

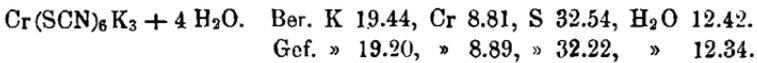
hält man die bisher noch unbekanntenen Aluminiumrhodanide, leicht lösliche, aus syrupösen Laugen krystallisierende Salze. Dieselben haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{Al}(\text{SCN})_6\text{R}_3$ und entsprechen hierin den schon von Rösler ¹⁾ erhaltenen Chromrhodaniden.

Die Analyse des Kaliumsalzes führte zu der Formel:



Die Salze sind, wie qualitativ nachgewiesen wurde, Verbindungen einer complexen Aluminiumrhodanwasserstoffsäure und entsprechen auch hierin den Chromverbindungen.

Diese Letzteren wurden direct durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Chromhydroxyd, wesentlich einfacher als nach der von Rösler angewandten Methode, erhalten. Die Analyse des Kaliumsalzes bestätigte die schon früher erhaltene Formel:



Die bisherigen Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, dass ausser dieser Reihe von Chromrhodaniden noch Verbindungen anderer Zusammensetzung existiren. Unsere weiteren Untersuchungen werden sich mit der Vergleichung der Aluminium-, Chrom- und der zuerst von G. Krüss und Mohrat ²⁾ beschriebenen Eisen-Rhodanide beschäftigen und sich auf das genauere Studium der anderen, oben beschriebenen Verbindungsklassen, besonders in physikalischer Beziehung, erstrecken.

Berlin N., 9. April 1900. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

182. E. Mohr: Ueberführung von Lutidindicarbonsäureester in Diamidolutidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. April.)

Lutidindicarbonsäureester wurde nach der Vorschrift von Knoevenagel und Klages (Ann. d. Chem. 281, 94) dargestellt. Beiden Herren spreche ich meinen besten Dank aus für die Ueberlassung dieser ausserordentlich bequemen Methode. Zur Reinigung wurde der Ester im Vacuum destillirt; Siedepunkt bei 40 mm 206°; bei 33 mm 197°; bei 16 mm 179°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 141, 185.

²⁾ Ann. d. Chem. 260, 195.

Lutidindicarbonsäurehydrazid,



Man erwärmt Lutidindicarbonsäureester mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat (10—20 pCt. Ueberschuss) am Rückflusskühler 12—15 Stdn. zum gelinden Sieden. Das beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrte Reactionsproduct wird fein zerrieben und nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Alkohol und Aether gewaschen. Ausbeute: 85 pCt. der Theorie. Das so dargestellte und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknete Rohproduct ist für präparative Zwecke hinreichend rein und insbesondere frei von dem weiter unten zu besprechenden, krystallwasserhaltigen Hydrazid, wie folgende Zahlen beweisen:

0.1227 g Sbst.: 33.05 ccm N (12.0°, 745 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. N 31.4. Gef. N 31.3.

0.4311 g Substanz verloren beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 105°—110° 0.0034 g = 0.8 pCt.; ber. für 1 Mol. Krystallwasser: 7.5 pCt.

Zur Analyse wurde das Rohproduct aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1350 g Sbst.: 37.3 ccm N (18.0°, 749 mm). — 0.1810 g Sbst.: 0.3209 g CO_2 , 0.0914 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. C 48.4, H 5.9, N 31.4.

Gef. » 48.3, » 5.6, » 31.5.

Lutidindicarbonsäurehydrazid krystallisirt aus Alkohol in dünnen, farblosen, stark lichtbrechenden, drusenförmig verwachsenen Prismen, welche bei 228° unter geringer Zersetzung zu einer citronengelben Flüssigkeit schmelzen. 100 g 93-procentiger Alkohol lösen bei Siedetemperatur etwa 3.9 g Hydrazid, bei Zimmertemperatur 1.0—1.5 g; 100 g Wasser lösen bei 18° etwa 8.9 g. Schwer löslich in siedendem Ligroin, Benzol, Chloroform und Aether; reducirt ammoniakalische Silberlösung schon bei Zimmertemperatur schnell unter Spiegelbildung, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen.

Lässt man eine kaltgesättigte, wässrige Lösung von Lutidindicarbonsäurehydrazid im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten, so krystallisirt das Hydrazid in feinen Nadeln aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Das Krystallwasser entweicht nicht oder wenigstens nur äusserst langsam im Exsiccator über Schwefelsäure.

0.1679 g Sbst.: 0.2750 g CO_2 , 0.0914 g H_2O . — 0.1270 g Sbst.: 32.0 ccm N (12.0°, 744 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 44.8, H 6.3, N 29.1.

Gef. » 44.7, » 6.1, » 29.3.

Das Krystallwasser kann durch 2—3-stündiges Erwärmen auf 105—110° vollkommen ausgetrieben werden:

0.2899 g Sbst. verlor 0.0234 g = 8.1 pCt.; ber. 7.5 pCt.

Dieses bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Hydrazid hat dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene, aus Alkohol umkrystallisirte Product.

0.1155 g bei 110° getrocknetes Hydrazid: 31.7 ccm N (15.0°, 740 mm).
 $C_9H_{13}O_2N_5$. Ber. N 31.4. Gef. N 31.3.

Das krystallwasserhaltige Hydrazid unterscheidet sich nur sehr wenig von dem wasserfreien; bringt man die fein pulverisirte Substanz im Capillarröhrchen in den auf 140° erwärmten Schmelzpunktsapparat, so wird sie zunächst feucht, bei weiterem Erwärmen wieder trocken und schmilzt dann nicht ganz scharf bei 227—229° zu einer citronengelben Flüssigkeit mit sehr geringer Gasentwicklung. Dass das krystallwasserhaltige Hydrazid ein wahres Hydrazid und nicht etwa ein Diammoniumsalz ist, folgt daraus, dass es in wässriger Lösung mit Benzaldehyd ein schneeweißes Condensationsproduct giebt, in welchem sich kein Benzalazin nachweisen lässt.

Lutidindicarbonsäurehydrazidchlorhydrat,
 $(CH_3)_2C_5HN(CO.NH.NH_2)_2 + 3HCl + H_2O$.

Eine Lösung von 3.5 g Lutidindicarbonsäurehydrazid in 50 ccm wässriger Normal-Salzsäure wird unter Kühlung im Kältegemisch und unter Umschütteln allmählich mit 100—125 ccm gekühlter, concentrirter, alkoholischer Salzsäure und dann mit etwa 50 ccm concentrirter, ätherischer Salzsäure versetzt. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene schneeweiße Salz wird abfiltrirt und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

0.1688 g Sbst.: 0.1887 g CO_2 , 0.0765 g H_2O . — 0.2452 g Sbst.: 42.9 ccm N (17.0°, 747 mm). — 0.3034 g Sbst.: 0.3688 g AgCl. — 0.6426 g Sbst.: 0.7825 g AgCl.

$C_9H_{13}O_2N_5 + 3HCl + H_2O$. Ber. C 30.8, H 5.2, N 20.0, Cl 30.3.
 Gef. » 30.5, » 5.1, » 20.0, » 30.1, 30.1.

Die durch die Analysen bewiesene Formel $C_9H_{15}O_3N_5Cl_3$ kommt auch dem Salzgemisch



zu, welches aus dem Lutidindicarbonsäurehydrazid in Folge Verseifung wohl entstehen könnte. Dass der analysirten Substanz nicht diese, sondern die unter der Ueberschrift angegebene Constitutionsformel zukommt, beweist folgender Versuch: die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit wässriger Benzaldehydemulsion die weiter unten beschriebene schneeweiße Benzalverbindung, die an Aether keine nachweisbare Menge Benzalazin abgiebt; das Salz enthält demnach ein Molekül Krystallwasser.

Das Salz ist nicht sehr hygroskopisch, löst sich leicht in wenig kaltem Wasser, schwer hingegen in siedendem Alkohol und Aether; es schmilzt bei 251° unter plötzlichem, starkem Aufschäumen zu einer röthlich-gelben, schaumigen Masse.

Acetonverbindung des Lutidindicarbonsäurehydrazids,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}[\text{CO}.\text{NH}.\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Man schüttelt eine Lösung von 3.3 g Lutidindicarbonsäurehydrazid in 50 g Wasser mit 10 g Aceton. Der nach einigen Minuten sich abscheidende weisse Niederschlag wird abfiltrirt, einige Male mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute etwa 80 pCt. der Theorie.

0.1880 g Sbst.: 39.4 ccm N (18.0° , 743 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. N 23.1. Gef. N 23.7.

Demnach enthält die Substanz vielleicht etwas Monoacetonverbindung. Die analysirte Acetonverbindung schmilzt bei 298° unter Aufschäumen zu einer gelben Flüssigkeit, die schnell braun wird; sie ist so gut wie unlöslich in siedendem Ligroin, Benzol, Aceton, Aether und Chloroform, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; beim Kochen mit Wasser scheint Aceton abgespalten zu werden.

Dibenzallutidindicarbonsäurehydrazid,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}(\text{CO}.\text{NH}.\text{N}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Beim Zusammenschütteln einer wässrigen Lösung von Lutidindicarbonsäurehydrazid mit überschüssiger, wässriger Benzaldehydemulsion entsteht ein weisser Niederschlag, der ein Gemisch der Monobenzal- und Dibenzal-Verbindung zu sein scheint. Das so dargestellte Rohproduct wird aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, abfiltrirt, einige Male mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

0.1717 g Sbst.: 27.2 ccm N (17.0° , 739 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. N 17.6. Gef. N 17.9.

Sehr schwer löslich in siedendem Ligroin, Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; leicht umkrystallisirbar aus siedendem Eisessig; der Schmelzpunkt liegt über 300° ; auf dem Platinblech über freier Flamme schmilzt die Substanz zu einer gelben Flüssigkeit, die unter Gasentwicklung und Zersetzung schnell braun wird.

Lutidindicarbonsäureazid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}(\text{CO}.\text{N} < \begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix})_2$.

In eine stark gekühlte Lösung von 25 g Lutidindicarbonsäurehydrazid und 16 g Natriumnitrit in 900 g Wasser lässt man unter Umschütteln 220 ccm Normal-Salzsäure eintropfen (Temperatur in der Flüssigkeit während der Diazotirung 0° bis $+5^{\circ}$); das Azid scheidet sich sofort als schneeweisser, schaumigflockiger Niederschlag ab, der

der ganzen Masse dickbreiige Consistenz giebt. Man lässt noch etwa 15 Minuten im Eis stehen, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mehrere Male mit Eiswasser aus und trocknet das Azid im Vacuum über Schwefelsäure und Kali. Ausbeute: 84 pCt. der Theorie.

Lutidindicarbonsäureazid ist ein weisses, lockeres Pulver, welches beim Erhitzen im Capillarrohr bei 79—80° mit schwachem Knalle explodirt, ohne vorher zu schmelzen.

Diurethyllutidin¹⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}(\text{NH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Trocknes Lutidindicarbonsäureazid wird mit der 10—30-fachen Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Unter regelmässiger Gasentwicklung (Stickstoff und etwas Kohlendioxyd) geht das Azid in Lösung; zum Schluss wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Eine geringe Menge eines gelatinösen, harnstoffartigen Nebenproductes wird abfiltrirt und das urethanhaltige Filtrat im Vacuum bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Urethan in wasserhellen, dicken Prismen aus. Die alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Eindampfen einen dicken, gelblichen Syrup, der erst nach mehrstündigem Stehen im Kältegemisch zu krystallisiren beginnt und ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Diamidolutidin verwendet werden kann. Ausbeute an krystallisiertem Urethan über 50 pCt. der Theorie.

0.2186 g Subst.: 0.4421 g CO_2 , 0.1317 g H_2O . — 0.1922 g Subst.: 25.4 ccm N (17.0°, 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 55.5, H 6.8, N 15.0.
Gef. » 55.1, » 6.7, » 15.1.

Diurethyllutidin ist leicht löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol und schmilzt unzersetzt bei 157°.

Diamidolutidin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}(\text{NH}_2)_2$.

Diurethyllutidin und die bei seiner Darstellung entstehenden Nebenproducte werden durch rauchende Salzsäure im Einschmelzrohr bei 100—120° in etwa 5 Stunden in salzsaures Diamidolutidin übergeführt. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Salzes in röthlichen, drusenartig verwachsenen Prismen oder dicken Tafeln aus, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt wird. Aus 18.3 g Azid wurden 8.2 g salzsaures Salz gewonnen, d. i. etwa 48 pCt. der Theorie.

¹⁾ Zur bequemeren Benennung mancher Urethane empfiehlt es sich, die Atomgruppe $\text{NH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ »Urethyl« zu nennen, z. B.: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}.\text{NH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{NH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ Diurethyläthylen.

0.1996 g Sbst.: 0.2650 g CO₂, 0.1144 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 37.2 ccm N (16.5°, 737 mm). — 0.3208 g Sbst.: 0.4040 g AgCl.

C₇H₁₁N₃ + 2 HCl + H₂O. Ber. C 36.8, H 6.6, N 18.5, Cl 31.09.
Gef. » 36.2, » 6.4, » 18.9, » 31.14.

0.7470 g des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verlor bei 110° in 15 Stunden 0.1800 g = 24.1 pCt.; ber. für 1 H₂O + 1 HCl: 23.9 pCt.

Das so dargestellte Salz C₇H₁₁N₃ + HCl zersetzt sich bei 110° sehr langsam weiter: während des Trocknens (in den ersten 15 Stunden) betrug der Gewichtsverlust pro Stunde 30—10 mg, von da an nur noch 1 mg und weniger. Dass dieses bei 110° getrocknete Salz die Zusammensetzung C₇H₁₁N₃ + HCl hat, zeigen folgende Analysen:

0.1462 g Sbst.: 30.9 ccm N (16.0°, 742 mm). — 0.1831 g Sbst.: 0.1565 g AgCl.

C₇H₁₁N₃ + HCl. Ber. N 24.3, Cl 20.4.
Gef. » 24.0, » 21.1.

Beide Salze lösen sich klar in kaltem Wasser; die Lösung des Bichlorhydrates reagirt stark sauer, die des Monochlorhydrates nur sehr schwach; bringt man das krystallwasserhaltige Bichlorhydrat im Capillarrohr in den auf 265° erwärmten Schmelzpunktsapparat, so wird das Salz sofort theilweise flüssig, und unter lebhaftem Sieden entweicht das Krystallwasser; nach wenigen Augenblicken ist das Salz wieder fest und schmilzt bei weiterem Erwärmen unscharf zwischen 270 und 280° unter vollständiger Zersetzung. Das krystallwasserfreie Monochlorhydrat wird bei 265° dunkelbraun und schmilzt unscharf zwischen 275 und 280° unter Gasentwicklung und vollständiger Zersetzung.

Ausser diesen beiden Salzen existirt noch ein drittes von der Zusammensetzung C₇H₁₁N₃ + HCl + H₂O. Man erhält dasselbe am bequemsten durch Umkrystallisiren des Bichlorhydrates aus siedendem Wasser in verfilzten, haardünnen Nadeln, die oft mehrere Centimeter lang sind und im Licht herrlich funkeln. Dieses Salz wird bei 275° dunkelbraun, bei 280° schwarz und schmilzt bei 290° zu einem dickflüssigen, schwarzen Theer.

0.1554 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.1020 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 21.5 ccm N (18.5°, 757 mm). — 0.3305 g Sbst.: 0.2458 g AgCl.

C₇H₁₁N₃ + HCl + H₂O. Ber. C 43.8, H 7.4, N 22.0, Cl 18.49.
Gef. » 43.8, » 7.3, » 22.4, » 18.40.

Zur Darstellung des freien Diamidolutidins löst man irgend eines der oben beschriebenen salzsauren Salze in verdünnter Kalilauge; trägt man in diese klare Lösung festes Aetzkali ein, so fällt ein Gemisch von Chlorkalium und Diamidolutidin aus, welches abfiltrirt

und mit Benzol ausgekocht wird; aus der erkaltenden Benzollösung scheidet sich das Diamidolutidin in schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmp. 169—170° aus.

0.1994 g Sbst.: 0.4469 g CO₂, 0.1405 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 33.7 ccm N (17.0°, 740 mm).

C₇H₁₁N₃. Ber. C 61.2, H 8.1, N 30.7.

Gef. » 61.1, » 7.9, » 30.8.

Die Base löst sich leicht in kaltem Wasser und kalter, verdünnter Kali- oder Natron-Lauge; 100 g siedendes Benzol lösen etwa 2.1 g Diamidolutidin; beim Erkalten krystallisirt etwa 1 g wieder aus. Diamidolutidin hält sich an der Luft monatelang vollkommen unverändert; auch von Fehling'scher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung wird es viel langsamer oxydirt als *m*-Phenylendiamin.

Diamidolutidin liefert mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine Diazoverbindung, welche etwa ebenso beständig zu sein scheint wie Diazobenzolchloridlösung. Beim Eingiessen der Diazolösung in alkalische Resorcinlösung entsteht ein rothbrauner Azofarbstoff.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt; insbesondere soll das Verhalten des Diamidolutidins gegen salpetrige Säure mit dem des *m*-Phenylendiamins verglichen werden.

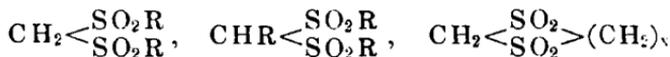
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

183. A. Kötz: Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Disulfonen, Trisulfonen und Tetrasulfonen.

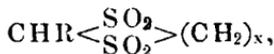
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Ueber das Verhalten einer im Wirkungskreise zweier Sulfongruppen liegenden Methen- und Methin-Gruppe in Disulfonen der Constitution:



und



in denen R einen Alkyl- oder Phenyl-Rest bedeutet, haben Baumann und dessen Schüler eingehende Untersuchungen angestellt. Es ergab sich, dass die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome von der Constitution der Disulfone und der Art der Substituenten wesentlich abhängig ist. Von den ringförmigen Disulfonen war das Trimethylen-disulfon,

