

Ueber die Hydrazinverbindungen;

von *Emil Fischer*.

Dritte Abhandlung.

(Eingelaufen den 4. April 1882.)

I. Sulfoharnstoffe des Phenylhydrazins; von *Emil Fischer*
und *Emil Besthorn*.

Der in der ersten Abhandlung beschriebene Sulfoharnstoff $C_{13}H_{14}N_4S$, das Diphenylsulfocarbazid *), ist durch die Neigung ausgezeichnet, sich unter den verschiedensten Bedingungen in einen Farbstoff von sehr merkwürdigen physikalischen Eigenschaften zu verwandeln. Die früheren Analysen des letzteren führten übereinstimmend zu der empirischen Formel $C_{13}H_{12}N_4S$, welche indessen zweifelhaft blieb, weil sie mit der Bildungsweise des Körpers in Widerspruch zu stehen schien. Diese Frage zu entscheiden und die Natur des Farbstoffs, welcher als Repräsentant einer größeren Klasse von Verbindungen gelten kann, aufzuklären, war der nächste Zweck der folgenden Untersuchung. Wir sind dabei zu dem Resultat gelangt, daß die Formel $C_{13}H_{12}N_4S$ in der That richtig ist und daß der Körper aus dem Diphenylsulfocarbazid durch Umwandlung einer Hydrazingruppe in die Azogruppe entsteht.

Um diese Beziehungen anzudeuten geben wir dem Farbstoff den Namen

Diphenylsulfocarbazon.

Kocht man fein zerriebenes Diphenylsulfocarbazid 10 bis 15 Minuten mit einer mäßig concentrirten alkoholischen Lösung von Aetzkali, so verschwindet es bis auf eine geringe

*) Diese Annalen 130, 118.

Menge eines dunkeln Harzes und die filtrirte dunkelrothe Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Sulfocarbazon in blauschwarzen Flocken ab. Der Niederschlag enthält in der Regel noch ein anderes Reactionsproduct, welches später beschrieben wird. Um dieses zu entfernen, laugt man die von der Mutterlauge befreite Masse mit verdünnter Natronlauge aus, filtrirt und fällt von Neuem mit Schwefelsäure. Zur völligen Reinigung wird das mit Wasser gewaschene und zwischen Fließpapier geprefste Product in warmem Chloroform gelöst und aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt.

Zu den folgenden Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellung, welche mehrmals in der gleichen Weise unkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet waren.

- I. 0,2373 g gaben 0,5301 CO₂ und 0,1085 H₂O.
 0,1983 „ „ 38,5 ccm N bei 10° und 722 mm Druck.
 II. 0,2819 „ „ 0,5170 CO₂ und 0,0987 H₂O.
 III. 0,2138 „ „ 0,1988 BaSO₄.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₁ N ₄ S	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	60,93	60,92	60,60	—
H	4,68	4,84	4,70	—
N	21,87	22,07	—	—
S	12,50	—	—	12,76.

Die physikalischen Eigenschaften des Sulfocarbazons sind früher ausführlich genug beschrieben. Dasselbe besitzt den ausgesprochenen Charakter einer Säure; seine Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich und sämmtlich dunkelroth gefärbt. Ganz verschieden davon verhält sich sonderbarer Weise das Zinksalz.

Wie in der ersten Abhandlung angegeben, wird die alkalische Lösung des Sulfocarbazons durch Zinkstaub in der Kälte rasch entfärbt, färbt sich jedoch nach Entfernung des Zinks

an der Luft rasch rothviolett und scheidet beim Ansäuern rothe krystallinische Flocken ab. Diese sind nichts anderes als eine unlösliche lackartige Verbindung des Sulfo-carbazons mit Zinkoxyd. Man erhält dieselbe direct beim Vermischen einer alkalischen Lösung des Farbstoffs mit alkalischer Zinklösung. Die Farbe der Flüssigkeit geht sofort aus dunkelroth in ein prachtvolles rothviolett über und beim Ansäuern mit Essigsäure oder kalter verdünnter Schwefelsäure fällt der Zinklack in denselben rothen Flocken aus. Die Verbindung ist ganz unlöslich in Wasser, sie wird dagegen leicht von warmem Chloroform mit prächtig rothvioletter Farbe gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sie sich bei genügender Concentration auf Zusatz von Alkohol in feinen prismatischen Krystallen ab, welche dem krystallisirten Fuchsin täuschend ähnlich sind. Dieselben besitzen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $2 C_{13}H_{12}N_4S \cdot ZnO$.

- I. 0,2125 g gaben 0,4118 CO_2 und 0,0768 H_2O .
 0,2129 " " 35 ccm N bei 8° und 713 mm Druck.
 II. 0,2066 " " 0,3980 CO_2 und 0,0720 H_2O .
 III. 0,2175 " " 0,0577 $ZnSO_4$.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}N_8S_2ZnO$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	52,59	52,84	52,59	—
H	4,04	4,00	3,87	—
N	18,88	18,61	—	—
Zn	10,99	—	—	10,71.

Selbstverständlich kann man die Verbindung auch als ein normales Zinksalz mit einem Molecul Krystallwasser von der Formel $(C_{13}H_{12}N_4S)_2Zn + H_2O$ betrachten. Die directe Bestimmung des Wassers war indessen nicht auszuführen, weil die Substanz sich schon beim Erhitzen auf 100° langsam unter Veränderung der Farbe und Entwicklung eines eigenthümlichen Geruchs zersetzt.

Das Zinksalz wird von heissem Chloroform ziemlich leicht, von Benzol viel schwerer mit purpurrother Farbe gelöst; noch leichter wird es von verdünnten Alkalien mit derselben Farbe aufgenommen, wobei offenbar ein Zinkalkali-Doppelsalz entsteht. Versetzt man diese alkalische Lösung in der Wärme mit starker Salzsäure, so scheidet sich der freie Farbstoff ab. Dieselbe Zersetzung findet beim Erwärmen des trockenen Zinksalzes mit starken Säuren statt.

Ebenfalls unlöslich in Wasser sind die Verbindungen des Sulfocarbazonst. mit Silber, Quecksilber und Blei. Versetzt man eine alkalische Lösung des Farbstoffs mit ammoniakalischer Silberlösung, so entsteht ein braunvioletter Niederschlag, welcher zum Unterschied von der Zinkverbindung ganz unlöslich in Alkalien und Chloroform ist und selbst von Salzsäure nur schwierig zersetzt wird. Ganz ähnlich verhält sich die Verbindung mit Quecksilberoxydul; dagegen ist der rothbraune Niederschlag, welchen Quecksilberoxydsalze in der alkalischen Farbstofflösung erzeugen, in Chloroform leicht mit schön rother Farbe löslich.

Alkalische Lösungen von Aluminium-, Chrom- und Zinnoxid rufen in der Farbstofflösung keine Veränderung hervor. Durch Bleioxid entsteht dagegen ein rothbrauner Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist, von heisser Alkalilauge aber ziemlich leicht mit rother Farbe aufgenommen wird.

Das Diphenylsulfocarbazon hat nach den übereinstimmenden Analysen der Verbindung selbst und des Zinksalzes unzweifelhaft die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4S$, enthält mithin zwei Atome Wasserstoff weniger als das Sulfocarbazon. Seine Entstehung aus dem letzteren ist mithin auf einen Oxydationsvorgang zurückzuführen.

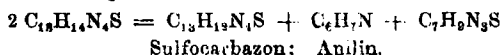
Die nähere Untersuchung der Reaction hat in der That ergeben, dass die Wirkung des Alkalis auf das Diphenylsulfocarbazon eine gleichzeitige Oxydation und Reduction zur Folge

hat, dafs mithin der Vorgang der Zersetzung von Aldehyden in Säure und Alkohol zu vergleichen ist.

Während ein Theil des Diphenylsulfocarbazids unter Wasserstoffverlust in den Farbstoff übergeht, zerfällt ein zweiter Theil durch Wasserstoffaufnahme in Anilin und eine Verbindung $C_7H_9N_3S$, welche später ausführlich behandelt werden soll.

Die letzte Verbindung fällt zum Theil beim Ansäuern der alkalischen Lösung des Diphenylsulfocarbazids mit dem Farbstoff zusammen aus und bleibt beim Ausziehen des Niederschlags mit wässrigem Alkali zurück. Ein anderer Theil derselben Verbindung findet sich in der sauren alkoholischen Mutterlauge. Die letztere enthält auch das Anilin, welches nach dem Uebersättigen mit Alkali durch Aether extrahirt werden kann.

Die Spaltung des Diphenylsulfocarbazids durch Alkalien ist hiernach in folgender Weise zu formuliren :



Die Entstehung des Diphenylsulfocarbazon wird dadurch leicht verständlich und seine Beziehungen zu dem Sulfocarbazid gestalten sich so einfach, dafs die Beurtheilung der Constitution beider Verbindungen kaum mehr Schwierigkeiten bietet.

Wie von dem Einen*) von uns früher experimentell nachgewiesen wurde, ist bei den gewöhnlichen Harnstoffen des Phenylhydrazins der Harnstoffrest mit dem äufseren Gliede der Stickstoffkette verbunden.

Ueberträgt man diese Anschauung auf die Sulfoharnstoffe der Hydrazine, so würde das Diphenylsulfocarbazid die Formel :



*) Diese Annalen 188, 113.

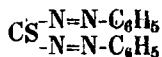
erhalten. Die Umwandlung der Verbindung in das Sulfo-carbazon müßte dann durch Oxydation einer Hydrazingruppe erfolgen und man gelangte so für die zweite Verbindung zu der Formel :



In der That erklärt dieses Schema nicht allein die Bildung des Diphenylsulfo-carbazons, sondern es giebt auch ein anschauliches Bild für alle bisher untersuchten Veränderungen und Spaltungen desselben.

Oxydation des Diphenylsulfo-carbazons.

Wie aus der vorigen Formel ersichtlich, enthält das Sulfo-carbazon noch eine Hydrazingruppe. Dieselbe läßt sich ebenfalls durch weitergehende Oxydation in die Azogruppe umwandeln und es resultirt eine Verbindung, welcher wir die Formel :



und den Namen Diphenylsulfo-carbodiazon geben.

Erwärmt man die Lösung des Sulfo-carbazons in alkoholischem Kali auf dem Wasserbade und fügt unter öfterem Umschütteln Mangansuperoxydhydrat zu, so geht die Farbe der Flüssigkeit bald aus dunkelroth in hellroth über. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird die Lösung filtrirt. Beim Erkalten derselben scheidet sich der in Lösung gebliebene Theil des Oxydationsproductes in kleinen rothen Nadeln ab; der Rest desselben ist dem Braunstein beigemengt und wird durch Auskochen mit Alkohol daraus gewonnen. Durch einmaliges Umkrystallisiren des Rohproducts aus heißem Alkohol erhält man die Verbindung rein.

Für die Analyse wurde dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1850 g gaben 0,4173 CO₂ und 0,0711 H₂O.

0,1708 g gaben 35 ccm N bei 20° und 717 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ N ₄ S	Gefunden
C	61,41	61,51
H	3,93	4,27
N	22,04	22,08
S	12,59	—

Das Sulfocarbodiazon besitzt zum Unterschied von dem Sulfocarbazon keine sauren Eigenschaften, offenbar, weil es keinen Imidwasserstoff mehr enthält. Es ist unlöslich in Alkalien, schwer löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Chloroform und heifsem Alkohol. Beim Erhitzen verpufft es ohne vorher zu schmelzen. Durch vorsichtige Reduction läßt sich die Verbindung in den Farbstoff zurückverwandeln. Versetzt man nämlich ihre alkoholische Lösung mit Natronlauge und wenig Zinkstaub, so zeigt sich beim gelinden Erwärmen die prächtige Purpurfärbung des Farbstoffzinksalzes. Bei längerer Einwirkung des Reductionsmittels verschwindet dieselbe wieder, weil der Farbstoff unter diesen Bedingungen eine weitere Veränderung erleidet.

Reduction des Diphenylsulfocarbazon.

Versetzt man die dunkelrothe Lösung des Farbstoffs in verdünnter Natronlauge in der Kälte mit Zinkstaub, so färbt sie sich zunächst durch Bildung des Zinkalkali-Doppelsalzes prächtig rothviolett. Ist die Menge des Zinkstaubs nicht zu klein, so verschwindet die Farbe beim Umschütteln vollständig, erscheint jedoch sofort wieder, wo die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kommt.

Zur Isolirung des Reductionsproducts wurde die farblose Lösung direct in verdünnte Essigsäure hineinfltrirt. Es entstand dabei ein schwach roth gefärbter krystallinischer Nieder-

schlag, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt alle Eigenschaften des Diphenylsulfocarbazids zeigte. Zur Analyse wurde das Präparat im Vacuum getrocknet.

0,1840 g gaben 34,5 ccm N bei 4° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{14}N_4S$	
N	21,70	21,75.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung :



und ist bei beschleunigter Operation fast quantitativ.

Ganz anders gestaltet sich der Vorgang bei höherer Temperatur.

Erwärmt man die entfärbte alkalische Flüssigkeit sammt dem Zinkstaub auf dem Wasserbad, so verliert sie nach einiger Zeit die Fähigkeit, sich an der Luft wieder zu färben. Die alkalische Lösung enthält jetzt keine Spur von Diphenylsulfocarbazid mehr, sondern nur Anilin und denselben Körper $C_7H_9N_3S$, welcher auch, wie früher erwähnt, bei der Darstellung des Farbstoffs als Nebenproduct entsteht. Führt man die Reduction mit Natron und Zinkstaub in alkoholischer Lösung aus, so bleibt die Verbindung in der Wärme gelöst und scheidet sich nach Entfernung des Zinkstaubs durch Filtration beim Erkalten in schwach gefärbten Nadeln ab. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol wird dieselbe in rein weissen kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 200 bis 201° erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

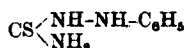
I. 0,2002 g gaben 0,3720 CO_2 und 0,0988 H_2O .

0,1990 g gaben 46 ccm N bei 17° und 716 mm Druck.

II. 0,2069 g gaben 0,2958 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$C_7H_9N_3S$		
C	50,29	50,64	—
H	5,38	5,44	—
N	25,15	25,24	—
S	19,16	—	19,62.

Die Verbindung ist nach ihrem gesammten Verhalten unzweifelhaft ein gemischter Sulfoharnstoff des Phenylhydrazins und des Ammoniaks; wir geben ihr deshalb die Formel :



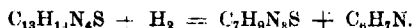
und den Namen

Phenylsulfosemicarbazid.

Wie vorher angegeben bildet sich dieser Körper beim Erwärmen des Diphenylsulfocarbазids mit alkoholischem oder wässrigem Alkali neben Anilin und Diphenylsulfocarbazon nach der Gleichung :



Ferner entsteht er bei der Behandlung des Sulfocarbазons mit Alkali und Zinkstaub in der Wärme. Im letzteren Falle entsteht zunächst Diphenylsulfocarbазid und dieses könnte direct durch den nascirenden Wasserstoff in Anilin und Phenylsulfosemicarbazid gespalten werden nach der Gleichung :



Man kann sich jedoch den Vorgang auch so erklären, dafs das Diphenylsulfocarbазid durch das Alkali allein in der bekannten Weise theils in Anilin und Sulfosemicarbazid gespalten, theils zu Sulfocarbazon oxydirt wird. Das letztere wird selbstverständlich durch den Zinkstaub wieder zu Sulfocarbазid reducirt und das Wechselspiel wiederholt sich bis die ganze Masse in Anilin und Phenylsulfosemicarbazid umgewandelt ist.

Schliesslich läfst sich das Phenylsulfosemicarbazid noch direct aus Phenylhydrazin mit Hilfe von Rhodanwasserstoffsäure gewinnen.

Schüttelt man die Base mit einer wässrigen Lösung von Rhodanwasserstoffsäure, so scheidet sich das schwerlösliche Rhodanat in farblosen Blättchen ab. Wird das trockene Salz im Oelbad auf 160 bis 170° erhitzt, so findet eine lebhaft An-

moniakentwicklung statt. Nach Beendigung derselben erstarrt die Schmelze beim Erkalten krystallinisch und beim Auslaugen mit kaltem Wasser bleibt fast reines Phenylsulfosemicarbazid zurück.

Viel glatter erfolgt dieselbe Reaction beim Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin und Rhodanammonium in alkoholischer Lösung. Wir haben auf diese Beobachtung eine Darstellungsmethode des Phenylsulfosemicarbazids begründet, welche in Bezug auf Ausbeute und Bequemlichkeit nichts zu wünschen übrig läßt. Dieselbe ist im Wesentlichen der von *Clermont* *) gegebenen Vorschrift zur Gewinnung von Monophenylsulfoharnstoff nachgebildet. Gleiche Theile salzsaures Phenylhydrazin und Rhodanammonium werden mit der zweieinhalbfachen Menge absolutem Alkohol zwölf Stunden am Rückflusfkühler auf dem Wasserbade gekocht und die erkaltete Flüssigkeit zwölf Stunden der Krystallisation überlassen. Die Krystallmasse ist ein Gemenge von Salmiak und Phenylsulfosemicarbazid. Man filtrirt, laugt den Salmiak mit kaltem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand ein- bis zweimal aus siedendem Alkohol um. Aus 70 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin erhält man auf diese Weise etwa 50 Theile Sulfoharnstoff.

Das Phenylsulfosemicarbazid schmilzt bei 200 bis 201° unter beginnender Zersetzung; es ist schwerlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, viel leichter löslich in heißem Alkohol. Die wässerige Lösung besitzt einen außerordentlich anhaftenden bitteren Geschmack. Aus warmem Alkohol krystallisirt die Verbindung beim langsamen Erkalten in schön ausgebildeten Prismen, über deren Form uns Herr Professor *Haushofer* folgende Mittheilung machte :

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1876, 758.

Phenylsulfosemicarbazid.

Monoklin. Axenverhältniß $a : b : c = 2,6028 : 1 : 1,4714$, $\beta = 83^{\circ}49'$. Beobachtete Flächen : $OP(c)$, $P(o)$, $\infty \bar{P}\infty(a)$, $2\bar{P}\infty(r)$, $2P(n)$; prismatisch nach der Orthodiagonale, stets nur an einem Ende ausgebildet. Die Pyramide o erscheint oft nur in einer einzigen Fläche und giebt dadurch den Krystallen einen asymmetrischen Habitus *).

Gegen Säuren verhält sich die Verbindung indifferent; mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure kann sie ohne Veränderung gekocht werden. Von concentrirter Kalilauge wird sie beim Erwärmen leicht gelöst und beim Erkalten scheidet sich ein gut krystallisirtes Salz ab, welches jedoch schon durch Wasser unter Rückbildung von Sulfoharnstoff zersetzt wird. Mit Quecksilberchlorid und ammoniakalischer Silberlösung giebt die wässrige Lösung der Verbindung weißse Niederschläge, welche schon in der Kälte nach einiger Zeit schwarz werden. Eisenchlorid oxydirt die Substanz unter Abscheidung von Schwefel.

Eine interessante Veränderung erleidet das Phenylsulfosemicarbazid durch starke Salzsäure bei 120 bis 130°. Es zerfällt dabei in Ammoniak und eine Base von der Formel $C_7H_6N_2S$, welche wir

Phenylsulfocarbizin

nennen.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man 10 g Sulfoharnstoff mit 30 ccm 20procentiger Salzsäure im geschlossenen Rohre zwölf Stunden auf 125 bis 130°. Beim Erkalten des Röhreninhaltes scheidet sich das Hydrochlorat des Carbizins zum größten Theil in schwachgelb gefärbten, büschelförmig zusammengelagerten Nadeln ab. Die Krystalle werden

*) Die genaue Beschreibung mit den Winkelmessungen siehe Groth's Zeitschrift für Krystallographie.

auf der Pumpe filtrirt und abgesogen. Beim Verdampfen der Mutterlauge bleibt der Rest des Salzes neben Chlorammonium zurück. Zur Reinigung wird das Hydrochlorat in wenig warmem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und aus dem Filtrate durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure gefällt. Versetzt man das rein weisse Salz mit Alkali, so scheidet sich die schwerlösliche Base in farblosen Flocken ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dieselbe in feinen silberglänzenden Blättchen, welche zur Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

0,2093 g gaben 0,4296 CO₂ und 0,0783 H₂O.

0,1496 g „ 26,5 ccm N bei 22° und 723 mm Druck.

0,1857 g „ 0,2943 BaSO₄.

	Berechnet für C ₇ H ₆ N ₂ S	Gefunden
C	56,00	55,98
H	4,00	4,15
N	18,66	19,06
S	21,33	21,75.

Das Phenylsulfocarbizin schmilzt bei 129° und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Mit Säuren bildet es beständige, meist gut krystallisirende Salze.

Das Hydrochlorat, C₇H₆N₂S.HCl, ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in feinen weissen Nadeln ab; in Alkohol löst es sich ziemlich leicht und wird durch Aether daraus gefällt. Es schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Für die Analyse wurde das Salz im Vacuum getrocknet.

0,2042 g gaben 0,1558 AgCl.

	Berechnet für C ₇ H ₆ N ₂ S.HCl	Gefunden
Cl	19,03	18,85.

Versetzt man die wässrige Lösung des Hydrochlorats mit Platinchlorid, so scheidet sich das schwer lösliche Chloro-

platinat, $(C_7H_5N_2S)_2H_2PtCl_6$, ab. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in gelben schiefen Prismen.

0,2876 g gaben 0,0790 Pt.

	Berechnet für $(C_7H_5N_2S)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	27,70	27,46.

Das leicht lösliche *Sulfat* bildet meist büschelförmig vereinigte Nadeln.

In Wasser fast unlöslich ist das *Chromat*; es scheidet sich auf Zusatz von Chromsäure zu der sauren Lösung der Base in feinen rothen Nadelchen ab und ist gegen siedendes Wasser ganz beständig. Schwer löslich in Wasser ist ferner das in feinen gelben Nadeln krystallisirende *Pikrat*.

Gegen Alkalien ist das Sulfocarbizin indifferent, dagegen verbindet es sich noch mit Silber.

Versetzt man eine wässrige Lösung der reinen Base mit ammoniakalischer Silberlösung, so scheidet sich ein weisser flockiger Niederschlag ab, welcher im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_5N_2S \cdot Ag$ hat.

0,2554 g gaben 0,3065 CO_2 und 0,0501 H_2O .

0,2071 g " 0,0879 Ag.

	Berechnet für $C_7H_5N_2S \cdot Ag$	Gefunden
C	32,68	32,73
H	1,94	2,15
Ag	42,02	42,44.

Am Lichte färbte sich das reine Salz schwach gelblich.

Das Phenylsulfocarbizin unterscheidet sich von den meisten übrigen Hydrazinverbindungen durch eine auffallend große Beständigkeit. Von den gewöhnlichen Reductionsmitteln wird es nicht angegriffen. Erst beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium auf 200^0 tritt Zersetzung ein, als deren Producte Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Anilin beobachtet wurden. Fast eben so beständig ist die Base gegen Oxydationsmittel. Mit Fehling-

scher Lösung, Quecksilberoxyd, ammoniakalischer Silberlösung, Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure kann sie längere Zeit gekocht werden. Dagegen wirkt Uebermangansäure sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung rasch oxydirend und es wird dadurch aller Schwefel als Schwefelsäure abgespalten. Eben so energisch ist die Wirkung des Chlorkalks.

Vermischt man eine kalte wässrige Lösung von Base und unterchlorigsaurem Kalk oder Alkali, so entsteht sofort ein flockiger dunkelvioletter Niederschlag, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, dagegen von concentrirter Schwefelsäure mit schön tiefrother Farbe aufgenommen wird. Die Reaction ist so charakteristisch, daß sie zum Nachweis der Base dienen kann.

Das Sulfocarbizin ist, wie später nachgewiesen wird, eine secundäre Base; trotzdem ist es uns nicht gelungen, ein gut charakterisirtes Nitrosoderivat zu erhalten. Versetzt man die kalte wässrige Lösung des Hydrochlorats mit Natriumnitrit, so scheidet sich nach einiger Zeit ein dunkelgefärbtes Harz ab; beim Erwärmen tritt lebhafte Gasentwicklung ein und es fällt eine gröfsere Menge eines intensiv nach Nitrophenol riechenden dunklen Oels aus.

Derivate des Phenylsulfocarbizins.

Die Base enthält ein Wasserstoffatom, welches durch Acetyl und Methyl ersetzt werden kann.

Die *Monacetylverbindung* entsteht beim kurzen Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und scheidet sich beim Erkalten der Lösung zum Theil in Krystallen aus. Die überschüssige Essigsäure wird am besten durch mehrmaliges Abdampfen mit Alkohol auf dem Wasserbad entfernt und der Rückstand aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose tafelförmige Krystalle, welche bei 186 bis

187° schmelzen und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_5N_2S \cdot C_2H_3O$ haben.

0,2170 g gaben 0,4510 CO_2 und 0,0830 H_2O .

0,2139 g „ 30,5 ccm N bei 25° und 716 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_5N_2S \cdot C_2H_3O$	Gefunden
C	56,35	56,68
H	4,16	4,24
N	14,58	14,95.

Die Substanz ist in heissem Alkohol sehr leicht, in Wasser schwer löslich.

Die entsprechende Benzoylverbindung entsteht beim Erwärmen der Base mit Benzoylchlorid und bildet farblose Krystalle, welche ebenfalls bei 186° schmelzen.

Methylphenylsulfocarbizin. — Das jodwasserstoffsäure Salz dieser Base entsteht in glatter Weise, wenn man das Phenylsulfocarbizin mit der doppelten Gewichtsmenge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 10 bis 12 Stunden auf 100° erhitzt. Das durch wenig Jod braungefärbte krystallinische Reactionsproduct wird in Wasser gelöst, nach dem Wegkochen des Jodmethyls mit schwefliger Säure entfärbt und durch überschüssiges Alkali zersetzt. Die Methylbase scheidet sich sofort in weissen Flocken ab und wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen :

I. 0,2087 g gaben 0,4521 CO_2 und 0,0918 H_2O .

II. 0,1545 g „ 23,5 ccm N bei 12° und 726 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_5N_2S \cdot CH_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	58,53	59 08	—
H	4,87	4,88	—
N	17,07	—	17,23.

Das Methylphenylsulfocarbizin krystallisirt in farblosen schiefen Tafeln vom Schmelzpunkt 123°. In kaltem Wasser

ist es sehr schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Die Verbindung ist unzersetzt flüchtig und im gasförmigen Zustande so beständig, daß wir ohne Schwierigkeiten ihre Dampfdichte nach dem Verfahren von Victor Meyer im Bleibad und einer Stickstoffatmosphäre bestimmen konnten.

0,2164 g gaben 33,2 ccm N bei 13° und 719,7 mm Druck.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dichte bezogen auf Wasserstoff zu 81,8, während die Formel $C_7H_5N_2S \cdot CH_3$ 82 verlangt.

Das Methylphenylsulfo carbizin unterscheidet sich von der nicht methylyrten Base ganz scharf durch seine Beständigkeit gegen salpetrige Säure, von welcher es selbst beim Kochen nicht angegriffen wird.

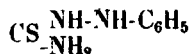
Bromphenylsulfo carbizin. — Die Verbindung scheidet sich sofort krystallinisch ab, wenn man Phenylsulfo carbizin und Brom in stark verdünnter kalter Chloroformlösung zusammenbringt. Die Krystalle werden filtrirt, mit Chloroform ausgewaschen und in schwefliger Säure gelöst. Beim Ueber-sättigen mit Alkali fällt die Bromverbindung in sehr feinen weissen Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 210° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben :

0,2062 g gaben 0,1720 AgBr.

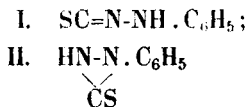
	Berechnet für $C_7H_5N_2SBr$	Gefunden
Br	34,93	35,45.

Constitution des Phenylsulfo carbizins.

Die Base enthält in der Seitengruppe nur 1 At. Wasserstoff, welches nach den Eigenschaften der Methylverbindung an Stickstoff gebunden sein muß. Geht man nun von der früher aufgestellten Formel des Phenylsulfo semicarbazids :



aus, so lassen sich für das Carbizin nur folgende beide Formeln construiren, welche jener Bedingung genügen :

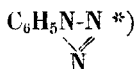


Die erstere derselben wäre die einer senföartigen Verbindung und wird dadurch im höchsten Grade unwahrscheinlich. Von allen Reactionen, welche den Senfölen eigenthümlich sind, finden wir bei dem Sulfocarbizin keine einzige wieder. Die Base ist ganz beständig gegen starke Säuren, Alkalien, Aminbasen und Entschwefelungsmittel.

Im Gegensatz dazu scheint uns die zweite Formel mit der bisher noch unbekanntem Stickstoff-Kohlenstoff-Gruppe ganz besonders geeignet, das abweichende Verhalten des Sulfocarbizins zu erklären.

Die Verkettung der beiden Stickstoffatome durch die CS-Gruppe zu einem aus drei Gliedern bestehenden Ring muß nach allem, was wir über solche ringförmige Complexe wissen, die Stabilität des ganzen Systems und der Hydrazingruppe speciell in diesem Falle erhöhen.

Ein älteres Beispiel ähnlicher Art bietet uns das Diazobenzolimid :



wo ebenfalls die ringartige Structur der Stickstoffgruppe die im Vergleich zu den Diazokörpern ganz überraschende Beständigkeit der Verbindung zu verursachen scheint.

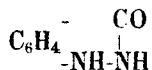
Die Neigung des Stickstoffs, allein oder in Verbindung

*) Kekulé, Lehrbuch 2, 722, Benzolderivate S. 230, und Emil Fischer, diese Annalen 190, 93.

mit Kohlenstoff solche dreigliedrigen beständigen Ringe zu bilden, verdient um so mehr beachtet zu werden, als der vierwerthige Kohlenstoff, wie V. Meyer *) ausführlich dargethan hat, allein dazu nicht befähigt zu sein scheint.

II. Hydrazinbenzoësäuren.

Die Ortho- **) und Metaverbindung ***) sind bereits bekannt. Der Vollständigkeit halber habe ich noch das dritte Isomere dargestellt. Wie zu erwarten war, besitzt nur die Orthosäure die Neigung, durch Wasserabspaltung in ein einfaches Anhydrid, $C_7H_7N_2O$, überzugehen, welchem aus verschiedenen Gründen früher die Constitutionsformel :



zugeschrieben wurde.

Im Nachfolgenden theile ich zunächst als Ergänzung der früheren Mittheilung einige Versuche mit, welche ich zur Begründung jener Formel gemeinschaftlich mit Herrn Edward Renouf angestellt habe. Auf eine ausführliche Untersuchung der zahlreichen Metamorphosen des interessanten Körpers haben wir wegen der schwierigen Beschaffung des Materials verzichten müssen.

Orthohydrazinbenzoësäureanhydrid.

Die früher empfohlene Darstellungsmethode hat sich bei den späteren Versuchen bewährt. Nur hat man darauf zu achten, daß die Hydrazinsäure möglichst rasch auf 220 bis 225° erhitzt wird und daß die Operation unterbrochen wird, sobald die Masse vollständig geschmolzen ist und kein Wasser

*) Diese Annalen **180**, 192.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13, 679.

***) P. Griefs, daselbst **9**, 1657.

mehr entweicht. Das Anhydrid ist im reinen Zustande ganz farblos. Aus der heißen alkoholischen Lösung scheidet es sich beim langsamen Erkalten in glänzenden, meist sechsseitigen Platten ab, über deren Form uns Herr Prof. Haushofer folgende Mittheilungen macht :

Monoklin. — $a : b : c = 1,072 : 1 : 0,664$, $\beta = 75^{\circ}18'$.

Tafelförmige, oft nach den Orthodiagonalen parallel aneinander gereihete Krystalle der Combination $OP(c)$, $\infty P\infty(a)$, $P(o)$. Die Flächen o sind zwar stark glänzend und spiegelnd wie die übrigen, aber stets stark aufgewölbt, die Messungen deshalb nur annähernd. Sehr vollkommen spaltbar nach a *).

Die Verbindung hat keinen constanten Schmelzpunkt; bei 220° beginnt sie zusammenzubacken und sich zu färben; vollständig schmilzt sie erst unter fortschreitender Zersetzung bei 242° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit und verwandelt sich bei derselben Temperatur nach einiger Zeit in eine theerähnliche Masse.

Das Anhydrid besitzt sowohl saure wie basische Eigenschaften. Es löst sich leicht in Alkalien und zersetzt in kochender wässriger Lösung langsam die Carbonate der alkalischen Erden. Versetzt man seine concentrirte Lösung in reiner Natronlauge mit absolutem Alkohol, so scheidet sich das *Natronsalz* in feinen silberglänzenden Blättchen ab. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches bei 100° entweicht, wobei die Krystalle ihren Glanz verlieren. Das getrocknete Salz hat die Formel $C_7H_5N_2ONa$.

0,2333 g gaben 0,11 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Na	14,7	15,2.

Eben so beständig sind die Verbindungen mit starken

*) Die genauere Beschreibung mit den Winkelmessungen siehe Groth's Zeitschrift für Krystallographie.

Säuren. Die in der ersten Mittheilung enthaltene Angabe, dafs die Substanz keine Base sei, ist hiernach zu berichtigen. Das *Hydrochlorat* scheidet sich aus der heifsen concentrirten Lösung des Anhydrids in starker Salzsäure beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln ab und hat im Vacuum, über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet, die Zusammensetzung $C_7H_6N_2O \cdot HCl$.

0,2885 g gaben 0,288 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	20,8	20,4.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in concentrirter Salzsäure viel schwerer löslich. Aehnliche Eigenschaften hat das Sulfat.

Schliesslich verbindet sich das Anhydrid auch noch mit Metallsalzen. Versetzt man seine kalte wässerige Lösung mit Quecksilberchlorid, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der in heifsem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln auskrystallisirt. Dieselben haben im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_6N_2O \cdot HgCl_2$.

0,3958 g gaben 0,2285 HgS.

0,2703 g „ 0,1945 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	49,4	49,7
Cl	17,5	17,8.

Eine ähnliche Verbindung erhält man mit Silbernitrat. Dieselbe bildet ebenfalls feine weifse Nadeln, welche in der Kälte ganz beständig sind, beim Kochen der Lösung aber bald schwarz werden.

Wenn die oben aufgestellte Formel richtig ist, so mufs das Hydrazinbenzoesäureanhydrid noch zwei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome enthalten. Dafs dem so ist, wird sehr wahrscheinlich durch die Existenz einer Diacetylverbindung.

Kocht man die Substanz mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler und verdampft später die Lösung mit Alkohol auf dem Wasserbad, so bleibt ein fester Rückstand, der aus heissem Alkohol in feinen weissen Nadeln von der Formel $C_7H_4N_2O(C_2H_3O)_2$ krystallisirt.

0,1972 g gaben 0,4357 CO_2 und 0,0935 H_2O .

0,2235 g " 27,5 cem Stickstoff bei 27° und 724 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	60,55	60,3
H	4,6	5,27
N	12,9	12,9.

Die Verbindung schmilzt bei 112° , ist sehr schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren und scheint keine basischen Eigenschaften mehr zu haben. Durch heisse Alkalilauge wird sie gelöst und zersetzt.

Größere Schwierigkeiten haben wir bei der Aethylirung des Anhydrids gefunden. Erhitzt man das Natronsalz mit der berechneten Menge Jodäthyl und wenig Alkohol mehrere Stunden auf 100° , so wird ein Gemenge von regenerirtem Anhydrid und zwei äthylirten Basen erhalten. Die eine derselben ist in Alkalien löslich und deshalb schwer von der unveränderten Substanz zu trennen; die andere ist unlöslich in Alkalien und scheint die Diäthylverbindung zu sein. In größerer Menge entsteht dieselbe, wenn man die Menge des Alkalis und Jodäthyls verdoppelt. Sie bildet ein schwachgelbes Oel, ist unzersetzt flüchtig, fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Säuren.

Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen haben wir aus Mangel an Material aufgeschoben; dasselbe gilt von den schwer zu behandelnden Producten, welche aus dem Anhydrid durch Einwirkung von salpetriger Säure, Phosphorpentachlorid, Brom und Eisenchlorid entstehen.

Parahydrazinbenzoëssäure.

Zur Darstellung der Verbindung benutzte ich die Methode, welche bei der Orthosäure am sichersten zum Ziele führt.

7 Th. feinzerriebene salzsaure Paramidobenzoëssäure werden mit 5 Th. starker Salzsäure (vom spec. Gew. 1,19) und 30 Th. Wasser übergossen und dem gut gekühlten Gemisch allmählig die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt, wobei die Amidosäure vollständig als Diazoverbindung in Lösung gehen muss. Die Flüssigkeit wird sofort in eine kalte gesättigte Lösung von neutralem Natriumsulfit, welche etwas mehr als zwei Molecule des Salzes auf ein Molecul der Amidosäure enthält, eingetragen.

Sobald die Anfangs rothgelbe Farbe des Gemisches in hellgelb übergegangen ist, fügt man Essigsäure bis zur sauren Reaction und Zinkstaub zu und erwärmt ganz gelinde, bis die Lösung farblos geworden ist.

Leitet man jetzt in das *gut gekühlte* Filtrat gasförmige Salzsäure ein, so scheidet sich sehr bald das Hydrochlorat der Hydrazinsäure neben Chlornatrium aus. Die Salzmasse wird filtrirt, zur Entfernung des Kochsalzes mit kaltem Wasser ausgelaugt und der Rückstand aus heissem Wasser umkrySTALLISIRT.

Das Salz bildet weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{---} \\ \text{---N}_2\text{H}_3 \end{matrix} \cdot HCl$ haben.

0,2124 g gaben 28,5 ccm Stickstoff bei 722 mm Druck und 12°.

	Berechnet	Gefunden
N	14,85	15,12.

Zur Gewinnung der freien Säure löst man das Salz in Natronlauge und fällt mit Essigsäure. Im Vacuum getrocknet hat dieselbe die Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{---N}_2\text{H}_3 \\ \text{---} \\ \text{---COOH} \end{matrix}$.

0,1941 g gaben 32 ccm Stickstoff bei 12° und 722 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	18,42	18,47.

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem viel leichter löslich. Aus der warmen wässrigen Lösung krystallisirt sie beim raschen Abkühlen in feinen Nadeln oder beim langsamen Erkalten in grösseren farblosen Platten. Im Haarröhr erhitzt schmilzt sie zwischen 220° und 225° unter lebhaftem Aufschäumen. Sie zerfällt dabei zum Theil in Kohlensäure und Phenylhydrazin.

III. Orthotolyldiazin; von *Magnus Böslcr.*

Die Base wurde genau nach demselben Verfahren wie das Phenylhydrazin gewonnen. Das benutzte Orthotolidin war zuerst nach der Vorschrift von Bindigschledler und später noch durch mehrmaliges Unkrystallisiren der Acetverbindung gereinigt. Das Rohproduct ist eine braune, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse, welche nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat einmal destillirt und dann am besten aus heissem Ligroin (vom Siedep. 70 bis 100°) unkrystallisirt wird.

Die reine Base bildet farblose schiefe Tafeln vom Schmelzpunkt 56° und hat die Formel $C_7H_7 \cdot N_2H_3$.

0,320 g gaben 0,807 CO_2 und 0,240 H_2O .

0,285 g " 0,718 " " 0,210 "

0,372 g " 79 ccm Stickstoff bei 708 mm Druck und 14°.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2$	Gefunden	
C	68,85	68,78	68,7
H	8,19	8,33	8,14
N	22,96	23,25	—

An der Luft verwandelt sie sich durch Oxydation langsam in ein braungefärbtes Oel. Sie ist in Alkohol, Aether, Chloro-

form leicht, in kaltem Ligroin schwer löslich. Mit den Mineralsäuren bildet sie beständige und schön krystallisierende Salze.

Das *Hydrochlorat* ist in concentrirter Salzsäure schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich; es krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln und hat im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$.

0,2427 g gaben 0,1982 AgCl.

0,199 g „ 28,5 ccm Stickstoff bei 712 mm Druck und 10°.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$	Gefunden
Cl	19,9	20,2
N	15,86	16,1.

Das *Krystallwasser* entweicht bei 100° vollständig.

0,5245 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0512 g an Gewicht.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	10,19	9,75.

Das *Nitrat* krystallisirt in wasserfreien feinen Blättchen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung wird es durch Aether gefällt. Für die Analyse war das Salz im Exsiccator getrocknet.

0,237 g gaben 48 ccm Stickstoff bei 711 mm Druck und 11°.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot HNO_3$	Gefunden
N	22,7	23,0.

München, chemisches Laboratorium der Academie der Wissenschaften.