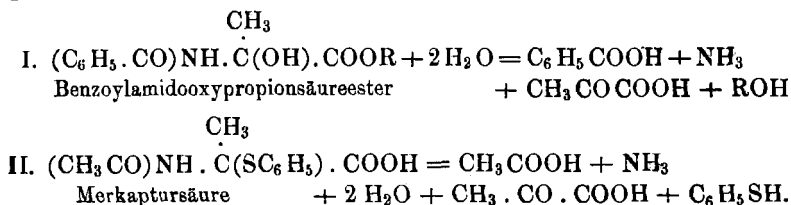


welche mit Phenylhydrazin in Phenylhydrazonbrenztraubensäure übergeführt wird.

Die Spaltung des Benzoylamidoxypropionsäureesters entspricht somit derjenigen der Mercaptursäuren und des Cysteins, wie aus folgender Zusammensetzung ersichtlich ist:



Man sieht, dass, wenn es gelingt, die Hydroxylgruppe des Benzoylamidopropionsäureesters durch einen Mercaptanrest oder durch eine SH-Gruppe zu ersetzen, ein einfacher Weg zur Synthese der Mercaptursäuren bezw. des Cystins gegeben ist.

Ich bin damit beschäftigt, meine Untersuchung in dieser Richtung weiter zu führen, und hoffe, bald eingehend über ihre Ergebnisse berichten zu können.

Universitätslaboratorium, Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

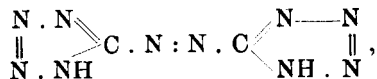
506. Johannes Thiele: Ueber Isocyanatetrabromid (Tetrabromformalazin).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften, München.]

(Eingegangen am 2. November.)

Eine im letzten Hefte der Berichte (26, 2360) enthaltene Notiz von Pulvermacher über ein polymeres Formalazin nöthigt mich zu einer kurzen Mittheilung über ein Bromderivat des einfachen Körpers.

Durch Oxydation der Amidotetrazolsäure¹⁾ in sehr stark alkalischer Lösung entstehen Salze des Azotetrazols:



welche nebst einer Anzahl Derivate an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden sollen. Das Reductionsproduct des Azotetrazols, das Hydrazotetrazol geht bei der Behandlung mit Brom zuletzt in das Isocyanatetrabromid oder Tetrabromformalazin, $\text{Br}_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CBr}_2$, über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 54.

Isocyanatetrabromid ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in Aether. Aus Eisessig krystallisirt es in grossen glänzenden Prismen, die indess aus der Flüssigkeit genommen sehr rasch matt werden. Schmelzpunkt 42°. In der Kälte riecht das Bromid nur wenig, in der Wärme besitzt es einen die Schleimhäute stark angreifenden Geruch:

Analyse: Ber. für $C_2N_2Br_4$.

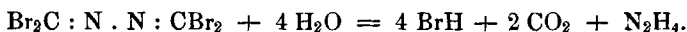
Procente: C 6.45, H 0.00, N 7.53, Br 86.02.

Gef. » » 6.58, 6.58, » 0.13, 0.11, » 7.80, 7.80, » 85.86, 86.14.

Molecular-Gewichtsbestimmung in Eisessig. Ber. 372.

Gef. 359, 380.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade geht das Tetrabromid rasch in Lösung, es entweichen Kohlensäure und Bromwasserstoff, wegen der oxydirenden Wirkung der Schwefelsäure mit Brom und Schwefligsäure gemengt; die schwefelsaure Lösung lässt auf Zusatz von Wasser viel Hydrazinsulfat fallen¹⁾, welches durch den Schmelzpunkt 256°, seine Reductionswirkung gegen Silber, Bildung des schwer löslichen Kupfersulfatdoppelsalzes²⁾ und des bei 93° schmelzenden Benzalazins charakterisirt wurde.



Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure greifen das Tetrabromid erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 250—300° an. Hydrazin tritt dabei nicht auf; in der schwefelsauren Lösung wird es von der Säure oxydirt, in der salzsauren in Stickstoff und Ammoniak gespalten³⁾.

Sehr empfindlich ist das Tetrabromid gegen Alkalien. Es löst sich in ätzendem Alkali bei gelindem Erwärmen rasch auf, die Lösung enthält indess kein Hydrazin, denn sie reducirt nicht. Säuert man dagegen an und erwärmt, so lässt sich jetzt Hydrazin durch Benzaldehyd oder durch das Reductionsvermögen der wieder alkalisch gemachten Flüssigkeit nachweisen.

Beim Destilliren der alkalischen Lösung des Bromids geht mit den letzten Antheilen der Flüssigkeit eine Verbindung über, die wegen ihrer leichten Veränderlichkeit noch nicht analysenrein gewonnen wurde. Da sie durch Säuren in Kohlensäure und Hydrazin zerfällt, dürfte sie *i*-Cyanoxyd, $OC : N . N : CO$ oder ein Polymeres sein.

Ist bei der Zersetzung des Tetrabromids durch Alkali ein oxydirbarer Körper, z. B. Alkohol, oder die Oxydule von Eisen, Mangan,

¹⁾ Hydrazinsulfat löst sich, wie ein Gegenversuch lehrte, bei gelindem Erwärmen reichlich in concentrirter Schwefelsäure und ist in dieser Lösung gegen Brom beständig. In wässriger Lösung wird es von Brom sofort oxydirt.

²⁾ Curtius, diese Berichte 26, 410; Schrader, Inaug.-Diss. Kiel 1893, S. 21.

³⁾ Fertig gebildetes Hydrazin verhielt sich bei Controllversuchen ebenso.

Zinn, zugegen, so tritt stets ein starker Geruch nach Isonitril auf. Derselbe Geruch tritt auf, wenn das Tetrabromid in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub unter Zusatz einer Spur Chlorzink zersetzt wird, und es ist zu vermuthen, dass hier das noch unbekanntes Isocyan, $C:N:N:C$, vorliegt. Die Vermuthung wird dadurch unterstützt, dass dieser riechende Körper durch Kochen, unter Zuhilfenahme eines Kohlensäurestromes ausgetrieben und durch heisse verdünnte Schwefelsäure geleitet, eine stark reducirende Lösung giebt, wie sie durch Zerfall des *i*-Cyans in Hydrazin und Ameisensäure entstehen müsste.

Vermuthlich wird man zum *i*-Cyan auch bequemer von Hydrazin und verschiedenen Derivaten derselben kommen. So sei bemerkt, dass das von Pulvermacher erwähnte Einwirkungsproduct von Brom auf polymeres Formalazin mit concentrirter Kalilauge erwärmt, einen zwar schwachen aber deutlichen Isonitrilgeruch giebt. Ich möchte die Fachgenossen bitten, mir die Versuche zur Darstellung des Isocyans für einige Zeit zu überlassen.

507. W. v. Miller und G. Rohde: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der K. T. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 2. November.)

Das prächtige Roth der Kermes, das in alter Zeit dem Purpur erfolgreiche Concurrenz¹⁾ machte, und das noch schönere der später (aus Amerika) importirten Cochenille lassen es leicht begreiflich erscheinen, dass, sobald die fortgeschrittene organische Chemie unseres Jahrhunderts sich an die Untersuchung des Indigo wagte, auch das kostbare Farbpigment der Cochenille auf seine Zusammensetzung geprüft wurde.

Warren de la Rue hat 1847²⁾ die erste bedeutende Untersuchung über den Cochenillefarbstoff ausgeführt, nachdem vor ihm John³⁾, Pelletier und Caventou⁴⁾ (1818), Fr. Preisser⁵⁾ und A. E. Arppe⁶⁾ Arbeiten über das gleiche Thema publicirt hatten⁷⁾. Nachdem Warren

¹⁾ W. v. Miller, »Alte und neue Farbstoffe«, Bayr. Industr.- u. Gew.-Bl. 1882, S. 82.

²⁾ Ann. d. Chem. 64, 1. ³⁾ Tableaux chimiques du regne animal.

⁴⁾ Ann. de Chim. et de Phys., 2 sér., T. 8, S. 250 und Journ. de Pharm., 2 sér., T. 4, S. 193.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 52, 375. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 55, 101.

⁷⁾ Auch schon die Alchemisten Drebbel (1630) und Glauber haben sich mit der Untersuchung des Cochenillefarbstoffs beschäftigt.