

ist indessen von einer andern Consistenz, etwa von der des Wachses. Sie schmilzt constant bei $63^{\circ}5$ C. und siedet völlig unzersetzt bei 153° (uncorrigirt, genaue und corrigirte Angabe vorbehalten.) Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder zur weissen durchscheinenden Krystallmasse. Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur äusserst flüchtig und verdampft an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure liegend sehr bald ohne Rückstand. Für die Analyse musste er, wie Flüssigkeiten, im Glaskügelchen abgewogen werden, da er im offenen Platinschiffchen während des Wägens fortwährend an Gewicht verlor. In Wasser, auf welchem er geschmolzen aufschwimmt, ist er unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Aether, Benzol etc.

Wir beabsichtigen, das Aeterpen einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, und namentlich zu constatiren, ob es die charakteristischen Merkmale der Terpene zeigt. Wir werden dann auch die übrigen Homologen, die Methyl-, Propyl- etc. Verbindung darzustellen suchen, sowie uns bemühen, aus dem Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ den ihm zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff, sowie andere Derivate desselben zu erhalten. Nach vorläufigen Beobachtungen scheint die Einführung von Propyl mit grosser Leichtigkeit vor sich zu gehen, während wir, um Methyl einzuführen, wohl in geschlossenen Gefässen werden arbeiten müssen. Auch werden wir versuchen, ähnliche Umsetzungen mit dem Bromcampher durchzuführen.

Zürich, Ende Mai 1876.

237. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen¹⁾

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(V i e r t e M i t t h e i l u n g.)

(Eingegangen am 12. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die weitere Untersuchung der aromatischen Hydrazine, welche hauptsächlich den Zweck verfolgte, den Umfang des Gebietes in allgemeinen Umrissen festzustellen, hat nicht nur die Gültigkeit der in der Phenylreihe beobachteten und bereits mitgetheilten Reactionen für eine grössere Anzahl von Homologen des Anilins festgestellt, sondern auch eine Reihe von neuen Thatsachen zu Tage gefördert, welche geeignet sind, diese Körperklasse genauer zu charakterisiren.

¹⁾ Die im letzten Heft des Journals für pract. Chemie erschienene Abhandlung des Hrn. Kolbe „Ueber die Hydrazine und ihre Verbindungen“ enthält nichts Neues und ich sehe mich desshalb nicht veranlasst, auf dieselbe näher einzugehen.

Zur speciellen Untersuchung wurde in der aromatischen Reihe das Phenylhydrazin gewählt, welches durch leichte Gewinnungsweise, Beständigkeit und Reactionsfähigkeit vor allen Gliedern der Gruppe ausgezeichnet ist; die hier successive gewonnenen Resultate wurden jedoch auf qualitativem Wege stets bei mehreren Homologen controlirt und in den meisten Fällen als allgemein gültig befunden.

Phenylhydrazin.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde für das Phenylhydrazin auf Grund der Analogie mit dem Diäthyl- und Aethylphenylhydrazin, deren Constitution aus ihrer Synthese direct gefolgert werden konnte, die Formel $C_6H_5 \cdots NH \cdots NH_2$ definitiv aufgestellt; nachdem dieselbe in der Kenntniss des durch dieselben typischen Reactionen charakterisirten Aethylhydrazins²⁾ $C_2H_5 \cdots NH \cdots NH_2$ eine weitere Bestätigung erfahren hatte, lag der Versuch nahe, den directen Beweis für ihre Richtigkeit durch eine entsprechende Synthese des Phenylhydrazins beizubringen. Derselbe scheiterte jedoch an der Schwierigkeit, in den Mono- oder Diphenylharnstoff eine Nitrosogruppe einzuführen; ersterer wird von salpetriger Säure erst in der Wärme unter gleichzeitiger Gasentwicklung angegriffen, während letzterer von dem Reagens überhaupt nicht verändert zu werden scheint; beim Aethylphenylharnstoff endlich verläuft die Reaction allerdings in normaler Weise unter Bildung eines wohlcharakterisirten Nitrosamins, welches durch Zinkstaub leicht in eine Hydrazinbase umgewandelt wird; die Spaltung der letzteren durch Salzsäure in Anilin und Aethylhydrazin zeigte indessen, dass die salpetrige Säure ausschliesslich mit der an Aethyl gebundenen, basischeren Imidgruppe in Reaction getreten war; ich benutze diese Methode wegen des billigeren Ausgangsmaterials neuerdings an Stelle der früher angegebenen zur Darstellung grösserer Mengen Aethylhydrazins.

Dagegen gelang es gelegentlich, eine andere glatte Bildungsweise des Phenylhydrazins aufzufinden, welche insofern von Interesse ist, als sie auf der directen Ueberführung der Diazo- in die Hydrazin-Gruppe beruht. Während die gewöhnlichen Salze des Diazobenzols, wie ich mich wiederholt überzeugte, durch Reductionsmittel schon in der Kälte unter Eliminirung der beiden Stickstoffatome gänzlich zersetzt werden, ist die stabilere Form der Diazogruppe in den Amiden des Diazobenzols zur Hydrazinbildung geeignet.

Diazoamidobenzol und das von Baeyer und Jaeger³⁾ beschriebene Diazobenzoldiäthylamid werden in alkoholischer Lösung von Zinkstaub und Essigsäure unter bedeutender Wärmeentwicklung ange-

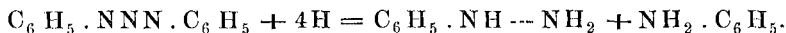
¹⁾ Diese Berichte VIII, 1641.

²⁾ Diese Berichte IX, 111.

³⁾ Diese Berichte VIII, 148.

griffen; sie zerfallen dabei glatt in Phenylhydrazin, welches durch Analyse und alle typischen Reactionen identificirt wurde, und in Anilin resp. Diäthylamin.

Die Reaction erfolgt durch Addition von 4 H und Spaltung der Stickstoffkette für das Diazoamidobenzol nach dem Schema:



Ein Zwischenprodukt, welches den hydrazinsulfonsauren Salzen entsprechen würde, von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ wurde nicht beobachtet.

Von den zahlreichen Umwandlungen, welche das Phenylhydrazin unter dem Einfluss der verschiedensten Agentien erfährt, wurden bisher genauer untersucht, die Einwirkung der salpetrigen Säure, des Schwefelkohlenstoffs, des Bromäthyls, verschiedener Säurechloride und die Bildung substituirt Harnstoffe.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure

Ist bereits Gegenstand einer früheren Mittheilung gewesen, der ich nur wenig zuzufügen habe. Die Bildung des dort beschriebenen, durch seine physiologischen Wirkungen ausgezeichneten Nitrosokörpers erfordert besonders günstige Bedingungen; sie erfolgt nur in neutraler, gut gekühlter Lösung, während bei höherer Temperatur und einem Ueberschuss von Säure die bereits erwähnte Spaltung desselben in Wasser und Diazobenzolimid schon im stat. nasc. eintritt; es gründet sich hierauf eine einfache, der Griess'schen Methode weit vorzuziehende Darstellungsweise dieser Verbindung, welche darin besteht, das in der früher beschriebenen Weise durch Zersetzung des hydrazinsulfonsauren Natrons mit Salzsäure erhaltene, rohe, salzsaure Phenylhydrazin in der zehnfachen Menge Wasser heiss zu lösen, auf Zimmertemperatur abzukühlen, und KNO_2 in Ueberschuss einzutragen. Das Diazobenzolimid scheidet sich sofort als dunkelbraun gefärbtes Oel ab; zur Vervollständigung der Reaction erhitzt man die Lösung am Rückflusskühler langsam zum Sieden, bis die nicht bedeutende Gasentwicklung beendet ist, extrahirt das abgeschiedene Oel mit Aether und reinigt den nach Abdampfen des letzteren bleibenden, öligen Rückstand durch 1 bis 2malige Destillation mit Wasserdämpfen; man erhält so circa 50 pCt. des angewandten Anilins an Diazobenzolimid in Form eines schwach braun gefärbten Oeles.

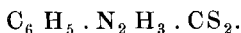
Diese leichte Gewinnungsweise hat mich zu einer ausführlichen Untersuchung der interessanten Verbindung veranlasst.

Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff.

Es ist bereits mitgetheilt, dass beide Körper unter starker Wärmeentwicklung die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)_2\text{CS}_2$ liefern, welcher

eine dem sulfocarbaminsauren Ammoniak analoge Constitution zugeschrieben wurde.

Diese Ansicht hat sich bestätigt, indem es gelang, den Körper zu spalten in Phenylhydrazin und die säureartige Verbindung

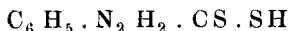


Das frisch bereitete Sulfosalz löst sich in alkoholischem Kali leicht und ohne Farbenerscheinung; Schwefelsäure fällt aus der mit Wasser verdünnten Lösung weisse oder schwach bläulich gefärbte, glänzende Blättchen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{CS}_2$.

(Gef. C 45.47; H 4.49; S 35.03; Ber. C 45.65; H 4.35; S 34.78).

Die Substanz trägt den Charakter einer Säure, löst sich in Alkalien leicht und ohne Zersetzung; mit Phenylhydrazin behandelt regeneriert sie obiges Salz; gut charakterisirte Metallverbindungen habe ich indessen nicht erhalten können; die Alkalisalze konnten ihrer Löslichkeit und Unbeständigkeit halber nicht isolirt werden und ein Bleisalz, welches durch Zusatz von Bleiessig zu einer verdünnten Lösung der Säure in Aceton als rothgelber Niederschlag erhalten wurde, ergab bei der Analyse einen Metallgehalt, der sich auf keine Formel berechnen liess.

Die Constitution der Verbindung glaube ich, gestützt auf die Analogie mit der Sulfocarbaminsäure durch die Formel



ausdrücken zu können; als Bezeichnung schlage ich den Namen Phenylsulfocarbaminsäure vor¹⁾. Die Substanz ist fast ebenso unbeständig, wie die freie Sulfocarbaminsäure; schon bei gewöhnlicher Temperatur fällt sie einem stetigen Zersetzungsprocess anheim; beim gelinden Erwärmen tritt reichliche Schwefelkohlenstoffentwicklung ein, nach deren Beendigung Schwefelwasserstoff auftritt, welcher zuletzt einem intensiven Ammoniakgeruch Platz macht. Als das Erhitzen auf diesem Punkte unterbrochen wurde, konnte aus dem schmutziggrünblauen, teigartigen Rückstande durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein Körper in farblosen, harten Prismen isolirt werden, welcher die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2)_2 \text{CS}$ hat und identisch ist mit der unten näher beschriebenen Verbindung, welche

¹⁾ Die Nomenclatur der complicirteren Hydrazinverbindungen bietet einige Schwierigkeiten und ich sehe mich dadurch zu folgenden Vorschlägen veranlasst.

Für die Verbindungen, welche durch Eintritt von Säureradicalen in die Hydrazingruppe entstehen, soll die bei den gewöhnlichen Aminen allgemein eingeführte Endung „Amid“ durch „Azid“ ersetzt werden; für die Harnstoffabkömmlinge der Hydrazine ergibt sich daraus die Bezeichnung „Carbazid“, „Sulfocarbazid“ etc.; bei Harnstoffen und Säureamiden, welche gleichzeitig eine Amid- und Azidgruppe enthalten, wird dies durch Beifügung der Silbe „semi“ ausgedrückt.

Der Nachtheil der Inconsequenz, welche diese Bezeichnungsweise gegenüber den Namen Hydrazid, Carbohydrazid etc. hat, scheint mir durch den Vorzug der Kürze und des Wohlklangs reichlich aufgewogen zu werden.

durch Erhitzen des phenylsulfocarbazinsäuren Phenylhydrazins direct erhalten wird. Seine Bildung erfolgt nach dem chronologischen Auftreten der übrigen Reactionsprodukte zu schliessen offenbar in der Weise, dass ein Theil der freien Sulfocarbazinsäure zerfällt in CS_2 und Phenylhydrazin, letzteres sich mit einem andern Theil noch intacter Säure verbindet und dieses Salz endlich unter H_2S -Abgabe die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2)_2\text{CS}$ liefert.

Weit einfacher wird diese natürlich aus phenylsulfocarbazinsäurem Phenylhydrazin direct erhalten; letzteres wurde zu dem Zwecke im Oelbade längere Zeit auf $80-90^\circ$ erhitzt, bis die momentan beginnende H_2S -Entwicklung beendet war und Ammoniakgeruch auftrat. Die Lösung des schmutziggelben Reactionsproduktes in heissem Alkohol schied beim Erkalten farblose Prismen ab, welche durch Analyse und typische Reactionen als identisch mit obiger Verbindung erkannt wurden.

(Gef. C 60.5, H 5.74, N 22.05, S 12.1;

Ber. C 60.47, H 5.43, N 21.7, S 12.4.)

Die Zusammensetzung der Substanz ist die eines Hydrazinsulfocarbarnstoffs; ihre Bildung ist der der gewöhnlichen, aromatischen Sulfocarbamide vollständig analog und ich will sie desshalb vorläufig als Diphenylsulfocarbazid bezeichnen; ob dieser Name indessen der richtige Ausdruck für ihre Constitution ist, muss einstweilen dahin gestellt bleiben, da die Substanz in einigen Reactionen grosse Verschiedenheit von den gewöhnlichen Sulfocarbarnstoffen zeigt.

Zunächst ist ihre Unbeständigkeit auffallend, beim Erhitzen über 100° schmilzt sie nicht constant unter Gasentwicklung und Missfärbung; Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist stets mit theilweiser Zersetzung und beträchtlichem Verluste verbunden; in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd behandelt wird sie nicht entschwefelt, besonders abnorm und interessant aber ist ihr Verhalten gegen Alkalien. In wässriger oder alkoholischer Kalilauge löst sie sich beim gelinden Erwärmen leicht, wobei die Flüssigkeit eine intensiv rothe Farbe annimmt, beim Ansäuern scheidet diese Lösung nicht mehr die ursprüngliche Substanz, sondern einen Farbstoff in schwarzen Flocken ab.

Durch Auflösen in warmem Chloroform und Fällen mit Alkohol wurde derselbe in feinen, blauschwarzen, mikroskopischen Nadeln erhalten, deren verschiedene Analysen die der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ entsprechenden Werthe ergaben; diese Formel unterscheidet sich von der des Diphenylsulfocarbazids nur durch einen Mindergehalt von 2H und ich lege auf dieselbe einstweilen keinen besondern Werth, da die analytischen Differenzen sehr geringe sind und es mir nach der Bildungsweise des Farbstoffes wahrscheinlicher ist, dass derselbe nur isomer mit dem Diphenylsulfocarbazid und aus diesem durch einfache molekulare Umlagerung entsteht.

Die Verbindung trägt einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter, löst sich in Alkalien mit intensivrother Farbe und färbt Wolle und Seide dunkelroth. Die Lösung in Chloroform ist durch prachtvollen Dichroismus ausgezeichnet; die in dickeren Schichten dunkelrothe Farbe geht beim Verdünnen plötzlich in ein lebhaftes, höchst intensives Grün über; concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit schön blauer Farbe und ohne Veränderung; mit Brom in Chloroformlösung behandelt liefert er gut krystallisirende Substitutionsprodukte von prachtvoll metallischem Flächenreflex; in alkalischer Lösung wird er durch Zinkstaub leicht reducirt, wobei die Farbe durch rothviolett in weiss übergeht; diese Lösung färbt sich nach Entfernung des Zinkstaubs in Berührung mit Luft rasch wieder violett und scheidet nun auf Zusatz von Säuren einen zweiten Farbstoff in rothen, krystallinischen Flocken ab.

Diese kurzen Angaben werden schon genügend zu erkennen geben, dass hier eine neue grosse Klasse von Farbstoffen vorliegt, welche sich von allen bisher untersuchten dadurch wesentlich unterscheiden, dass sie reichliche Mengen von Schwefel enthalten, der eine nicht unbedeutende Rolle in der chromogenen Atomgruppe zu spielen scheint; dass dieselben etwa technische Bedeutung erlangen könnten, scheint mir trotz der leichten und wenig kostspieligen Gewinnungsweise unwahrscheinlich, da die Färbekraft der bisher untersuchten Produkte keine bedeutende ist, und die Farben selbst weder echt noch besonders schön sind.

Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin.

Ein Gemisch von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Jodäthyl erwärmt sich nach einiger Zeit von selbst und die Reaction wird bei grösseren Mengen so heftig, dass die ganze Masse unter explosionartiger Gasentwicklung zersetzt wird.

Glatte verläuft die Einwirkung von Bromäthyl.

Beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Molekülen Basis und Bromäthyl am Rückflusskühler wird die Reaction ohne Gefahr in wenig Stunden zu Ende geführt, wobei die Lösung zu einem Magma von feinen, weissen, nadelförmigen Krystallen erstarrt. Das Reactionsprodukt löste sich vollständig in Wasser und lieferte mit Natronlauge zersetzt ein complicirtes Gemenge von flüchtigen, flüssigen Basen, für deren Trennung ich bisher keine Methode gefunden habe; das Oel kochte von 180—240°; constante Intervallen im Siedepunkt wurden nicht beobachtet und die Analysen der verschiedenen Fractionen führten zu keinem entscheidenden Resultate; ebensowenig wollten die bisher für derartige Basengemenge üblichen Trennungsmethoden durch Anwendung von Oxaläther, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid hier ver-

fangen und ich konnte nur durch Reactionen die Anwesenheit von reichlichen Mengen unverändertem Phenylhydrazin nachweisen.

Dagegen gelang es, aus dem wässerigen, durch Extraction mit Aether von den Basen befreiten alkalischen Rückstande einen Körper zu gewinnen, der als eigenthümliche Ammoniumverbindung ein besonderes Interesse verdient. Derselbe scheidet sich aus der nicht zu verdünnten, wässerigen Lösung beim Zusatz von concentrirter Natronlauge in feinen, weissen Nadeln ab; aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde er in schönen, wasserhellen Prismen von der Formel $C_6 H_5 \cdot N_2 H_2 (C_2 H_5) (C_2 H_5 Br)$ erhalten.

(Gef. C 49.12, H 7.3, N 11.43, Br 32.55;

Ber. C 48.98, H 6.94, N 11.43, Br 32.65.)

Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung in glänzenden, gut ausgebildeten, rhombischen Krystallen ab; die Ergebnisse der krystallographischen Bestimmung, welche Hr. Dr. Arzruni in Strassburg auszuführen die Güte hatte, sollen in einer spätern Abhandlung mitgetheilt werden. Die Substanz, welche ich als Phenyl-diäthylhydrazoniumbromid bezeichnen will, zeigt in jeder Beziehung das charakteristische Verhalten der Ammoniumverbindungen, ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, wird von Alkalien nicht mehr verändert, dagegen durch Silbersalze und Silberoxyd leicht entbromt. Ihre Zusammensetzung ist von besonderem Interesse für die Frage der Ammoniumbildung.

Hr. A. W. Hofmann hat durch seine massgebenden Untersuchungen über die substituirtten Amine bekanntlich nachgewiesen, dass bei den einfachen Basen des Ammoniaktypus die Bildung von sog. Ammoniumverbindungen erst eintritt, wenn alle typischen d. h. mit Stickstoff verbundenen H-atome durch Alkoholradicale ersetzt sind; man hat diesen Schluss später auch auf die complicirteren Di- und Triamine ausgedehnt und die Ammoniumbildung theilweise als Reaction benutzt, um in diesen Verbindungen die Zahl der typischen H-Atome zu ermitteln; so hat z. B. Hr. Hofmann selbst beim Rosanilin aus der Untersuchung der Ammoniumverbindungen den Schluss gezogen, dass in demselben nur drei mit Stickstoff verbundenen H-Atome enthalten seien.

Die Zusammensetzung obiger Substanz beweist nun aber eklatant, dass bei den Hydrazinverbindungen die Bildung von Ammoniumkörpern bereits eintritt, wenn von den drei H-Atomen der Hydrazingruppe nur eins durch Aethyl vertreten wird.

Mit dem ersten, fundamentalen Satze der Theorie der Ammoniumbildung, dass dieselbe nur bei tertiären Amingruppen eintreten könne, lässt sich diese Thatsache allerdings noch leicht in Uebereinstimmung bringen durch die nicht unwahrscheinliche Annahme, dass die Anlagerung von Bromäthyl in diesem Falle an die ursprüngliche Imido-

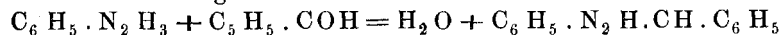
gruppe des Phenylhydrazins stattfindet, nachdem in derselben das letzte H-Atom vorher durch Aethyl ersetzt worden; in Betreff des zweiten Punktes dagegen scheint mir obiges Beispiel genügend zu beweisen, dass der aus dem Eintritt der Ammoniumbildung gefolgerte Schluss, alle H-atome der Amingruppen seien bereits durch Alkoholradicale ersetzt, auch bei den complicirteren, gewöhnlichen Polyaminen besonders in der aromatischen Reihe nur mit grosser Vorsicht aufzunehmen ist, da hier ebenso gut wie bei den Hydrazinen die Möglichkeit vorliegt, dass die eine Amingruppe intact bleibt, während eine andere bereits Ammoniumbildung zeigt.

Für das Rosanilin speciell wenigstens wird diese Hypothese durch die in der nachfolgenden Abhandlung entwickelten Betrachtungen fast zur Gewissheit erhoben.

Einwirkung der Aldehyde auf Phenylhydrazin.

Benzaldehyd verbindet sich mit Phenylhydrazin unter starker Wärmeentwicklung und Austritt von Wasser zu einer weissen, krystallinischen Masse von der Formel $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot C_6H_5$; (gef. C 79.48; H 6.47; N 14.5; ber. C 79.59; H 6.12; N 14.29).

Aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in farblosen, feinen Prismen, schmilzt bei $152^{0.5}$, destillirt unzersetzt und entsteht nach der Gleichung



Acetaldehyd wirkt genau in derselben Weise auf Phenylhydrazin ein; unter Wasserabspaltung entsteht aus je einem Molekül der Agentien die Verbindung $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot CH_3$.

Grössere Mengen derselben wurden durch langsames Zugeben von Aldehyd zu einer verdünnten, ätherischen Lösung der Base dargestellt; beim Verdampfen des Aethers blieb ein öliges Rückstand, der mit Wasser gewaschen allmählich erstarrte; durch Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde die Verbindung in feinen, glänzenden Blättchen erhalten.

(Gef. C 71.29; H 7.61; N 21.01. Ber. C 71.64; H 7.46; N 20.9.)

Ein wesentlich verschiedenes Produkt entsteht aus Phenylhydrazin und Aldehyd bei Gegenwart starker Säuren; ein Gemenge der beiden ersten färbt sich auf Zusatz von conc. Salzsäure intensiv grün; Zusatz von Wasser fällt aus dieser Lösung eine gelbe, körnige Substanz von complicirter Zusammensetzung, welche durch ihre Löslichkeit in conc. Säuren als schwache Base charakterisirt ist und wahrscheinlich aus obiger Substanz durch weitere Aldehydcondensation entsteht.

Harnstoffabkömmlinge des Phenylhydrazins.

Isocyan säureäther liefert mit Phenylhydrazin das Aethylphenylsemicarbazid $C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ (Gef. C 60.54; H 7.33;

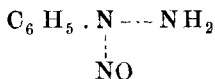
N 23.24. Ber. C 60.34, H 7.26; N 23.46); bei Darstellung grösserer Mengen mindert man die Heftigkeit der Reaction zweckmässig durch Verdünnen der Ingredienzien mit Aether; aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in farblosen, glänzenden Blättchen; beim Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung wird sie in gut ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln erhalten.

Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° wird sie glatt gespalten in Kohlensäure, Aethylamin und Phenylhydrazin; dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge.

Interessant ist die Einwirkung der salpetrigen Säure, welche die Bildung eines wohl charakterisirten Nitrosoderivats zu Folge hat; am leichtesten wird dasselbe erhalten, wenn man die mit conc. Salzsäure versetzte, alkoholische Lösung des Aethylphenylcarbazids mit KNO_2 im Ueberschuss behandelt, die Lösung mit Wasser fällt und das in feinen, hellgelben Nadeln ausgeschiedene Nitrosamin durch rasches Coliren von der Mutterlauge trennt. Aus warmem Aceton umkrystallisirt, bildet es feingelbe, verfilzte Nadeln, deren Analyse zu der Formel $\text{C}_9 \text{H}_{12} \text{N}_4 \text{O}_3$ führte. (Gef. C 51.92; H 6.08; N 26.72. Ber. C 51.92; H 5.77; N 26.92).

Die Verbindung ist durch ihr Verhalten zu Phenol und Schwefelsäure, womit sie die Liebermann'schen Farbstoffe liefert, als ein Nitrosokörper charakterisirt; sie ist wenig beständig; beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen zerfliesst sie zu einer rothbraunen, öligen Masse, beim Erhitzen schmilzt sie unter theilweiser Zersetzung bereits bei 86° . In Alkalien löst sie sich in der Kälte leicht und ohne Zersetzung, spaltet sich dagegen beim Kochen glatt in Kohlensäure, Aethylamin und Diazobenzolimid; letztere Reaction giebt genügenden Aufschluss über die Constitution des Körpers und zwar auf Grund folgender Betrachtungen.

Wie in einer früheren Mittheilung erwähnt, wird das Phenylhydrazin durch HNO_2 in ein Nitrosoderivat von der Formel

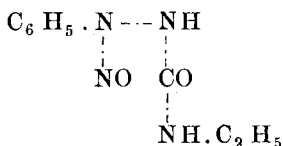


verwandelt, welches beim Erwärmen mit Alkalien sich spaltet in in Wasser und Diazobenzolimid, woraus endlich für letzteres die Formel $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N} \cdots \text{N}$ hergeleitet wurde.



Für obiges Nitrosoderivat des Aethylphenylsenicarbazids, dessen Spaltung im Diazobenzolimid und die übrigen Zersetzungsprodukte des Harnstoffs dieser Umwandlung des Nitrosophenylhydrazins jedenfalls analog ist, folgt daraus, dass die Nitrosogruppe ebenfalls mit dem Stickstoff der ursprünglichen Imidgruppe des Phenylhydrazins in

Bindung steht, dass also die Constitution der Verbindung durch die Formel

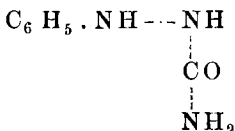


ausgedrückt werden kann.

Zahlreiche Versuche, von dieser Verbindung durch Reduction der NO-Gruppe zu einer Klasse von Basen mit drei unter einander gebundenen Stickstoffatomen zu gelangen, blieben erfolglos; als Reactionsprodukt wurde stets regenerirtes Aethylphenylsemicarbazid erhalten, und es scheint hier in der That die Abspaltung der an Stickstoff gebundenen Nitrosogruppe, welche man früher irrthümlicher Weise als charakteristisch für alle Nitrosamine gehalten, nicht vermieden werden zu können.

Aehnliche Beobachtungen wurden bei dem Harnstoff gemacht, welcher durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsaures Phenylhydrazin entsteht.

Derselbe hat die Formel



(gef. C 55.7; H 6.26; N 28; ber. 55.63; H 5.96; N 27.81), krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, wird durch Säuren und Alkalien in Kohlensäure, Ammoniak und Phenylhydrazin gespalten und liefert mit KNO_2 in salzsaurer Lösung behandelt ein in farblosen Blättchen krystallisirendes Nitrosoderivat, welches beim Kochen mit Alkalien in Diazobenzolimid, Ammoniak und Kohlensäure zerfällt und bei der Reduction mit Zinkstaub ebenfalls unter Abspaltung der NO-gruppe in den Harnstoff zurückverwandelt wird.

Phenylhydrazin und Säurechloride.

Durch Einwirkung von 1 Molekül Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 2 Mol. Phenylhydrazin entsteht ein Monacetylderivat, welches ich als Phenylacetazid bezeichnen werde; dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Blättchen, deren Analyse mit der Formel $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \text{H}_2 (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})$ übereinstimmt. (Gef. C 64.3; H 6.78; N 18.6. Ber. C 64; H 6.66; N 18.67).

Dieselbe Verbindung entsteht beim längeren Kochen von 1 Th. Phenylhydrazin mit $1\frac{1}{2}$ —2 Th. Eisessig; bei weiterem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert sie eine syrupartige Masse, welche wahr-

scheinlich ein Diacetylderivat enthält, dessen Isolirung bisher nicht gelang.

Oxaläther verwandelt das Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 110 bis 120° in eine schwach gelbe, blättrige Krystallmasse von der Formel $(C_6H_5N_2H_2)_2(CO)_2$ (Gef. C 61.83; H 5.24; N 20.44 Ber. C 62.2; H 5.18; N 20.74).

Pikrylchlorid wirkt in warmer alkoholischer Lösung momentan; auf Phenylhydrazin ein; die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und scheidet einen reichlichen Niederschlag von rothen, glänzenden Blättchen ab, welche die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ haben (Gef. C 45.35; H 2.96. Ber. C 45.14; H 2.82) und wahrscheinlich ein Trinitroderivat des Hydrazobenzols sind.

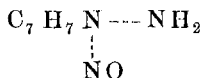
Para-Tolylhydrazin.

Von den Homologen des Anilins wurde bisher nur das Paratoluidin als leicht zu beschaffendes Material in ausführlicher Weise hinsichtlich der Hydrazinbildung studirt; die Untersuchung, bei welcher ich von Hrn. A. Hock in liebenswürdiger Weise unterstützt wurde, lehrte die Gültigkeit und den normalen Verlauf aller in der Phenylreihe beobachteten Reactionen.

Das Paratolylhydrazin wurde genau nach der für die Phenylverbindung angegebenen Methode gewonnen; nur die Reinigung der Base durch Destillation erwies sich als genügend und wurde durch Umkrystallisiren aus Aether ersetzt. Eine Lösung des als braunrothes Oel erhaltenen Rohproduktes in warmem Aether scheidet beim starken Abkühlen in einer Kältemischung die Base in feinen, weissen Blättchen ab, deren Analyse die der Formel $C_7H_7N_2H_3$ entsprechenden Werthe gab. (Gef. C 68.65; H 8.4; N 22.63. Ber. C 68.85; H 8.2; N 22.95).

Die Substanz schmilzt bei 61°, siedet zwischen 240 und 244° unter geringer Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Wasser; aus nicht zu concentrirter, ätherischer Lösung wurde sie beim langsamen Abkühlen in gut ausgebildeten, rhombischen, tafelartigen Krystallen erhalten; die Resultate der krystallographischen Bestimmung, welche Hr. Dr. Arzruni in Strassburg freundlichst übernommen hat, werde ich später mittheilen.

Von den Derivaten der Base wurden bisher dargestellt, und analysirt, der durch Einwirkung von HNO_2 entstehende Nitrosokörper



das Diazotoluolimid $CHN \cdots N$, die Verbindung mit Schwefelkohlen-



stoff und der daraus entstehende Sulfoharnstoff.

In der Benzidinreihe wurden das diphenyldihydrazinsulfonsaure Kali $C_{12}H_8(N_2H_2SO_3K)_2 + 2H_2O$ und daraus durch Zersetzen mit Salzsäure das Diphenyldihydrazinhydrochlorat $C_{12}H_8(N_2H_3 \cdot HCl)_2$ gewonnen.

Bei den substituirten Anilinen, den Bromanilinen, Nitrilanilinen etc. gelingt die Darstellung der Hydrazinbasen nach qualitativen Vorversuchen ebenso leicht.

Grössere Schwierigkeiten zeigten sich bei der Amidobenzoësäure und den Amidophenolen; die Existenz der entsprechenden Hydrazine konnte auch hier durch die charakteristische und höchst empfindliche Kupferreaction ausser Zweifel gestellt werden; ihre Isolirung scheiterte indessen bisher an der verhältnissmässig geringen Beständigkeit und der Löslichkeit in Säuren und Alkalien.

Noch complicirter ist die Hydrazinbildung beim Rosanilin; man erhält hier einen Farbstoff, der durch seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien gewisse Analogie mit den Amidophenolen zeigt und dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

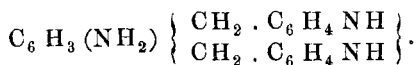
Diese kurzen Angaben werden genügen, um voraussehen zu lassen, dass die Bildung der Hydrazinbasen in der aromatischen Reihe bei allen Aminen, welche die Griess'schen Diazoverbindungen zu liefern im Stande sind, durchgeführt werden kann; es ist damit für die Synthese complicirterer Stickstoffverbindungen ein ungeheures Feld gewonnen, dessen Bearbeitung die Kräfte des Einzelnen bei Weitem übersteigt, und ich sehe mich dadurch genöthigt, das Studium dieser interessanten Körperklasse vorläufig auf die einfachen Repräsentanten zu beschränken.

238. Emil Fischer und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Rosanilins.

(Aus dem chem. Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In ihrer schönen Abhandlung¹⁾ über Rosolsäure und deren Beziehungen zum Rosanilin zeigen Graebe und Caro auf Grund der Umwandlung des letztern in die als Oxychinon charakterisirte Rosolsäure in überzeugender Weise, dass die bisher für das Rosanilin aufgestellten zahlreichen Strukturformeln unhaltbar sind und substituiren dafür die ihren experimentellen Resultaten angepasste Formel:



¹⁾ Liebig's Annal. 179, 184.