

ziehende, als auch meine versöhnend auflösen¹⁾. Ich würde mich der Ionisationsisomerie auch sofort anschliessen, wenn nachgewiesen werden könnte, dass der ionisirte Theil der Ammoniumbasen die Isomerisation bedingt oder auch nur erleidet. Vorläufig sprechen die bekannten Thatsachen nicht dafür, denn die Pyridiniumhydroxyde und die Chinoliniumhydroxyde sind in verdünnten, wässrigen Lösungen verhältnismässig beständig, wie gerade aus den Arbeiten von Hantzsch und Kalb hervorgeht, erleiden aber bei Concentration, also beim Auftreten von nicht elektrolytisch dissociirten Molekülen, Isomerisation. Ebenso wirkt Alkalilauge, die offenbar die Ionisation zurückdrängt. Dies veranlasst mich vorläufig, an meiner alten für Chemiker ausreichenden Formulirung festzuhalten.

Genf, 22. Juni 1902.

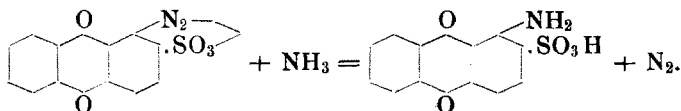
428. Leonhard Wacker: Ueber den Austausch der Diazogruppe durch die Amidogruppe.

[Aus dem Laborat. für allgemeine Chemie der techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Ueber den directen Austausch der Diazogruppe durch die Amidogruppe ist nichts bekannt; nach vereinzelt Literaturangaben werden durch Zersetzung von Diazoamido-, Bisdiazoamido- oder ähnlichen Verbindungen²⁾ die entsprechenden Amidoderivate zurückgewonnen. Gegenüber diesen meist complicirt verlaufenden Reactionen vollzieht sich der Ersatz der Diazogruppe durch den Amidorest in der Anthrachinonreihe in der Mehrzahl der Fälle sehr glatt. Substitutionsproducte des Ammoniaks, wie Anilin, Methylamin, Hydroxylamin oder Hydrazin, verhalten sich ähnlich. Vielfach lassen sich Zwischenproducte, Derivate des Diazoanthrachinonamids, isoliren, die unter Stickstoffbindung in die entsprechenden substituirten Amidoderivate bzw. deren Umlagerungs- und Spaltungs-Producte übergehen. Diese Eliminirung des Stickstoff geschieht in saurer, wässriger Lösung oder auch in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme.

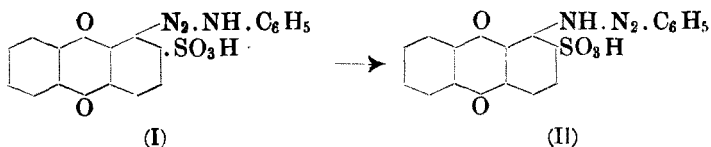
1,2-Diazoanthrachinonsulfosäureanhydrid giebt unter stürmischer Stickstoff- und Kohlensäure-Entwickelung mit Ammoniumcarbonat leicht das Ammoniumsalz der Amidoanthrachinonsulfosäure.



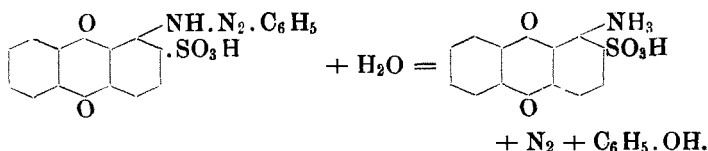
¹⁾ Hantzsch erwähnt in seinen Abhandlungen nämlich keine von beiden.

²⁾ J. Mai, diese Berichte 25, 372; Th. Curtius, diese Berichte 26, 1263; v. Pechmann, diese Berichte 28, 171.

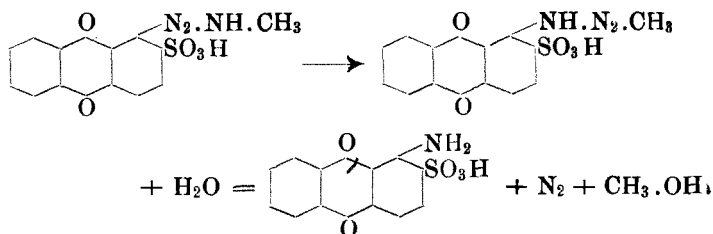
Aus Anilin und 1,2-Diazoanthrachinonsulfosäure erhält man eine Diazoamidverbindung, die sich beim Kochen mit verdünnter Säure oder Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers gleichfalls ziemlich quantitativ in 1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure, Phenol und Stickstoff spaltet. Man kann in diesem Falle eine Wanderung des Wasserstoffatoms der Imidgruppe voraussetzen, sodass also aus Diazoanthrachinonsulfosäure-amidobenzol (I) durch Umlagerung intermediär Diazobenzolamidoanthrachinonsulfosäure (II) entstehen würde,



Unter Wasseraufnahme und Stickstoffentbindung bildet sich dann die Amidosulfosäure des Anthrachinons:



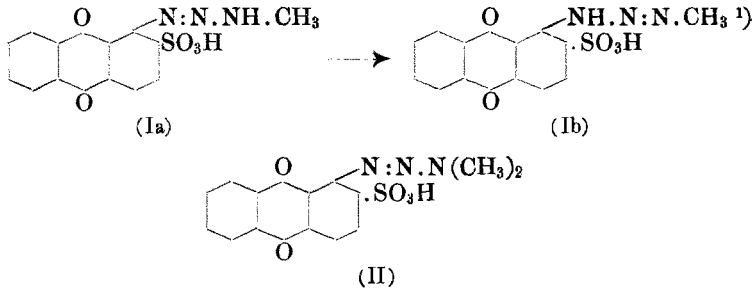
In analoger Weise vollzieht sich der Vorgang unter Verwendung von Methylamin:



Da kein Nitrosamin einer Methylamidoanthrachinonsulfosäure isolirt werden konnte, sondern beim Behandeln mit salpetriger Säure lediglich die Diazoverbindung erhalten wurde, so folgt daraus, ebenso wie aus der Umlagerung des Imidwasserstoffes, dass die Methylgruppe, gleich der Phenylgruppe, in Form von Alkohol abgespalten wurde.

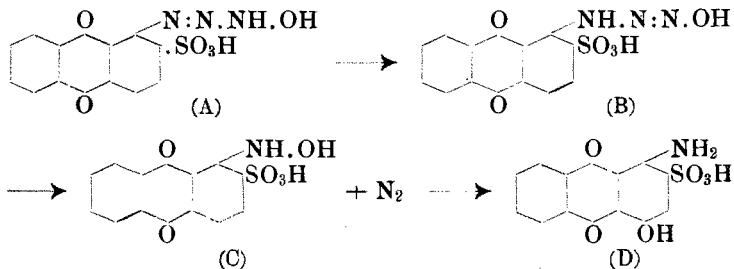
Den vorausgegangenen Ausführungen entsprechend durften die Producte der Kuppelung von Diazoanthrachinonsulfosäure mit Dimethylamin (II) bzw. Diäthylamin, im Gegensatz zu jenen aus Monomethylamin (Ia und Ib), keine Amidoanthrachinonsulfosäure liefern,

da sie zu einer Umlagerung des beweglichen Imidwasserstoffes nicht befähigt sind.



In der That stimmt dies mit dem Verhalten der Verbindung II vollkommen überein, denn sie spaltet sich mit Schwefelsäure in ihre Componenten bezw. unter Stickstoffabgabe in die entsprechende Oxyanthrachinonsulfosäure und Dimethylamin.

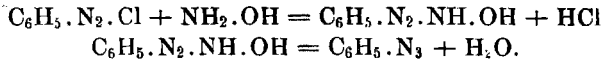
Hydroxylamin liefert mit der Diazoanthrachinonsulfosäure ein verhältnissmässig beständiges Zwischenproduct (Formelbild A), das bei der Eliminirung des Stickstoffes durch concentrirte Schwefelsäure in 1-Amido-4-oxyanthrachinon-2-sulfosäure (D) übergeht. Man muss bei dieser Reaction ausser dem Umlagerungsproducte (B) noch intermediär die Bildung eines Hydroxylaminderivates (C) annehmen, ob- schon Letzteres nicht isolirt werden kann.



Das Zwischenproduct A oder B, das im Falle A als Diazoanthrachinonsulfosäurehydroxylimid zu bezeichnen ist, besitzt keine Neigung, unter Wasserabspaltung in ein Derivat des Azoimids überzugehen, und verhält sich somit anders, wie das entsprechende Benzolderivat (und, wie ein Vorversuch zeigt, auch die Naphtalinderivate). Bekanntlich erhält man durch Einwirkung von Diazobenzol

1) Man kann auch annehmen, dass die Umlagerung des Wasserstoffatoms sofort nach Zusammentritt der Componenten, in Folge des sauren Charakters des Anthrachinonmoleküls, erfolgt.

auf Hydroxylamin¹⁾ Diazobenzolimid, das man sich, entgegen der Anschauung von J. Mai (loc. cit.), aus Diazobenzolhydroxylimid durch Wasserabspaltung entstanden denken kann:



Die Eigenschaft des Diazoanthrachinonsulfosäurehydroxylimids, kein Derivat des Azoimids zu liefern, kann nicht etwa auf eine sterische Hinderung wegen der Sulfogruppe zurückgeführt werden, da andere Diazoanthrachinonhydroxylimide sich gleich verhalten. Man muss daher annehmen, dass der saure Anthrachinonkern mehr Neigung besitzt, sich mit der schwach basischen Hydroxylamingruppe, anstatt mit dem elektronegativen Azoimidrest zu verbinden, eine Erscheinung, die in der aromatischen Chemie sich bekanntlich häufig zeigt, geht doch z. B. die Bildung von Nitrobenzol leicht vor sich, während sich der Einführung weiterer saurer Gruppen mit steigender Anzahl ein grösseres Hinderniss entgegenstellt.

Als Beweis, dass die aus Diazoanthrachinonsulfosäurehydroxylimid entstandene Amidoxyanthrachinonsulfosäure eine 1.4-Verbindung ist, mag gelten, dass sie alle Eigenschaften der in meiner Mittheilung²⁾ beschriebenen, aus 1-Hydroxylaminoanthrachinon-2-sulfosäure durch Umlagerung mit concentrirter Schwefelsäure erhältlichen 1-Amido-4-oxyanthrachinon-2-sulfonsäure besitzt und insbesondere befähigt ist, bei der Arylirung Chinizarinringsulfosäure zu liefern, eine Eigenschaft, die nach den bisherigen Erfahrungen nur jenen Anthrachinonderivaten zukommt, welche die 1.4-Stellung durch die Amido- oder Hydroxylgruppe besetzt haben³⁾.

Wie aus Obigem ersichtlich, liegt hier eine allgemeine Methode vor, um Amidoanthrachinone zu hydroxyliren, die darin besteht, dass man die Amidogruppe diazotirt, die Diazoverbindung mit Hydroxylamin kuppelt und das Reactionsproduct mit concentrirter Schwefelsäure behandelt.

Das Product der Einwirkung der Diazoanthrachinonsulfosäure auf Hydrazin schliesst sich in seinem Verhalten demjenigen aus Hydroxylamin an, insofern als es auch durch concentrirte Schwefelsäure in 1-Amido-4-oxyanthrachinon-2-sulfosäure überführbar ist.

Man kann sich diesen Process in 4 Phasen verlaufend denken: Zunächst wird sich das Product der Kuppelung (I) bilden, analog demjenigen, welches man aus Diazobenzol und Diamid⁴⁾ erhält. Dann wird die Verschiebung der Imidgruppe (II) d. h. also die Wasserstoff-

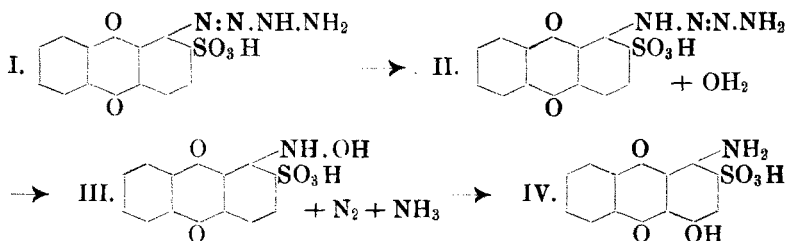
¹⁾ P. Griess, Ann. d. Chem. 137, 65.

²⁾ Diese Berichte 35, 668 [1902].

³⁾ Vergl. D. R. P. Nr. 125 666.

⁴⁾ Curtius, diese Berichte 26, 1265 [1893].

Wanderung stattfinden, hierauf werden durch die Schwefelsäure die beiden Stickstoffatome eliminirt und unter gleichzeitiger Wasseraufnahme Ammoniak abgespalten, wodurch wieder ein Hydroxylaminderivat (III) entsteht, das sich in die *p*-Oxy-Amidoverbindung (IV) umlagert.



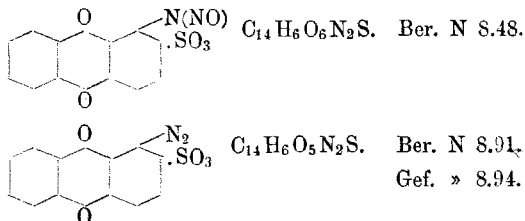
In der That lässt sich auch Ammoniak in der zur Umsetzung benutzten Schwefelsäure nachweisen.

Experimenteller Theil.

1. Diazoanthrachinonsulfosäureanhydrid.

In meiner Mittheilung über Hydroxylamin- und Nitroso-Anthraquinone (loc. cit.) wurde nebenbei erwähnt, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Hydroxylaminoanthrachinon-2-sulfosäure eine gelblich weiss gefärbte, alkalifreie Verbindung entsteht, die keine Nitrosoreaction zeigt. Eine genauere Untersuchung ergab, dass das Anhydrid der Diazoanthrachinonsulfosäure vorliegt und die salpetrige Säure somit in diesem Falle gleichzeitig reducirend gewirkt hat.

0.1085 g Subst.: 9.0 ccm N (17° , 710 mm)¹⁾.



Durch Diazotirung von 1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure gelangt man zu demselben Körper, dadurch charakterisirt, dass er mit Ammoniak unter Gasentwicklung Amidoanthrachinonsulfosäure giebt, welche Reaction den Anstoss zu vorliegender Untersuchung gegeben hat.

¹⁾ Münchner Barometerstand.

Behandelt man Amidoanthrachinon-2-sulfosäure¹⁾ in saurer Lösung mit Natriumnitrit, so scheidet sich ein glänzender, gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der sich als das Anhydrid der Diazoanthrachinonsulfosäure erweist. Durch Zusatz von Kochsalzlösung lässt sich der äusserst feine Niederschlag leicht absaugen. Das Salz wird nachträglich wiederum fortgewaschen. Man erhält nach dem Trocknen ein hellgelbes Pulver, das bei 142° verpufft und sich an der Luft und am Licht langsam braun färbt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0.1669 g Sbst.: 0.3242 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.2094 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 738 mm).

C₁₄H₆O₅N₂S. Ber. C 53.50, H 1.91, N 8.91.
Gef. » 52.97, » 2.56, » 8.70.

2. Ueberführung des Anhydrides der Diazoanthrachinon sulfosäure in 1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure.

Suspendirt man Diazoanthrachinonsulfosäure in Wasser und giebt Ammoniak oder besser kohlen-saures Ammonium zu, so wird unter stürmischer Stickstoff- und Kohlensäure-Entwickelung Amidoanthrachinonsulfosäure gebildet, wobei das Ammoniumsalz mit rother Farbe in Lösung geht. Die Reaction verläuft quantitativ und kann zur Reinigung unreiner Amidoanthrachinonsulfosäure dienen, indem man diazotirt, die schwer lösliche Diazoverbindung auswäscht und mit Ammoniumcarbonat die Amidosäure regenerirt.

Durch Aussalzen der angesäuerten Ammoniumcarbonatlösung und gleichzeitiger Zugabe von etwas Sodalösung, erhält man das Natrium-salz, das durch seine Eigenschaften mit der in der Literatur beschriebenen Amidoanthrachinonsulfosäure identificirt werden konnte.

Analyse des bei 110° getrockneten Natriumsalzes:

0.3580 g Sbst.: 12.8 ccm N (12°, 739 mm). — 0.2808 g Sbst.: 0.0569 g Na₂SO₄, entsprechend 0.018432 g Na.

C₁₄H₆O₅NSNa. Ber. N 4.30, Na 7.07.
Gef. » 4.11, » 6.56.

Ein bequemer Weg zur Identificirung von Amidoanthrachinonen (da die Schmelzpunkte meistens zu hoch liegen), besteht in der Kuppelung der Diazoverbindung mit Hydroxylamin (vergl. unter No. 6).

3. 1-Diazoanthrachinon-2 sulfosäure und Anilin.

Die Diazoverbindung wird in Wasser suspendirt und dazu eine Auflösung von Anilin in Essigsäure gegeben. Giebt man zur Mischung langsam unter Kühlung und Umrühren Kalilauge bis zur schwach

¹⁾ Claus, diese Berichte 15, 1519 [1882]; Lifschütz, diese Berichte 17, 900 [1884].

alkalischen Reaction, so erhält man einen voluminösen orangegelben Niederschlag, den man abfiltrirt und auswäscht. Er stellt das Kaliumsalz des Diazoanthrachinonsulfosäureamidobenzols dar. Die Analyse des ziegelrothen Pulvers ergab folgende Resultate:

0.1635 g Sbst.: 0.3229 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 16.0 ccm N (18°, 737 mm). — 0.1304 g Sbst.: 0.0239 g K₂SO₄.

C₂₀H₁₂O₅N₃SKa. Ber. C 53.93, H 2.69, N 9.43, Ka 8.76.

Gef. » 53.86, » 3.22, » 9.73, » 8.21.

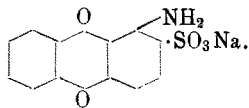
Kocht man dieses Product mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man unter Gasentwicklung und Auftreten von Phenolgeruch 1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure. Derselbe Vorgang vollzieht sich auch in concentrirter Schwefelsäure, doch wird das Phenol dabei sulfurirt. Zur Identificirung wurde die Amidosäure diazotirt, mit Hydroxylamin combinirt und in die 1.4-Amidooxy-2-sulfosäure übergeführt (vergl. unter 6.).

4. Diazoanthrachinonsulfosäure und Methylamin.

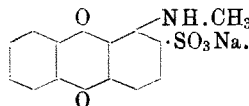
Die Diazoverbindung wurde in Wasser fein vertheilt und dazu kohlen-saures Methylamin gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich unter Kohlensäure-Entwicklung dunkel und die Diazoverbindung geht bei hinreichender Verdünnung in Lösung. Hierauf filtrirt man und salzt mit Kochsalz die rothe Diazoamidoverbindung aus. Sie löst sich in warmem Wasser, zersetzt sich leicht, besonders auf Zugabe von Essigsäure oder Schwefelsäure, unter Stickstoffentbindung. Die entstandene Amidoanthrachinonsulfosäure wurde in erwähnter Weise identificirt und insbesondere festgestellt, dass sie kein Nitrosamin liefert, d. h. also die Methylgruppe abgespalten worden war.

Analyse des Natriumsalzes der 1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure:

0.1082 g Sbst.: 0.0229 g Na₂SO₄. — 0.1489 g Sbst.: 5.4 ccm N (16°, 744 mm).



C₁₄H₈O₅NSNa. Ber. N 4.30, Na 7.07.



C₁₅H₁₀O₅NSNa. Ber. N 4.13, Na 6.78.
Gef. » 4.12, » 6.85.

5. Diazoanthrachinonsulfosäure und Diätylamin.

Die Darstellung dieses Combinationsproductes geschieht in derselben Weise wie unter 4 beschrieben. Man erhält nach dem Ansäuern der braunen Lösung mit Salzsäure und Aussalzen, unter Zu-

gabe von etwas Sodalösung, das gelbbraune Natriumsalz der Diäthylamindiazoanthrachinonsulfosäure, das man durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz befreit. Es löst sich wenig in kaltem, leichter in warmem Wasser. Beim Kochen dieser Lösung, besonders bei Gegenwart von Mineralsäure, zersetzt sie sich unter Stickstoffabgabe und Abscheidung von gelblich weisser 1-Oxyanthrachinon-2-sulfosäure¹⁾. Im Filtrat lässt sich durch Zusatz von Alkalilauge Diäthylamin nachweisen, erkennbar am Geruch.

Analyse des diäthylamindiazoanthrachinonsulfosauren Natriums:

0.2223 g Sbst.: 19.4 ccm N (14°, 738 mm).

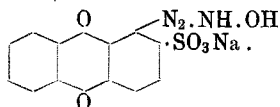
$C_{18}H_{18}O_5N_3SNa$. Ber. N 10.27. Gef. N 9.92.

6. Diazoanthrachinonsulfosäure und Hydroxylamin.

Suspendirt man Diazoanthrachinonsulfosäure in Wasser und giebt dazu etwas mehr als die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat und überschüssiges Natriumacetat, so wird die krystallinische Diazoverbindung allmählich in einen amorph voluminösen Niederschlag von gelbbrauner Farbe verwandelt. Nach einigem Stehen filtrirt man und krystallisirt vorsichtig aus nicht zu heissem Wasser. Man erhält so ein gelbbraunes Product, das man erst lufttrocknen lassen und dann im Vacuum trocknet. Schon in gelinder Wärme zersetzt es sich unter Abgabe von Stickstoff. Mit Natronlauge erhält man eine blauviolette Lösung, die beim Kochen unter Gasentwicklung missfarbig wird. Durch Ferricyankalium lässt sich die blauviolette, alkalische Lösung in der Kälte oxydiren, unter Abscheidung eines gelbbraunen Körpers.

Die Analyse des Diazoanthrachinonsulfosäurehydroxylimids ergab folgende Resultate:

0.1811 g Sbst.: 0.0335 g Na_2SO_4 . — 0.2134 g Sbst.: 22.0 ccm N (16°, 738 mm).



$C_{14}H_8O_6N_3SNa$. Ber. N 11.38, Na 6.23.

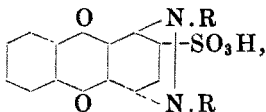
Gef. » 11.61, » 6.00.

Die Umsetzung dieses Diazoanthrachinonsulfosäurehydroxylimids in 1-Amido-4-oxyanthrachinon-2-sulfosäure erfolgt unter Stickstoffentwicklung ziemlich quantitativ beim Eintragen in ca. 5 Theile concentrirter Schwefelsäure von 66° Bé bei einer Temperatur bis zu 70° C. Wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, giesst man in Wasser und salzt aus. Die abgeschiedene Sulfosäure wird filtrirt, in wenig Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, wiederum filtrirt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft bezw. so

¹⁾ Lieferschütz loc. cit.

viel Spiritus zugesetzt, bis sich das Kaliumsalz abzuschneiden beginnt. Das Kaliumsalz löst sich in Wasser mit himbeerrother Farbe, die auf Alkalizusatz blaviolett wird. Die vorhandene Amidogruppe lässt sich nochmals diazotiren und mit Hydroxylamin kuppeln. Das auf diese Weise entstandene Product löst sich in Wasser mit rosarother Farbe, die auf Alkalizusatz grünstichig blau wird. Diese Reaction kann zur Identificirung dieser Amidooxysulfosäure dienen. Im Uebri- gen besitzt sie alle Eigenschaften der aus 1-Nitroanthrachinon-2-sulfo- säure mit Schwefel sesquioxyd¹⁾ oder aus 1-Hydroxylamidoanthra- chinon-2-sulfosäure mit Schwefelsäure (loc. cit.) erhältlichen 1.4-Amido- oxyanthrachinon-2-sulfosäure.

Der Beweis, dass die Hydroxylgruppe in die *p*-Stellung zur Amidogruppe gewandert ist, lässt sich dadurch erbringen, dass man Chinizaringrünsulfosäure daraus darstellen kann. Dies geschieht durch Verschmelzen mit 1 Theil Borsäure, 0.8 Theilen Zinnchlorür, 10 Th. *p*-Toluidin im Oelbad bei 120°, bis die blaviolette Farbe in eine grüne Farbe umgeschlagen hat. Dann löst man erst mit Salzsäure das *p*-Toluidin fort und reinigt die Chinizaringrünsulfosäure durch Umlösen mit Soda. Nach Angaben der Patent-Schrift No. 101 919 kommt der Chinizaringrünsulfosäure folgende Constitution zu:



wobei R den einwerthigen Arylrest, im vorliegenden Falle Toly!, bedeutet.

Die Analyse des Kaliumsalzes der Amidooxyanthrachinonsulfo- säure gab nach dem Trocknen bei 110° folgende Zahlen:

0.1210 g Sbst.: 4.6 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{14}H_8O_3NSKa$. Ber. N 3.92 Gef. N 4.25.

7. Diazoanthrachinonsulfosäure und Hydrazin (Diamid).

Wie mit Methylamin und Hydroxylamin, so kuppelt die Diazo- verbindung auch mit Hydrazin. Zu diesem Zwecke wird die Diazo- verbindung wieder mit Wasser angerührt, reines Eis und überschüssiges Natriumacetat zugefügt. Hierauf giebt man eine Auflösung von 0.5 bis 1 Theil Hydrazinsulfat in heissem Wasser zu, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 12° steigt. Erhöht man dann die Temperatur allmählich auf 15°, so färbt sich die Flüssig- keit dunkelbraun. Nach der Filtration lässt sich eine gelbbraune Substanz aussalzen, die man absaugt und abpresst. Das Pressgut

¹⁾ D. R.-P. No. 101 919.

trägt man in 8–10 Theile concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung ein. Man erhält erst eine intensiv rothe Lösung, die beim Erwärmen unter Gasentwicklung in gelbbraun umschlägt. Aus dieser Lösung isolirt man die in guter Ausbeute entstehende 1-Amido-4-oxyanthrachinon-2-sulfosäure wie unter 6 angegeben. Sie liefert Chinizarin grün und lässt sich nochmals mit Hydroxylamin kuppeln. (Siehe unter 5).

0.2393 g Stbst.: 7.2 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{14}H_8O_6NSKa$. Ber, N 3.92. Gef N 3.33.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

429. Martin Freund und Alfred Schander:

Thiosemicarbazid als Reagens auf Aldehyde und Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Vor Kurzem, haben C. Neuberg und W. Neimann¹⁾ »Ueber eine Methode zur Isolirung von Aldehyden und Ketonen«, berichtet. Bezugnehmend hierauf möchten wir erwähnen, dass, als wir uns vor 6 Jahren mit dem Thiosemicarbazid beschäftigten²⁾, die bequeme von uns aufgefundene Darstellungsweise dieses Körpers auch die Frage nahe legte, ob sich derselbe an Stelle des schwerer zugänglichen Semicarbazides, zur Charakterisirung und Isolirung von Aldehyden und Ketonen eigne.

Ein Vortheil, dem Semicarbazid gegenüber, wäre auch darin zu erblicken gewesen, dass z. B. beim Herausholen von Aldehyden und Ketonen aus einem Reaktionsgemisch die Entstehung eines Thiosemicarbazons schon durch die qualitative Prüfung auf Schwefel sich beweisen liesse.

Wir haben daher damals eine Anzahl von Aldehyden und Ketonen auf ihr Verhalten gegen Thiosemicarbazid geprüft³⁾ und gefunden, dass dieselben damit leicht in Reaction treten. Die Thiosemicarbazone zeigten sich löslich sowohl in concentrirten Säuren wie auch in Alkalien.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wurden sie leicht in ihre Componenten gespalten.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2049 [1902].

²⁾ Diese Berichte 29, 2500 u. 2506 [1896].

³⁾ Die betreffenden Versuche sind beschrieben in der Dissertation von O. A. Schander: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiosemicarbazid und über das Thiourazol. Berlin 1896.