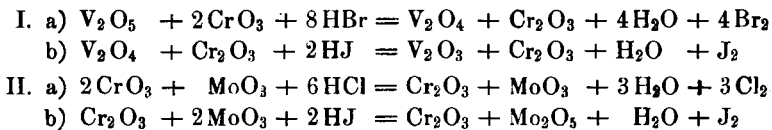


Salze zu trennen, dass man, ausgehend von ihrer verschiedenen leichten Oxydirbarkeit, dieselben durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln succesive in Halogen überführte, dieses in Kaliumjodid auffing und titrirte z. B. aus einem Gemenge von Jodid, Bromid und Chlorid zuerst durch Arsensäure das Jod, sodann durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure das Brom in Freiheit setzte¹⁾. Hier wird umgekehrt die verschiedene Beständigkeit der Halogenwasserstoffsäuren zur Bestimmung zweier verschieden leicht reducirbarer Metallsäuren nebeneinander benutzt.

Dieser Gedanke ist der Verallgemeinerung fähig, in welcher Beziehung nur darauf hingewiesen werden möge, dass z. B. die Bestimmung von Chromsäure und Vanadinpentoxyd bezw. Molybdäntrioxyd nebeneinander im Sinne der Gleichungen



möglich sein muss, und dass es vielleicht gelingen wird, auch höhere Oxyde basischer Natur von sehr nahe verwandten Elementen dadurch neben einander zu bestimmen, dass man sie mit verschiedenen Reduktionsmitteln behandelt. Ausführliche Mittheilungen über diese Gegenstände bleiben für später vorbehalten.

Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium, Berlin N. Juli 1895.

424. A. Hantzsch und O. W. Schultze: Ueber Derivate der Benzoldiazocarbonsäuren.

(Eingegangen am 14. August.)

Abkömmlinge substituierter Benzoldiazocarbonsäuren $C_6H_5.N:N$.COR entstehen aus den kürzlich von uns beschriebenen stereoisomeren Diazocyaniden $ClC_6H_4.N:N.CN$ und $NO_2C_6H_4.N:N.CN$, welche ja auch als Nitrile dieser Carbonsäuren aufgefasst werden können. Die Cyangruppe zeigt in diesem Falle, also wenn sie an Stickstoff gebunden ist, ein noch viel ausgesprocheneres Additionsvermögen, als bei den eigentlichen Säurenitrilen, in welchen sie sich am Kohlenstoff befindet. Wie schon in unserer ersten Abhandlung bemerkt, bilden die Diazocyanide ausserordentlich leicht Additions-

¹⁾ Auch andere Mittel zur Trennung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure in angedeuteter Weise sind entgegen der Angabe Ostwald's (Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chem. S. 160) längst bekannt.

producte: schon durch Kochen in wässriger Lösung oder durch conc. Schwefelsäure wird Wasser hinzuaddirt; durch Digeriren mit Alkoholen und verdünntem Alkali entstehen Alkohol-Additionsproducte; Ammoniak und vorzugsweise aromatische Amine verhalten sich analog; endlich auch Schwefelwasserstoff, nur dass durch denselben gleichzeitig die Diazogruppe zur Hydrazogruppe reducirt wird.

Die Hydrate der Diazocyanide sind als Amide von Diazocarbonsäuren $R.N:N.CO.NH_2$ erkannt worden, denn sie lassen sich durch Alkali unter Abspaltung von Ammoniak verseifen zu diazocarbonsauren Salzen $R.N:N.COOK$. Damit ist auch die ursprünglich von uns bevorzugte Ansicht unhaltbar geworden, wonach diese Anlagerungsproducte als wirkliche Hydrate $R.N:N.CN, H_2O$ (bezw. Alkoholate) aufgefasst wurden. Die Alkoholate werden danach zu Diazoimidoäthern, $R.N:N.CNH(OC_nH_{2n+1})$, und die Additionsproducte organischer Ammoniake zu Diazoguanidinen, $R.N:N.C:NH(NHR)$.

Die freien Diazocarbonsäuren sind ausserordentlich unbeständig; sie halten sich nur in feuchtem Zustande kürzere Zeit; trocken zersetzen sie sich sehr rasch unter Entbindung von Stickstoff, beim Erwärmen sogar explosionsartig.

Derivate der Benzolhydrazocarbonsäuren entstehen durch Reduction einiger der vorher beschriebenen Verbindungen. Die Diazocyanide selbst liefern allerdings nicht die primär zu erwartenden Benzolhydrazocyanide oder Cyanphenylhydrazine $R.NH.NH.CN$; es entstehen schwer fassbare Producte, wohl indem die noch reaktionsfähigere Cyangruppe gleichzeitig in Mitleidenschaft gezogen wird. Dagegen bilden sich aus den Diazoamiden Amide der Benzolhydrazocarbonsäuren, $C_6H_4X.NH.NH.CO.NH_2$, d. i. Semicarbazide. Hierher gehören auch die durch Schwefelwasserstoff aus den Diazocyaniden hervorgehenden Körper, die Benzolhydrazothioamide, $C_6H_4.NH.NH.CS.NH_2$, oder Semithiocarbazide.

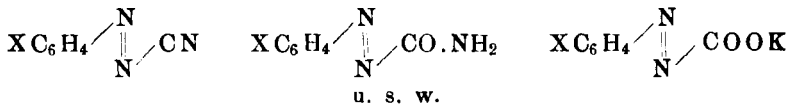
Endlich ist damit wohl auch die Natur der vor der Entdeckung der eigentlichen Diazocyanide bereits von Gabriel dargestellten Blausäure-Additionsproducte, $R.N:N.CN, HCN$, ermittelt. Die Blausäure wird, gleich wie Wasser, Alkohol, Amine und Schwefelwasserstoff, ebenfalls an die Cyangruppe addirt; die Verbindungen sind die Imidocyanide der Benzoldiazocarbonsäuren, $R.N:N.C(NH).CN$. Dieselben liefern auch dementsprechend beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Blausäure die Diazocarbonsäureamide.

Die Reductionsproducte dieser Imidocyanide sind identisch mit den von E. Fischer entdeckten Dicyanphenylhydrazinen, welchen von Bladin wegen ihrer Ueberführung in Tetrazole die Structurformel $R.N(CNH.CN).NH_2$ zuertheilt wird. Diese Formel dürfte

aber nunmehr durch die übrigens nicht sehr abweichende Formel eines Imidocyanides der Benzolhydrazocarbonsäure, $R.NH.NH.C(NH).CN$, ersetzt werden müssen. Dieselbe gestattet zwar die Tetrazolbildung nicht ganz so bequem zu formuliren, ist aber allein mit der obigen Bildungsweise aus den Diazocyaniden vereinbar.

Wie das einfache, nicht substituirte Diazocyanid, $C_6H_5.N:N.CN$, nur schwer rein darzustellen ist, so lassen sich auch dessen Derivate, selbst aus dem leichter zugänglichen Imidocyanid, $C_6H_5.N:N.C(NH).CN$, nur äusserst schwierig isoliren. Wir haben deshalb von der Verfolgung dieser Versuche abgesehen und uns auf die Charakteristik der *p*-Chlor- und *p*-Nitroderivate beschränkt.

Endlich liefern beide stereoisomeren Diazocyanide bei allen oben besprochenen Reactionen stets identische Producte, und zwar unter Bedingungen, die es zweifellos machen, dass diese Körper sich direct vom stabilen Antidiazocyanid ableiten, dass sich also bei allen Metamorphosen das labile Syncyanid vorher oder gleichzeitig während der Veränderung der Cyangruppe isomerisirt. Die Derivate der Benzoldiazocarbonsäuren gehören also der Antireihe an:



ebenso wie von den Diazosulfonsäuren die Antireihe allein beständig und die Synreihe sehr unbeständig ist.

p-Nitrobenzol-Diazocarbamid, $NO_2 C_6 H_4 . N : N . CO . NH_2$.

Man kocht Nitrobenzoldiazocyanid am Rückflusskühler mit etwa 75 Th. Wasser solange, bis der grösste Theil des anfangs geschmolzenen, bezw. mit den Wasserdämpfen condensirten Cyanids verschwunden, d. i. in Lösung gegangen ist, filtrirt und erhält alsdann aus der langsam erkaltenden Flüssigkeit lange rubinrothe Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, bei 183° schmelzen. Das Amid ist in Alkohol ziemlich leicht, schwerer in Aether und in heissem Wasser, in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

Analyse: Ber. für $C_7 H_5 N_4 O_3$.

Procente: C 43.30, H 3.10, N 28.87.

Gef. » » 43.47, » 3.24, » 29.07.

p-Chlorbenzol-Diazocarbamid, $Cl C_6 H_4 . N : N . CO . NH_2$,

wird auf dieselbe Weise erhalten, krystallisirt aus Wasser in langen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 182° , löst sich ebenfalls ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, aber auch erheblich in kaltem Wasser, so dass es sich hier lohnt, die durch Kochen des Cyanids erhaltenen Mutterlaugen abzdampfen, wodurch noch eine weitere Menge von Amid gewonnen wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_6ClN_3O$.

Procente: N 22.75.

Gef. » » 22.90.

Beide Amide entstehen aus den Diazocyaniden nicht nur durch Kochen mit Wasser, sondern auch durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure, was unter starker Erwärmung geschieht. Durch Ein-giessen in Wasser fällt das Amid aus.

Dieselben Amide entstehen endlich auch aus den in der ersten Abhandlung beschriebenen Diazocyanid-Cyanwasserstoffen und den nachher zu beschreibenden Diazocyanid-Alkoholaten, d. i. Diazobenzol-carbonsäure-Imidoäthern beim Kochen mit Wasser, wobei erstere Blausäure, letztere Alkohol abspalten und Wasser aufnehmen.

Dagegen ist es uns nicht gelungen, das Amid der nicht substituirten Benzoldiazocarbonsäure zu erhalten. Das nach Gabriel erhaltene Blausäure-Additionsproduct, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(NH) \cdot CN$, löste sich zwar beim kurzen Kochen mit Wasser ziemlich beträchtlich auf, krystallisirte aber alsdann unverändert wieder heraus, während es sich beim anhaltenden Kochen unter Harzbildung völlig zersetzte. Uebrigens ist auch zur Gewinnung der oben beschriebenen Amide längeres Kochen mit Wasser zu vermeiden, da sonst ebenfalls viel Harz gebildet wird.

Zur Darstellung der diazocarbonsauren Salze kann man die Diazo-Cyanide direct mit alkoholischem Kali verseifen. Man erhält jedoch alsdann ein ziemlich unreines Kalisalz; und da letzteres sich so gut wie gar nicht durch Umkrystallisiren reinigen lässt, geht man zweckmässiger von den Diazoamiden aus, welche man mit alkoholischem Kali ziemlich glatt verseifen kann. Mit Natriumäthylat entstehen weniger gut krystallisirende Natronsalze.

p-Chlorbenzoldiazocarbonsaures Kalium,

$ClC_6H_4 \cdot N : N \cdot COOK$.

Man löst *p*-Chlorbenzoldiazocarbamid in der gerade hinreichenden Menge Alkohol unter gelindem Erwärmen auf, versetzt mit concentrirter Kalilauge und erhitzt zum Sieden, filtrirt, und lässt unter Luftabschluss erkalten. Das diazocarbonsaure Kalium scheidet sich alsdann in glänzenden goldgelben Blättern ab, die mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden. Dasselbe lässt sich trocken gut aufbewahren, zersetzt sich jedoch im feuchten Zustande langsam rasch beim Erwärmen der wässrigen Lösung unter Entwicklung von Stickstoff. Beim Erhitzen, ebenso aber auch beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure, verpufft es unter Feuererscheinung. Das Salz enthält zufolge der Analyse stets eine geringe Menge von Kaliumcarbonat, welche weder bei wiederholter Abänderung der Darstellung, noch durch Umkrystallisiren entfernt werden konnte. Wahrscheinlich

aus diesem Grunde reagirt auch die Lösung des Salzes schwach alkalisch. Die Kaliumbestimmungen ergaben stets einen Mehrgehalt von etwa 2 pCt. K.

So z. B. wurde gefunden $K = 19.32$ pCt., während berechnet ist $K = 17.53$ pCt.

Die Differenz von 1.79 pCt. K wurde auf $K_2CO_3 + 2 H_2O$ umgerechnet und von der angewandten Substanzmenge abgezogen. Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt dieses Salzes wurden bei den durch Verbrennung gefundenen Werthen in Abzug gebracht. Alsdann zeigt die gute Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen, dass das Präparat in der That ein nur durch etwas Kaliumcarbonat verunreinigtes diazocarbonsaures Salz darstellt.

Analyse: Ber. für $C_7H_4ClN_2O_2K$.

Procente: C 37.77, H 1.75, Cl 15.91.

Gef. » » 37.25, » 2.23, » 16.23.

Eine Bestimmung des Stickstoffs lässt sich nicht ausführen, da auch das trockene Salz schon beim Ueberleiten von Kohlendioxyd in der Kälte langsam Stickstoff entbindet.

Die freie Chlorbenzoldiazocarbonsäure lässt sich aus der Lösung des Salzes durch Mineralsäuren, ja selbst durch Einleiten von Kohlensäure als eine gelbe Fällung abscheiden. Dieselbe zersetzt sich jedoch fast augenblicklich, wobei nicht unerhebliche Mengen von Chlorbenzol entstehen.

***p*-Nitrobenzoldiazocarbonsaures Kalium,**
 $NO_2C_6H_4 \cdot N : N \cdot COOK,$

entsteht aus dem Nitroamid durch Verseifung mit Alkali in alkoholischer Lösung bereits in der Kälte. Man hat deshalb hier nicht nöthig, zu erwärmen, ja man soll sogar die Temperaturerhöhung wegen der grösseren Zersetzlichkeit des Nitrosalzes vermeiden. Das Kaliumsalz bildet braune Nadeln und ist in allem Uebrigen dem eben beschriebenen Chlordiazocarbonat sehr ähnlich. Auch hier liess sich das Präparat nicht frei von Kaliumcarbonat darstellen. Die K-Bestimmung ergab 19.17 pCt. statt 17.17 pCt. Die Differenz von 2.0 pCt. entspricht 5.0 pCt. $K_2CO_3 + 2 H_2O$. Bringt man dies, wie vorher angegeben, in Rechnung, so ergibt die Analyse:

Analyse: Ber. für $C_7H_4N_3O_4K$.

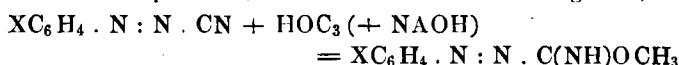
Procente: C 36.05, H 1.73, N 18.05.

Gef. » » 35.65, » 2.65, » 17.38.

Die freie Nitrobenzoldiazocarbonsäure ist etwas beständiger, als die chlorirte Säure; denn sie lässt sich wenigstens einige Minuten im trockenen Zustande halten, zersetzt sich dabei freilich immerhin noch so leicht unter Verharzung bzw. unter Explosion, dass an eine Analyse derselben nicht zu denken war.

Imidoäther der Benzoldiazocarbonsäuren.

Die Diazocyanide lösen sich in Alkohol unverändert auf. ¹³Fügt man jedoch der alkoholischen Lösung sowohl des Syncyanids als auch des Anticyanids einige Tropfen verdünnter Natronlauge hinzu, so werden durch Wasser nicht mehr die Cyanide, sondern deren Alkohol-Additionsproducte, d. i. die Diazo-Imidoäther gefällt; z. B.



Diese Diazoimidoäther lassen sich leicht aus heissem Aethyl- oder Methylalkohol umkrystallisiren, zersetzen sich jedoch beim Aufbewahren allmählich. Beim Kochen mit Wasser gehen sie in die Diazoamide, durch Erwärmen mit alkoholischem Kali unter Entwicklung von Ammoniak in diazocarbonsaure Salze über.

Aethylimidoäther der Nitrobenzoldiazocarbonsäure, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,

entsteht auf die eben angegebene Weise äusserst rasch. Aus der mit einigen Tropfen Alkali versetzten alkoholischen Lösung wird durch sofortigen Zusatz von Wasser der Imidoäther in deutlich ausgebildeten Nadelchen von orangerother Farbe ausgefällt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 73° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: C 48.65, H 4.55, N 25.22,

Gef. » » 48.40, » 4.48, » 25.12 u. 25.11.

Der nitrirte Methylimidoäther, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CNH}(\text{OCH}_3)$, entsteht ganz analog aus methylalkoholischer Lösung in Gestalt orangefarbener Nadeln vom Schmelzp. $128-129^\circ$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: N 26.96.

Gef. » » 26.92.

Im Gegensatz zu den Nitrodiazocyaniden, von denen auch das Antiderivat ziemlich rasch kuppelt, geben die nitrirten Imidoäther mit R-Salz oder alkalischem β -Naphtol keine Farbstoffe.

Von den entsprechenden Imidoäthern der chlorirten Reihe ist das Aethylderivat ölförmig. Dagegen ist ebenfalls krystallisirt der auf die besprochene Weise erhaltene

Methylimidoäther der Chlorbenzoldiazocarbonsäure, $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CNH}(\text{OCH}_3)$,

er bildet gelbbraune Nadeln vom Schmp. 69° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClN}_3\text{O}$.

Procente: N 21.29.

Gef. » » 21.28.

Da die Ueberführung der Diazocyanide in die Imidoäther sehr leicht, glatt und schon unter 0° vor sich geht, so wäre es hier noch

am ersten möglich gewesen, dass die labilen Syndiazocyanide im Kältegemisch unter Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln ihre Configuration erhalten, also die den besprochenen Antiäthern stereoisomeren Syndiazoidoäther liefern könnten. Dies ist jedoch nicht der Fall; stets wurden die schon bekannten Verbindungen erhalten. Es scheint danach, als ob für die Einschiebung verschiedener Radicale in die Synstellung, wie dies z. B. bei einem Körper von der Form

$$\begin{array}{c} \text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \\ \text{HN} \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{C} \cdot \text{N} \end{array}$$

geschehen müsste, nicht Raum genug vorhanden wäre, und dass deshalb entweder gleichzeitig oder vorher die Antifiguration hergestellt wird.

Eigenthümlich ist die Reaction zwischen Antinitrodiazobenzolcyanid und freiem β -Naphtol, also bei Ausschluss des farbstoff erzeugenden Alkalis. Es entstehen hierbei weder Imidoäther, noch Substanzen, welche indirect in Farbstoffe übergeführt werden können, sondern zwei Körper, von denen der eine als ein eigenthümliches Reductionsproduct des Nitrodiazocyanids, und der andere als ein stickstoffhaltiges Oxydationsproduct des β -Naphtols erscheint. Diese Reaction ist auch speciell auf die beiden genannten Körper beschränkt; denn sie tritt weder bei Ersatz des Naphtols durch Phenol noch des Nitrodiazocyanids durch Chlordiazocyanid analog auf.

Lässt man gleichmolekulare Mengen der beiden Substanzen in alkoholischer Lösung einige Stunden stehen, so scheidet sich ein Gemisch von gelbbraunen und bronceartig grünschillernden Nadeln ab. Erstere lassen sich durch ihre Leichtlöslichkeit in siedendem Alkohol leicht von den letzteren isoliren, die darin kaum löslich sind. Diese gelbbraune Substanz bräunt sich gegen 180° und schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Beim raschen Erhitzen verpufft sie, ist aber in Lösung ziemlich indifferent. Die Analyse führte auf die Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$ (d. i. Nitrodiazolbenzolcyanid + 1 At. H.)

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$.

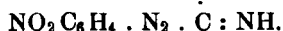
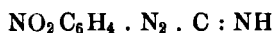
Procente: C 47.46, H 3.00, N 31.64.

Gef. » » 47.40, » 2.70, » 31.70.

Diese Formel ist, wie zu erwarten, zufolge der Molekulargewichtbestimmung nach der Siedemethode in Alkohol-Lösung zu verdoppeln:

Mol.-Gew. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4 = 354$. Gef. = 350.

Möglicherweise besitzt die Substanz die Structurformel:



Der in Alkohol kaum lösliche grün schillernde Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Chloroform, womit er eine rothviolett

fluorescirende Lösung bildet, gereinigt; er schmilzt alsdann bei 180° unter Zersetzung. Die Analysen führten zur Formel $C_{10}H_7NO_2$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7NO_2$.

Procente: C 69.37, H 4.05, N 8.10.

Gef. » » 68.74, 68.88, » 3.78, 3.80, » 8.32, 8.30.

Das Molekulargewicht ergab sich nach der Siedemethode: 203; die obige Formel erfordert 173.

Die Formel $C_{10}H_7NO_2$ lässt sich am einfachsten deuten als $(C_{10}H_7OH + NO)$, also als die eines Nitrosnaphtols oder Naphtochinonmonoxims. Ob hier ein solches wirklich vorliegt, muss dahingestellt bleiben. Das Verhalten gegen Zinkstaub und Eisessig erinnert wenigstens an das dieser Substanzen: es wird eine farblose Lösung erhalten, die sich aber, sobald sie der Berührung mit dem Reductionsmittel entzogen ist, schnell intensiv blau färbt und nach dem Entzinnen einen blauen Farbstoff hinterlässt, der in Wasser kaum, aber in Eisessig leicht löslich ist. Die Versuche, die ursprüngliche Substanz in ein bekanntes Naphtalinderivat überzuführen, waren bisher erfolglos.

Diazoguanidine entstehen als Anlagerungsproducte von Ammoniak und Aminen an die Diazocyanide. Ammoniak selbst liefert in alkoholischer Lösung neben Imidoäther ein hochschmelzendes, wenig gut charakterisirtes Product. Auch der Anilinkörper ist schwierig zu reinigen.

Am bequemsten zu handhaben ist das Paratoluidinderivat.

Chlordiazobenzol-Tolylguanidin,



Gleichmolekulare Mengen von Chlordiazobenzolcyanid und Paratoluidin werden in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt; nach einiger Zeit wird mit Wasser gefällt und der anfangs meist ölige Niederschlag aus heissem Methylalkohol in licht rothbraunen, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmelzp. 167° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}ClN_4$.

Procente: C 61.69, H 4.77, N 20.56, Cl 12.99.

Gef. » » 61.54, » 5.05, » 20.50, » 13.40.

Das Diazoguanidin löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in Ligroin, und bildet mit Mineralsäuren ebenfalls farbige Salze, die indess ziemlich leicht hydrolytisch gespalten werden. Man erhält sie am besten durch Versetzen einer methylalkoholischen (nicht äthylalkoholischen) Lösung der Base mit der betr. Säure, wobei sie als dicker Brei ausfallen; das salzsaure Salz entsteht auch durch Lösen des Diazoguanidins in heisser concentrirter Salzsäure, aus welcher es alsdann beim Erkalten auskrystallisirt.

Da es leicht Salzsäure verliert, ergab eine Chlorbestimmung statt der zu 22.92 pCt. berechneten Menge Chlor nur 21.62 pCt.

Imidchloride der Diazocarbonsäuren entstehen als Producte der Anlagerung von trockner Salzsäure an die Diazocyanide in absolut ätherischer Lösung. Das Nitroderivat fällt hierbei als dicker, brauner Niederschlag, der in der Luft rasch unter Abspaltung von Salzsäure verharzt und selbst beim raschen Trocknen im Exsiccator zufolge wiederholter Salzsäure-Bestimmungen stets ziemlich weitgehend zersetzt war.

Reductionsproducte der Diazocyanide und ihrer Derivate. Wie schon erwähnt, lassen sich die Diazocyanide durch Zinkstaub und Eisessig, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium u. dergl. nicht in ihre einfachsten Hydrazoderivate, d. i. in Cyanhydrazine überführen, weil stets die Cyangruppe gleichzeitig verändert wird. Die aus Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung gebildeten Producte sind überhaupt nur schwierig in grösserer Menge zu isoliren. Glatte Reduction, wenn die Cyangruppe bereits vorher durch Bildung der Additionsproducte vom Typus der Diazocarbonsäuren umgewandelt worden ist.

So entstehen glatte Hydrazinderivate aus den Diazosäureamiden und den Blausäureadditionsproducten. Erstere gehören natürlich zur Gruppe der Semicarbazide.

Chlorbenzolhydrazocarbamid oder Chlorphenylsemicarbazid, $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, entsteht durch Reduction des Chlorbenzoldiazocarbamids in alkoholischer Lösung, wenn man mit Schwefelammonium versetzt und noch einige Zeit Schwefelwasserstoff einleitet. Durch Verdampfen der Lösung unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man weisse Kryställchen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vom beigemengten Schwefel getrennt, bei 232° schmelzen und ammoniakalische Silberlösung reduciren. Durch Oxydation ihrer alkoholischer Lösung mit Kaliumpermanganat, nicht aber mit Quecksilberoxyd, werden sie wieder in das ursprüngliche Diazocarbamid verwandelt, welches durch Wasser aus dem Filtrat vom Braunstein gefällt wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}$.

Procente: C 45.70, H 4.26, N 23.19.

Gef. » » 45.31, » 4.67, » 23.51.

Chlorbenzolhydrazothiocabamid (Thiosemicarbazid),

$\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$,

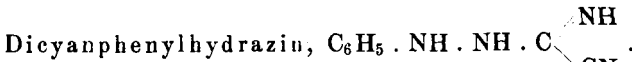
entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Syn- oder Antichlordiazocyanid und wird wie das oben erwähnte Semicarbazid in weissen Nadeln vom Schmelzp. 198° erhalten. Es ist also gleichzeitig die Diazogruppe in Hydrazo und die Cyangruppe in CSNH_2 verwandelt worden.

Analyse: Ber. für $C_7H_5ClN_3S$.

Procente: C 41.72, H 3.97, Cl 17.58, S 15.88.

Gef. » » 42.05, » 4.29, » 17.68, » 15.70.

Imidocyanid der Benzolhydrazocarbonsäure:



Wird das Imidocyanid der Benzoldiazocarbonsäure (Diazobenzolcyanid-Cyanwasserstoff) mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung reducirt, das gelöste Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und unter Zusatz von Thierkohle abgedampft, so erhält man das von E. Fischer entdeckte Dicyanphenylhydrazin vom Schmp. 165° mit allen vom Entdecker angegebenen Eigenschaften. Nur krystallisirte es nicht in Form von Blättchen, sondern von Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_4$.

Procente: C 60.0, H 5.0, N 35.0.

Gef. » » 59.7, » 5.2, » 34.7.

425. Carl Hell: Ueber Eugenolderivate.

(Eingegangen am 13. August.)

Schon im Jahre 1885 hatten Chasanowitz und ich¹⁾ durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf Eugenol eine feste krystallisirte Verbindung erhalten, welche sich als Dibromeugenoldibromid, $C_6HBr_2(OH)(OCH_3)C_3H_5Br_2$ erwies und aus welchem durch Zinkstaub das ebenfalls leicht krystallisirende Dibromeugenol, $C_6HBr_2(OH)(OCH_3)C_3H_5$ erhalten werden konnte. v. Boyen²⁾, welcher darauf im hiesigen Laboratorium die erhaltenen Producte eingehender untersuchte, fand, dass so lange die beiden Bromatome in der Seitenkette zugegen sind, es unmöglich ist, den Hydroxylwasserstoff durch Metalle zu ersetzen, sondern dass bei der Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak unter Abspaltung von Bromwasserstoff wenig einladende gelblich bis braungefärbte indifferente Condensationsproducte entstehen, deren Reinigung und Trennung nicht gelang, und zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte auch H. Gussmann³⁾, welcher die v. Boyen'schen Versuche in meinem Laboratorium wiederholte. Nimmt man dagegen die beiden Bromatome der Seitenkette durch Zinkstaub hinweg, so tritt wieder der Phenolcharakter des Eugenols deutlich hervor, und es macht dann keine

¹⁾ Diese Berichte 18, 823.

²⁾ Diese Berichte 21, 1393.

³⁾ Inaug.-Diss., Erlangen 1893.