

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}N_3SO \cdot HCl$ .

Procente: C 48.26, H 5.85, N 15.36, Cl 12.97, S 11.70.

Gef. » » 48.08, » 6.18, » 15.19. » 12.87, » 11.42.

Das Hydrochlorat schmilzt nicht scharf gegen  $175^{\circ}$  unter Zersetzung. Es löst sich leicht in kaltem Wasser und ziemlich leicht in heissem Alkohol.

Diese neue Base entsteht aus dem Thioharnstoff nach der Gleichung:



Aus dem Acetal wird also ebenso wie bei der Behandlung des Acetalylphenylthioharnstoffs durch concentrirte Schwefelsäure<sup>1)</sup> nur eine Aethoxygruppe abgespalten und dann wahrscheinlich ein Kohlenstoffstickstoffring gebildet, dessen Structur durch weitere Versuche festzustellen ist.

### 36. Emil Fischer und Franz Müller:

#### Ueber die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Phenylhydrazin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. Januar.)

Beim Erhitzen des Phenylhydrazins mit starker Blausäure auf  $100^{\circ}$  entsteht, wie der Eine von uns früher angegeben hat<sup>2)</sup>, neben einem dunkelgefärbten Oel in geringer Menge eine krystallisirte Base, welche als directes Additionsproduct der angewandten Agentien aufgefasst und mit den Amidinen in Parallele gestellt wurde.

Die genauere Untersuchung derselben hat aber ergeben, dass die Verbindung nicht die Formel  $C_7H_9N_3$ , sondern  $(C_7H_8N_3)_2$  besitzt und mit dem von Senf dargestellten Cyanphenylhydrazin<sup>3)</sup> identisch ist. Der frühere Irrthum erklärt sich aus dem geringen Unterschied in den procentischen Werthen, welche die beiden Formeln verlangen. Diese Bildung des Cyanphenylhydrazins aus Cyanwasserstoff unter den von uns angewandten Bedingungen ist ein sehr merkwürdiger Vorgang, welcher der empirischen Gleichung:



entspricht. Da der Wasserstoff nicht in Gasform auftritt, so wird er wahrscheinlich vom Phenylhydrazin aufgenommen, welches dann hier in ähnlicher Weise oxydirend wirken würde, wie bei der Bildung der

<sup>1)</sup> Wohl und Marckwald, diese Berichte **22**, 577.

<sup>2)</sup> E. Fischer, Diese Berichte **22**, 1933.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem., neue Folge **35**, 531.

Osazone aus den Zuckerarten. Ob nun aber diese Oxydation die Blausäure selbst trifft, oder ob sie erst stattfindet, nachdem dieselbe sich mit dem Phenylhydrazin vereinigt hat, liess sich nicht entscheiden.

Die Ausbeute betrug unter den früheren Versuchsbedingungen höchstens 5 pCt. und das Product war ziemlich schwierig zu reinigen; etwas bessere Resultate erhält man bei folgender Abänderung:

Ein Gemisch von 100 g Phenylhydrazin, 50 g Wasser und 2<sup>1)</sup> ccm wasserfreier Blausäure wurde im verschlossenen Gefäss 48 Stunden auf 60° erhitzt, dann die nach 12stündigem Stehen in der Kälte ausgeschiedene Krystallmasse abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug 8—8.5 pCt. des angewandten Phenylhydrazins, und das Product war nur wenig gefärbt. Die Analyse des 2 Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirten, aus glänzenden Blättchen bestehenden Körpers führte zu der Formel:  $C_7H_8N_3$ , bezw.  $C_{14}H_{16}N_6$ :

Analyse: Ber. Procente: H 5.97, C 62.69.

Gef. » » 6.01, » 62.89.

Die früheren Angaben über Schmelzpunkt und andere Eigenschaften können wir vollauf bestätigen; dieselben stimmen aber auch genau mit der Beschreibung überein, welche Senf von dem Cyanphenylhydrazin macht.

In neuester Zeit hat Bladin <sup>1)</sup> durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und seinen Homologen Diritriazolverbindungen dargestellt, welche schön krystallisirende Körper sind. Wir hatten dieselben Verbindungen aus unserem Präparat hergestellt, bevor seine Identität mit dem Cyanphenylhydrazin erkannt war, und da ihre Eigenschaften den Angaben Bladin's entsprechen, so ist dieses ein neuer Beweis für die Gleichheit der Ausgangsmaterialien.

#### Bis-phenyl-methyltriazol

entsteht nach Bladin aus Cyanphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid nach der Gleichung:



Das von uns dargestellte Präparat besass ebenfalls die Zusammensetzung  $(C_9H_8N_3)_2$ :

Ber. für  $C_{18}H_{16}N_6$ .

Procente: H 5.06, C 68.35.

Gef. » » 5.32, 5.39, » 68.28, 68.49.

Bis-phenyl-äthyltriazol und Bis-phenyl-propyltriazol, aus Propionsäure- bezw. Buttersäureanhydrid dargestellt, besaßen den von Bladin angegebenen Schmelzpunkt.

<sup>1)</sup> Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen: Abhandlung der Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Upsala 1893.

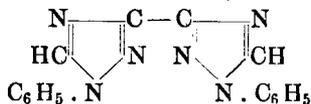
Endlich haben wir noch mit der aus Blausäure bereiteten Base und Ameisensäure eine Dtriaazolverbindung dargestellt, welche von Bladin noch nicht beschrieben ist. Zu dem Zweck wurde das Cyanphenylhydrazin mit der 4fachen Menge reiner Ameisensäure 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die rothbraune Lösung schied bei längerem Stehen den grössten Theil der neuen Verbindung krystallisirt ab. Den Rest gewinnt man aus der Mutterlauge durch Verdünnen mit Wasser. Zur Analyse wurde der Körper ein Mal aus Alkohol und dann aus Eisessig umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analysen: Ber. für  $C_{16}H_{12}N_6$ .

Procente: H 4.17, C 66.67.

Gef. » » 4.29, » 66.43.

Die Substanz wäre nach der von Bladin angewandten Nomenclatur: Bis-phenyltriaazol zu nennen und nach den neueren Versuchen von Andreocci, Widman, Bamberger und de Gruyter über die Triazole wohl in folgender Weise zu formuliren:



Sie schmilzt bei 277—278° (corr.), ist in heissem Eisessig ziemlich leicht, in heissem Alkohol dagegen recht schwer und in Wasser garnicht löslich. In verdünnten und concentrirten Mineralsäuren löst sie sich in der Hitze und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

### 37. S. Tanatar: Ueber die Reaction zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit.

[Berichtigung.]

(Eingegangen am 4. Januar.)

Zu meiner vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand im Journ. d. russ. chem. Ges. (die in diesen Berichten referirt ist<sup>1)</sup>) habe ich zu berichtigen, dass der Zusatz von Kalk die Ausbeute an untersalpetriger Säure vermindert. Ueberhaupt geht die Reaction in alkalischen Lösungen und in Gegenwart von Magnesia, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd und kohlensaurem Kalk viel schlechter. Wird die sauer reagirende Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zuerst neutralisirt, so reagirt sie nicht mit Natriumnitritlösung. Die heftige Reaction zwischen festem salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit bleibt aus, wenn einer von diesen Körpern mit Kalk, Magnesia oder Zinkoxyd gemischt ist. Es scheint, dass nur freie salpetrige Säure auf Hydroxylaminsalze einwirkt.

Odessa, Universität, 12/24. December 1893.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, Ref. 764.