

## Oxydationsversuche.

Ich will von vornherein bemerken, dass beide Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden und zunächst ein sicheres Resultat versprachen, doch leider erfolglos blieben.

Von den Methoden, die es ermöglichen, von Piperidin zu Pyridin zu gelangen, ist wohl die beste die von Hofmann angegebene, wonach man bei der Destillation des Diacetpiperidins mit Brom reichliche Mengen Pyridin erhält. In analoger Weise wurde nun versucht, durch Einwirkung von Brom auf Diacetdipiperidyl und nachherige Destillation zu Dipyridyl zu gelangen.

Vier Mol. Brom wurden auf 2 Mol. Dipiperidyl einwirken gelassen; da die Reaction äusserst heftig verläuft, ist Kühlung erforderlich. Es entsteht eine dunkelbraune, syrupöse Masse, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade keine Veränderung zeigt. Erhitzt man nun langsam das Reactionsproduct im Oelbade, so beginnt bei ca. 270° eine heftige Entwicklung von Bromwasserstoff, während Acetylbromid abdestillirt. Nach beendigter Reaction wurde der Rückstand alkalisch gemacht, die Base mit überhitzten Wasserdämpfen abdestillirt und auf gewöhnliche Weise abgeschieden. Sowohl durch den Siedepunkt, als auch durch ihre Salze konnte sie leicht als Dipiperidyl erkannt werden. —

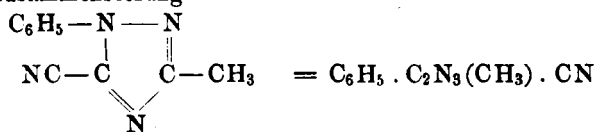
Der alkalische Rückstand wurde nun mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kali wurde der Aether wieder abdestillirt, wobei ein krystallisirter Rückstand blieb, leider aber in so geringer Menge, dass derselbe nicht weiter untersucht werden konnte. —

Ein zweiter Versuch, der dahin ging, durch Destillation des salzsauren Dipiperidyls mit Zinkstaub eine Wasserstoff-Abspaltung zu bewirken, verlief in analoger Weise wie der früher erwähnte Versuch, der mit salzsaurem Nicotin ausgeführt wurde. —

558. J. A. Bladin: Ueber Verbindungen, welche sich vom Dicyanphenylhydrazin ableiten. III. <sup>1)</sup>

(Eingegangen am 9. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten von diesen Mittheilungen habe ich einen Körper von der Zusammensetzung



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1544 und 2907.

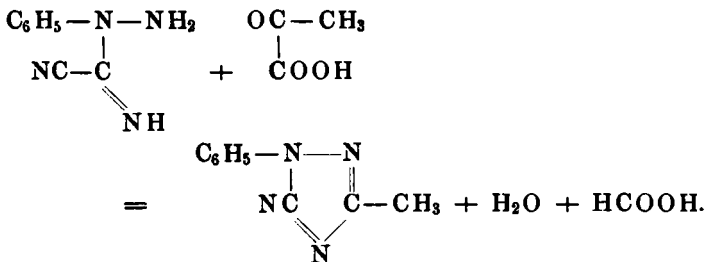
beschrieben, welchen ich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dicyanphenylhydrazin bekommen habe. Ich habe nun diesen Körper auf eine andere Weise erhalten. Er bildet sich nämlich überraschend leicht durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf das Dicyanphenylhydrazin. Man braucht nur die Cyanverbindung in Alkohol aufzulösen und die berechnete Menge Brenztraubensäure zuzusetzen. Man erwärmt gelinde und lässt den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei die Verbindung sich aus der Lösung krystallinisch abscheidet. Nach einer Krystallisation aus Alkohol ist sie völlig rein.

Die Analyse ergab:

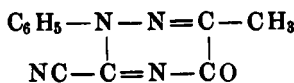
	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	65.2	65.2 pCt.
H <sub>8</sub>	8	4.4	5.0 »
N <sub>4</sub>	56	30.4	30.3 »
	184	100.0	100.5 pCt.

Dass dieser Körper mit der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dicyanphenylhydrazin erhaltenen Verbindung identisch ist, geht aus Folgendem hervor. Beide schmelzen bei 108—109°, beide geben beim Kochen mit alkoholischem Kali eine bei 176—177° unter Zersetzung schmelzende Carbonsäure und mit Wasserstoffsperoxyd ein Amid von dem Schmp. 170° und beide zeigen dieselbe Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

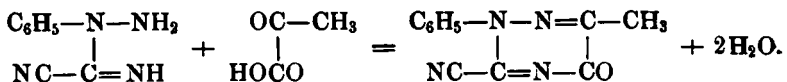
Die Reaction muss nach folgender Gleichung verlaufen:



Ich hatte erwartet, einen Körper von der Zusammensetzung



nach der Gleichung



zu erhalten.

Der Körper  $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CN$  geht, wie ich vorher gezeigt habe, leicht durch Kochen mit alkoholischem Kali in die Carbonsäure  $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2H$  über. Ich habe nun diese Säure genauer studirt.

Das Kupfersalz,  $[C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2]_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Beim Zusatz einer Kupferchloridlösung zu einer warmen Wasserlösung des Ammoniumsalses wird das Salz als ein hellblauer Niederschlag erhalten, welcher aus mikroskopischen Nadelchen besteht. Es kann auch durch die Fällung einer warmen Lösung der freien Säure mit einer Kupferchloridlösung erhalten werden und dann in Form von kleinen, langgestreckten Blättern. Es ist in Wasser äusserst schwer löslich. Das Krystallwasser entweicht bei  $135-150^\circ$ , und das Salz nimmt dabei eine blaue Farbe an.

	Berechnet	Gefunden		
C	48.5	—	—	48.7 pCt.
H	3.8	—	—	3.9 »
Cu	12.8	12.5	12.6	12.7 »
$1\frac{1}{2}H_2O$	5.5	6.0	5.6	5.1 »
Ber. f. wasserfreies Salz				
Cu	13.6			13.6 »

Das Silbersalz,  $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2Ag + 1\frac{1}{2}H_2O$ , wird durch Fällung einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalses mit einer überschüssigen Silbernitratlösung erhalten. Es ist undeutlich krystallinisch, in Wasser äusserst schwer löslich und färbt sich im Sonnenlichte braunviolett. Das Wasser entweicht bei  $125^\circ$ .

	Berechnet	Gefunden		
Ag	32.0	32.2	32.3	32.3 pCt.
$1\frac{1}{2}H_2O$	8.0	—	8.3	— »

Das Bleisalz,  $[C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2]_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$ , bekommt man, wenn man zu einer warmen Lösung des Ammoniumsalses eine Lösung von Bleinitrat setzt, wobei das Salz in kleinen, weissen, platten Nadeln ausfällt. Es ist in Wasser schwer löslich. Das Wasser entweicht bei  $125^\circ$ . Bei höherer Erhitzung schmilzt es und wird zersetzt.

	Berechnet	Gefunden	
Pb	31.6	—	31.5 pCt.
$2\frac{1}{2}H_2O$	6.9	6.8	7.2 »

Die Alkalisalze sind äusserst leicht löslich und dürfen kaum krystallisiren können. Das Baryumsalz ist leicht löslich, scheidet sich aber beim Stehen aus der Lösung als ein Häutchen ab, welches allmählich in kleine, mikroskopische Nadelchen übergeht.

Der Aethyläther,  $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ , wird erhalten, wenn man wasserfreies Silbersalz mit Jodäthyl kocht. Wenn man den

Ueberschuss von Jodäthyl abgedunstet hat, bleibt der Aether als ein hellgelbes, dickflüssiges Oel zurück, welches nach zwei Monaten im Exsiccator über Schwefelsäure nicht erstarrte. Der Aether ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>12</sub>	144	62.3	61.8 pCt.
H <sub>13</sub>	13	5.6	5.9 »
N <sub>3</sub>	42	18.2	— »
O <sub>2</sub>	32	13.9	— »
	231	100.0	

Weder dieser Aether noch der Methyläther kann durch Einleiten von getrockneter Salzsäure in die Aethyl- (resp. Methyl-)alkohollösung der Säure erhalten werden, weil das folgende Hydrochlorat dabei sich abscheidet.

Das Hydrochlorat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>) · CO<sub>2</sub>H · HCl. Die Säure besitzt auch basische Eigenschaften und giebt ein wohl krystallisirendes Hydrochlorat. Sie löst sich nicht sonderlich leicht in warmer und gewöhnlicher Salzsäure auf und das Hydrochlorat krystallisirt beim Erkalten in kleinen, farblosen, langgestreckten Tafeln aus. Von Wasser wird es zersetzt, ist wasserfrei und verliert bei 110° allmählich alle Salzsäure, so dass der Rückstand chlorfrei ist.

	Berechnet	Gefunden
HCl	15.2	15.5 pCt.

Bei 110° verlor das Salz gleichfalls 15.5 pCt., und der Rückstand war chlorfrei.

Wird eine Lösung in Salzsäure mit Platinechlorid versetzt, so scheidet sich kein Chloroplatinat aus.

Das Amid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>) · CONH<sub>2</sub>, bekommt man auf folgende Weise: der Aether wird in viel Alkohol aufgelöst und Ammoniak in Ueberschuss zugesetzt. Die Mischung wird in geschlossenem Gefässe während vierzehn Tagen sich selbst überlassen, worauf die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wird. Das Amid kann auch nach dem von Radziszewski <sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren dargestellt werden. Man versetzt eine Alkohollösung des Nitriles, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>) · CN, mit einer dreiprocentigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd und einigen Tropfen Kalilauge und erwärmt die Mischung eine Weile auf circa 80°. Sie wird darauf durch Salzsäure neutralisirt und im Wasserbade concentrirt; nach dem Erkalten krystallisirt das Amid in kleinen Prismen aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 355.

Der Körper ist in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich, in Aether schwer löslich. Aus Alkohol und Wasser krystallisirt er in kleinen, farblosen Prismen, die bei 170° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Beim Kochen mit Kali geht er in die Carbonsäure über.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>10</sub>	120	59.4	59.1	pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.0	5.1	»
N <sub>4</sub>	56	27.7	28.1	»
O	16	7.9	—	»
	202	100.0.		

Das Amidoxim, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>) · C(NO<sub>2</sub>)NH<sub>2</sub>, wird leicht erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung des Nitriles mit der berechneten Menge Hydroxylamin, in Wasser aufgelöst, (aus dem Hydrochlorate und Soda bereitet), einige Stunden auf 50—70° erwärmt, den Alkohol verdampft und die erhaltene Krystallmasse aus Alkohol krystallisirt.

Die Verbindung ist in Wasser äusserst schwer löslich, in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen, glimmernden Blättern, die bei 208—210° unter Zersetzen schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>10</sub>	120	55.3	—	55.0 pCt.
H <sub>11</sub>	11	5.1	—	5.6 »
N <sub>5</sub>	70	32.2	32.4	32.8 »
O	16	7.4	—	— »
	217	100.0.		

Der Körper löst sich leicht sowohl in Alkalien als auch in Säuren; in Ammoniak ist er jedoch unlöslich. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bildet sich eine in platten Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 148°, welche in Alkohol leicht, in Wasser und Aether äusserst schwer löslich ist. Sie hat nur basische Eigenschaften: sie löst sich in Säuren, ist aber in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht sie wieder in das Amidoxim über. Es ist daher wahrscheinlich ein Acetylderivat.

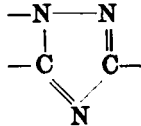
Ich habe früher<sup>1)</sup> erwähnt, dass die Carbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>) · CO<sub>2</sub>H, beim Erhitzen auf 180° Kohlensäure abgibt und in eine Base von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H · CH<sub>3</sub> übergeht. Dieser Körper ist ein Oel, welches bei — 15° noch nicht erstarrt. Um diese Verbindung etwas näher zu charakterisiren, habe ich das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1544.

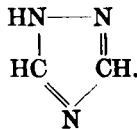
Chloroplatinat,  $(C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ , dargestellt und analysirt. Dieses wurde durch Zusatz einer Mischung von Platinchlorid und rauchender Salzsäure zu einer Alkohollösung der Base erhalten und scheidet sich aus der Lösung in citronengelben Tafeln ab, welche bei  $122-124^{\circ}$  unter gelinder Gasentwicklung schmelzen und von Wasser zersetzt werden. Das Krystallwasser entweicht im Exsiccator über Schwefelsäure. Seiner leichten Zersetzlichkeit wegen wurden bei der Analyse etwas zu niedrige Zahlen gefunden.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.1	25.5 pCt.
H <sub>2</sub> O	2.4	1.9 »

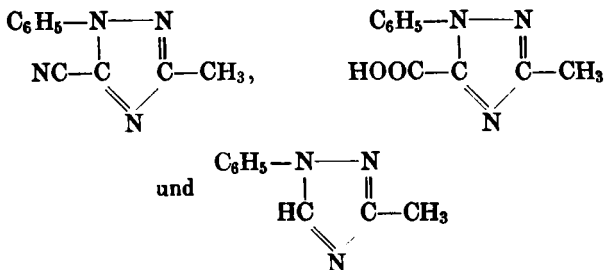
Wie wir gesehen haben, enthält die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dicyanphenylhydrazin erhaltene Verbindung  $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3) \cdot CN$  einen Atomcomplex



und ist demnach ein Derivat von dem noch unbekanntem Körper

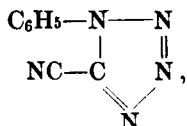


Ich schlage vor, dass dieser Körper Triazol genannt wird. Die Verbindungen

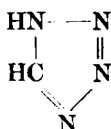


sind demnach resp. Phenylmethylcyantriazol, Phenylmethyltriazol-carbonsäure und Phenylmethyltriazol.

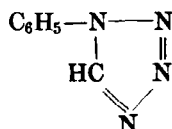
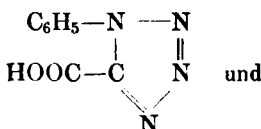
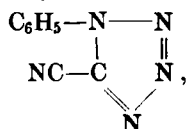
Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dicyanphenylhydrazin gebildete Verbindung



die ich früher<sup>1)</sup> beschrieben habe, kann auf gleiche Weise als ein Derivat von dem gleichfalls unbekanntem Körper



aufgefasst werden. Diesen Körper nenne ich Tetrazol. Die Verbindungen



sind demnach resp. Phenylcyanetetrazol, Phenyltetrazolcarbonsäure und Phenyltetrazol.

Upsala, Universitätslaboratorium, October 1886.

#### 554. A. Bernthsen und H. Schweitzer: Das Phenazin (Azophenylen) als Muttersubstanz von Farbstoffen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Folgenden soll kurz über das Hauptresultat einer von uns gemeinsam unternommenen Untersuchung berichtet werden, deren Resultate ausführlicher in einer in diesen Tagen an die Redaction der Annalen abgehenden Mittheilung besprochen werden.

Ich habe mich, wie aus einer früheren Notiz in diesen Berichten<sup>2)</sup> ersichtlich, seit längerer Zeit bemüht, eine Verbindung



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1544 und 2907.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 420.