ausbeute von 50–70 pCt. der Theorie.

$C_{18}H_{22}N_2$ . Ber. N 10.5. Gef. N 10.4.

Da Azopseudocumol bisher nur schwierig zu erhalten war, so kann dieses Verfahren sogar als die bequemste Darstellungsmethode dieses Körpers gelten.

Auch aus gewöhnlichem Diazoniumchlorid liess sich durch Kupferchlorür bei 0° etwas Azobenzol vom Schmp. 66° im Rückstande der Dampfdestillation isoliren, freilich höchstens in einer Menge von 10 pCt. der Theorie.

#### 414. A. Hantzsch: Zur Nomenclatur der Diazoverbindungen. (Eingegangen am 10. August.)

Nachdem die Arbeiten über Diazokörper bis zu einem gewissen Abschluss gelangt sind, möchte ich hiermit einige Vorschläge zur Nomenclatur derselben machen, um die einzelnen Untergruppen möglichst einheitlich durch Namen zu bezeichnen und zu unterscheiden. Den beiden constitutiv verschiedenen Hauptgruppen werden bekanntlich folgende Namen beigelegt:

I.  $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{X}}} = \text{Diazoniumsalze}$ , II.  $\text{Ar} \cdot \text{N} \text{ : } \text{N} \cdot \text{R} = \text{Diazokörper}$ ,

die beiden configurativ verschiedenen, stereoisomeren Untergruppen der Diazokörper werden charakterisirt als

IIa.  $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{R} \cdot \text{N}}{\text{N}}}$

IIb.  $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{R}}{\text{N}}}$

sogen. normale oder Syn-Diazokörper    sogen. Iso- oder Anti-Diazokörper.

Von diesen Bezeichnungen hat sich die der Benzol-Diazoniumsalze gegenüber dem Blomstrand'schen Namen »Phenylazoammoniumsalze« und dem Bamberger'schen »Phenylazoniumsalze« ziemlich allgemein eingebürgert und damit wohl als zweckmässig erwiesen.

Ebenso allgemein ist die Bezeichnung der zweiten Hauptgruppe als Diazokörper, seitdem man die Natur des Griess'schen Diazobenzols, bezw. verschiedener seiner Derivate richtig gedeutet hat. Denn man nennt z. B. ganz allgemein die Metallsalze  $\text{Ar} \cdot \text{N} \text{ : } \text{N} \cdot \text{OMe}$  Diazotate, die Verbindungen  $\text{Ar} \cdot \text{N} \text{ : } \text{N} \cdot \text{OCH}_3$  Diazoäther, die Verbindungen  $\text{Ar} \cdot \text{N} \text{ : } \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$  Diazosulfosäuren, die Verbindungen  $\text{Ar} \cdot \text{N} \text{ : } \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  in rationeller Weise Diazoanilide u. s. w.; weshalb ich auch in Anlehnung an diese Nomenclatur die von mir entdeckten Körper  $\text{Ar} \cdot \text{N} \text{ : } \text{N} \cdot \text{CN}$  als Diazocyanide,  $\text{Ar} \cdot \text{N} \text{ : } \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  als Diazo-carbamide,  $\text{Ar} \cdot \text{N} \text{ : } \text{N} \cdot \text{COOH}$  als Diazocarbonsäuren u. s. w. bezeichnet habe.

Allein damit erkennt man zugleich den schwachen Punkt dieser Nomenclatur; denn Verbindungen von ganz ähnlichem Typus sind von anderen Autoren, z. B. Thiele, mit Recht bereits Azokörper genannt worden: z. B.  $C_2H_5OOC.N:N.COOC_2H_5$ , Azodicarbonsäureäther;  $NH_2.CO.N:N.CO.NH_2$ , Azodicarbonamid u. s. w. Ferner sind auch verschiedene, aus Diazoniumsalzen erhältliche »Diazokörper« den echten Azokörpern, z. B. dem Azobenzol, viel ähnlicher als einem Diazokörper, und zwar sowohl hinsichtlich ihrer Beständigkeit als auch hinsichtlich ihrer Körperfarbe. Dies gilt z. B. von Verbindungen wie  $C_6H_2Br_3.N:N.CN$ ,  $C_6H_5.N:N.SO_2.C_6H_5$  u. s. w.

Ueberhaupt ist gegenwärtig eine Grenze zwischen Diazokörpern und Azokörpern weder bezüglich der Stabilität noch bezüglich der farbigen, bezw. farblosen Beschaffenheit mehr zu ziehen. Denn einerseits folgen den äusserst explosiven Diazojodiden, Diazoxyden und Diazoäthern die noch ziemlich unbeständigen Thiodiazoäther und Diazotate, dann die etwas haltbareren Diazoanilide und Diazosulfonate, sowie Diazosulfone, endlich die oben erwähnten, zum Theil sehr stabilen Diazocyanide der Antireihe. Ebenso andererseits: wenn man gemäss der alten Auffassung die farbigen Körper mit der Gruppe  $.N:N.$  als Azokörper, die farblosen als Diazokörper unterscheiden wollte, so würde man dadurch die auch hinsichtlich der Isomerieerscheinungen so nahe verwandten Gruppen  $Ar.N:N.OMe$ ,  $Ar.N:N.SO_3Me$  und  $Ar.N:N.CN$  aus einander reissen, indem Erstere nach wie vor Diazotate, und nur Letztere Azosulfonate und Azocyanide zu nennen waren.

Diesen Schwierigkeiten kann meines Erachtens nur durch eine einheitliche Bezeichnung aller dieser Körpergruppen begegnet werden. Und wenn danach entweder der Name Diazokörper oder der Name Azokörper fallen muss, so kann die Wahl schon mit Rücksicht auf das Azobenzol, das gewissermaassen das Endglied dieser Reihe bildet, nicht zweifelhaft sein. Danach sind in Anlehnung an den Vorschlag v. Baeyer's alle Verbindungen von der Form  $Ar.N:N.R$  oder allgemeiner  $R_1.N:N.R_2$  ohne Ausnahme als Azokörper zu bezeichnen; der Name Diazokörper ist somit nur für die wirklich im Sinne der Griess'schen Auffassung constituirten ringförmigen Diazo-Fettkörper mit der Gruppe  $C \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \vdots \\ \searrow N \end{smallmatrix}$  zu reserviren.

Danach schlage ich folgende Bezeichnungen vor.

$Ar.N:N.CN$ , Benzol-Azocyanide (bisher Diazocyanide),

$Ar.N:N.COOH$ , Benzol-Azocarbonsäuren (bisher Diazocarbonsäuren),

$Ar.N:N.CO.C_6H_5$ , Benzol-Azobenzoyl oder Benzoyl-Azobenzol (bisher Benzoyldiazobenzol),

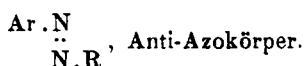
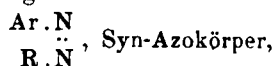
$Ar.N:N.SO_2.C_6H_5$ , Benzol-Azophenylsulfon (bisher Diazosulfon oder noch unrichtiger benzoisulfinisches Diazobenzol genannt)

$\text{Ar.N:N.SO}_2.\text{OH}$ , Benzol-Azosulfonsäure (bisher Diazosulfonsäure),  
 $\text{Ar.N:N.OMe}$ , Benzol-Azotate (bisher Diazotate),  
 $\text{Ar.N:N.OH}$ , Benzol-Azohydrate (bisher Diazobenzolhydrate),  
 $\text{Ar.N:N.OCH}_3$ , Benzol-Azomethyläther (bisher Diazobenzolmethyl-  
 äther),  
 $(\text{Ar.N:N})_2\text{O}$ , Benzol-Azooxyd (bisher Diazobenzoloxyd),  
 $\text{Ar.N:N.S.C}_6\text{H}_5$ , Benzol-Azothiophenyläther (bisher Diazobenzolthio-  
 phenyläther),  
 $\text{Ar.N:N.NH.C}_6\text{H}_5$ , Benzol-Azoanilid (sogen. Diazoamidobenzol, wo-  
 gegen  $\text{Ar.N:N.C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2 = \text{Benzol-Azoanilin}$ ),  
 $(\text{Ar.N:N})_2\text{NH}$ , Bis-Benzolazoamid (bisher Bisdiazoamidobenzol); ein  
 Name, der auch in Bis-Benzolazoimid verwandelt werden  
 könnte, da eine Verwechslung mit dem Azoimid  $\text{N}_3\text{H}$   
 wohl nicht zu befürchten wäre.

Als Nachtheile dieser Nomenclatur käme wohl nur zweierlei in  
 Betracht: Erstens, dass die Benennung der Salze  $\text{Ar.N}_2.\text{OMe}$  als  
 Benzolazotate vielleicht im Französischen zu einer Verwechslung mit  
 den Nitraten als Salzen des »acide azotique« führen könnte, eine  
 Gefahr, die jedoch nicht gross ist und zudem für ähnliche Fälle  
 bereits besteht. Zweitens, dass durch die Namen »Azohydrate, Azo-  
 tate, Azosulfonate, Azocyanide« u. s. w. eine scharfe Grenze zwischen  
 den Diazoniumsalzen und den aus ihnen so leicht durch Kalihydrat,  
 Kaliumcyanid, Kaliumsulfid u. a. m. entstehenden »Azokörpern« ge-  
 zogen wird, eine Grenze, die thatsächlich vielfach gar nicht besteht,  
 da ja verschiedene, der normalen oder Syn-Reihe zugehörige Azo-  
 körper sehr leicht wieder in Diazoniumsalze übergehen, und sogar in  
 wässriger Lösung vielfach »Diazo«- und »Azo«-Körper im Gleich-  
 gewichte neben einander bestehen. Denn danach enthält die Lösung  
 $\text{Ar.N}_2.\text{OH}$  dissociirtes Diazoniumhydrat und undissociirtes Azohydrat,  
 die Lösung  $\text{Ar.N}_2.\text{CN}$  dissociirtes Diazoniumcyanid und undissociirtes  
 Azocyanid.

Doch wird wohl jede Nomenclatur dadurch, dass sie durch Worte  
 künstlich Grenzen zieht, ähnliche Unzulänglichkeiten aufweisen. Ferner  
 wird gerade der letzterwähnten Schwierigkeit durch meinen bereits  
 früher gemachten Vorschlag begegnet: derartige Lösungen, in denen  
 ein Gleichgewicht zwischen Diazoniumverbindung und undissociirter  
 Azoverbindung besteht, als »normale Diazolösungen« zu bezeichnen,  
 also in diesen Fällen von normalen Diazohydratlösungen, normalen  
 Diazocyanidlösungen u. s. w. zu sprechen.

Die beiden stereoisomeren Unterklassen der Verbindungen von  
 der Structurformel  $\text{Ar.N:N.R}$  erhalten natürlich nunmehr die Be-  
 zeichnungen:



Ganz anzugeben 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. Davidis<sup>1)</sup> 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-osazone<sup>2)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2310.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 31.