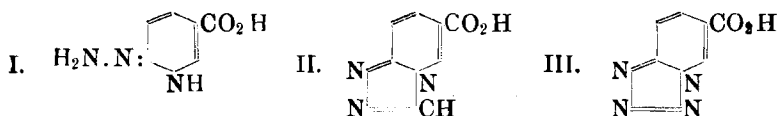


216. W. Marckwald und K. Rudzik: Untersuchungen
in der Pyridinreihe. III. Mittheil.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 30. März 1903 von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass in den α - und γ -Chlorpyridinen das Chloratom leicht gegen den Hydrazinrest ausgetauscht werden kann. Man gelangt durch diese Umsetzung zu den bisher unbekanntem α - bzw. γ -Pyridylhydrazinen. Nachdem nun W. Marckwald und E. Meyer²⁾ bei der Untersuchung des α -Chinolylhydrazins die Bildung eigenartiger Triazol- bzw. Tetrazol-Derivate beobachtet hatten, bot das Studium eines α -Pyridylhydrazins ein besonderes Interesse. Wir haben daher die 6-Hydrazinonicotinsäure dargestellt und insbesondere der Einwirkung von Ameisensäure und salpetriger Säure unterworfen. Ganz analog dem α -Chinolylhydrazin reagirt die neue Verbindung, die sich sonst wie ein echtes Hydrazin verhält, den genannten Reagentien gegenüber im Sinne der Formel I so, dass unter Austritt von Wasser die Benztriazolcarbonsäure (II) bzw. Benztetrazolcarbonsäure³⁾ (III) entstehen.



Im Nachfolgenden ist die Darstellung der 6-Hydrazinonicotinsäure und ihrer Derivate näher beschrieben. Im Anschluss daran beschreiben wir einige Derivate des γ -Lutidylhydrazins, welche von Hrn. W. Iffland bereits vor mehreren Jahren auf Veranlassung des Einen von uns dargestellt worden sind.

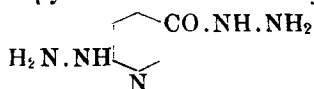
Bei fünfständiger Einwirkung von 50-procentiger, wässriger Hydrazinhydratlösung auf die 6-Chlornicotinsäure bei 120—125^o entsteht nur in untergeordneter Menge die erwartete Hydrazinonicotinsäure. Das Hauptproduct der Reaction ist vielmehr:

¹⁾ Diese Berichte 31, 2496 [1898].

²⁾ Diese Berichte 33, 1885 [1900].

³⁾ Diese Nomenclatur ist zwar nicht ganz correct, giebt aber zu Missverständnissen keinen Anlass und möge daher zur Vermeidung von Trivialnamen acceptirt werden.

6-Hydrazino-pyridincarbonsäurehydrazid-(3),



Diese Verbindung scheidet sich schon im Einschlussrohr in gelbbraunen Krystallen ab, die durch Absaugen von der braunen Mutterlauge befreit werden. Letztere enthält, ausser dem überschüssigen Hydrazin und dessen Chlorhydrat, auch etwas Hydrazinonicotinsäure. Die Krystalle sind in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, lassen sich aber aus verdünnter Essigsäure leicht umkrystallisieren. Durch Zusatz von etwas Thierkohle zur Lösung erhält man so rein weisse, bei 217—218° schmelzende Krystalle. Diese enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches sehr schwer vollständig auszutreiben ist.

0.7134 g Sbst.: 0.0657 g H₂O (bei 9-stündigem Erhitzen auf 100°). — 0.1216 g Sbst.: 0.1736 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.0921 g Sbst.: 29.2 ccm N (12°, 767 mm).

C₆H₉N₅O + H₂O. Ber. C 38.9, H 6.0, N 37.9, H₂O 9.7.

Gef. ¹⁾ » 39.0, » 6.1, » 37.9, » 9.2.

Die Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung kräftig in der Kälte. Sie ist eine zweisäurige Base. Ihre Salze sind frei von Krystallwasser.

Das Chlorid bildet weisse, in Wasser leicht, in Salzsäure und Alkohol schwer lösliche Krystalle.

0.1222 g Sbst.: 0.1467 g AgCl.

C₆H₉N₅O.2HCl. Ber. Cl 29.5. Gef. Cl 29.5.

Das Pikrat fällt in gelben, in Alkohol und kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser mässig löslichen Kryställchen aus und schmilzt bei 192—193° unter Zersetzung.

0.1127 g Sbst.: 23.9 ccm N (13°, 747 mm).

C₆H₉N₅O(C₆H₃N₃O₇)₂. Ber. N 24.6. Gef. N 24.6.

Die Constitution des Hydrazids wird durch sein Verhalten gegen Aldehyde und gegen Phenylsenföl erwiesen. Es vereinigt sich mit je zwei Molekülen dieser Reagentien zu Hydrazonen bezw. Thiosemicarbaziden.

Das Dibenzaldehydazon fällt aus der essigsäuren Lösung des Hydrazids beim Schütteln mit Benzaldehyd in gelben Kryställchen aus, ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich und schmilzt gegen 313°.

¹⁾ Diese und einige andere der im Folgenden beschriebenen Verbindungen sind äusserst schwer verbrennlich. Bei den Stickstoffbestimmungen erwies sich in manchen Fällen die Beimischung von ein wenig Kaliumchlorat zu der mit Kupferoxyd gemischten Substanz als nothwendig.

0.0743 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 780 mm).

$C_{20}H_{17}N_5O$. Ber. N 20.4. Gef. N 20.3.

Mit Zimmtaldehyd entsteht ganz analog ein Hydrazon von ähnlichen Eigenschaften. Schmp. 265°.

0.2384 g Sbst.: 36.6 ccm N (18.4°, 754 mm).

$C_{24}H_{21}N_5O$. Ber. N 17.5. Gef. N 17.5.

Ein Dithiosemicarbazid wurde erhalten, als das Hydrazid mit Phenylsenföl in Eisessiglösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Es fiel auf Zusatz von Wasser in gelben Krystallen aus, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind, sich aber vermöge ihres schwach basischen Charakters aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren lassen. Sie schmelzen bei 170—171°.

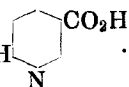
0.1548 g Sbst.: 0.1645 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{19}N_7OS_2$. Ber. S 14.6. Gef. S 14.5.

Das Pikrat dieser Verbindung fällt aus essigsaurer Lösung in gelben Krystallen aus, die in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind und bei 160—161° schmelzen.

0.0526 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{20}H_{19}N_7OS_2 \cdot C_8H_3N_3O_7$. Ber. N 21.0. Gef. N 21.1.

6-Hydrazino-pyridincarbonsäure-(3), $H_2N \cdot NH$  ·

Aus der Mutterlauge von der Darstellung des oben beschriebenen Hydrazids erhält man nach dem Abdestilliren des Hydrazinhydrats im Vacuum einen festen Rückstand, der neben dem Hydrazinchlorhydrat das Hydrazinsalz der Hydrazinonicotinsäure enthält. Um Letztere abzuscheiden, löst man die Salze in Wasser und fügt Essigsäure hinzu. Die gesuchte Säure scheidet sich dann in bräunlichen Kryställchen ab, die sich in den meisten Lösungsmitteln schwer lösen, sich aber aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren lassen. Aus der durch Thierkohle entfärbten Lösung scheiden sich rein weisse, bei 283° schmelzende Krystalle ab.

0.0992 g Sbst.: 0.1695 g CO_2 , 0.0428 g H_2O . — 0.1541 g Sbst.: 34.1 ccm N (8°, 768 mm).

$C_8H_7N_3O_2$. Ber. C 47.0, H 4.5, N 27.4.

Gef. » 46.6, » 4.7, » 27.2.

Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung. Sie bildet mit Basen und Säuren Salze, von denen das in Wasser ziemlich schwer lösliche Sulfat rein dargestellt wurde.

0.1405 g Sbst.: 0.0784 g $BaSO_4$.

$(C_8H_7N_3O_2)_2H_2SO_4$. Ber. S 7.9. Gef. S 7.6.

Die Hydrazinosäure lässt sich leicht aus ihrem Hydrazid gewinnen, wenn dieses mit 25-procentiger Salzsäure eine Stunde am Rückflusskühler gekocht wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich salzsaures Hydrazin ab. Die abfiltrirte Lösung wird zur Trockne verdampft; der Rückstand, der grösstentheils aus dem Chlorhydrat der Hydrazinonicotinsäure besteht, wird mit Ammoniak aufgenommen und die Lösung von neuem abgedampft. Dabei zerfällt das Ammoniumsalz der Hydrazinosäure und diese scheidet sich unlöslich ab.

Wird das Hydrazid oder die Säure selbst mit Salzsäure über deren Siedepunkt im Einschlussrohr erhitzt, so tritt eine weitergehende Spaltung ein. Schon bei 5-stündigem Erhitzen auf 150° wird die Hydrazinosäure nach der Gleichung:

$$\text{H}_2\text{N.NH.C}_5\text{H}_3\text{N.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{HO.C}_5\text{H}_3\text{N.CO}_2\text{H} + \text{N}_2\text{H}_4$$

in Oxynicotinsäure umgewandelt.

Mit Benzaldehyd bildet die Hydrazinonicotinsäure ein gelbes Hydrazon, welches in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich ist, aus Benzaldehydlösung aber umkrystallisirt werden kann. Es schmilzt bei 281° unter Zersetzung.

0.0732 g Sbst.: 11.25 ccm N (20° , 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 17.4. Gef. N 17.4.

Ein ganz ähnliches Hydrazon wurde mit Zimmtaldehyd erhalten. Es schmilzt bei $263-264^{\circ}$.

0.1028 g Sbst.: 14.1 ccm N (19° , 758 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 15.7. Gef. N 15.7.

Die Pyridylsemicarbazidcarbonsäure, $\text{NH}_2\text{.CO.NH.NH.C}_5\text{H}_4\text{N.CO}_2\text{H}$, erhält man durch Abdampfen der mit Kaliumcyanat versetzten Lösung des Chlorhydrats der Hydrazinonicotinsäure in weissen Krystallen, die in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind und bei $277-278^{\circ}$ schmelzen.

0.1119 g Sbst.: 0.1748 g CO_2 , 0.0445 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. C 42.8, H 4.1.

Gef. » 42.6, » 4.3.

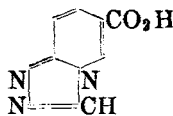
Die Verbindung reducirt energisch ammoniakalische Silberlösung. Sie bildet mit Basen und Säuren Salze.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Alkohol und selbst verdünnter Salzsäure schwer löslich.

0.0974 g Sbst.: 0.0607 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{.HCl}$. Ber. Cl 15.2. Gef. Cl 15.0.

Benztriazol-carbonsäure,



Wenn man die Hydrazinonicotinsäure mit der 7-8-fachen Menge Ameisensäure etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluss kocht, so löst sie

sich allmählich auf. Beim Abdampfen der Lösung hinterbleibt ein brauner, krystallinischer Rückstand, der, aus verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, weisse Krystalle liefert. Diese Verbindung ist die Benztriazolcarbonsäure. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich, schmilzt erst über dem Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure und bildet wohl mit Basen, nicht aber mit Säuren Salze.

0.1015 g Sbst.: 0.1922 g CO₂, 0.0306 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 26.2 ccm N (13°, 756 mm).

C₇H₅N₃O₂. Ber. C 51.5, H 3.1, N 25.8.

Gef. » 51.6, » 3.3, » 25.8.

Die Constitution der Säure wurde durch ihren Abbau zum Triazol bewiesen. Zu dem Zwecke wurde die Säure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Nach Zusatz eines geringen Ueberschusses über die von der Theorie erforderte Menge des Oxydationsmittels wurde dieses nicht mehr entfärbt. Aus dem Filtrat vom Braunsteinniederschlage wurde nach erfolgter Concentration und Ansäuern mit Essigsäure durch Kupferacetat das Triazolkupfer gefällt. Dieses lieferte, nach bekannten Methoden behandelt, reines Triazol.



Diese Säure bildet sich ganz glatt, wenn man zur Lösung des Chlorhydrats der Hydrazinonicotinsäure die äquimolekulare Menge Kaliumnitritlösung fügt. Die neue Verbindung fällt sofort in gelblichen Krystallen aus, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln anschiessen. Die Säure verpufft beim Erhitzen über den Siedepunkt der Schwefelsäure.

0.1110 g Sbst.: 0.1782 g CO₂, 0.0342 g H₂O. — 0.1011 g Sbst.: 28.1 ccm N (8°, 763 mm).

C₈H₄N₄O₂. Ber. C 43.9, H 2.4, N 34.1.

Gef. » 43.8, » 2.7, » 33.9.

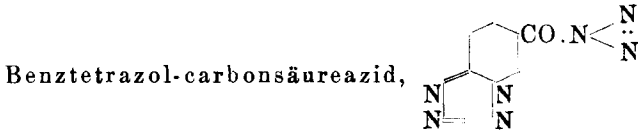
Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes der Säure als schwach rosa gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus.

0.1480 g Sbst.: 0.0776 g AgCl.

C₈H₃N₄O₂Ag. Ber. Ag 39.3, Gef. Ag 39.7.

Bei der Oxydation der Benztriazolcarbonsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird genau die der Gleichung: C₈H₄N₄O₂ + 11 O = CH₂N₄ + 5 CO₂ + H₂O entsprechende Menge des Oxydationsmittels verbraucht. Gleichwohl entsteht zunächst nicht glatt das Tetrazol, vielmehr neben diesem eine noch unbekannt und sehr unbeständige Tetrazolcarbonsäure. Wird nämlich das Filtrat vom Mangandioxydniederschlage eingeeengt, mit Salpetersäure neu-

tralisirt und mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht ein dem Tetrazolsilber ähnlicher Niederschlag, dessen Menge indessen weit über die von der Theorie verlangte Menge an Tetrazolsilber hinausgeht. Der Silbergehalt schwankt bei verschiedenen Darstellungen, sodass ein Gemenge vorliegen muss. Das Salz wurde mit Salzsäure zersetzt und das Filtrat vom Chlorsilber abgedampft. Der krystallinische Rückstand wurde der Sublimation unterworfen. Dabei entwickelte sich reichlich Kohlensäure, und die ganze Masse sublimirte ohne Rückstand in weissen Krystallen, die sich als völlig reines Tetrazol erwiesen.

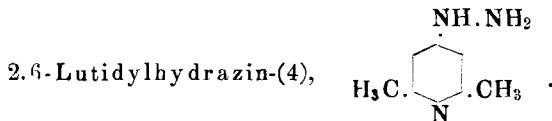


Das Hydrazid der Hydrazinonicotinsäure geht unter der Einwirkung der salpetrigen Säure in die in der Ueberschrift genannte Verbindung über. Sie wird erhalten, wenn man zu einer gut gekühlten Lösung des Chlorhydrates der Base (1 Mol.) eine gleichfalls gekühlte Lösung von Natriumnitrit (2 Mol.) fügt. Es fällt ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, der sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lässt. Man erhält die Verbindung so in schönen, bei 103–104° schmelzenden Krystallen, die in kaltem Alkohol und heissem Wasser nur wenig löslich sind.

0.1697 g Subst.: 0.2386 g CO₂, 0.0280 g H₂O. — 0.1034 g Subst.: 46.1 ccm N (18°, 763 mm).

C₆H₃N₇O. Ber. C 38.1, H 1.6, N 51.8.
Gef. » 38.1, » 1.8, » 51.7.

Die relative Beständigkeit dieser Verbindung ist höchst auffallend. Während sich sonst Säureazide bekanntlich mit siedendem Alkohol lebhaft zu Urethanen umsetzen, liess sich die vorliegende Verbindung, wie angegeben, aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft die Substanz zwar, zeigt aber sonst keine explosiven Eigenschaften.



Diese Base ist schon früher¹⁾ kurz beschrieben worden. Die älteren Mittheilungen seien zunächst durch die Beschreibung einiger Salze ergänzt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2496 [1898].

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich.

0.1986 g Sbst.: 0.1660 g AgCl.

$C_7H_{11}N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 20.4. Gef. Cl 20.7.

Das Sulfat bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, weisse Krystalle.

0.2013 g Sbst.: 0.2025 g $BaSO_4$.

$C_7H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$. Ber. S 13.6. Gef. S 13.8.

Das Pikrat fällt in gelben, sehr schwer löslichen Kryställchen aus. Schmp. 211°.

0.1658 g Sbst.: 34 ccm N (23°, 756 mm).

$C_7H_{11}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 22.9. Gef. N 23.0.

Benzaldehyd-lutidylhydrazon, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_7H_8N$, entsteht aus Benzaldehyd und Lutidylhydrazin ohne Schwierigkeit. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser, Aether, kaltem Benzol schwer, in heissem Benzol ziemlich löslich und krystallisiert aus letzterem Lösungsmittel in glänzenden Krystallen, die gegen 213° sintern und bei 220—224° unter Zersetzung schmelzen.

0.1774 g Sbst.: 29.2 ccm N (19.5°, 760 mm).

$C_{14}H_{15}N_3$. Ber. N 18.7. Gef. N 19.0.

Die Verbindung hat basische Eigenschaften.

Das Chlorhydrat bildet weisse Krystalle, die in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich sind.

0.1954 g Sbst.: 0.1057 g AgCl.

$C_{14}H_{15}N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 13.5. Gef. Cl 13.4.

Das Nitrat ist äusserst schwer löslich in selbst sehr verdünnter Salpetersäure. Es schmilzt bei 232°.

0.1492 g Sbst.: 25.1 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_{15}N_3 \cdot HNO_3$. Ber. N 19.4. Gef. N 19.2.

Lutidyl-semicarbazid, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_7H_8N$,

wird durch Abdampfen der mit Kaliumcyanat versetzten, wässrigen Lösung des Lutidylhydrazinchlorhydrates in weissen Krystallen gewonnen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem mässig löslich sind und bei 268—269° unter Zersetzung schmelzen.

0.1275 g Sbst (bei 120° getrocknet): 35 ccm N (20°, 748 mm).

$C_8H_{12}N_4O$. Ber. N 31.1. Gef. N 31.0.

Die salzsaure Lösung des Semicarbazids giebt mit Platinchloridlösung einen gelben, schwer löslichen Niederschlag.

0.1619 g Sbst.: 0.0413 g Pt.

$(C_8H_{12}N_4O)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.3. Gef. Pt 25.4.

Phenyl-lutidyl-thiosemicarbazid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_7H_8N$, entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und Lutidylhydrazin. Es scheidet sich in weissen, bei 199° schmel-

zenden Krystallen ab, die in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind.

0.1510 g Sbst.: 27.9 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_{16}N_4S$. Ber. N 20.6. Gef. N 20.9.

Das Pikrat dieser Verbindung bildet gelbe, sehr schwer lösliche Kryställchen.

0.1541 g Sbst.: 26.8 ccm N (21.5°, 755 mm).

$C_{14}H_{16}N_4S \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 19.6. Gef. N 19.7.

symm.-Phenyl-lutidyl-hydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_7H_8O$.

Wenn äquimolekulare Mengen von 4-Chlor-2.6-lutidin und Phenylhydrazin mit einander auf 150° erhitzt werden, so tritt eine lebhafte Reaction ein, und die Masse erstarrt unter Bildung des Phenyl-lutidylhydrazin-chlorhydrats. Das Salz wird mit Alkohol und Aether gewaschen, in warmem Wasser gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak die Base abgeschieden. Sie fällt zähflüssig aus, erstarrt aber beim Reiben krystallinisch. In Benzol ist sie wenig, in Alkohol, Aceton und heissem Chloroform leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt, wird sie in weissen Krystallen erhalten, die bei 160° sintern und sehr unscharf bei 172—180° schmelzen.

0.1947 g Sbst.: 0.5271 g CO_2 , 0.1231 g H_2O . — 0.2055 g Sbst.: 35.7 ccm N (22.5°, 754 mm).

$C_{13}H_{15}N_3$. Ber. C 73.2, H 7.0, N 19.7.

Gef. » 73.8, » 7.0, » 19.6.

Die Base oxydirt sich, wie alle Hydrazoverbindungen, an der Luft zu einem rothen Azokörper.

Das Chlorhydrat der Base ist in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht, in kaltem Alkohol und in Salzsäure sehr schwer löslich. Aus heissem Alkohol erhält man es in weissen, bei 262° schmelzenden Krystallen.

0.2093 g Sbst.: 0.1175 g AgCl.

$C_{13}H_{15}N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 14.2. Gef. Cl 13.9.

Das Chlorplatinat fällt als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus, der weder in Wasser noch in Alkohol erheblich löslich ist.

0.1609 g Sbst.: 0.0376 g Pt.

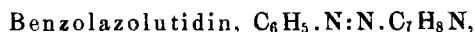
$(C_{13}H_{15}N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.3. Gef. Pt 23.4.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Phenyllutidylhydrazins gegen Reductionsmittel. Während nämlich alle bekannten Hydrazoverbindungen durch kräftige Reductionsmittel unter Auflösung der Bindung der beiden Stickstoffatome entweder zu den beiden entsprechenden primären Aminen reducirt werden, oder aber sich durch intramolekulare Umlagerung in Benzidine bzw. Semidine verwandeln, ist das Phenyllutidylhydrazin gegen Reductionsmittel sehr beständig. Es wird weder von Zinkstaub und Essigsäure, noch von Zinn und

Salzsäure angegriffen. In salzsaurer Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub längere Zeit gekocht, blieb es ebenfalls fast völlig unverändert. Nur Spuren von Anilin hatten sich gebildet und konnten durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen werden.

Es konnten demnach Zweifel an der Constitution der Verbindung auftauchen, die indessen behoben wurden. Zunächst gelang es, die Base durch Jodwasserstoff zu Anilin und Amidolutidin glatt zu reduciren. Sie wurde mit einem grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde dann abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und im Scheidetrichter mit starker Kalilauge versetzt. Dadurch wurde das Gemisch der Basen abgeschieden. Aus diesem wurde das Anilin mit Wasserdämpfen übergetrieben, während das Amidolutidin, in Wasser gelöst, im Destillationsgefäss verblieb. Durch Abdampfen der wässrigen Lösung wurde es gewonnen und durch Vergleich mit der früher¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Base identificirt.

Die Constitution der Hydrazoverbindung wurde ferner durch ihre Ueberführung in den zugehörigen Azokörper erwiesen. Dieser wurde in üblicher Weise durch Kochen der alkoholischen Lösung des Hydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd erhalten. Die Lösung färbt sich roth und hinterlässt beim Abdampfen das



in tief rothen Krystallen, die in Wasser nicht, in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind und nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissem Ligroïn bei 62–63° schmelzen.

0.2396 g Sbst.: 0.6458 g CO₂. 0.1394 g H₂O. — 0.1864 g Sbst.: 32.1 ccm N (20°, 769 mm).

C₁₃H₁₃N₃. Ber. C 73.9, H 6.2, N 19.9.

Gef. » 73.5, » 6.5, » 20.1.

Die Molekulargrösse wurde nach der Sakurai-Landsberger'schen Methode in Aethyläther bestimmt.

0.238 g Sbst., gel. in 5.95 g Aethyläther, erhöhten dessen Siedep. um 0.353° (Constante = 21.1).

C₁₃H₁₃N₃. Ber. M 211. Gef. M 239.

Das Benzolazolutidin wird von Reductionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Zinkstaub und Essigsäure etc., zur Hydrazoverbindung reducirt.

Die Salze der Azoverbindung sind schwächer gefärbt als die freie Base.

¹⁾ W. Marckwald, diese Berichte 27, 1318 [1894].

Das Chloroplatinat fällt in fleischrothen Kryställchen aus, die in Wasser und Alkohol kaum löslich sind.

0.1428 g Sbst.: 0.0337 g Pt.

$(C_{13}H_{13}N_3)_2 \cdot 2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.4. Gef. Pt 23.6.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten in dunkelorange-farbenen Blättchen aus, die bei 200° schmelzen und in siedendem Alkohol ziemlich löslich sind.

0.1678 g Sbst.: 28.1 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{13}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 19.1. Gef. N 19.3.

Das Bichromat fällt in dunkelorange-rothen, verfilzten Nadeln aus.

0.1086 g Sbst.: 0.0264 g Cr_2O_3 .

$(C_{13}H_{13}N_3)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 23.8. Gef. Cr_2O_3 24.3.

217. Alfred Stock: Ueber die Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Phosphor.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem I. Chem. Institut der Univers. Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1903.)

Die in dem vorgestern erschienenen Heft 5 der »Berichte«¹⁾ abgedruckte Abhandlung von R. Schenck »Untersuchungen über den Phosphor« veranlasst mich, im Folgenden kurze Mittheilung zu machen über von mir angestellte Versuche, deren Resultate, obschon auf anderem Wege erzielt, sich mit den von Hrn. Schenck erhaltenen theilweise decken.

Gegenstand meiner Versuche ist die, schon von Anderen mehrfach, aber ohne positive Erfolge studirte Einwirkung wasserfreien Ammoniaks auf die verschiedenen Phosphormodificationen. Die interessantesten Ergebnisse liefert dabei der farblose Phosphor.

Wenn man ihn nämlich mit einem Ueberschuss verflüssigten Ammoniaks bei einer seinen Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur behandelt, erfährt er unter gewissen Bedingungen eine quantitative Veränderung. Er verwandelt sich in ein feines, tiefschwarzes Pulver, welches sich in dem überstehenden farblosen Ammoniak rasch zu Boden setzt und hinterbleibt, sobald man das Rohr öffnet und die Flüssigkeit verdunsten lässt. Das entweichende Gas besteht, neben Ammoniak, aus Phosphorwasserstoffgas.

Der schwarze Körper, welcher ausser Phosphor noch Stickstoff und Wasserstoff enthält, färbt sich an feuchter Luft, unter Wasser und

¹⁾ Diese Berichte 36, 979 [28. März 1903].