

Nachweis auch von geringen Mengen<sup>1)</sup> Dicyandiamid gestattet. Man kocht einige Stunden mit verdünnter Essigsäure und versetzt die resultirende Lösung mit Natronlauge und (wenig) Kupfervitriol; die rosenrothen Krystalle — bei kleineren Quantitäten die Biuretfarbe — des Kupferguanylharnstoffs zeigen alsdann die Anwesenheit von Dicyanamid an. Selbstverständlich muss man sich zwar vergewissert haben, dass das Untersuchungsobject kein Biguanid, Biuret, Guanylharnstoff etc. enthält.

Dass die Ursache dieser Reaction thatsächlich die Kupferverbindung des Guanylharnstoffs ist, haben wir festgestellt, indem wir das Einwirkungsproduct der Essigsäure mit Natronlauge und Kupferacetat abschieden.

Der rosenrothe, krystallinisch glänzende Niederschlag wurde in weinsäurehaltiger Schwefelsäure gelöst und mit Natronlauge wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $(C_2H_5N_4O)_2 Cu$ .

Procente: Cu 23.77.

Gef. » » 23.47.

Durch Zusatz von Pikrinsäure zur essigsauren Lösung schied sich ein feinpulveriger, sattgelber, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag ab, welcher — aus erkaltendem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirend — in jeder Beziehung mit (zum Vergleich von uns dargestellten) Guanylharnstoffpikrat übereinstimmte und wie dieses bei  $253-254^\circ$  unter Bräunung schmolz.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_7O_8$ .

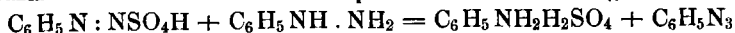
Procente: N 29.60.

Gef. » » 30.00.

### 303. A. Wohl: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Diazobenzol müsste — analog der Bildung von Diazoamidobenzol,  $C_6H_5N:N.NHC_6H_5$  aus Diazobenzol und Anilin — zu einem Diazohydrazobenzol,  $C_6H_5N:N.NH.NHC_6H_5$  führen. E. Fischer<sup>2)</sup> fand, dass sich Phenylhydrazin mit Diazobenzolsulfat entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> In einer Lösung, welche  $\frac{1}{10}$  Procent Dicyandiamid enthielt, konnte dasselbe noch scharf erkannt werden, als dieselbe nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden war.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 94.

zu Anilinsulfat und Diazobenzolimid umgesetzt. P. Griess<sup>1)</sup> hat dann bei der Einwirkung von Diazobenzoësäure, Diazosulfanilsäure und Diazonaphtionsäure auf Phenylhydrazin und von Hydrazinbenzoësäure und Hydrazinbenzolsulfosäure auf Diazobenzol die gleiche Zersetzung zur Amidoverbindung und Diazoimidoverbindung beobachtet und gezeigt, dass in jedem Falle die vier zu erwartenden Producte Diazobenzolimid und Amidosäure und Diazoimidosäure und Anilin entstehen. Neuerdings haben Noeltig und Michel<sup>2)</sup> das Verhalten des einfachen Hydrazins  $N_2H_4$  gegen Diazoverbindungen studirt und dabei nur Zersetzung nach einer Richtung in Ammoniak und die entsprechende Diazoimidoverbindung gefunden. Im Gegensatz dazu hat Curtius<sup>3)</sup> bei der Umsetzung von Hydrazin und Diazobenzol auch Anilin und Stickstoffwasserstoffsäure erhalten. Derselbe hat ferner Diazobenzol mit mehreren Azidylhydrazinen zur Reaction gebracht und ist dabei im Allgemeinen zu gleichen Ergebnissen gelangt. Nur eins dieser Azidylhydrazine, das Hippurylhydrazin lieferte ein beständiges Zwischenproduct  $C_6H_5CONH \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot NH \cdot N : NC_6H_5$ , das Curtius als Hippurylphenylbuzylen bezeichnet. Bezüglich der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzolsulfat bestätigt derselbe die Angabe E. Fischer's und giebt an, er habe ebenfalls unter sehr verschiedenen Bedingungen nur Diazobenzolimid und Anilin erhalten.

Gelegentlich früherer Versuche mit Diazobenzol<sup>4)</sup> habe ich schon vor längerer Zeit auch die Reaction mit Phenylhydrazin von Neuem untersucht. Mit Rücksicht auf die oben angeführte Veröffentlichung von Curtius im letzt erschienenen Heft berichte ich kurz darüber, so wenig abgeschlossen die Versuche sind, da ich den Gegenstand weiter zu bearbeiten beabsichtige.

Ich habe in verdünnter essigsaurer Lösung essigsames Phenylhydrazin auf essigsames Diazobenzol einwirken lassen. Dass sich Diazoamidoverbindungen in essigsaurer Lösung bilden können, ist ja vom Diazoamidobenzol<sup>5)</sup> her bekannt.

1 Mol. Anilin wird in der üblichen Weise mit 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Natriumnitrit diazotirt, die Lösung mit einem Ueberschuss von essigsamem Natrium und etwas Essigsäure versetzt und zu der gekühlten Flüssigkeit eine Lösung von essigsamem Phenylhydrazin zugegeben. Es bildet sich sofort eine hellgelbe Trübung, die sich beim Umschütteln in der Flüssigkeit zusammenballt und fest wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, auf Thon von anhängendem Oel befreit und getrocknet und schmilzt dann bei etwa 65 — 67°. Nach 2—3-maligem Umkrystallisiren durch Verdunstenlassen der ätherischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1659; 20, 1528.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 88.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1263.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3631.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 17, 641.

Lösung und Waschen mit mässig starkem Alkohol ist die Verbindung rein und schmilzt bei  $71^{\circ}$  unter Zersetzung. Wendet man Diazobenzol im Ueberschuss an, so ist die Ausbeute auf Phenylhydrazin fast die berechnete.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{12}N_4$ .

Procente: C 67.9, H 5.66, N 26.4.

Gef. <sup>1)</sup> » » — » — » 26.8, 26.9.

Die hellgelben Kryställchen sind leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung tritt lebhaft Stickstoffentwicklung und der Geruch des Phenylhydrazins auf; beim schnellen Erhitzen und schon beim Berühren mit einem erwärmten Glasstabe verpufft die Substanz wie alle Diazoamidkörper. Von *m*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung wird dieselbe nicht verändert; bei Salzsäurezusatz tritt Chrysoïdfärbung auf (Reaction auf Diazoamidverbindungen).

Die Constitution der Verbindung soll discutirt werden, sobald die diesbezüglichen Versuche abgeschlossen sind; von vornherein erscheinen für einen Körper  $C_{12}H_{12}N_4$ , der aus Diazobenzol und Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung entsteht, mehrere Formeln ziemlich gleich berechtigt.

Ich glaube sicher, dass auch in anderen Fällen, in denen aus substituirten Hydrazinen und Diazoverbindungen nur Umsetzungsproducte erhalten worden sind, in essigsaurer Lösung die primären Reactionsproducte sich werden fassen lassen.

Berlin, II. Chem. Institut der Universität.

---

<sup>1)</sup> Mehrere Verbrennungen sind bisher wegen der explosionsartigen Zersetzung der Substanz dabei missglückt.