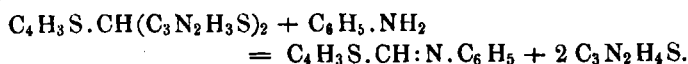


Wie man sieht, ist das beobachtete Molekulargewicht nur rund ein Drittel des berechneten. Dies lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass durch die Anilinbasen in Folge der Massenwirkung das Thiophenal-Bisamidothiazol so gut wie vollständig in 2 Mol. freies Amidothiazol und 1 Mol. Thiophenal-Anilin bezw. Thiophenal-Toluidin umgesetzt worden ist:



Beim Lösen des Benzal-Bisamidothiazols in Anilinbasen tritt ein analoger Zerfall ein; derselbe ist jedoch nicht so weitgehend wie beim Thiophenal-Bisamidothiazol, da nach der Gefrierpunktmethode in Paratoluidinlösung das Molekulargewicht erheblich höher (etwa halb so gross wie das berechnete) gefunden wurde.

1. Paratoluidin 12.30 g. Substanz 0.0679 g.
Erniedrigung des Gefrierpunktes 0.163^0 .
Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 173.
2. Paratoluidin 12.30 g. Substanz 0.1000 g.
Erniedrigung des Gefrierpunktes 0.241^0 .
Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 175.

Da aber hiernach auch das Benzal-Bisamidothiazol schon bei gelindem Erwärmen sehr leicht gespalten wird, so ist es wohl zweifellos, dass das beim Erhitzen desselben gebildete Oel, ganz entsprechend der Spaltung des Thiophenderivates, ein Gemisch von Benzal-Amidothiazol und freiem Amidothiazol ist.

136. Th. Curtius und H. Pauli: Oxydation von symmetrischen secundären Benzylhydrazinen, $\text{R}.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{R}$, zu Hydrazonen, $\text{R}.\text{CH}:\text{N}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{R}$.

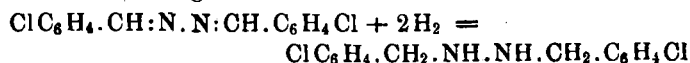
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. März 1901.)

Wir haben die Reduction des *o*-Chlorbenzaldazins



in alkalischer Lösung untersucht und dabei im Sinne der Gleichung:



nur das symmetrische secundäre Hydrazin¹⁾, $\text{ClC}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ erhalten. Auch bei sehr schwacher Reduction konnte

¹⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 83 ff. [1900].

niemals das Hydrazon $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:N:NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ aus dem Reductionsgemisch isolirt werden.

Das symmetrische secundäre *o*-Chlorbenzylhydrazin zeigt ganz analoge Eigenschaften, wie die früher beschriebenen entsprechenden Basen¹⁾.

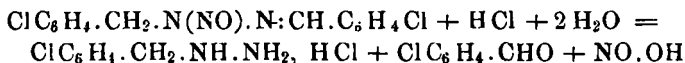
Das Diacetyl- und Dibenzoyl-Derivat können leicht erhalten werden. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht das Dinisrosohydrazin²⁾ $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N(NO)}\cdot\text{N(NO)}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

Letzteres geht beim Kochen mit Alkohol in der ebenfalls schon bekannten Weise³⁾ unter Verlust einer Nitrosogruppe und gleichzeitiger dadurch erfolgender Oxydation in das Nitrosohydrazon

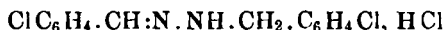


über.

Wir haben nun weiter gefunden, dass dieses Nitrosohydrazon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Verlust seiner Nitrosogruppe und gleichzeitiger Hydrolyse im Sinne der Gleichung:



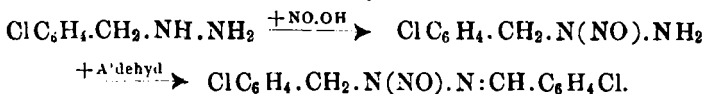
in salzsaures *o*-Chlorbenzylhydrazin, *o*-Chlorbenzaldehyd und salpetrige Säure zerfällt. Hydrolyse tritt in diesem Falle immer ein; es ist uns nicht gelungen, das salzsaure Hydrazon⁴⁾



und daraus das Hydrazon $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ selbst auf diesem Wege zu isoliren. Diesen letzteren Körper erhält man aber, von dem primären *o*-Chlorbenzylhydrazin, $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, ausgehend, leicht durch Einwirkung des betreffenden Aldehyds.

Von demselben primären Hydrazin sind wir ferner wieder auf zwei verschiedenen Wegen zu dem Nitrosohydrazon $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N(NO)}\cdot\text{N:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ zurückgelangt:

1. Nach den Angaben des Einen von uns⁵⁾ giebt Benzylhydrazin unter der Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosobenzylhydrazin, welches sich mit Benzaldehyd unter geeigneten Bedingungen zu Nitrosobenzalbenzylhydrazon condensirt. In der gleichen Weise erhält man aus *o*-Chlorbenzylhydrazin und salpetriger Säure Nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin und daraus durch Condensation mit *o*-Chlorbenzaldehyd Nitroso-*o*-chlorbenzal-*o*-chlorbenzylhydrazon:



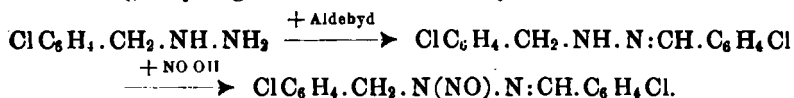
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. S. 92, 105, 119 und 123.

²⁾ und ³⁾ ebenda S. 94.

⁴⁾ Ebenda S. 86.

⁵⁾ Curtius, diese Berichte 33, 2562 [1900].

2. *o*-Chlorbenzylhydrazin wird in wässriger Lösung mit *o*-Chlorbenzaldehyd zum Hydrazon condensirt. Aus Letzterem entsteht durch Einwirkung salpetriger Säure das Nitrosohydrazon:



Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Nitrosohydrazone zeigten vollkommene Identität.

o-Chlorbenzylhydrazin und Nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin haben analoge Eigenschaften wie die schon beschriebenen, nicht chlorirten Benzylverbindungen¹⁾. Ausführliche Untersuchungen über weitere Derivate des *o*-Chlorbenzylhydrazins sind im Gange.

Experimentelles.

o-Chlorbenzaldazin, $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

Aus Alkohol glänzend gelbe Nadelchen vom Schmp. 143.5°. Selbst in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 10.11. Gef. N 10.32.

Reduction des *o*-Chlorbenzaldazins mit Natriumamalgam.

10 g Aldazin werden in 300 ccm Alkohol gelöst und im Laufe von 6—8 Stdn. bei 60—70° 300 g 4-procentiges Natriumamalgam eingetragen. Die schliesslich noch etwas stärker erwärmte Lösung erscheint nur noch ganz schwach gelb gefärbt. Beim Erkalten tritt keine Ausscheidung ein. Die alkoholische Flüssigkeit wird darauf in die 8—10-fache Menge Wasser einfiltrirt, das ausgeschiedene Product mit Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung direct mit Salzsäure gefällt. Die erhaltene farblose Masse wird abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. Man erhält so 75 pCt. der Theorie an salzsaurem symmetrischem Di-*o*-chlorbenzylhydrazin.

Symmetrisches Di-*o*-chlorbenzylhydrazinchlorhydrat,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, HCl.

Aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 169°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Wird beim Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure nicht angegriffen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_3$. Ber. C 52.91, H 4.72, N 8.82, Cl 33.54.

Gef. » 53.11, » 5.01, » 8.91, » 33.71.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 94, 108 und 124 [1900]; diese Berichte 33, 2561 [1900].

Symmetrisches Di-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.$

Wird durch Verreiben des salzsauren Salzes mit concentrirter Natronlauge und Waschen mit Wasser als eine sich fettig anfühlende Masse gewonnen. Aus Alkohol kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 86–87°.

Die Substanz verharzt an der Luft nach einigen Tagen zu einer gelblichen, dicken Masse, ist dagegen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd unverändert haltbar.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2.$ Ber. N 9.96. Gef. N 9.64.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Symmetrisches Di-*o*-chlorbenzylhydrazin-pikrat,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3(\text{OH}).$

Glänzend gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 144° schmelzen. In Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_5\text{Cl}_2.$ Ber. N 13.73. Gef. N 13.85.

Symmetrisches Diacetyldi-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.$

Wird aus der freien Base oder deren salzsaurem Salz mit Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise dargestellt. Die glasartige Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt. Derbe, farblose Krystallaggregate vom Schmp. 102°. Leicht löslich in Alkohol oder Benzol, etwas schwerer in Aether. An der Luft beständig.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2.$ Ber. C 59.18, H 4.93, N 7.67, Cl 19.45.

Gef. » 58.86, » 5.11, » 7.64, » 19.54.

Symmetrisches Dibenzoyldi-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.$

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Base oder deren salzsaures Salz erhalten. Harte Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 118°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2.$ Ber. C 68.71, H 4.50, N 5.73, Cl 14.52.

Gef. » 68.91, » 4.81, » 5.73, » 14.41.

Symmetrisches Dinitrosodi-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.$

Wird durch vorsichtigen Zusatz von stark verdünnter Salzsäure zu einem trocknen Gemisch der salzsauren Base mit überschüssigem Natriumnitrit als gelbe, flockige Masse erhalten. Die gut ausgewaschene, trockne Substanz wird mit ganz reinem Aether aufgenommen, um sie von unverändert gebliebener salzsaurer Base zu be-

freien. Der Aether wird im Luftstrome verdunstet, wobei eine gelbe, krystallinische Masse vom Schmp. 50—51° hinterbleibt. Derselbe Körper kann auch durch Einwirkung von Amylnitrit oder von Natriumnitrit und Essigsäure auf das salzsaure Di-*o*-chlorbenzylhydrazin gewonnen werden.

$C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2$. Ber. N 16.52. Gef. N 16.43.

o-Chlorbenzal-nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $ClC_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_4.Cl$.

Das beschriebene Dinitrosohydrazin wird mit Alkohol so lange erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Aus der tief gelb gefärbten Lösung scheidet sich das Nitrosohydrazon in gelben Nadeln aus, welche bei 100—101° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

$C_{14}H_{11}ON_3Cl_2$. Ber. C 54.54, H 3.57, N 13.64, Cl 23.05.
 Gef. » 54.88, » 3.32, » 13.73, » 23.23.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol, Aether oder Benzol sehr leicht löslich und wird von verdünnten Säuren in der Kälte nicht zersetzt. Sehr stark doppelbrechende, wahrscheinlich monokline, lebhaft gelb gefärbte Prismen.

Salzsaures *o*-Chlorbenzylhydrazin,
 $ClC_6H_4.CH_2.NH.NH_2.HCl$.

8 g Nitrosohydrazon werden mit etwa 200 ccm Wasser und 5—10 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Die Hydrolyse erfolgt anfangs schnell, ist aber erst nach etwa 2 Stunden beendet. Der übergegangene Aldehyd wird als Aldazin wiedergewonnen. Der wässrige Rückstand wird von harzartigen Producten abfiltrirt, im Vacuum zur Trockne verdampft und aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, farblose Krystalle vom Schmp. 146°. Erhalten wurden nur 3.5 g salzsaures Hydrazin. Dasselbe ist in kaltem und warmem Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger leicht löslich, in Aether unlöslich.

$C_7H_{10}N_2Cl_2$. Ber. C 43.52, H 5.18, N 14.51, Cl 36.79.
 Gef. » 43.67, » 5.36, » 14.79, » 36.89.

Die freie Base fällt auf Zusatz von Alkalien zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats als feste Substanz aus. Sie ist gegen den Einfluss der Luft überaus empfindlich und wurde bisher nicht weiter untersucht.

o-Chlorbenzal-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $ClC_6H_4.CH_2.NH.N:CH.C_6H_4.Cl$.

Entsteht durch Schütteln einer wässrigen Lösung von salzsaurem *o*-Chlorbenzylhydrazin mit *o*-Chlorbenzaldehyd unter Zusatz einiger

Tropfen Schwefelsäure. Die gelblichen Flocken werden aus Alkohol umkrystallisirt. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 83—84°. Die reine Substanz ist ziemlich luftbeständig.

$C_{14}H_{12}N_2Cl_2$. Ber. N 10.04. Gef. N 9.51.

1 g Hydrazon gab beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und Behandlung mit Wasserdampf 0.6 g salzsaures *o*-Chlorbenzylhydrazin (berechnet 0.69 g). Aus dem Destillat wurden mit Hydrazinsulfat 0.44 g *o*-Chlorbenzalazin erhalten (berechnet 0.49 g).

1.5 g Hydrazon wurden in 30 ccm 95-procentigen Alkohols gelöst und mit 20 g 4-procentigen Natriumamalgams 2—3 Stunden auf 60—70° erwärmt. Aus der alkoholischen Lösung wurde in der beschriebenen Weise salzsaures symmetrisches Di-*o*-chlorbenzylhydrazin in reichlicher Menge gewonnen.

Behandelt man das Hydrazon mit Amylnitrit und verdünnter Salzsäure, so erhält man das oben beschriebene *o*-Chlorbenzal-nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin vom Schmp. 100—101°.

Nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $ClC_6H_4.CH_2.N(NO).NH_2$.

Wird wie Nitrosobenzylhydrazin¹⁾ dargestellt. Krystallisirt aus warmem Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 57°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid in wässriger neutraler Lösung tief dunkelblau.

$C_7H_5ON_3Cl$. Ber. N 22.64. Gef. N 22.72.

Die wässrige Lösung des Nitrosohydrazins giebt mit *o*-Chlorbenzaldehyd und etwas verdünnter Schwefelsäure das vorher beschriebene *o*-Chlorbenzal-nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin vom Schmp. 100—101°.

Benzal-nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $ClC_6H_4.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_5$.

Nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin condensirt sich ebenfalls leicht mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure. Die flockige Masse wird aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Kleine, gelbe Kryställchen, welche bei 85—86° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{14}H_{12}ON_3Cl$. Ber. N 15.36. Gef. N 15.62.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

o-Chlorbenzal-acetyl-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $ClC_6H_4.CH_2.N(COCH_3)N:CH.C_6H_4Cl$.

Wird durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf *o*-Chlorbenzal-*o*-chlorbenzylhydrazin erhalten. Farblose Tafeln aus

¹⁾ Diese Berichte 33, 2561 [1900].

Alkohol vom Schmp. 110°. In Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwerer löslich.

$C_{16}H_{14}ON_2Cl_2$. Ber. C 59.81, H 4.36, N 8.72, Cl 22.12.
Gef. » 60.01, » 4.58, » 9.00, » 22.39.

**137. Adolf Baeyer und Victor Villiger:
Ueber die Sulfomonopersäure (Caro'sche Säure).**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München].

(Eingegangen am 23. März 1901.)

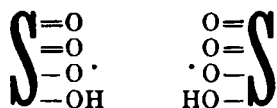
Experimentelles.

Zur Darstellung der Caro'schen Säure können 3 Methoden benutzt werden:

1. Behandlung eines Persulfates mit concentrirter Schwefelsäure¹⁾.
2. Elektrolyse einer ziemlich concentrirten Schwefelsäure²⁾.
3. Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Hydroperoxyd³⁾.

Bei der dritten Methode bleibt immer viel Hydroperoxyd unersetzt, wir haben uns daher nicht weiter mit derselben beschäftigt.

Den Ausgangspunkt für die beiden ersten Methoden bildet die Peroxydschwefelsäure (Ueberschwefelsäure). Dieselbe entsteht bei der Elektrolyse eines Sulfats oder einer mässig concentrirten Schwefelsäure als primäres Product an der Anode und zwar, wie man jetzt allgemein annimmt, durch Zusammentritt zweier Schwefelsäureionen:



Der früher auffallende Umstand, dass sich bei Gegenwart von Schwefelsäure an der Anode ein Derivat des Hydroperoxydes bildet, während das freie Hydroperoxyd daselbst nie entsteht, erklärt sich leicht durch das Verhalten des Hydroperoxyds und der Peroxydschwefelsäure gegenüber Oxydationsmitteln. Das Hydroperoxyd wird von dem an der Anode entwickelten Sauerstoff oxydirt, während die Peroxydschwefelsäure gegen Oxydationsmittel auffallend beständig ist.

Das primäre Product der Elektrolyse — die Peroxydschwefelsäure — wird durch Berührung mit concentrirter oder mässig concen-

¹⁾ Caro, Zeitschr. für angew. Chemie 1898, 845.

²⁾ D. R.-P. der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik 110249 [1898].

³⁾ Diese Berichte 33, 124 [1900].