

Die Analyse des in letztgenannter Weise erhaltenen Körpers ist die hier nebenan stehende, unter III mitgetheilte.

Analyse: Ber. für $H_3NO \cdot 2C_6H_5CON$.

Procente: C 61.99, H 4.8, N 15.50.

Gef. » » 61.57, » 5.13, » 15.75, 15.44.

Sein ganzes Verhalten und seine Entstehungsweise stimmt damit überein, dass in diesem Körper die Verbindung



also ein Diphenyloxybiuret vorliegt.

Die leichte Bildung des Körpers aus *s*-Phenyloxyharnstoff durch Kochen mit Alkohol steht auch mit der äusserst leicht eintretenden Veränderung des Oxyharnstoffs¹⁾ in Oxybiuret im Einklang.

Die Fähigkeit des Hydroxylamins und die Unfähigkeit des β -Methyl- und β -Aethylhydroxylamins, mit zwei Molekülen Phenylisocyanat zu reagiren, scheint mir ein Beweis dafür zu sein, dass in den oben beschriebenen Phenylisocyanatadditionskörpern wirkliche Harnstoffe vorliegen und ausserdem, dass meine Hydroxylamine wirklich ihr Alkyl an Stickstoff gebunden haben.

An dieser Stelle sei es mir auch erlaubt, Hrn. Prof. J. W. Brühl für die Benutzung seines Laboratoriums meinen besten Dank auszusprechen. Auf Wunsch dieses Herrn habe ich ihm die beiden Hydroxylamine für physikalische Untersuchungen abgegeben und wird er jedenfalls bald über die Resultate berichten.

Heidelberg, im Juli 1893.

463. Eug. Bamberger und Paul de Gruyter: Ueber [die Constitution der Cyanphenylhydrazine und der aus denselben darstellbaren Triazolkörper²⁾].

[VIII. Mittheilung über gemischte Azokörper.]

(Eingegangen am 12. October.)

J. A. Bladin hat im Verlauf der letzten Jahre in einer Reihe vortrefflicher Experimentaluntersuchungen³⁾ den Beweis geführt, dass das von Emil Fischer zuerst dargestellte Product der Vereinigung von Cyan und Phenylhydrazin, das »Dicyanphenylhydrazin« in ringförmige Atomsysteme — Derivate des Triazols und Tetrazols — um-

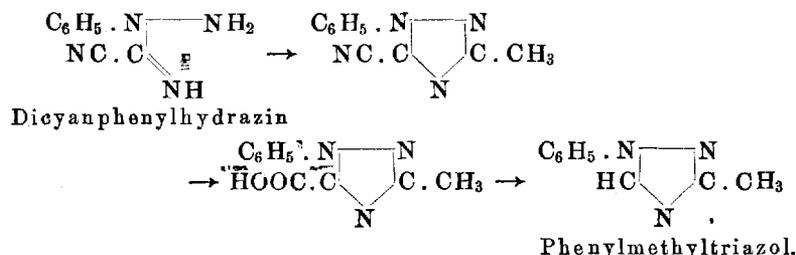
¹⁾ Drester und Stein, Ann. d. Chem. 150, 134.

²⁾ Ein Theil dieser Untersuchung ist noch in München ausgeführt worden, der andere (die Synthesen der Cyanphenylhydrazine) in Zürich.

³⁾ Diese Berichte 18, 1544 und 2907; 19, 2598; 21, 3063; 22, 796; 23, 1812 und 3785; 25, 741 und 1411.

gewandelt werden kann. Die Dicyanphenylhydrazinformel, welche von Bladin vorgeschlagen und auch von anderer Seite adoptirt worden ist, steht mit den genannten Umbildungen in der That in befriedigender Uebereinstimmung.

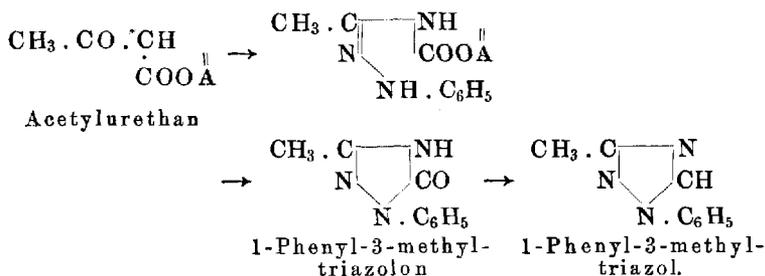
So wird beispielsweise die unter der Einwirkung von Essigsäure erfolgende Umwandlung des Dicyanphenylhydrazins in Phenylmethyltriazolcarbonsäure resp. Phenylmethyltriazol in der folgenden, durchaus plausiblen Weise dargestellt:



Ebenso einleuchtend erscheint auch die Formulierung der übrigen, von Bladin ermittelten Reactionsverhältnisse.

Allein diese Auffassung befindet sich im Widerspruch mit That-sachen, die von anderer Seite — von Andreocci und von uns — festgestellt worden sind.

Auch Andreocci¹⁾ hat — vom Acetylurethan ausgehend — ein Phenylmethyltriazol erhalten und zwar auf folgendem, doch wohl nur eine Deutung zulassenden Wege:

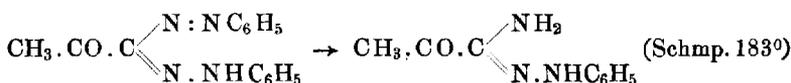


Wie man sieht, ist die Formel, welche Andreocci diesem Phenylmethyltriazol zuweist, identisch mit derjenigen, die Bladin für seine aus Dicyanphenylhydrazin hergestellte Base in Anspruch nimmt; gleichwohl sind beide Körper — die Angaben der Entdecker lassen darüber keinen Zweifel — bestimmt von einander verschieden (siehe auch später).

¹⁾ Andreocci sagt statt Triazol »Pyrrodiazol«. Diese Berichte 22, Ref. 737; 24, Ref. 204; 25, 225 und Rendiconti della R. Accademia dei Lincei vol. VI, 2 sem., pag. 212.

Hier begegnet man also dem ersten Widerspruch: ein und dieselbe Formel für zwei Substanzen. Die eine oder die andere Interpretation muss falsch sein; da nun die Formel der Andreocci'schen Ausgangssubstanz, des Acetylhurethans, sehr viel sicherer begründet ist als diejenige des »Dicyanphenylhydrazins«, mit welchem Bladin operirte, so ist es von vornherein wahrscheinlich, dass der Irrthum auf Seiten des letzteren liegt. Zu demselben Schluss kommt man auch auf Grund unserer eigenen Versuche, die sich mit den Bladin'schen Formeln ebensowenig in Uebereinstimmung bringen lassen:

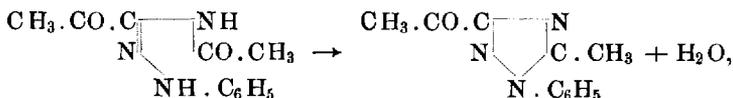
Durch Reduction des Formazylmethylketons mit Schwefelammonium entsteht nämlich eine Base (Schmelzpunkt 183°), die von Bamberger und Lorenzen schon flüchtig¹⁾ erwähnt wurde, bisher aber nicht so eingehend untersucht war, als dass man über ihre Natur ins Klare gekommen wäre. Das genauere Studium, über das wir später im Zusammenhang mit Anderem berichten werden, hat inzwischen ergeben, dass dieselbe das Product einer normalen »Azospaltung« ist:



Formazylmethylketon.

Man bemerkt in dieser Formel eine Atomgruppierung $\left(\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$ welche der von Tiemann in den Amidoximen nachgewiesenen $\left(\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NOH} \end{array} \right)$ analog ist; wir bezeichnen daher die Körperklasse, der die Base angehört, als »Amidrazone«²⁾, die Base selbst aber als »Acetylamidrazon«.

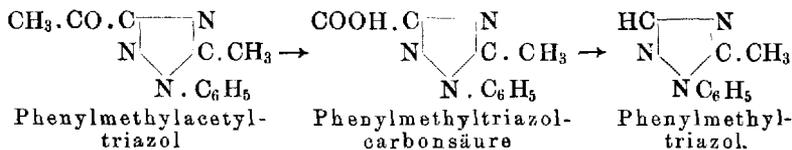
Das Acetylproduct dieses Körpers geht nun mit auffallender Leichtigkeit, indem es die Elemente des Wassers verliert, in ein Triazolderivat über (Schmelzpunkt 88—89°).



welches sich — als Analogon des Acetophenons — zu einer Monocarbonsäure³⁾ oxydiren lässt; diese verliert beim Erhitzen die Elemente der Kohlensäure:

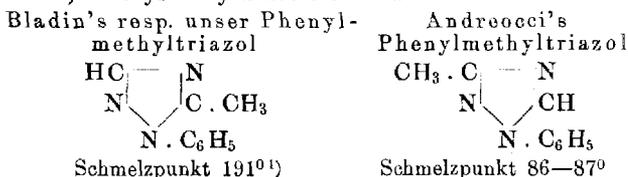
¹⁾ Diese Berichte 25, 3541. ²⁾ Eigentlich »Phenylamidrazone«.

³⁾ Unter gewissen Bedingungen entsteht als Oxydationsproduct Phenyltriazolcarbonsäure (s. experiment. Theil.)



Die Formel dieser Säure, durch die Bildungsweise wohl hinreichend garantirt, ist verschieden von derjenigen, welche Bladin für seine aus Dicyanphenylhydrazin erhaltene Phenylmethyltriazolcarbonsäure aufgestellt hat; gleichwohl sind beide Substanzen — wie wir dies nicht nur für die Säuren selbst, sondern auch für eine ganze Reihe von Derivaten erwiesen haben — identisch.

Hier trifft man also auf den zweiten Widerspruch: zwei stellungsverschiedene Formeln für die nämliche Substanz. Aus ähnlichen Gründen wie oben müssen wir auch in diesem Fall den Irrthum auf Seiten Bladin's suchen. Und zwar um so mehr, als unsere Resultate sich in Uebereinstimmung mit denjenigen Andreocci's befinden; denn, ist unsere Auffassung richtig, so muss das von Andreocci aus Acetylurethan erhaltene Phenylmethyltriazol (nicht wie Bladin's Formel verlangt, identisch — sondern) isomer sein mit demjenigen, welches durch Decarboxylierung der Bladin'schen (mit unserer identischen) Phenylmethyltriazolcarbonsäure entsteht:



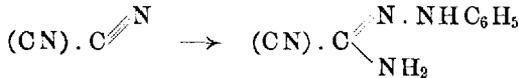
Diese Nichtidentität haben wir — wie man aus den beigefügten Schmelzpunktsangaben ersieht — thatsächlich constatirt.

Wenn aber Bladin's Triazolformeln irrthümlich sind, dann dürfte auch das ihnen zu Grunde liegende Symbol für »Dicyanphenylhydrazin« kaum aufrecht zu erhalten sein und in der That lässt sich dasselbe mit dem Verhalten des Formazylmethylketons, bezw. seines Reductionsproductes nicht wohl in Einklang bringen.

Alle diese Schwierigkeiten werden beseitigt, wenn man die Entstehung des »Dicyanphenylhydrazins« aus Phenylhydrazin und Cyan in einem Sinne auffasst, welcher der Bildung der Amidoxime aus Cyaniden und Hydroxylamin genau entspricht²⁾:

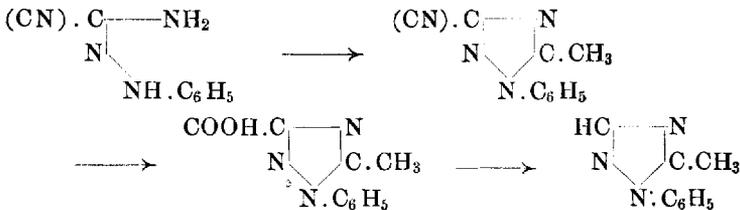
¹⁾ s. den experimentellen Theil.

²⁾ Ich habe mich vergebens bemüht, durch Vereinigung von Benzonnitril mit Phenylhydrazin ein Phenylamidrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ darzustellen. Es soll versucht werden, Amidoxime mittels Phenylhydrazin in Amidrazone überzuführen.



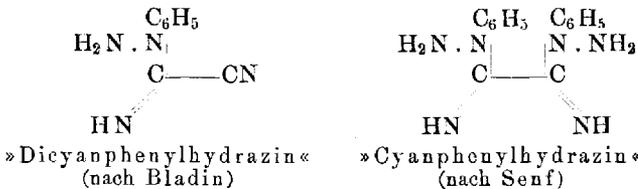
So ergibt sich eine Formel, welche den Uebergang des »Dicyanphenylhydrazins in Triazole ebenso einfach zur Anschauung bringt wie die Bladin'sche, ohne gleichzeitig zu Widersprüchen zu führen — eine Formel also, welche die Vorzüge der bisherigen besitzt ohne ihre Nachteile.

Die Bildung der Triazolkörper aus »Dicyanphenylhydrazin« würde sich folgendermaassen darstellen:

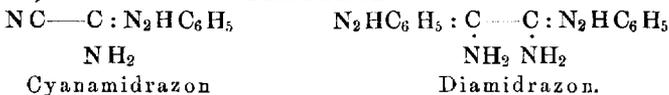


und man gelangt — von der neuen Dicyanphenylhydrazinformel ausgehend — zu denselben Symbolen für Phenylmethyltriazol und seine Carbonsäure, welche wir aus unserer Formazylverbindung abgeleitet haben. Alle oben erörterten Widersprüche sind beseitigt.

Diese Formulierung des Dicyanphenylhydrazins (für das wir den Namen¹⁾ »Cyanamidrazon« vorschlagen, macht es wahrscheinlich, dass auch das zweite Product der Vereinigung von Cyan und Phenylhydrazin, welches die Componenten in äquimolecularem Verhältniss enthält und von Senf²⁾ entdeckt worden ist, das sogen. »Cyanphenylhydrazin« in anderer Weise entsteht als man bisher annahm. Senf deutete es entsprechend dem Bladin'schen »Dicyanphenylhydrazin« und Bladin schloss sich dieser Auffassung an:



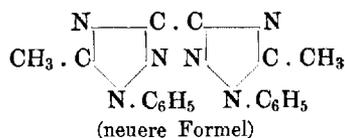
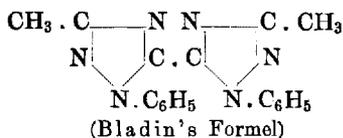
Wir betrachten es ebenfalls als einen Amidrazonkörper (Beweis s. unten) und nennen es »Diamidrazon«:



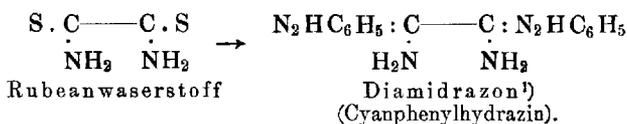
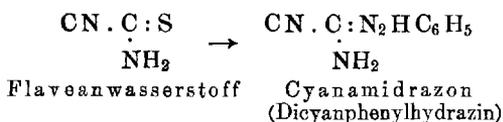
¹⁾ Die Begründung desselben ergibt sich aus dem Vorhergehenden. Die ursprüngliche Dicyanphenylhydrazinformel von E. Fischer (Ann. d. Chem. 190, 142) ist schon von Bladin zurückgewiesen worden.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 35, 535.

Natürlich sind auch die Formeln der von Bladin aus dem Senf'schen Product hergestellten Triazolderivate entsprechend zu verändern:



Unsere Bemühungen, die neuen Cyanphenylhydrazinformeln auch auf dem Wege der Synthese zu begründen, begegneten, wie aus dem experimentellen Theil zu ersehen ist, keinen Schwierigkeiten, als wir uns zu diesem Zwecke des Flavean- resp. Rubeanwasserstoffs bedienten. In beiden lässt sich durch Einwirkung von Phenylhydrazin das Schwefelatom durch den Hydrazonrest ersetzen; der erstere erzeugt dabei ein Product, welches mit Cyanamidrazon, der zweite ein solches, das mit Diamidrazon identisch ist:



Um dem Einwand zu begegnen, dass bei diesen Synthesen mittels Flavean- und Rubeanwasserstoff nicht die Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ sondern die tautomere $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{SH} \\ \text{NH} \end{array}$ in Function tritt²⁾, haben wir noch eine zweite Synthese des Diamidrazons ausgeführt, in welcher die Beziehungen dieses Körpers zu den Amidoximen auf besonders deutliche Weise hervortreten.

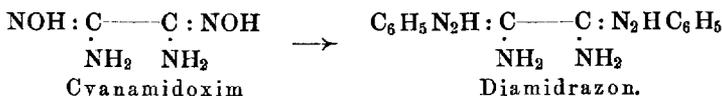
Die Isonitrosogruppe der Oxime ist bekanntlich nach den Versuchen v. Pechmann's durch das Hydrazoufragment $\text{N}_2 \text{H} \text{C}_6 \text{H}_5$ er-

1) Ueber Nebenreactionen, welche diese Synthesen begleiten, s. den experimentellen Theil.

2) Dann würden sich entsprechende Formeln für Cyanamidrazon und Diamidrazon ergeben, die aber schon deswegen von der Hand zu weisen sind, weil sie weder in Uebereinstimmung sind mit Beobachtungen Bladin's über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Cyanamidrazon (diese Ber. 22, 796), noch mit Versuchen von Senf über die Einwirkung von Cyan auf secundäre Phenylhydrazine (Journ. f. prakt. Chem. 35, 535).

setzbar; Oxime gehen unter der Einwirkung des Phenylhydrazins in Hydrazone über.

Als wir nun das (von Tiemann und E. Fischer dargestellte) Amidoxim des Cyans mit Phenylhydrazin behandelten, entstand ein Hydrazon, welches mit Senf's Diamidrazon (Cyanphenylhydrazin) identisch ist:



Uebrigens geht die Structuranalogie dieser Substanzen auch aus ihrer Entstehungsweise hervor: beide werden aus Rubeanwasserstoff erhalten, die erste mittels Hydroxylamin¹⁾, die zweite mittels Phenylhydrazin.

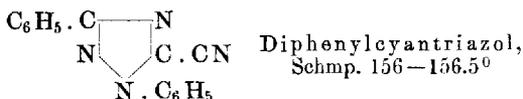
(Der correspondirende Versuch — die Darstellung des Cyanamidrazons aus dem Halbamidoxim des Cyans, $\text{CN} \cdot \text{C} : \text{NOH}$, — musste unterbleiben, weil letzteres nicht bekannt ist.)

Der Beschreibung unserer Versuche möge noch die folgende tabellarische Gegenüberstellung der älteren (Bladin'schen) und der neu vorgeschlagenen Formeln vorangehen:

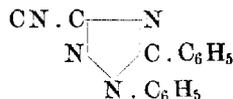
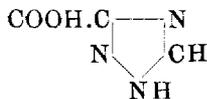
Ältere Formeln.		Neue Formeln.	
$\text{CN} \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ NH NH ₂	Cyanamidrazon (Dicyanphenylhydrazin)	$\text{CN} \cdot \text{C} : \text{N} \text{---} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ NH ₂	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ NH ₂ NH NH NH ₂	Diamidrazon (Cyanphenylhydrazin)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \text{---} \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} : \text{N} \text{---} \text{NHC}_6\text{H}_5$ NH ₂ NH ₂ NH ₂	
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{N}$ N C · CN N · C ₆ H ₅	Phenylmethylecyan- triazol, Schmp. 108—108.5°	$\text{CN} \cdot \text{C} \text{---} \text{N}$ N C · CH ₃ N · C ₆ H ₅	
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{N}$ N C · COOH N · C ₆ H ₅	Phenylmethyltriazol- carbonsäure, Schmp. 177—177.5°	$\text{COOH} \cdot \text{C} \text{---} \text{N}$ N C · CH ₃ N · C ₆ H ₅	
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{N}$ N CH N · C ₆ H ₅	Phenylmethyltriazol, Schmp. 191°	$\text{HC} \text{---} \text{N}$ N C · CH ₃ N · C ₆ H ₅	
$\text{HC} \text{---} \text{N}$ N C · COOH N · C ₆ H ₅	Phenyltriazolcarbon- säure, Schmp. 185°	$\text{COOH} \cdot \text{C} \text{---} \text{N}$ N CH N · C ₆ H ₅	

¹⁾ Ephraim, diese Berichte 22, 2305.

Aeltere Formeln.



Neue Formeln.



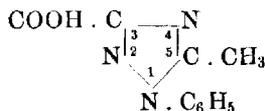
Eine entsprechende Aenderung der Formeln wird natürlich auch für die sonstigen zahlreichen Triazolderivate, welche Bladin beschrieben hat, nöthig sein²⁾, wenn er auch z. B. von der mittels Acetessigäther erhaltenen Säure behauptet: »es wäre nur eine Formel möglich«.

Aus der neuen Cyanamidrazonformel folgt ferner, dass die von Bladin mittels salpetriger Säure erzeugten Tetrazolabkömmlinge Substitutionsproducte des Ringsystems



sind³⁾.

Experimenteller Theil.

Ueberführung von Formazylmethylketon in Phenylmethyltriazolcarbonsäure.

Formazylmethylketon wird durch Schwefelammonium in Acetylamidrazon und dieses (oder auch sein Acetylproduct) mittels Essig-

¹⁾ Andreocci's Angaben stimmen nicht ganz zu denen Bladin's (diese Berichte 25, 229). In der Dissertation des Hrn. de Gruyter »Ueber Formazylmethylketon« (München 1893) wird sich eine ausführliche tabellarische Uebersicht über Bladin's, Andreocci's und unsere Triazolkörper und ihre gegenseitigen Beziehungen finden.

²⁾ z. B. Diese Berichte 25, 174, 183, 189.

³⁾ Nicht aber des Systems $\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$. Auf die Möglichkeit der im

Text gegebenen Formulirung hat Bladin übrigens schon selbst hingewiesen (Diese Berichte, 25, 1413, Fussnote).

säureanhydrid in Phenylacetylmethyltriazol umgewandelt¹⁾. Durch Oxydation des letzteren entsteht die in der Ueberschrift bezeichnete Säure.

Je 2 g wurden in 300 g Wasser gelöst und bei 0° unter fortwährendem Rühren (mittels Turbine) mit dem Oxydationsgemisch — 5 g Kaliumpermanganat, 1 g Krystallsoda, 160 g H₂O — versetzt; neuer Zusatz folgte erst nach Entfärbung des vorigen. Nach zwölf Stunden blieb die Farbe des Chamäleons, wovon etwa 100 g verbraucht waren, bestehen. Das auf 40 ccm eingedampfte und zuvor entfärbte Braunsteinfiltrat schied — mit Eis gekühlt — die Oxydations-säure auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure in Form einer weissen körnigen Masse ab. Durch Krystallisation aus heissem Wasser wurde sie prächtig krystallisirt erhalten — wenn die Lösung verdünnt war, als dendritisch angeordnete, glasglänzende Nadeln vom constanten Schmp. 177—177.5°. Aus der mit Alkali versetzten Mutterlauge wurden ca. 0.6 g unverändertes Ausgangsmaterial wieder-gewonnen. Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für C₁₀H₈N₃O₂.

Procente: C 59.11, H 4.43, N 20.69.
Gef. » » 59.40, » 4.70, » 20.84.

Bei 60—70° vollzieht sich die Oxydation unter sonst gleichen Bedingungen noch viel glatter; nach etwa 15 Minuten — es waren alsdann 147 ccm der Mischung verbraucht — war die Operation beendet; die Menge des reducirten Permanganats ist 4.4 g, während die Theorie 4.2 g verlangt. Dementsprechend war auch die Quantität der isolirten Säure die nach der Gleichung (s. oben) berechnete. Unverändertes Phenylacetylmethyltriazol war ebensowenig nachweisbar wie etwa Oxalsäure.

Die Säure erwies sich identisch mit der von Bladin aus Cyanamidrazon erhaltenen. Diese Identität ergibt sich auch aus folgenden Beobachtungen, die mit denen Bladin's genau übereinstimmen.

Silbersalz, aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisirbar und so in Form feiner, glasglänzender Nadelchen erbältlich. Trocken ist es lichtbeständig. Enthält 1.5 Mol. Wasser, welche bei 125° entfernt wurden.

Analyse: Ber. für C₁₀H₈N₃O₂Ag + 1.5 H₂O.

Procente: H₂O 8.00, Ag 32.00.
Gef. » » 8.11, » 32.20.

Kupfersalz, hellblauer Niederschlag mit 1.5 Mol. Krystallwasser.

¹⁾ Bamberger und Lorenzen, diese Berichte 25, 3541. Näheres werden wir demnächst mittheilen und findet sich in der Dissertation von Hrn. de Gruyter.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_8N_3O_2)Cu + 1.5H_2O$.

Procente: H_2O 5.5, Cu 12.8.

Gef. » » 5.83, » 12.62.

Nitrosäure¹⁾, mittels rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure darstellbar, krystallisirt aus Eisessig in Aggregaten ziemlich grosser, tafelförmiger Prismen vom Schmp. 185^0 (Bladin 184.5^0). Enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O .

Analysen. Ber. für $C_{10}H_8N_3O_2 \cdot NO_2 + H_2O$.

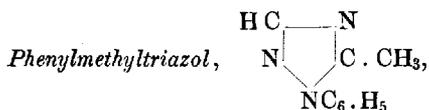
Procente: H_2O 6.8.

Gef. » » 6.5.

Ber. für H_2O freie Subst.

Procente: N 22.6.

Gef. » » 22.76.



ist schon von Bladin, aber als ein bei -15^0 nicht erstarrendes Oel erhalten worden²⁾.

Man stellt es dar durch Erhitzen des Silbersalzes (gemengt mit dem doppelten Gewicht Thonkackepulver, in Portionen von je 1.5 g des Gemisches) oder besser durch Erhitzen der (ganz reinen) Säure selbst.

Sobald dieselbe (2 g) im Schmelzen ist, erniedrigt man die Temperatur des Oelbades um 10—15 g und erwärmt so lange, als noch mittels Barytwasser merkliche Kohlensäureentwicklung bemerkbar ist. Dann giesst man vorsichtig 40—50 ccm Wasser auf und taucht nach jedesmaligem Zusatz das Kölbchen für 1—2 Minuten wieder in das heisse Oelbad. Bei dieser Manipulation löst sich ein Theil des nach dem Erhitzen zurückbleibenden Oeles, um sich nach einigen Stunden in ziemlich langen, farblosen Prismen wieder abzuscheiden. Uebrigens erstarrt auch der ungelöste Theil grösstentheils; etwa flüssig Bleibendes beseitigt man durch Decken mit wenig Aether. Einmal in starrer Form — lässt sich die Base ohne Schwierigkeit (z. B. aus wenig heissem Alkohol, den man vorsichtig mit Wasser versetzt) umkrystallisiren.

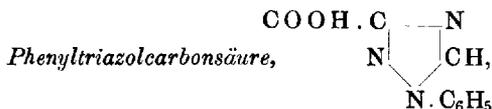
¹⁾ Der Nachweis der Identität wurde auf so sorgfältige Weise (mit Heranziehung auch von Derivaten) geführt, weil die Identität der Phenylmethylnitriazolcarbonsäuren den bisherigen Ansichten widerspricht und die Grundlage unserer theoretischen Auseinandersetzungen bildet. Erst diese Identitätserkenntniss hat uns zur Kritik der Bladin'schen Arbeiten und zu den Cyanphenylhydrazinsynthesen veranlasst.

²⁾ Dies ist die einzige ungenaue Beobachtung Bladin's, dessen Angaben wir sonst durchgehends bestätigt fanden.

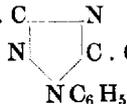
Die Base schmilzt constant bei 191°, sintert aber schon bei 186°. In verdünnten Säuren ist sie leicht löslich; Alkalien scheiden sie ölig wieder ab. Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für $C_9H_9N_3$.

Procente: N 26.41.
Gef. » » 26.25.



wurde direct durch Oxydation des Phenylacetylmethyltriazols, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \text{---} \text{N}$



erhalten, als statt Soda (s. oben) Kaliumhydrat zugesetzt wurde. Auch diese Säure erwies sich identisch mit der auf anderem Wege von Bladin erhaltenen.

Natürlich kann sie auch durch Oxydation der indermediär entstehenden, oben beschriebenen Phenylmethyltriazolcarbonsäure dargestellt werden. Da Bladin den Verlauf dieses Processes bereits ausführlich geschildert hat, können wir von der Beschreibung unserer Versuche Abstand nehmen¹⁾. Wir fanden den Schmelzpunkt 185° (Bladin 183—184°). Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

Ber. für $C_9H_7N_3O_2$.

Procente: N 22.22.
Gef. » » 22.48.

Auch der Methylester zeigte die von Bladin angegebenen Eigenschaften (Schmp. 116.5°—117°).

Synthese des Cyanamidrazons aus Flaveanwasserstoff.

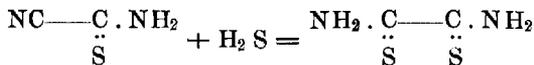
Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass sich Flaveanwasserstoff bei (nicht zu langem) Kochen mit Alkohol nicht zersetzt, wurde eine kalte alkoholische Lösung mit 3.1 g Phenylhydrazin vermischt.

Die sich stark erwärmende Flüssigkeit fing sofort an, Schwefelwasserstoff zu entwickeln und setzte nach einigen Secunden gelbrothe, knollenartig zusammengewachsene Nadelchen ab, welche alsbald die sich braunroth färbende Flüssigkeit ganz erfüllten. Zur Vollendung der Reaction wurde noch eine Viertelstunde erwärmt.

Das Ausgeschiedene — durch Krystallisation aus Alkohol in rothen Nadeln erhalten — erwies sich durch Schwefelgehalt, Verhalten beim Erhitzen und gegen Bleiacetat, Ueberführbarkeit in Diamidrazon (s. unten) u. s. w. als Rubeanwasserstoff; er entsteht

¹⁾ Näheres in Hrn. de Gruyter's Dissert.

offenbar durch Addition des zunächst abgespaltenen Schwefelwasserstoffs an unveränderten Flaveanwasserstoff:



Das Filtrat schied, in Wasser gegossen, zunächst eine braune, harzige Materie ab die, sofort abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und filtrirt wurde¹⁾ — dann bildete sich allmählich eine gelbe, krystallinische Substanz. Mit Hilfe von Thierkohle mehrere Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt, nahm letztere die Form eigenthümlich gezackter, meist aus federartig gestalteten Aggregaten bestehender Blättchen an, die sich gegen 160° zu bräunen anfangen, um bei wenig höherer Temperatur zu einem dunkeln Oel zusammenzuschmelzen. Dieses — ferner das Verhalten gegen Säuren, Alkalien und Silbernitrat — lassen über die Identität mit E. Fischer's²⁾ »Dicyanphenylhydrazin« keinen Zweifel.

Analyse: Ber. für C₈H₈N₄.

Procente: N 35.00.

Gef. » » 34.87.

Synthese des Diamidrazons aus Rubeanwasserstoff.

Nach einer Vorprobe (wie im vorigen Versuch) wurden 5 g Rubeanwasserstoff — in Alkohol suspendirt — mit 15 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhitzt. Reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung³⁾ zeigt den sofortigen Eintritt der Reaction an. Sobald eine abfiltrirte Probe die Kalireaction (s. unten) in intensiver Weise giebt, lässt man erkalten und findet alsdann eine reichliche Krystallisation fast farbloser Nadeln vor, welche sofort abzusaugen sind, da sich bei längerem Stehen anders geformte, gelbe Kryställchen eines zweiten Reactionsproducts beimengen.

Durch wiederholtes fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol lassen sich beide trennen.

Der in silberweissen Nadeln zuerst anschliessende Körper war auf Grund der ausführlichen Charakteristik, welche A. Senf entworfen hat, leicht als »Cyanphenylhydrazin« zu identificiren; alle Angaben⁴⁾ — insbesondere die weinrothe Färbung, welche auf Zusatz von alkoholischem Kali oder Ammoniak erfolgt — trafen zu, mit

1) Dies Filtrat, welches noch andere Producte enthalten mag, wurde nicht untersucht.

2) Ann. d. Chem. 190, 140.

3) Schon Ephraim theilte mit (diese Berichte 22, 2306), »dass Phenylhydrazin aus Rubeanwasserstoff Schwefelwasserstoff entwickelt«.

4) Senf, Journ. f. prakt. Chem. 35, 535. Auch den Schmelzpunkt fanden wir entsprechend seiner Angabe bei 226°, doch ist zu bemerken, dass er mit dem Tempo des Erhitzens etwas variabel ist.

Ausnahme einer: dass conc. Schwefelsäure eine indigblaue Lösung erzeuge. Unsere Substanz wurde vielmehr mit citronengelber Farbe aufgenommen. Wir überzeugten uns aber alsbald, dass dieser scheinbare Widerspruch auf einem Irrthum Senf's beruht, denn auch seine Substanz, die wir genau nach Vorschrift aus Phenylhydrazin und Cyan darstellten, verhielt sich gegen Schwefelsäure ganz wie die unsrige.

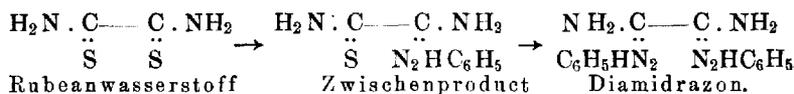
Die Analyse bestätigte die Identität:

Ber. für $C_{14}N_6H_{16}$.

Procente: N 31.34.
Gef. » » 31.80.

Die zweite, aus Alkohol in derben, gelben Prismen krystallisirende und darin etwas leichter als Diamidrazon lösliche Substanz bräunt sich bei 160° und schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 197° (schlecht zu beobachten). Sie giebt die Kalireaction des erstbeschriebenen Products nicht und ist schwefelhaltig.

Da sie in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin das Diamidrazon liefert, so dürfte sie ein der Bildung des letzteren vorausgehendes Zwischenproduct sein:



Dazu stimmt auch das Resultat der Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4S$.

Procente: N 28.87.
Gef. » » 29.36.

Synthese des Diamidrazons aus Cyanamidoxim.

Cyanamidoxim wurde in 50procentiger Essigsäure mit einem erheblichen Ueberschuss von Phenylhydrazin längere Zeit gekocht, indem das verdampfende Wasser und Phenylhydrazin zeitweilig ersetzt wurde. Dabei schieden sich in der Flüssigkeit kleine glänzende, fast farblose Blättchen ab, welche nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Alkohol rein waren und sämtliche Eigenschaften des Diamidrazons zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_6$.

Procente: N 31.34.
Gef. » » 32.04.