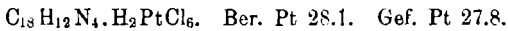


Die Azoverbindung wird in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub in die Hydrazoverbindung zurückverwandelt. Im Gegensatz zu letzterer Verbindung ist der Azokörper eine schwache Base. Er löst sich in Mineralsäuren mit intensiv rother Farbe auf, und aus der Lösung scheiden sich bei Zusatz von überschüssiger Säure krystallisirte Salze ab. Diese werden aber schon beim Waschen mit Wasser vollständig dissociirt. Beständiger sind die unlöslichen Salze. Das Bichromat fällt als braunrother, krystallinischer Niederschlag aus. Es färbt sich beim Erhitzen gegen  $300^{\circ}$  schwarz, ohne zu schmelzen.



Während die Base in diesem Salze einsäurig erscheint, ist sie im Chloroplatinat zweisäurig. Letzteres Salz fällt in gelben Kryställchen aus, die sich beim Erhitzen dem Bichromat ähnlich verhalten.

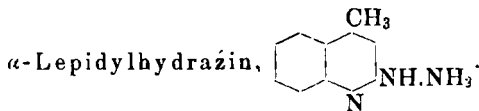


#### 294. W. Marckwald und M. Chain: Ueber das $\alpha$ -Lepidylhydrazin und das $\gamma$ -Chinaldylhydrazin.

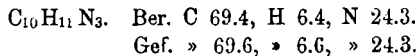
[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

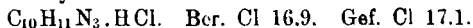
Indem wir auf die vorstehende Abhandlung verweisen, beschreiben wir im Folgenden kurz die in der Ueberschrift genannten Basen und deren Abkömmlinge.



$\alpha$ -Chlorlepidin wird mit der fünffachen Menge Hydrazinhydrat etwa 5 Stdn. auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Das entstandene  $\alpha$ -Lepidylhydrazin wird durch Unkrystallisiren aus siedendem Wasser von nebenher gebildetem Hydrazolepidin befreit und so in weissen, bei  $145-147^{\circ}$  schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht, in heissem Alkohol und Benzol sehr leicht lösen, in kaltem Wasser aber kaum, in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich sind.



Das Lepidylhydrazin ist eine einsäurige Base. Das Chlorhydrat bildet weisse, in kaltem Wasser und besonders in starker Salzsäure schwer lösliche Krystalle.

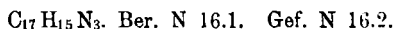


Das Chloroplatinat fällt in gelben Kryställchen aus.



Benzyliden- $\alpha$ -lepidylhydrazin,  $C_{10}H_8N.NH.N:CH.C_6H_5$ .

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Benzaldehyd und Lepidylhydrazin entsteht das Hydrazon. Es scheidet sich in feinen, glänzenden Krystallen aus, die in heissem Alkohol leicht löslich sind und bei  $150^0$  schmelzen.



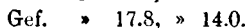
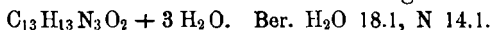
Das Hydrazon löst sich in Säuren unter Salzbildung auf. Das Bichromat fällt in gelben Kryställchen aus.



Brenztraubensäure- $\alpha$ -lepidylhydrazon,

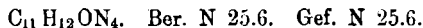


Dieses Hydrazon fällt in weissen Kryställchen aus, wenn die Lösung des Lepidylhydrazins in sehr verdünnter Essigsäure mit Brenztraubensäure vermischt wird. Es ist in heisser, verdünnter Essigsäure und in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel mit drei Molekülen Krystallwasser, die bei  $105^0$  vollständig entweichen. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei  $215^0$ .



$\alpha$ -Lepidylsemicarbazid,  $C_{10}H_8N.NH.NH.CO.NH_2$ .

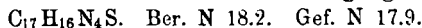
Beim Eindampfen der wässrigen Lösung von äquimolekularen Mengen des salzsauren Lepidylhydrazins und Kaliumcyanats scheidet sich das Semicarbazid in gelben Krystallen aus, die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, sich aber aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Die Verbindung schmilzt bei schnellem Erhitzen scharf bei  $215^0$ , bei langsamem Erhitzen dagegen unscharf.

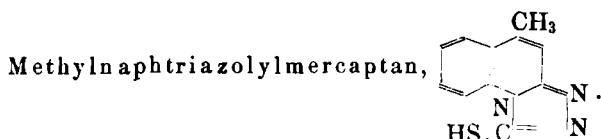


1- $\alpha$ -Lepidyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,



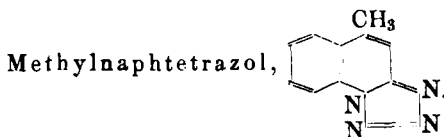
Diese Verbindung entsteht beim Vermischen der berechneten Mengen von Phenylsenföl und Lepidylhydrazin in alkoholischer Lösung. Sie scheidet sich in gelben Kryställchen aus, die in Alkohol und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich sind. Die Verbindung spaltet in der Hitze Anilin ab. Sie zeigt daher keinen scharfen Schmelzpunkt, denn die Umwandlung in das Triazolderivat vollzieht sich, ohne dass vollkommene Verflüssigung der Masse eintritt.





Beim Erhitzen des Lepidylphenylthiosemicarbazids auf etwa 180° spaltet sich Anilin ab, und es entsteht ein harter, weisser Krystallkuchen, der, zerrieben und mit heissem Alkohol gewaschen, nahezu reines Methylnaphtriazolylmercaptan darstellt. Die Verbindung ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, lässt sich aber aus sehr viel siedendem Alkohol umkrystallisiren. Sie schmilzt gegen 280° unter vorausgehendem Sintern und löst sich in sehr verdünnter Natronlauge auf. In mässig concentrirter Natronlauge ist das Natriumsalz schwer löslich.

$C_{11}H_9N_3S$ . Ber. N 19.7. Gef. N 19.9.



Die Lösung des  $\alpha$ -Lepidylhydrazins in verdünnter Essigsäure wird mit der äquimolekularen Menge Nitrit versetzt. Alsbald fällt das Methylnaphtetrazol in weissen Krystallen nieder, die in heissem Wasser etwas, in heisser, verdünnter Essigsäure und in Alkohol leicht löslich sind und bei 207° schmelzen.

$C_{10}H_8N_4$ . Ber. N 30.4. Gef. N 30.7.

$\alpha$ -Hydrazolepidin,  $C_{10}H_8N.NH.NH.C_{10}H_8N$ .

Neben dem Lepidylhydrazin entsteht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf  $\alpha$ -Chlorlepidin stets auch das Hydrazolepidin. Die Ausbeute an letzterer Verbindung wächst, je mehr man den Ueberschuss an Hydrazinhydrat vermindert. Das  $\alpha$ -Hydrazolepidin wird auch durch Erhitzen von Lepidylhydrazin mit Chlorlepidin erhalten.

Durch Lösen des Lepidylhydrazins in siedendem Wasser oder Alkohol kann man die Hydrazoverbindung von jener Beimischung befreien. Man erhält das Hydrazolepidin so in gelben Kryställchen, welche in fast allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich sind, sich aber aus sehr verdünnter Essigsäure umkrystallisiren lassen. Es schmilzt bei 265—270°.

$C_{20}H_{18}N_4$ . Ber. C 76.4, H 5.7, N 17.8.  
Gef. » 76.2, » 5.9, » 17.6.

Die Hydrazoverbindung ist eine zweisäurige Base. Das Chlorhydrat ist schwer löslich in kaltem Wasser und stellt weisse Nadelchen dar,

welche beim Waschen mit Wasser einen Theil ihrer Salzsäure abgeben und sich dabei gelb färben. Das mit verdünnter Salzsäure und dann mit Aceton gewaschene Salz blieb weiss und wurde nach kurzem Verweilen im Exsiccator zur Analyse verwandt.

$C_{20}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$ . Ber. Cl 18.3. Gef. Cl 17.5.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure zerfällt das Molekül der Hydrazoverbindung glatt in zwei Moleküle  $\alpha$ -Amidolepidin.

$\alpha$ -Azolepidin,  $C_{10}H_8N:N:N \cdot C_{10}H_8N$ .

Das Hydrazolepidin wird beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in die essigsäure Lösung zur Azoverbindung oxydirt, die sich in ziegelrothen Blättchen aus der tiefrothen Lösung ausscheidet. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, lässt sich aber aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiren. Sie schmilzt bei  $235^\circ$ .

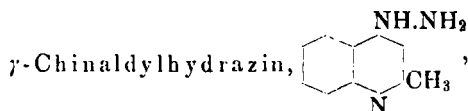
$C_{20}H_{16}N_4$ . Ber. C 76.9. H 5.1, N 17.9.  
Gef. » 77.1, » 5.4, » 17.8.

Das Azolepidin löst sich in verdünnten Mineralsäuren auf und bildet meist gut krystallisirte, rothgefärbte Salze. Das Pikrat fällt in schmutzigen Kryställchen aus.

$C_{20}H_{16}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 18.1. Gef. N 17.9.

Das Verhalten des Azokörpers gegen Salzsäure ist bemerkenswerth. Beim Kochen mit Salzsäure wird die anfangs rothe Lösung schnell entfärbt, und unter Entweichen von Chlor wird die Azoverbindung glatt zur Hydrazoverbindung reducirt. Das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene  $\alpha$ -Azochinolin ist dagegen beim Kochen mit Salzsäure beständig.

Um ein Hydrazin der Chinolinreihe kennen zu lernen, welches den Hydrazinrest in der  $\gamma$ -Stellung enthält, liessen wir  $\gamma$ -Chlorchinaldin auf Hydrazinhydrat einwirken. Es genügt in diesem Falle, das dreifache Gewicht an Hydrazinhydrat anzuwenden. Nach fünfständigem Erhitzen auf  $150^\circ$  ist die Umsetzung beendet, welche in diesem Falle ausschliesslich zum



führt. Die Bildung der Hydrazoverbindung findet in diesem Falle nicht statt.

Das  $\gamma$ -Chinaldylhydrazin ist farblos, in Alkohol, Aether, heissem Benzol leicht, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer

löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in zu Sternchen vereinigten Aggregaten. Es schmilzt bei 117—118°.

$C_{10}H_{11}N_3$ . Ber. C 69.4, H 6.4, N 24.3.  
Gef. » 69.6, » 6.5, » 24.4.

Das Chinaldylhydrazin bildet mit Salzsäure je nach den Umständen zwei verschiedene Salze. Das beständige Monochlorhydrat wird durch Abdampfen der salzsauren Lösung, auch bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, erhalten. Es scheidet sich in weissen Krystallen aus, die nach dem Trocknen im Exsiccator über Kali analysirt wurden.

$C_{10}H_{11}N_3.HCl$ . Ber. Cl 16.9. Gef. Cl 16.8.

Ein Dichlorhydrat erhält man durch Lösen des Hydrazins in Alkohol und Hinzufügen von concentrirter Salzsäure. Es fällt sofort in weissen Kryställchen aus. Mit Alkohol gewaschen und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet, wurde es analysirt.

$C_{10}H_{11}N_3.2HCl$ . Ber. Cl 28.8. Gef. Cl 26.7.

Wie die Analyse zeigt, ist das Dichlorhydrat sehr unbeständig. Beim Erhitzen auf 100° geht es sofort, im Exsiccator über Kali langsam in das Monochlorhydrat über.

Benzyliden- $\gamma$ -chinaldylhydrazin,  $C_{10}H_8N.NH.N:CH.C_6H_5$ .

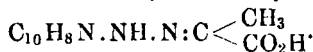
Dieses Hydrazon scheidet sich in schwach gelblichen Kryställchen aus, wenn Benzaldehyd und Chinaldylhydrazin in alkoholischer Lösung vermischt werden. Es ist in heissem Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 161—162°.

$C_{17}H_{15}N_3$ . Ber. N 16.5. Gef. N 16.1.

Das Pikrat fällt in gelben, bei 130° schmelzenden Kryställchen aus.

$C_{17}H_{15}N_3.C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 17.1. Gef. N 17.2.

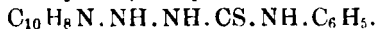
Brenztraubensäure- $\gamma$ -chinaldylhydrazon,



Auf Zusatz der Lösung von essigsaurem Chinaldylhydrazin zur wässrigen Brenztraubensäurelösung fällt das Hydrazon in gelblichen Kryställchen aus, die in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind und bei 197° schmelzen.

$C_{13}H_{13}N_3O_2$ . Ber. N 17.3. Gef. N 17.1.

1- $\gamma$ -Chinaldyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,



Nach dem Vermischen von Phenylsenföl und  $\gamma$ -Chinaldylhydrazin in alkoholischer Lösung scheidet sich das Thiosemicarbazid allmählich ab. Es ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt bei 139°.

$C_{17}H_{16}N_4S$ . Ber. N 18.2. Gef. N 18.2.