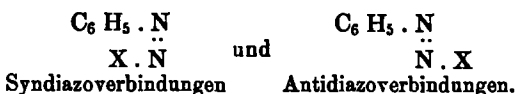


349. A. Hantzsch: Ueber stereoisomere Diazoamidverbindungen.

(Eingegangen am 6. Juli.)

Diazoverbindungen existiren nach meinen kürzlich publicirten Untersuchungen in zwei Stereoisomeren, nämlich entsprechend den Configurationen als



Diese Stereoisomerie zeigt sich, wie in der erwähnten Abhandlung bereits angedeutet, auch bei den Diazoamidverbindungen, z. B. beim Diazoamidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5$.

In Folge dieser Erscheinung wird man bei Diazoamidokörpern, wenn sie etwas complicirter zusammengesetzt sind, mit der gewöhnlichen Bezeichnungweise nicht mehr überall auskommen, deren Unzweckmässigkeit ja ohnehin allgemein empfunden wird. Ich werde die »Diazoamidverbindungen« daher, wenn nöthig, auch als Benzoldiazoamide (Anilide u. s. w.) unterscheiden.

Die stereoisomeren Diazoamidobenzole = Benzoldiazoanilide sind danach

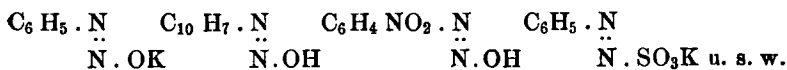


Die längst bekannten, gewöhnlichen Diazoamidverbindungen gehören der Antireihe zu; sie stehen im Gegensatz zu den gewöhnlichen Diazobenzolsalzen, welche in der Synconfiguration bestehen.

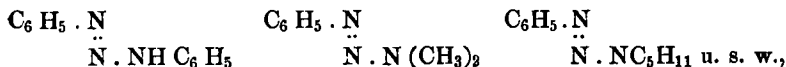
Sie repräsentiren danach, mit anderen Worten, den stabileren Gleichgewichtszustand und sind an die Seite zu stellen den bisher sogenannten »Isodiazoverbindungen«; d. i. dem Antidiazoanzobenzolkalium, dem freien Antidiazonaphthalin, dem Paranitroantidiazoanzobenzolhydrat (bisherigen Paranitrophenylnitrosamin) und den gelben, stabilen Alkalisalzen der Benzoldiazosulfonsäure¹⁾.

¹⁾ Durch die Freundlichkeit des Hrn. E. Fischer bin ich auf eine in meiner Arbeit über stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfonsäure (diese Berichte 27, 1726) enthaltene Ungenauigkeit aufmerksam gemacht worden. Das gelbe, stabile Kaliumsalz dieser Säure, welches übrigens exsiccator trocken wasserfrei ist, darf nicht als »Strecker'sches Salz« bezeichnet werden. Strecker hat nur das farblose hydrazinsulfonsaure Salz beschrieben, E. Fischer dagegen zuerst das gelbe Diazosalz dargestellt und analysirt. (Ann. d. Chem. 190, 71.)

Analog dieser Reihe

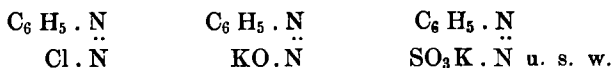


verhalten sich also die bisher bekannten Diazoamidverbindungen:

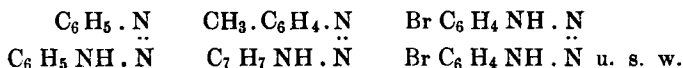


Sie kuppeln direct ebenso wenig, als die in der oberen Spalte angeführten Diazoverbindungen; wenn sie mit alkalischen Phenolen Farbstoffe zu bilden scheinen, so geschieht dies höchstens in saurer Lösung, also unter Bedingungen, unter welchen die säurestabile Synconfiguration durch Umdrehung hergestellt worden sein könnte. Sie zersetzen sich ferner bekanntlich nicht, wie dies für die gewöhnlichen Diazosalze in höchstem Grade charakteristisch ist, intramolecular unter Abstossung der beiden Diazostickstoffe als molecularen Stickstoff.

Die neu entdeckten stereoisomeren Diazoamidverbindungen gehören der Synreihe zu und kommen damit an die Seite der gewöhnlichen Diazosalze, des eigentlichen Diazobenzolkaliums und der labilen Salze der Benzoldiazosulfonsäure. Diesen Verbindungen



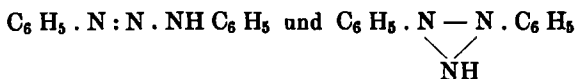
entsprechen also die Diazoamidverbindungen



Alle diese analog configurierten Körper geben direct, z. B. mit alkalischem β -Naphthol, Azofarbstoffe; sie zerfallen sehr leicht unter Ausstossung des Diazostickstoffs, meist schon bei sehr gelinder Wärme. Sie sind endlich labiler und gegenüber den harmlosen, erst über dem Schmelzpunkt schwach verpuffenden Antidiazoamidverbindungen sämmtlich mehr oder minder explosiv. Sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern einen Verpuffungspunkt. Am beständigsten ist hierin die Toluolverbindung, welche erst beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure explosionsartig zersetzt wird. Das Benzol-syndiazoanilid verpufft bisweilen sehr heftig im Sonnenlicht und das vorläufig nur in kleiner Menge dargestellte *p*-Bromderivat detonirt in trockenem Zustande, ähnlich dem Knallquecksilber, unter scharfem Knall schon beim gelinden Reiben.

Als »labilere« Formen können die Syndiazoamidverbindungen in die stabileren Antiverbindungen übergeführt werden; doch werde auf die näheren Umstände erst weiter unten eingegangen.

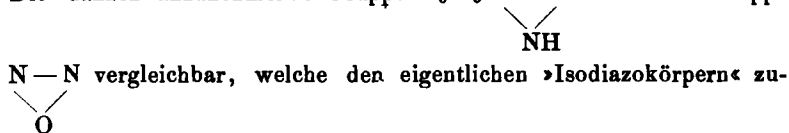
Die hier mitgetheilten Thatsachen enthalten insofern bereits eine Widerlegung der Möglichkeit, die Isomerie der Diazoamidobenzole auf Strukturverschiedenheit gemäss den Formeln



zurückzuführen, als eben das gesammte Verhalten und die gegenseitigen Beziehungen der beiden Isomeren durch die obigen Configurationsformeln völlig befriedigend ausgedrückt werden.

Umgekehrt würden die soeben aufgestellten Strukturformeln erstens alle diese Beziehungen unerklärt lassen, zweitens aber auch die Analogie der beiden Reihen der Diazoamidverbindungen mit den beiden Reihen der übrigen Diazokörper (z. B. den beiden Salzreihen der Benzoldiazosulfonsäure) völlig verdunkeln.

Endlich würde die zweite der obigen Strukturformeln einem bei echten Diazoverbindungen noch nie beobachteten Typus entsprechen. Die danach anzunehmende Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{N}$ wäre der Gruppe



kommen müsste, bisher aber eben noch bei keiner eigentlichen Diazo-Verbindung nachgewiesen worden ist.

Direct gegen die Strukturverschiedenheit spricht endlich der Umstand, dass Diazoamidverbindungen bekannt sind, welche wegen ihrer Entstehung nur auf die erste Strukturformel bezogen werden können, z. B. das Benzoldiazopiperidid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N} (\text{C}_5\text{H}_{11})$, dass diese aber gleich den gewöhnlichen Diazoamidverbindungen die Eigenschaften der Antireihe besitzen.

Damit würden die neuen Isomeren der zweiten Strukturformel entsprechen, also gar nicht »echte« Diazoverbindungen sein, während sie gerade umgekehrt die echten »Diazo«-Eigenschaften der Diazobenzolsalze in viel höherem Grade besitzen, als die Isomeren der anderen Reihe.

Ogleich diese Ueberlegungen meines Erachtens bereits genügen, um die zweite Strukturformel und damit die Strukturverschiedenheit der beiden Isomeren auszuschliessen, so sind doch noch Untersuchungen im Gange, die Möglichkeit derartiger Strukturformeln a priori zu beseitigen; es würde dies gelingen, wenn Diazoamidverbindungen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NR}_1\text{R}_2$, also solche ohne ein bewegliches Wasserstoffatom, in zwei verschiedenen Formen nachgewiesen werden könnten.

Die Entstehung der Benzolsyndiazoanilide ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerth.

Das neue Diazoamidobenzol wurde, gewissermaassen zufällig oder gegen die Erwartung, bei meinen Bemühungen erhalten, structuridentische Diazoäther von der Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OCH_3$ zu isoliren¹⁾. Speciell sollten solche der Synreihe aus gewöhnlichen Diazobenzolsalzen hergestellt und mit denen der Antireihe verglichen werden, von welcher letzteren bisher allerdings auch nur ein einziger Repräsentant in Gestalt des von Pechmann aus Nitroantidiazobenzolsilber und Jodmethyl erhaltenen Aethers bekannt ist.

Nachdem vorläufige Versuche, Kalium- und vor Allem Silber-salze der Syndiazobenzole mit Jodmethyl in Sauerstoffäther überzuführen, an der grossen Zersetzlichkeit der Producte gescheitert waren, wurde die Ausführbarkeit der Reaction



geprüft.

Trocknes Diazobenzol- bzw. Diazotoluolchlorid wurde nach der schönen Methode von Knoevenagel bereitet, wobei nur betont werde, dass das hierzu erforderliche reine Amylnitrit aus dem käuflichen, fast stets unreinen Präparate durch Auffangen der gegen 100° siedenden Antheile zu isoliren ist — widrigenfalls die Diazotirung missglückt. Das getrocknete Diazobenzolchlorid, dessen Reinheit analytisch festgestellt wurde (ber. Procente: Cl 25.3, gef. 25.2), wurde in absolut methylalkoholischer Lösung im Kältegemisch mit der berechneten Menge einer Lösung von Natrium in Holzgeist sehr vorsichtig und unter fortwährendem Schütteln versetzt. Hierbei trat schon vor dem Zusatz der ganzen Alkoholatlösung ohne irgendwie erhebliche Stickstoffentwicklung ein gelblicher Niederschlag auf, der mit Eiswasser versetzt und rasch ausgewaschen wurde. Dieses Product wurde anfangs für den erwarteten Diazobenzolmethyläther gehalten, um so mehr, als die Stickstoffbestimmungen für diese Formel sehr gut stimmten (ber. Procente: N 20.6, gef. 20.8). Allein die vollständige Analyse erwies die sauerstofffreie Formel $C_{12}H_{11}N_3$, und damit die Isomerie der neuen Substanz mit dem bekannten Diazoamidobenzol.

Die Entstehung einer solchen Verbindung unter den obwaltenden Bedingungen war freilich völlig unerwartet und ist auch jetzt noch nicht aufgeklärt. Zu ihrer Bildung bedarf es zweier Moleküle Diazobenzolchlorid, $C_6H_5N_2Cl$, aber nur dreier Atome Stickstoff; es muss also das vierte Stickstoffatom ausgeschaltet werden; aber in welcher

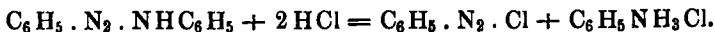
¹⁾ Die Versuche über Diazoäther sollen, da inzwischen die Stereoisomerie der Diazoverbindungen auch ohne derartige Aether hat nachgewiesen werden können, mit Rücksicht auf ähnliche Versuche Bamberger's u. A. nicht weiter fortgesetzt werden.

Form dies geschieht, hat noch nicht ermittelt werden können. Diese Versuche wurden vorläufig um so mehr zurückgestellt, als es sich ja in erster Linie darum handeln musste, eine durchsichtigere Bildungsweise des neuen Benzoldiazoanilids aufzufinden.

Zunächst wurde festgestellt, dass der Methylalkohol unwesentlich ist, und dass das Natriummethylat durch Natriumcarbonat ersetzt werden kann. Das neue Diazoanilid entsteht auch, wenn man eine eiskalte, aus trockenem und reinem Diazochlorid bereitete concentrirte wässrige Lösung — die auf übliche Weise hergestellten Diazolösungen eignen sich hierzu schon wegen ihrer Verdünnung nicht — in eine völlig gesättigte, noch feste Krystallsoda enthaltende Natriumcarbonatlösung unter fortwährendem Rühren einträgt und dafür sorgt, dass stets ein Ueberschuss des Carbonats bestehen bleibt.

Sodann wurde versucht, aus denselben Componenten, welche das bekannte Diazoamidobenzol erzeugen, d. i. aus Diazobenzolchlorid und Anilin, unter veränderten Reactionsbedingungen das neue Stereoisomere herzustellen; es wurden also gleichmoleculare Lösungen von reinem Diazobenzolchlorid und salzsaurem Anilin vermischt und unter starker Kühlung in einen grossen Ueberschuss von Soda eingetragen. Der so fast quantitativ entstandene gelbliche Niederschlag von Diazoamidobenzol ist zwar sehr reich an dem neuen Syn-Isomeren, enthielt jedoch stets nicht unbeträchtliche, anscheinend wechselnde Mengen des Antiderivats; beim Behandeln mit eiskaltem Alkohol wurde letzteres gelöst und als solches identificirt, während das in Alkohol viel schwerer lösliche Synderivat hierbei grösstentheils zurückblieb. Auch lag der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt der direct entstandenen Fällung stets zwischen dem der beiden Isomeren, wenn schon immer viel näher an dem des niedriger schmelzenden Benzolsyndiazoanilids.

Durch diese Beobachtungen wurde eine Modification des Verfahrens nahe gelegt. Vielleicht würde das neue labile Isomere ausschliesslich entstehen, wenn das Anilinchlorhydrat und das Diazochlorid, welche bei der Hygroskopicität des letzteren doch nie genau gleichmoleculär abgewogen werden können, in wirklich gleichmoleculärer Mischung mit Natriumcarbonat behandelt werden könnten. Eine solche Mischung entsteht nun durch Zerlegen des bekannten Diazoamidobenzols mit trockenem Salzsäuregas:



Dieses aus absolut ätherischer Lösung gefällte Salzgemisch verhält sich in der That der Erwartung gemäss: Wird es im Kältegemisch in Wasser gelöst und in concentrirtes, festes Salz enthaltende Sodalösung eingetragen, so entsteht reines Benzolsyndiazoanilid vom Zersetzungspunkt 75°.

Diese Reaction ist auch deshalb bemerkenswerth, weil sie eine, allerdings indirecte, Umwandlung des Antidiazooanilids in Syndiazooanilid bedeutet.



bildet ein lichtgelbes Pulver von mikrokrystallinischer Beschaffenheit, ist in Wasser garnicht, in Alkohol schwer, in Aether ziemlich, in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich; aus der Alkohol- und Acetonlösung wird es durch Wasser in kaum gefärbtem Zustande gefällt, während das gewöhnliche Benzolantidiazooanilid nicht nur in fester Form bekanntlich deutlich gelb gefärbt ist, sondern auch aus seiner Lösung durch Wasser gelblich niedergeschlagen wird. Das Syndiazooanilid verschmiert, namentlich in unreinem Zustande, in Lösung sehr leicht unter Entwicklung von Stickstoff, so dass es durch Umkrystallisiren nicht mit Vortheil gereinigt werden kann, vielmehr alle Sorgfalt darauf zu verwenden ist, aus reinen Ausgangsmaterialien direct das reine Präparat zu erhalten.

Beim tagelangen Aufbewahren auch der möglichst reinen Substanz im Exsiccator färbt sie sich erst oberflächlich graubraun und wird schliesslich, obgleich sehr langsam, in eine zähe Masse verwandelt.

Schon beim Erwärmen auf 25—30° entwickelt sie in alkoholischer oder benzolischer Lösung Stickstoff, welche Zersetzung, wenn man nicht kühlt, durch die hierbei frei werdende Wärme sehr lebhaft wird. Die so gebildeten Zersetzungsproducte werden genauer untersucht. Benzolsyndiazooanilid verpufft beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure und beim Erwärmen in trockenem Zustande bei 75° unter lebhafter Feuererscheinung. Dass es im Sonnenlicht bisweilen explosionsartig zerfällt, wurde bereits oben erwähnt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$.

Procente: C 73.1, H 5.6, N 21.3.

Gef. » » 72.7, » 6.0, » 20.8.



wird am besten aus *p*-Diazotoluolchlorid und Natriummethylat oder concentrirter Sodalösung erhalten; durch Spaltung des gewöhnlichen Diazoamidotoluols mit trockner Salzsäure und Rückbildung desselben durch Sodalösung wurde hier — im Gegensatz zur Benzolverbindung — bisher stets ein Gemisch der beiden Stereoisomeren erhalten. Syndiazoamidotoluol ist äusserlich dem Benzolderivat überaus ähnlich, nur, wie die meisten Diazotoluolverbindungen, beständiger als die analogen Diazobenzolverbindungen. Es explodirt zwar auch bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, aber beim Erhitzen für sich erst bei 78° und ist bisher noch nie im Sonnenlichte spontan zerfallen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$.

Procente: N 18.7.

Gef. » » 19.5.

p-Brombenzolsyndiazo-Bromanilid, $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{N}$
 $\text{BrC}_6\text{H}_4 \text{NH} \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{N}$

wurde bisher nur in kleiner Menge erhalten und erst flüchtig untersucht. Es bildet sich bereits, wenn man eine auf gewöhnliche Weise diazotirte Lösung von *p*-Bromanilin in der Kälte in überschüssige concentrirte Sodalösung, allfällig unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, einträgt. Alsbald fällt ein lichtgelbes Pulver nieder, welches die allgemeinen Eigenschaften der oben erwähnten Verbindungen besitzt. Freilich explodirt es in trockenem Zustande fast regelmässig beim leichten Druck, so dass von seiner Analyse vorläufig abgesehen wurde.

Als echte Diazoamidverbindungen erweisen sich die neuen Isomeren dadurch, dass sie in absolut ätherischer Lösung genau wie die gewöhnlichen Diazoamidverbindungen in Salze der Diazokörper und Salze der aromatischen Amine gespalten werden; das Diazobenzolchlorid wurde durch seine charakteristischen Reactionen, das Anilin nach Zerstörung der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser übergetrieben und identificirt.

Die Farbstoffbildungsfähigkeit der neuen Isomeren, das Characteristicum ihrer Zugehörigkeit zur Synreihe, tritt am deutlichsten zu Tage, wenn man dieselben mit Alkohol oder Aceton übergiesst und mit einer möglichst wenig freies Natron enthaltenden alkalischen Lösung von β -Naphtol übergiesst. Alsdann tritt die Färbung rasch ein, wird in einigen Secunden sehr intensiv und bleibt alsdann auch beim Zusatz von Wasser oder etwas Alkali bestehen. Die gewöhnlichen Antidiazoamidverbindungen geben unter gleichen Bedingungen keine Spur von Farbstoff; die Lösung schlägt durch Wasser nur das unveränderte gelbliche Diazoamidderivat nieder.

Umwandlung der Syndiazoamidverbindungen in Antidiazoamidverbindungen.

Die neuen Isomeren sind bereits an sich im freien Zustande labil gegenüber den bekannten stabilen Formen. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass überhaupt die Anticonfiguration in alkalischer Lösung begünstigter ist als die Synconfiguration. Dem entsprechen zunächst die Bedingungen, unter welchen die neuen labilen Isomeren überhaupt nur erhalten werden können. In saurer Lösung können sie natürlich deshalb nicht entstehen, weil in ihr Diazoamidkörper überhaupt nicht gebildet, sondern umgekehrt gespalten werden; sie entstehen aber eben wenigstens dann, wenn man die Flüssigkeit möglichst

neutral und wenigstens frei von überschüssigem Alkali hält, d. i. wenn man Alkalicarbonate anwendet.

Sodann entspricht den obigen Ueberlegungen die Thatsache, dass Syndiazoamidverbindungen durch Berührung mit alkalischen Substanzen in Antidiazoverbindungen übergehen.

Löst man Benzolsyndiazoanilid in alkoholischem Ammoniak in der Kälte unter Umschütteln, so erhält man beim Verdunsten nach einiger Zeit neben sehr geringen Mengen von Harz eine gelbe Krystallmasse; dieselbe erweist sich nach Umkrystallisiren aus Ligroin durch das Aussehen, den Schmelzpunkt 96° und Unfähigkeit, Farbstoffe zu liefern als Benzolantidiazooanilid, d. i. gewöhnliches Diazoamidobenzol.

Mit wässrig-alkoholischem Natron, bezw. Natriumäthylat vollzieht sich diese Umlagerung zwar rascher, aber anscheinend unter erheblich stärkerer Verharzung. Durch die Umdrehung der Synform in die Antiform erklärt es sich auch, dass die Kupplungsfähigkeit des labilen Diazoamidobenzols mit β -Naphthol dann aufgehoben wird, wenn viel freies Alkali im Ueberschuss zugegen ist, bezw. vor der Phenollösung hinzugefügt wird.

Die Toluolverbindung der Synreihe ist noch geneigter, unter denselben Bedingungen wie die Benzolverbindung, sich umzulagern; es ist also



was wohl, in Uebereinstimmung mit anderen ähnlichen Beobachtungen, auf den Eintritt des Methyls in die beiden Benzolreste zurückzuführen ist. Diese Thatsache zeigt sich auch darin, dass unter den oben erwähnten Bedingungen in der Toluolreihe viel leichter ein Gemisch der beiden Stereoisomeren erhalten wird, als in der Benzolreihe.

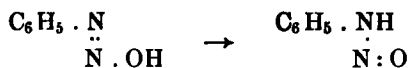
Der Antireihe gehören nicht nur die bisher einzig bekannten aromatischen Diazoamidverbindungen zu, sondern auch die gemischten Diazoamidverbindungen, wie das Benzoldiazo-dimethylamid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ und die von Wallach¹⁾ genauer untersuchten Benzoldiazopiperidide, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$. Denn diese Verbindungen kuppeln, wie ich mich bei den Piperidin-derivaten überzeugt habe, unter den oben präcisirten Umständen mit alkalischen Phenolen ebenso wenig, wie die gewöhnlichen aromatischen Vertreter dieser Körperklasse. Wenn die Farbstoffbildung, was bereits Wallach für das Piperidid der Diazobenzolsulfonsäure nachwies, und was ich an ähnlichen Verbindungen bestätigen konnte, in saurer Lösung, und bisweilen schon durch Eisessig oder Essigsäure eintritt, so bedeutet dies stereochemisch ein Zurückdrehen der alkalistabileren Anticonfiguration in die säurestabilere Synconfiguration,

¹⁾ Ann. d. Chem. 235, 233.

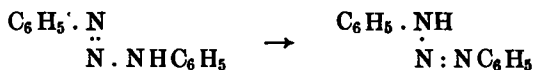
wobei es natürlich nicht ausgeschlossen ist, dass entweder gleichzeitig mit dieser Umdrehung oder wohl eher nach derselben die Diazoamidoverbindung in das Salz der Diazoverbindung und des Amins gespalten werden könnte. Ebenso ist es zu deuten, dass der von mir nach Pechmann bereitete Nitrobenzolandiazomethyläther an sich nicht kuppelt, wohl aber in Eisessiglösung mit alkalischem β -Naphthol einen intensiven feurigen Farbstoff erzeugt.

Genauere Betrachtungen über die Farbstoffbildung vom stereochemischen Gesichtspunkte aus sollen erst nach eingehenderem Studium dieses Vorganges aufgestellt werden.

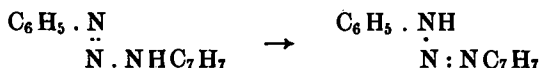
Auch noch eine andere, ebenso bekannte als bisher structurchemisch nicht befriedigend erklärte Erscheinung dürfte ihrer Erklärung näher gerückt sein: die Tautomerie der Diazoamidverbindungen, also beispielsweise speciell der Umstand, dass das aus Diazobenzol und Tolidin hergestellte Benzoldiazotolid, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH C_7H_7$, sich chemisch völlig gleich verhält wie das aus Diazotoluol und Anilin hergestellte Toluoldiazoanilid, $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot NH C_6H_5$. Diese gewöhnlichen Diazoamidverbindungen gehören der Antireihe an; sie sind somit vergleichbar den früher als »Isodiazobenzole« bezeichneten und für Nitrosamine gehaltenen Antidiazobenzolhydraten. Letztere reagiren nun scheinbar bisweilen in der tautomeren Nebenform der Nitrosamine:



Genau so würde vom gewöhnlichen Antidiazoaamidobenzol eine nach dem Nitrosamintypus gebaute Nebenform denkbar sein:



Diese ist zwar in diesem Falle mit der ersteren structurell identisch, nicht aber für das Benzolandiazotolidid. Die tautomere Nebenform des Benzolandiazotolidids ist ein Toluoldiazoanilid:



Ebenso wird, wie nicht ausgeführt zu werden braucht, die tautomere Nebenform des Toluoldiazoanilids zum Benzoldiazotolidid. Auch hier scheint die Stereochemie zur Klärung dieser anscheinend ziemlich verwickelten Verhältnisse berufen zu sein.

Hrn. Dr. Hans Wislicenus habe ich für seine Unterstützung bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit auch hiermit aufs Wärmste zu danken. Das eingehendere Studium der in derselben mitgetheilten Erscheinungen ist das Verdienst des Hrn. Fred. H. Perkin, mit welchem ich die Untersuchung auch fortsetzen werde.

Berichtigung. In meiner Arbeit über Stereoisomerie der Diazoverbindungen hat sich ein unliebsames Versehen eingeschlichen; es heisst auf S. 1722 »dass die Antidiazoreihe die säurestabilen, die Syndiazoreihe die alkalistabilen Formen umfasst«. Dies ist, wie übrigens sonst überall ausgesprochen und nur hier leider verwechselt worden ist, dahin zu verbessern »dass die Antidiazoreihe die alkalistabilen, die Syndiazoreihe die säurestabilen Formen umfasst«.

Würzburg, im Juli 1894.

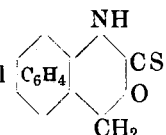
350. C. Paal und O. Commerell: Ueber das Thiocumazon und seine Umwandlung in Thiochinazoline.

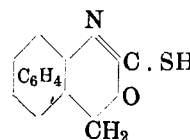
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Wird *o*-Amidobenzylalkohol mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung erhitzt, so bildet sich, wie vor einiger Zeit der eine von uns und E. Laudenheimer gezeigt haben¹⁾, eine gut krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung C_8H_7NSO , welcher wir auf Grund ihrer Entstehungsweise, die analog derjenigen des Thio-

carbamidophenols²⁾, $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown O \end{array} CS$, aus *o*-Amidophenol und

Schwefelkohlenstoff verläuft, folgende Constitutionsformel .

bezw. die tautomere  zugeschrieben haben. Wir be-

zeichneten diese Substanz wegen ihren nahen Beziehungen zu den Widman'schen Cumazonsäuren³⁾ als Thiocumazon. Das nachfolgend zu beschreibende Verhalten derselben gegen primäre Amine lieferte eine willkommene Bestätigung für die Richtigkeit der von uns aufgestellten Constitutionsformel.

Lässt man auf das Thiocumazon primäre aromatische Basen einwirken, so entstehen gut krystallisirende, schwefelhaltige Substanzen, welche an Stelle des im Thiocumazon vorhandenen Sauerstoffs Stickstoff

¹⁾ Diese Berichte 25, 2978.

²⁾ Dünner, diese Berichte 9, 465.

³⁾ Diese Berichte 16, 2576.