

0.1784 g Sbst.: 10.5 ccm N (19.5°, 768.5 mm).

$C_{27}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 6.44. Gef. N 6.81.

Feuchtet man die Verbindung mit Alkohol an und setzt verdünnte Natronlauge zu, so erfolgt leicht Lösung — offenbar unter Abspaltung der an Sauerstoff gebundenen Benzoylgruppe. Aus der alkalischen Lösung fällt Kohlensäure das Verseifungsproduct (vermuthlich Bisbenzaminophenol) krystallinisch aus; aus heissem Alkohol erhält man es durch Zusatz von heissem Wasser in farblosen, glänzenden, länglichen Platten vom Schmp. 203—205°.

Berlin, Laboratorium im Hofmann-Hause, November 1903.

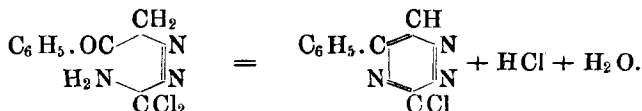
692. Ludwig Wolff und Hans Lindenhayn:
Ueber Triazine.

(Eingegangen am 1. December 1903.)

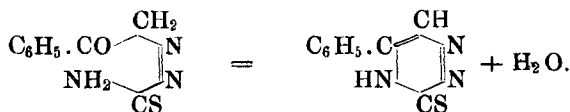
Das Diazoacetophenon vereinigt sich, wie der eine von uns angegeben hat¹⁾, mit Cyankalium zu dem Kaliumsalz des nahezu farblosen Acetophenonazocyanids:



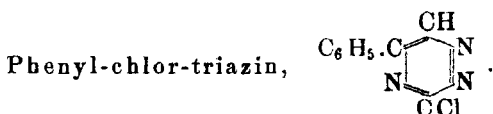
Da dieses Cyanid, wie früher bereits angedeutet wurde, auch als Hydrazon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot CN$, aufgefasst werden konnte, so versuchten wir, ob es möglich sei, aus der Verbindung mittels concentrirter Salzsäure ein Hydrazinderivat abzuspalten. Dabei erhielten wir ein Chlorwasserstoff-Additionsproduct, das wohl das Amidchlorid sein dürfte, denn es geht unter Abgabe von Salzsäure leicht in das Phenylchlortriazin über:



In analoger Weise lässt sich das Acetophenonazothioformamid, welches bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Cyanid entsteht, in das Phenyl-dihydrotriazin-sulfid umwandeln:



¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 148.



Acetophenonazocyanid löst sich in der 7—8-fachen Menge kalter, concentrirter Salzsäure leicht auf und geht dabei in eine chlorhaltige Verbindung über, welche bald auskrystallisirt und, mit Salzsäure ausgewaschen und auf Thon getrocknet, eine hellgelbe, feinkörnige Masse vom Schmp. 95° (Gas) vorstellt. Die nach dem Ergebnis der Analyse nicht ganz einheitliche Substanz konnte durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden; sie ist in den gebräuchlichen Solventien, ausgenommen Alkohol, sehr schwer löslich und wird schon durch kalten Alkohol in Phenylchlortriazin und Salzsäure zerlegt. Dieses Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, dass nicht das Imidchlorid, sondern das Amidchlorid, $C_6H_5.CO.CH_2.N:N.CCl_2.NH_2$, vorliegt.

Kaltes Wasser entzieht der Verbindung die angelagerte Salzsäure und führt sie in das ursprüngliche Acetophenonazocyanid zurück.

Kalter Alkohol löst sie leicht auf, und bald krystallisiren die langen, feinen Nadeln des Phenylchlortriazins aus, während aus der alkoholischen, freie Salzsäure enthaltenden Mutterlauge auf Zusatz von Wasser ein Gemisch des Phenylchlortriazins mit etwas Phenyl-oxytriazin herauskommt.

Das Phenyl-chlor-triazin krystallisirt aus beissem Alkohol in farblosen Nadeln oder Prismen vom Schmp. 122—123°.

0.1330 g Stbst.: 0.2752 g CO_2 , 0.0378 g H_2O . — 0.1416 g Stbst.: 27.1 ccm N (21°, 750 mm). — 0.1348 g Stbst.: 0.1001 g AgCl.

$C_9H_6N_3Cl$. Ber. C 56.40, H 3.14, N 21.89, Cl 18.60.

Gef. » 56.43, » 3.16, » 21.49, » 18.36.

Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether, Alkohol und concentrirter Salzsäure, schwer in Wasser. Die Verbindung ist recht beständig gegen kochendes Wasser oder Alkohol, wird dagegen von kalter Natronlauge langsam aufgenommen und dabei weitgehend zersetzt. Sie tauscht beim Kochen mit einer verdünnten Kaliumcarbonatlösung des Chloratom gegen Hydroxyl aus unter Bildung des früher beschriebenen Phenyl-oxytriazins¹⁾ (Schmp. 234°); daraus ergibt sich die Constitution.

Acetophenon-azothioformamid, $C_6H_5.CO.CH_2.N.N.CS.NH_2$.

Dieses Amid fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man in die Lösung von 5 g Acetophenonazocyanidkalium in 50 g Wasser $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden Schwefelwasserstoff einleitet. Bei längerer Einwirkung

¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 152.

des Schwefelwasserstoffes mischen sich dem Thiamid rothe Nadeln des unten beschriebenen Sulfids (Schmp. 200°) bei, welches seine Entstehung der Einwirkung der alkalischen Lösung auf das Thiamid verdankt und zum Theil als Salz in Lösung gehalten wird

Zur vollkommenen Trennung der beiden Körper lässt sich kalte Sodalösung verwenden, welche nur das Sulfid leicht aufnimmt.

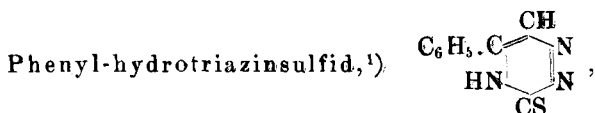
Das Thiamid krystallisirt aus viel kochendem Alkohol in gelblich gefärbten Prismen, welche bei 170° schmelzen und in Aether, Chloroform, Wasser, Alkohol und kalter Natriumcarbonatlösung schwer, in Natronlauge und warmer concentrirter Salzsäure leicht löslich sind.

0.1276 g Sbst.: 0.2441 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1343 g Sbst.: 24.2 cem N (21°, 750 mm). — 0.2037 g Sbst.: 0.2254 g BaSO₄.

C₉H₉ON₃S. Ber. C 52.18, H 4.35, N 20.29, S 15.46.

Gef. » 52.18, » 4.32, » 20.24, » 15.20.

Kocht man das Thiamid mit Kaliumcarbonatlösung, so wird es allmählich aufgenommen, und säuert man dann die erkaltete, klare Lösung an, so fällt das



als orangegefärbter Niederschlag aus, der aus heissem Alkohol in Form rother Nadeln vom Schmp. 200° krystallisirt.

0.1597 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.1425 g Sbst.: 27.8 cem N (17°, 743 mm). — 0.1995 g Sbst.: 0.2496 g BaSO₄.

C₉H₇N₃S. Ber. C 57.14, H 3.70, N 22.22, S 16.93.

Gef. » 57.38, » 3.74, » 22.25, » 17.18.

Schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in kaltem Alkohol und Chloroform. Die Lösung in concentrirter Salzsäure ist tief roth gefärbt und scheidet auf Zusatz von Wasser den Körper unverändert ab.

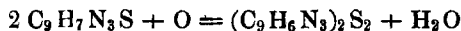
Die Verbindung verhält sich einem Mercaptan sehr ähnlich und löst sich in Alkalicarbonaten leicht auf unter Bildung hellgelb gefärbter Salze; auch die Salze vom Schwermetallen, welche aus der alkoholischen Lösung mittels Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder essigsäurem Blei ausgefällt werden können, sind nur schwach gelblich gefärbt und liefern bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wieder den ursprünglichen rothen Körper zurück.

Der auffallende Unterschied in der Farbe der freien Verbindung einerseits und der Salze andererseits scheint auf verschiedenartige Constitution beider hinzuweisen: die rothe Verbindung ist das Sulfid, während die Salze sich von der Sulhydratform ableiten.

¹⁾ Die Lage der Doppelbindungen ist nicht bestimmt.

Disulfid, $(C_9H_6N_3)_2S_2$.

Das Phenylhydrotriazinsulfid wird durch kochende 20-procentige Salpetersäure sehr leicht nach der Gleichung:



zu dem Disulfid oxydirt, das beim Erkalten der Lösung ausfällt. Aus heissem Benzol umkrystallisirt, bildet es gelblich gefärbte Prismen, welche bei 183° schmelzen.

0.1358 g Sbst.: 0.2845 g CO_2 , 0.0378 g H_2O . — 0.1400 g Sbst.: 27.0 com N (16° , 747 mm).

$C_{18}H_{12}N_6S_2$. Ber. C 57.46, H 3.20, N 22.34.

Gef. » 57.14, » 3.09, » 22.09.

Das Disulfid löst sich schwer in Aether, warmem Alkohol und Wasser, leicht in siedendem Benzol; nicht löslich in Natronlauge. Durch Zink und Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffbildung zersetzt.

Jena, November 1903.

693. Julius Wagner und Felix Hildebrandt: Ueber die Abspaltung von Wasserstoffion aus Methylengruppen.

(Eingegangen am 26. November 1903.)

In der Zeitschrift für Elektrochemie¹⁾ hat Richard Ehrenfeld im Anschluss an die Untersuchungen von D. Vorländer²⁾ versucht, die thatsächliche Abspaltung von Wasserstoffion aus Methylengruppen durch maassanalytische und elektrische Messungen darzuthun.

Soweit der Beweis maassanalytisch geführt ist, müssen wir ihm widersprechen, wir kommen aus unseren zum Theil viel älteren, in anderer Absicht gewonnenen Versuchsreihen zu abweichendem Ergebniss.

Hr. Ehrenfelds hat Bernsteinsäure und Malonsäure mit Oxalsäure maassanalytisch verglichen und findet bei Anwendung äquivalenter Mengen Letzterer gegenüber die beiden ersten Säuren stärker und zwar soll die Abweichung 5 pCt., bezw. 7.5 und 4 pCt. betragen.

Eine derartige Untersuchung fordert eine ganz einwandfreie Titerstellung, und dass diese mit Oxalsäure, auch wenn sie von Merck als garantirt rein bezogen wird, nicht erreicht wird, darüber herrscht heute wohl kaum noch eine Meinungsverschiedenheit.

Wir haben in ausführlicher Untersuchung, die an anderer Stelle veröffentlicht wird, gezeigt, dass bei genügender Reinheit, die durch

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 335 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 269 [1903].