

ten Derivaten, hat sich ergeben, dass sie nur dann wirkliche Färbeseigenschaften besitzen, wenn sie wenigstens 2 Hydroxyle in Orthostellung enthalten; sie färben nur gebeizte Fasern. Die gleichzeitig hydroxylirten und amidirten Anthrachinone, Klasse 2, färben sowohl gebeizte thierische und pflanzliche Fasern als auch ungebeizte Wolle und Seide; Hydroxylgruppen in Orthostellung müssen diese Farbstoffe nicht nothwendigerweise enthalten. Die Farbstoffe der Klasse 3, ausschliesslich amidirte Anthrachinonderivate, färben nur ungebeizte thierische Fasern.«

Ich denke, Hr. Liebermann kann dieser Einschränkung seiner Regel zustimmen. Für eine spätere Ergänzung wären etwa die vorstehend aufgeführten Thatsachen mit zu berücksichtigen. Selbstverständlich wird ein solcher Ausbau, soll er allen Einwürfen Stand halten, nicht nur auf Grund theoretischer Erwägungen, sondern hauptsächlich auf Grund experimenteller Arbeiten vorzunehmen sein. Hr. Liebermann, der von ihm mitbegründeten Anthrachinonfarbenindustrie ein so ausgezeichnete Förderer und Berather gewesen ist, wird, nachdem diese Industrie sich als überaus lebensfähig und thatkräftig erwiesen und selbst die Führung übernommen hat, gewiss mit in erster Linie berufen sein, an ihrem theoretischen Ausbau mitzuwirken. Dann aber wird es auch erforderlich sein, die Patentliteratur, welche in neuerer Zeit nahezu die einzige wissenschaftliche Quelle für den Farbenchemiker geworden ist, mit den gewonnenen Resultaten in Einklang zu bringen — und dazu erbitte ich den Beistand des Hrn. Liebermann.

Chemisch-technisches Laboratorium der technischen Hochschule  
in Karlsruhe i. B.

### 362. Hugo Voswinckel: Ueber Derivate des Triazans.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

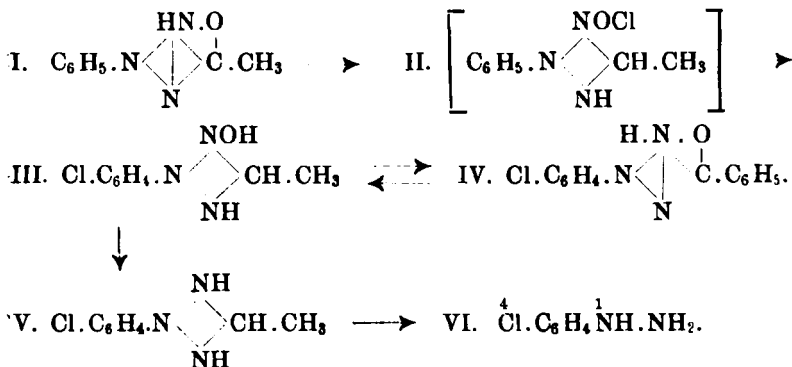
Schon in der ersten Abhandlung <sup>1)</sup> über den obigen Gegenstand wurde die Einwirkung von Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 auf das den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung bildende Condensationsproduct aus Phenylnitrosohydrazin und Aldehydammoniak, das Phenyläthylidenoxycyclotriazan (Formel I, resp. tautomere Formen) bis zu einem gewissen Grade untersucht.

Hierbei wurde die merkwürdige Thatsache constatirt, dass dieser, selbst mit sauren Eigenschaften ausgestattete Körper unter dem Ein-

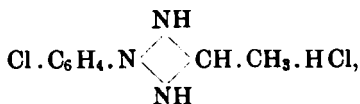
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2481 [32, 2770]; 33, 2794.

fluss der Salzsäure unter voraussichtlicher Bildung eines Zwischenproductes (Formel II) in einen um die Elemente der Salzsäure reicheren »basischen« Körper (Formel III) übergeht, der seinerseits wiederum durch Oxydation einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren, dem ursprünglichen chlorfreien Condensationsproduct ganz analogen, aber chlorhaltigen Körper (Formel IV, resp. tautomere Formen) liefert.

Dieser basische Körper geht nun, wie in Nachfolgendem gezeigt werden wird, durch Reduction über die Base V in das bekannte *p*-Chlorphenylhydrazin VI über, wodurch sich die vorausgesehene Wanderung des Chloratoms vom Vierring in den Sechsring bestätigt und sich die Stellung desselben in den vorliegenden Verbindungen ergibt.



*p*-Chlorphenyl-Methyl-Cyclomethylentriazan-  
Chlorhydrat,



wird erhalten durch Reduction von Chlorphenyl-Methoxy-Cyclomethylentriazan <sup>1)</sup> mittels Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Während in wässriger Lösung die Reduction leicht zu weit geht, bleibt sie beim Arbeiten in alkoholischer Lösung an dem gewünschten Punkte stehen, selbst wenn ein Ueberschuss von Zinnchlorür angewandt wird. Im vorliegenden Falle wurden 7.8 g (1 Mol.-Gew.) des salzsauren Salzes der Base in 125 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 7.5 g (1 Mol.-Gew.) in Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 gelöstem Zinnchlorür versetzt, eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, in gekühlte Kalilauge eingetragen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2487. NB. l. c. Zeile 17 von oben muss es heissen: durch Ausfällen aus der alkoholischen oder wässrigen Lösung mittels Salzsäure etc.

mit Aether extrahirt und in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Beim Einengen der salzsauren Lösung schied sich das salzsaure Salz der neuen Base in schönen farblosen Blättchen oder flachen Prismen ab. Dieselben wurden abgepresst, in wenig absolutem Alkohol aufgenommen und, unter Zusatz von etwas Aceton, mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Unter diesen Umständen beginnt nach wenigen Minuten die Ausscheidung schöner Krystallprismen. Dieselben schmolzen gegen  $100^{\circ}$  in ihrem Krystallalkohol und zeigten nach langsamem, schliesslich bis  $103^{\circ}$  gesteigertem, Trocknen, den Schmp.  $197^{\circ}$ .

0.1545 g Subst.: 25.59 ccm N ( $16.8^{\circ}$  C., 763.5 mm). — 0.1322 g Subst.: 0.2128 g  $\text{CO}_2$ , 0.0619 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1610 g Subst.: 0.2085 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2$ . Ber. C 43.64, H 5.00, N 19.09, Cl 32.27.

Gef. » 43.91, » 5.20, » 19.25, » 32.05.

Die freie Base stellt ein leicht zersetzliches Oel dar. Der Alkoholgehalt des salzsauren Salzes, bestimmt durch den Gewichtsverlust der vacuumtrocknen Substanz bei  $103^{\circ}$ , entspricht annähernd einem Molekül, es scheint nämlich ein Theil des Krystallalkohols schon im Vacuum abgegeben zu werden.

*p*-Chlorphenylhydrazin,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ ,

in welches sich die vorstehend erwähnten Körper sämmtlich überführen lassen, wurde zuerst von Eisenhorst<sup>1)</sup> dargestellt und später von Willgerodt<sup>2)</sup>, Hewitt<sup>3)</sup> und Bamberger<sup>4)</sup> weiter untersucht.

Im vorliegenden Falle wurde es Zwecks Identificirung in folgender Weise erhalten:

10 g Chlorphenylmethyloxycyclomethylentriazon (Formel III) wurden mit Schwefelammonium übergossen, zunächst durch gelindes Erwärmen zur Lösung gebracht und schliesslich eine Stunde lang gekocht. Das Reactionsproduct wurde mit Aether extrahirt und diesem wiederum die Base mittels Salzsäure entzogen. Durch Abdampfen der salzsauren Lösung erhält man eine undeutlich krystallinische Masse, die in Wasser aufgenommen, mit etwas Blutkohle gekocht und mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt wurde, wobei sich sofort lange farblose Krystallnadeln abschieden. Dieselben wurden nach der Methode von Willgerodt in wenig heissem Wasser aufgenommen und noch heiss mit Ammoniak versetzt. Beim Erkalten schied sich das *p*-Chlorphenylhydrazin in langen, schwach gelb gefärbten Krystallnadeln vom Schmp.  $88^{\circ}$  aus.

Während Eisenhorst die Base nur in öligem Zustande erhalten konnte, giebt Willgerodt den Schmelzpunkt derselben zu  $83^{\circ}$ , Hewitt zu  $90^{\circ}$  und Bamberger zu  $88^{\circ}$  an.

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation Erlangen. <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 43, 482.

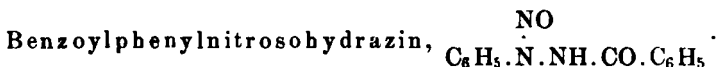
<sup>3)</sup> Journ. of the chem. Soc. 63, 872. <sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 218 [1897].

Zur weiteren Identificirung wurde noch das Benzaldehydhydrazon dargestellt. Dasselbe zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 127° in Uebereinstimmung mit dem Befund von Hewitt.

Da die in den Abhandlungen I und III erhaltenen Resultate zu der Ueberzeugung führten, dass das hypothetische Phenyltriazan, wenigstens in seinen Salzen, sehr wohl beständig sei, lag es nahe zu versuchen, durch Reduction geeigneter nitrosirter Phenylhydrazine zu diesem Körper, resp. zu Derivaten desselben zu gelangen.

Die Reduction des gewöhnlichen Phenylnitrosohydrazins ist vielfach vergeblich versucht worden und ergab auch im vorliegenden Falle lediglich negative Resultate. Man erhält unter Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel, falls nicht unter Stickstoffentwicklung vollständiger Zerfall des stickstoffhaltigen Ringes eintritt, Anilin, Phenylhydrazin oder, und dies wurde bisher nicht beobachtet, bei Anwendung von Kaliumsulfid resp. Sulfidlauge, phenylhydrazinsulfonsaures Kali.

Eher zu einem positiven Resultat zu führen, versprach die Reduction gewisser, am Stickstoff der Amidogruppe acylierter Phenylnitrosohydrazine<sup>1)</sup>. Haben nun auch diese Versuche das gewünschte Resultat nicht ergeben, so seien doch an dieser Stelle zwei der zu diesem Zweck hergestellten, bisher nicht bekannten Körper: das Benzoylphenylnitrosohydrazin und das phenylnitrosohydrazinsulfonsaure Kalium beschrieben.



5 g Benzoylphenylhydrazin wurden in 100 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und durch hineingeworfene Eisstücke auf 0° abgekühlt, wobei sich ein beträchtlicher Theil der Substanz wieder abschied. Zu dieser alkoholischen Suspension wurden 5.5 g Salzsäure von 33 pCt. und 2.1 g Kaliumnitrit in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt. Es tritt sofort Gelbfärbung, vollständige Lösung und bald darauf Ausscheidung schöner, schwach gelb gefärbter Nadelchen ein. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in absolutem Alkohol aufgenommen und durch Wasser ausgefällt. Die so gereinigte Substanz zeigte den Schmp. 110°. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die Liebermann'sche Reaction: intensive Färbungen, die aber auf Zusatz von Wasser wieder verschwinden. Mit concentrirter Schwefelsäure allein erhält man eine äusserst intensive carmoisinrothe Färbung, die ebenfalls auf Zusatz von Wasser wieder

<sup>1)</sup> In der gleichen Richtung ist mittlerweile das Problem von Wohl, diese Berichte 33, 2759 [1900], aufgenommen worden.

verschwindet. Die Ausbeute entspricht fast genau der theoretisch möglichen. Im Capillarrohr schmilzt die Substanz nach vorhergehender Braunfärbung und Sinterung bei  $110^{\circ}$ .

Sie hat saure Eigenschaften, löst sich in wässrigem Ammoniak oder Alkalien und ist daraus durch Säuren unverändert fällbar. In geschlossenen Gefässen aufbewahrt, verfällt sie alsbald der Zersetzung, in offenen dagegen hält sie sich dem Anschein nach mehrere Wochen. Die vacuumtrockne Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1703 g Subst.: 25 ccm N ( $19^{\circ}$ , 759 mm). — 0.1692 g Subst.: 25 ccm N ( $20.7^{\circ}$ , 759 mm). — 0.1921 g Subst.: 0.4519 g  $\text{CO}_2$ , 0.0867 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 64.73, H 4.57, N 17.42.

Gef. » 65.01, » 5.01, » 16.99, 17.14.

Wie die Zahlen zeigen, hatte die Substanz, obgleich nur 48 Stunden getrocknet, bereits eine geringe Menge Stickstoff abgegeben.

### Phenylnitrosohydrazinsulfonsaures Kalium,

NO

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ .

10 g phenylhydrazinsulfonsaures Kalium wurden in 500 ccm Wasser gelöst, durch hineingeworfene Eisstücke auf  $0^{\circ}$  abgekühlt, mit 7 g Salzsäure von 25 pCt. vermischt und sodann mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 4 g Kaliumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich, in der Regel sofort, und scheidet alsbald eine reichliche Menge schwach gelb gefärbter feiner Nadelchen ab. Dieselben werden abfiltrirt auf dem Saugfilter zunächst mit Wasser und sodann mit absolutem Alkohol ausgewaschen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und so, da sie sich nicht ohne erhebliche Zersetzung umkrystallisiren lassen, zur Analyse gebracht. Der neue Körper hat saure Eigenschaften, löst sich in verdünnten Alkalien und lässt sich hieraus ebenfalls nur unter erheblicher Zersetzung durch Säuren wieder ausfällen. Die Sulfogruppe ist leicht, schon durch Kochen mit Wasser, abspaltbar. Mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, giebt er eine intensive Blaufärbung, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Auf dem Platinblech erhitzt, verglimmt er unter Abscheidung schwerverbrennlicher Koble. Im Capillarrohr verkohlt er gegen  $250^{\circ}$  ohne zu schmelzen. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der theoretisch möglichen.

0.1630 g Subst.: 23.11 ccm N ( $17.1^{\circ}$ , 761.5 mm). — 0.1823 g Subst.: 0.1888 g  $\text{CO}_2$ , 0.0408 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2025 g Subst.: 0.1815 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1980 g Subst.: 0.0670 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{SK}$ . Ber. C 28.23, H 2.35, N 16.48, S 12.55, K 15.29.

Gef. » 28.25, » 2.49, » 16.59, » 12.32, » 15.17.

Wegen der leichten Abspaltbarkeit der Sulfogruppe schien das Salz besonders gut zur Ueberführung in Phenyltriazan geeignet. Alle

dahingehenden, unter Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel und vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen eingeleiteten Versuche führten aber immer zu einer Abspaltung der NO-Gruppe<sup>1)</sup>.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

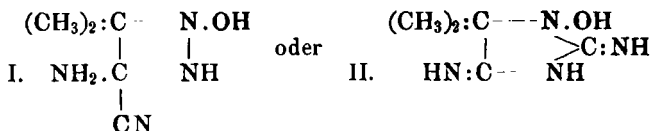
363. O. Piloty und B. Graf Schwerin: Ueber die Existenz von Derivaten des vierwerthigen Stickstoffs.

(II. Mittheilung.)

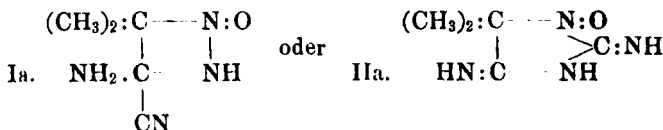
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Wie in der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte 34, 1884) angedeutet wurde, lässt sich die Oxydation der Base  $C_5H_{10}N_4O$ , für welche wir vorläufig die Formeln



aufgestellt, und welche wir mit dem Namen Porphyrexin belegt haben, noch weiterführen als bis zu der rothen Säure von der empirischen Zusammensetzung  $C_5H_9N_4O$ . Dieser Substanz, welche wir Porphyrexid nannten, kommt bei Zugrundelegung von Formel I oder II entweder die Formel



zu. In dieser Verbindung haben wir ein vierwerthiges Stickstoffatom angenommen von der Form  $=\text{NO}$ .

Wählt man an Stelle des Ferricyankaliums als Oxydationsmittel gasförmiges Chlor oder unterchlorigsaure Salze, so bilden sowohl das Porphyrexin als auch das Porphyrexid die Ausgangspunkte für Substanzen von ausserordentlich merkwürdigen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Berichtigung. Seite 2489 muss die Formel lauten:

