

Bringt man dann eine solche mit einem Körper der ersten Kategorie zusammen, so tritt Reduction ein, ebenso wenn gewisse andere oxydationsfähige Substanzen, z. B. Phenylhydrazin, zugesetzt werden.

Es lassen sich demnach eine ganze Reihe von Fehling'schen Lösungen herstellen, und man hat es dann bis zu einem gewissen Grade hinsichtlich der Wahl des hydroxylierten Körpers sowie des Alkalimetalls in der Hand, sich verschiedenen Bedingungen anzupassen. So habe ich in einem Falle, wo ich die Anwesenheit von Schwefelsäure und von einwerthigem Alkalimetall umgehen wollte, eine Art Fehling'scher Lösung angewendet, die als hydroxylierten Bestandtheil Salicylsäure und als Alkali Baryum enthält <sup>1)</sup>.

Ich will hier nur andeuten, dass andere Schwermetalle, z. B. Eisen, ähnliche Verhältnisse bieten. Bringt man eine Lösung von Ferrisulfat mit Seignettesalzlösung zusammen, so entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, die auf Zusatz von Natronlauge dunkler wird und bei gewöhnlicher Temperatur klar bleibt, beim Erwärmen aber Eisenhydroxyd ausscheidet. Auch im Falle der Salicylsäure sind analoge Erscheinungen zu beobachten.

Strassburg-Neudorf, den 22. November 1897.

#### 504. Johannes Thiele und Wilhelm Osborne: Ueber Derivate des Prozans.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 26. November.)

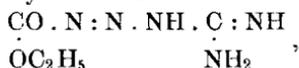
Die im letzten Hefte der Berichte enthaltene Mittheilung von Hantzsch über Additionsproducte von Benzolsulfinsäure an Diazokörper veranlasst uns, einige Resultate einer abgeschlossenen und demnächst an anderem Orte ausführlich zu veröffentlichenden Arbeit über Diazoamidverbindungen der Fettreihe schon hier mitzutheilen.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Diazoguanidinnitrat entsteht, neben viel Amidotetrazol, ein Körper von der Constitution eines Diazoguanidincyanids,  $N : C : N : N . NH . C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ , welcher in Wasser sehr schwer löslich ist und daraus in gelblichen Nadelchen krystallisirt,

<sup>1)</sup> Zu einer Lösung von Kupfersulfat wird ein Ueberschuss von Baryumsalicylat gegeben, das grüne Filtrat wird auf Zusatz von gesättigtem Barytwasser blau. Diese Flüssigkeit verhält sich der Kupfernatriumweinsäurelösung durchaus analog.

die sich über 200° unter Bräunung total zersetzen. Diese Verbindung, welche die Gruppe .NH.N:N. enthält, und somit der erste Repräsentant der rein aliphatischen Diazoamidoverbindungen ist, lässt sich nun leicht in eine Reihe anderer Diazoamidoverbindungen umwandeln, indem die Cyangruppe schrittweise nach den üblichen Methoden in  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  u. s. w. übergeführt wird.

So erhält man durch Einwirkung von Säuren auf das Diazo-guanidincyanid eine Verbindung,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ , welche als Formamid-diazoamido-formamidin, zu bezeichnen wäre, und mit 1 Mol. Krystallwasser in schön gelben Nadeln krystallisirt, die bei 140° verpuffen und ein farbloses, bei 141° verpuffendes Chlorhydrat bilden. Ebenso ist über den Imidoäther das Cyanid leicht in das Ameisensäureäthylester-diazoamido-formamidin,



überführbar. Gelbe Nadeln vom Schmp. 162°. Beim Behandeln mit Bisulfit in der Kälte addiren beide Diazoamidoverbindungen schweflige Säure, und man erhielt schöne weisse Krystalle zweier schwer löslicher Sulfosäuren. Da dieselben von Oxydationsmitteln nicht angegriffen werden, so muss der Sulfonsäurerest sich an dem mittleren Stickstoffatom befinden, und es kommen denselben die Constitutionsformeln  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{NH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{NH}$   
 $\text{SO}_3\text{H} \quad \text{NH}_2$       und       $\text{SO}_3\text{H} \quad \text{NH}_2$

zu. Diese Sulfosäuren sind zwar ihrer Bildungsweise nach als Derivate des hypothetischen Prozans  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  aufzufassen, aber es gelingt nicht, wie man erwarten sollte, diesen neuen Stickstoffwasserstoff daraus abzuspalten. Alkalien spalten sofort schweflige Säure ab, unter Rückbildung der ursprünglichen Diazoamidoverbindungen, Säuren spalten zwar allen Schwefel als Schwefelsäure ab, sodass wenigstens Prozanabkömmlinge einfacherer Art zu erwarten wären, aber dabei tritt immer Gasentwicklung ein, indem die Kette  $\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}$  in sehr complicirter Weise zerfällt.

Durch sehr vorsichtige Reduction lässt sich schliesslich das Formamid-diazoamidoformamidin in eine äusserst zersetzliche Verbindung umwandeln, die nicht isolirbar ist, da ihre Lösung schon wenige Grade über 0° unter Gasentwicklung zerfällt, die aber durch Oxydation sich glatt wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln lässt. Es liegt daher wohl Nichts anderes als der Körper  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  vor, der auch durch Spaltung der einen Sulfosäure entstehen sollte. Es wird dies auch dadurch wahrscheinlich gemacht,

dass die Zersetzung des Reductionsproductes ganz ebenso verläuft, wie die der Sulfosäure. Es scheint daher, als ob die Kette  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  im Gegensatz zu dem so beständigen Hydrazin überhaupt nicht darzustellen sein wird. Wir gedenken unsere Versuche im Einverständnis mit Hrn. Prof. Hantzsch auch auf das Diazoamidobenzol auszudehnen.

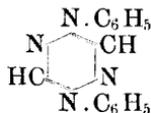
505. S. Ruhemann: Ueber die Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 1. December.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Elliott<sup>1)</sup> habe ich vor einer Reihe von Jahren über eine bei dieser Reaction entstehende Verbindung berichtet, welche Anfangs als Carbophenylhydrazin,



angesehen wurde, die sich jedoch bei näherem Studium als ein ringförmiges Gebilde von der Formel:



erwies, das ich mit dem Namen Diphenyltetrazin belegte. Eine analoge Constitution besitzen die aus dem *o*- und *p*-Tolyhydrazin in derselben Weise sich bildenden Körper<sup>2)</sup>. Die Bezeichnung »Tetrazine« wählte ich für diese Klasse von Substanzen, weil dieselben zu jener Zeit die einzigen Basen waren, die sich von einem aus 4 Stickstoff- und 2 Kohlenstoff-Atomen bestehenden Ringe ableiten. Diese Benennung musste eine Aenderung erfahren, seitdem Pinner Abkömmlinge des um zwei Wasserstoff-Atome ärmeren Typus aufgefunden hatte, welche durch Einwirkung von Hydrazin auf die Imidoäther entstehen. Die aus den Hydrazinen unter dem Einflusse von Chloroform und alkoholischem Kali von mir dargestellten Verbindungen mussten daher als dihydrierte Tetrazine betrachtet werden<sup>3)</sup>.

Wie aus meinen Mittheilungen über diese Basen hervorgeht, erhält man bei jener Reaction neben denselben die Formylderivate der Hydrazine. Diese Thatsache führte zu der Annahme, dass letztere als primäre Producte der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf die Hydrazine zu betrachten seien und dass dieselben sich alsdann unter Verlust von Wasser zu den heterocyclischen Verbindungen

<sup>1)</sup> Ruhemann und Elliott, Journ. Chem. Soc. **53**, 850.

<sup>2)</sup> Ruhemann, ebenda **55**, 242; **57**, 50.

<sup>3)</sup> cf. Pinner, diese Berichte **27**, 987.