

entsprechende Amidin, und zwar in Aether und Benzol schwer löslich, in Alkohol, Wasser, Alkalilaugen und Mineralsäuren leicht löslich. Durch kochende concentrirte Salzsäure wird es in seine Bestandteile zersetzt, was auch zweckmässig zur Reindarstellung des Amidins dienen kann.

Lemberg. Techn. Hochschule, Laborat. für allgemeine Chemie.

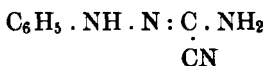
215. E. L. Rinman: Ueber Ditriazolverbindungen aus dem Cyanphenylhydrazin und aus dem Cyanhydrazin.

(Vorläufige Mittheilung)

(Eingegangen am 8. Mai.)

In dieser Mittheilung will ich kurz über die Feststellung der Formel des Cyanphenylhydrazins, sowie über die Darstellung des Ditriazols aus Cyanhydrazin unter Vorbehalt späterer, eingehenderer Ausführung berichten.

Sowohl nach ihrer Bildungsweise als auch nach dem ähnlichen Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Ameisensäure unter Bildung von Triazolverbindungen scheint es, dass das Dicyanphenylhydrazin und das Cyanphenylhydrazin gleiche Constitution besitzen. Bei näherer Betrachtung des Dicyanphenylhydrazins, dessen Zusammensetzung nachweislich ist:



findet man, dass diese Verbindung ein Additionsproduct von Dicyan + 1 Mol. Phenylhydrazin ist. Hat nun das Cyanphenylhydrazin, welches ein Additionsproduct von Dicyan + 2 Mol. Phenylhydrazin ist, analoge Zusammensetzung wie das Dicyanphenylhydrazin, so muss es unter angemessenen Verhältnissen auch aus dem sogenannten Dicyanphenylhydrazin durch Addition von 1 Mol. Phenylhydrazin dargestellt werden können. Dies wird durch den Versuch bestätigt.

Cyanphenylhydrazin aus Dicyanphenylhydrazin.

Das Dicyanphenylhydrazin wird in der kleinsten Menge Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Diese Lösung, mit der berechneten Menge (1 Mol.) Phenylhydrazin versetzt, wird einige Stunden im verschlossenen Gefäss im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt dann das Cyanphenylhydrazin in weissen, glänzenden Krystallen aus. Die in dieser Weise sehr rein erhaltene Verbindung wurde nach

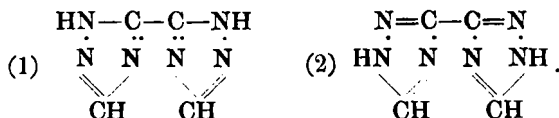
vollständiger Reinigung durch den Schmp. 225—226° und durch das daraus unter Einwirkung von Ameisensäure erhaltene Diphenylditriazol, Schmp. 277—278°, identificirt.

Da also das Cyanphenylhydrazin aus dem Dicyanphenylhydrazin durch Addition von 1 Mol. Phenylhydrazin erhalten wird, und keine Ursache zu der Annahme vorliegt, dass das zuletzt addirte Phenylhydrazinmolekül in anderer Weise als das zuerst addirte in der Molekel gebunden ist, so ergibt sich, dass dem Cyanphenylhydrazin die folgende Zusammensetzung zukommt:

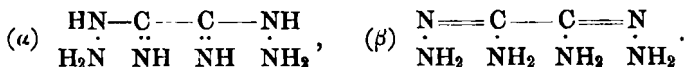


Weitere Beweise für diese Formel hoffe ich beibringen zu können, wenn meine Untersuchungen über die Oxydation der aus Cyanphenylhydrazin erhaltenen Ditriazolverbindungen beendet sein werden. Uebrigens will ich, die Darstellung des Cyanphenylhydrazins betreffend, mittheilen, dass die Verbindung am besten erhalten werden kann, wenn man Cyangas in eine Benzollösung von Phenylhydrazin leitet. Dabei fällt das Cyanphenylhydrazin sofort und in reichlicher Menge nieder, was bei Anwendung der Methode von Senf¹⁾ nicht der Fall ist.

Ditriazol aus Cyanhydrazin und Ameisensäure,



Kocht man das Cyanhydrazin mit der vierfachen Menge Ameisensäure unter Rückfluss bis zur Krystallausscheidung, so findet eine Condensation statt unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser. Dabei bildet sich ein Ditriazol von der Formel (1) oder (2), je nachdem dem Cyanhydrazin die Constitution (α) oder (β) zukommt.



Die Verbindung, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, wird am besten aus Ameisensäurelösung durch Alkohol ausgefällt. Zur Reinigung wird sie aus einer Mischung von Eisessig und concentrirter Chlorwasserstoffsäure umkrystallisirt. Dabei erhält man dieselbe in Form farbloser, an der Luft verwitternder Blättchen. Das Ditriazol verändert sich nicht bei 300°. Es sublimirt jedoch bei höherer Erhitzung in mikroskopischen, prismatischen Krystallen. In Alkalien löst sich die Verbindung sehr

¹⁾ Journ. prakt. Chem., N. F. 35, 531 (1887).

leicht; auch in Mineralsäuren ist sie löslich, z. B. in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In kochendem Wasser ist sie schwer löslich und krystallisirt daraus in haarfeinen Nadelchen.

Mit dieser Verbindung, wie auch mit anderen ähnlichen Condensationen, bin ich jetzt beschäftigt, und hoffe ich, die Resultate dieser Untersuchungen in Kurzem mittheilen zu können.

Universitätslaboratorium zu Upsala, Mai 1897.

216. Emil Votoček: Condensation des Methylfurols mit Phloroglucin.

(Eingegangen am 27. April.)

Gelegentlich einer Darstellung von Methylfurol fand ich, dass dieser Aldehyd in Gegenwart von 12-procentiger Salzsäure mit Phloroglucin leicht reagirt und dabei ein zinnberrothes Condensationsproduct liefert. Ich stellte mir die Aufgabe, die dabei stattfindende Reaction einem eingehenden Studium zu unterwerfen, um zu sehen, ob es etwa möglich wäre, dieselbe zur quantitativen Bestimmung der Methylpentosen (Rhamnose etc.), aus denen der genannte Aldehyd durch Destillation mit Säuren entsteht, anzuwenden. Bald darauf erfuhr ich aus dem Originale der Mittheilung von Welbl und Zeisel¹⁾, dass diese Forscher zum ersten Male das verschiedene Verhalten des Methylfurols (aus Rhamnose) und des Furols gegen Phloroglucin constatirten, nämlich dass Methylfurol kein dunkelgefärbtes (für Furol charakteristisches) Product liefert.

Herr Prof. Zeisel hatte die Liebenswürdigkeit, mir dieses Thema zur freien Bearbeitung zu überlassen, und ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Durch vorläufige Versuche habe ich constatirt, dass die Zersetzung der Rhamnose durch 12-procentige Salzsäure genügend gleichmässig verläuft, um eine analytische Verwerthung zu gestatten.

Darstellung von Methylfurol.

Je 40 g Rhamnose (aus »Resina quercitri« nach Kruis dargestellt) wurden mit 12-procentiger Salzsäure auf einem Chlorcalciumbade unter constanter Wasserzufuhr so destillirt, dass das Niveau im Kolben fast unverändert blieb. Nach etwa 6 Stunden wurde die

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1895.