

wasserstoff zu entfernen und dampft auf dem Wasserbad bis zur Ausscheidung von Krystallhäutchen ein. Die Krystalle werden abgesaugt und die Mutterlauge unter Zusatz von Alkohol weiter eingeeengt. Es gelingt erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol, wobei sich Zusatz von ein wenig Tierkohle empfiehlt, die Substanz von dem ihr anhaftenden Natriumsulfat so weit zu trennen, daß sie analysenrein ist. Sie scheidet sich in seidenglänzenden rhombischen oder sechsseitigen Plättchen ab. Der Schmelzpunkt ist wie der des Verdauungstryptophans kein scharfer. Bei etwa  $240^{\circ}$  beginnt eine Färbung, während sich in den oberen Teilen des Schmelzröhrchens ein braunes Destillationsprodukt niederschlägt. Bei  $256^{\circ}$  werden feine Tröpfchen sichtbar, bei  $264^{\circ}$  ist die Substanz vollständig geschmolzen. Bei  $266^{\circ}$  tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Das Tryptophan aus Casein verhielt sich neben dem synthetischen Produkt beobachtet, genau ebenso.

0.1276 g Sbst.: 0.3011 g  $\text{CO}_2$ , 0.0706 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 64.64, H 5.94.

Gef. » 64.36, » 6.19.

Auf die nähere Beschreibung der Derivate des synthetischen Tryptophans werden wir im Zusammenhang mit dem Bericht über einige Derivate des Tryptophans aus Eiweiß an anderer Stelle zurückkommen. Die bisher durchgeführten Vergleiche an zur Analyse nicht ausreichenden Quantitäten haben vollkommene Übereinstimmung ergeben. Auch die bei der Reduktion der Indolyl- $\alpha$ -benzoylamino-acrylsäure entstehenden Nebenprodukte, von welchen bisher nur die abgespaltene Benzoesäure aus dem Ätherextrakt durch Auskochen mit Petroläther isoliert wurde, bedürfen noch der weiteren Untersuchung. Die Ausbeute an Tryptophan, die wir bisher erhalten haben, entspricht etwa 15–20 % der theoretischen Menge.

#### 420. August Darapsky: Über eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diazobenzolimids.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 22. Juni 1907.)

Die interessante Arbeit von Otto Dimroth: »Über das Phenyltriazin (Diazobenzolamid)« [in Heft Nr. 9 dieser Berichte<sup>1)</sup>] veranlaßt mich zur vorläufigen Mitteilung der Ergebnisse einer schon seit längerer Zeit abgeschlossenen Untersuchung, über die ich am 21. Januar

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 2376 [1907].

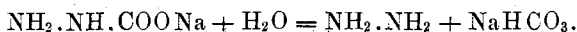
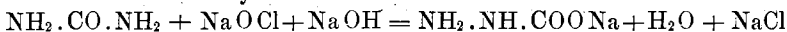
1905 in der Sitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft berichtet habe:

Bei der Bestimmung des Harnstoffs nach Knop-Hüfner mit überschüssigem Natriumhypochlorit oder -hypobromit in alkalischer Lösung zerfällt derselbe nach der Gleichung:



in Stickstoff, Wasser und Kohlensäure.

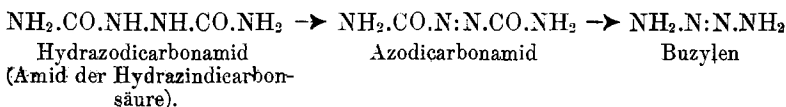
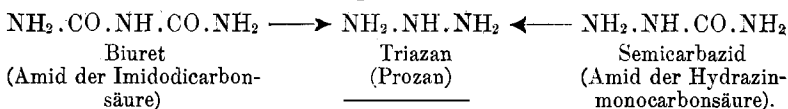
Im Jahre 1903 hat Schestakow<sup>1)</sup> gezeigt, daß Harnstoff, das Amid der Kohlensäure, bei dieser Reaktion im Sinne der Hofmannschen Umlagerung der Säureamide als Zwischenprodukt Hydrazin-carbonsäure bzw. Hydrazin liefert:



In analoger Weise erhielt Schestakow<sup>2)</sup> aus Benzoylharnstoff Benzhydrazid:



Bei dieser interessanten Bildung von Hydrazin und Hydrazin-derivaten aus Harnstoff und substituierten Harnstoffen findet eine Verkettung zweier Stickstoffatome statt. Man durfte danach erwarten, durch Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf die Amide der Imidodicarbonsäure und der Hydrazinmono- und Hydrazindicarbonsäure zu längeren Stickstoffketten zu gelangen, wenn auch die negativen Ergebnisse früherer, auf anderen Wegen nach dem gleichen Ziel gerichteter Versuche von E. Fischer<sup>3)</sup>, Thiele und Osborne<sup>4)</sup>, Voswinkel<sup>5)</sup>, Wohl<sup>6)</sup> und Wohl und Schiff<sup>7)</sup> von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg versprochen:



<sup>1)</sup> D. R.-P. 164755 vom 7. Februar 1903; Franz. Patent 329430 vom 16. Februar 1903; Ztschr. f. angew. Chem. **1903**, 1061; Journ. russ. physik.-chem. Ges. **37**, 1 [1905]; Chem. Zentralblatt **1905**, I, 1227.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. **1903**, 1061.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **190**, 113, 114, 116 [1877].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **30**, 2867 [1897]; Ann. d. Chem. **305**, 64 [1899].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **34**, 2352, 2354 [1901].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **33**, 2759 [1900]. <sup>7)</sup> Diese Berichte **35**, 1900 [1902].

Aus Biuret konnte bei der Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung unter einseitiger Umlagerung nur Hydrazin erhalten werden:

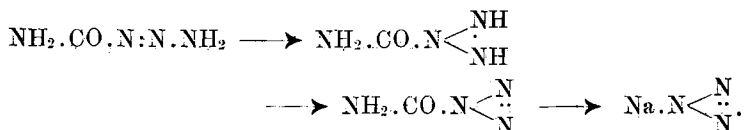


Semicarbazid wird durch Natriumhypochlorit schon in der Kälte unter stürmischer Stickstoffentwicklung völlig gespalten.

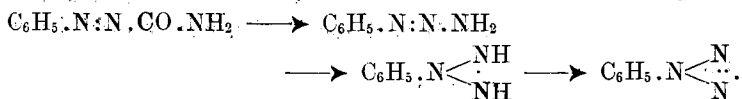
Hydrazodicarbonamid bzw. Azodicarbonamid liefern mit Natriumhypochlorit reichliche Mengen Stickstoffwasserstoff; Hydrazodicarbonamid wird dabei zunächst zu Azodicarbonamid oxydiert, das teilweise zu azodicarbonsaurem Natrium verseift wird, teilweise aber unter einseitiger Umlagerung nach Hofmann in Triazencarbonsäureamid übergeht:



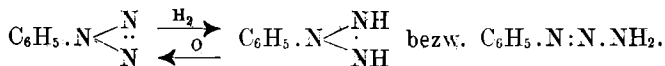
Letzteres wird freilich nicht als solches erhalten, sondern in der tautomeren Form, des entsprechenden Cyclotriazens, sofort zu Carbaminsäureazid oxydiert und dieses endlich zu Stickstoffnatrium verseift:



In ähnlicher Weise wird Phenylsemicarbazid bzw. Phenylazocarbonamid durch alkalische Natriumhypochloritlösung unter Oxydation des zunächst entstehenden Diazobenzolamids (Phenyltriazens) bzw. Phenylcyclotriazens in Phenylazid oder Diazobenzolimid übergeführt:



Daß hierbei Diazobenzolamid als Zwischenprodukt angenommen werden muß, wird durch die Versuche Dimroths<sup>1)</sup> bestätigt, dem auf anderem Wege — durch Reduktion von Diazobenzolimid mit ätherischer Zinnchloridlösung bei  $-20^\circ$  — die Isolierung dieser äußerst labilen Verbindung gelang, und der gefunden, daß Diazobenzolamid durch Natriumhypobromit quantitativ wieder in Diazobenzolimid zurückverwandelt wird:



Außer Diazobenzolimid erhält man bei der Hofmannschen Umlagerung von Phenylazocarbonamid auch geringe Mengen Azobenzol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2376 [1907].

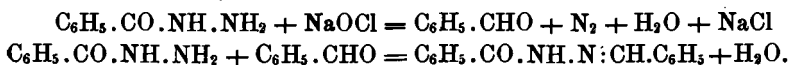
Ein gleiches Verhalten zeigen die Semicarbazide bzw. Azocarbonamide aus *p*-Methyl-, *p*-Nitro-, *p*-Bromphenylhydrazin und  $\beta$ -Naphthylhydrazin; auch hier bilden die entsprechenden Diazoimide das Hauptprodukt der Reaktion.

Benzylsemicarbazid dagegen ließ sich nicht in das erwartete Benzylazid überführen, sondern wird durch Natriumhypochlorit nach anderer Richtung hin zersetzt; nach den Untersuchungen von Busch, Opfermann und Walther<sup>1)</sup> besitzt Benzylsemicarbazid nicht die ihm ursprünglich zugeschriebene, dem Phenylsemicarbazid entsprechende Konstitution einer Hydrazoverbindung,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , sondern ist als asymm. sek. Hydrazin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$ , zu betrachten. Ebenso wenig gelang es, aus Benzoylsemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , mit alkalischer Natriumhypochloritlösung Benzazid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3$ , bzw. Stickstoffnatrium,  $Na \cdot N_3$ , zu erhalten; aber auch die Versuche, dieses echte Hydrazocarbonamid in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat zum Azocarbonamid zu oxydieren, waren erfolglos, da hierbei schon unter  $0^\circ$  unter lebhafter Stickstoffentwicklung Benzoesäure abgespalten wurde.

Man kann sonach die allgemeine Regel aufstellen, daß nur solche Derivate des Semicarbazids (Hydrazincarbonsäureamids) in Abkömmlinge des Stickstoffwasserstoffs bzw. in diesen selbst mit alkalischer Natriumhypochloritlösung übergeführt werden können, die sich zu Azocarbonamiden oxydieren lassen.

Im Anschluß daran wurde auch die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf primäre aromatische Säurehydrazide untersucht und gefunden, daß die Reaktion je nach den Bedingungen verschieden verläuft.

So lieferte Benzhydrazid beim Eintragen von Natriumhypochlorit in die alkalische Lösung unter Stickstoffentwicklung Benzalbenzhydrazid; die Entstehung dieser Verbindung ist wohl so zu erklären, daß ein Teil des Benzhydrazids zunächst in Benzaldehyd übergeht, welcher letzterer darauf mit unverändertem Benzhydrazid zu dem schwer löslichen Benzalbenzhydrazid zusammentritt:

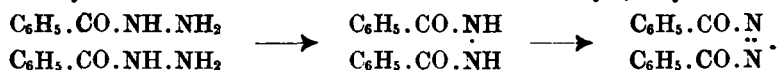


Wie Curtius<sup>2)</sup> gezeigt hat, erleidet Benzhydrazid auch bei längerem Stehen an und für sich in sehr verdünnter alkalischer Lösung die gleiche Umwandlung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 2325 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 2559 [1900].

Unter anderen Bedingungen wird Benzhydrazid durch Natriumhypochlorit unter Vereinigung zweier Moleküle und Abspaltung von einem Molekül Hydrazin, wie bei der Einwirkung von Jod<sup>1)</sup>, zu Dibenzhydrazid und letzteres weiterhin zu Azodibenzoyl<sup>2)</sup> oxydiert:



### Experimentelles.

Zu den nachfolgenden Versuchen diente eine nach dem Verfahren von Graebe<sup>3)</sup> dargestellte Lösung von Natriumhypochlorit: Das aus 50 g Kaliumpermanganat mit 330 ccm konzentrierter Salzsäure gewonnene Chlor wurde in eine Lösung von 100 g Ätznatron in 900 ccm Wasser unter Kühlung mit Eiswasser eingeleitet und dann das Volumen auf 1 l gebracht. 1290 ccm dieser Lösung enthalten 1 Mol. NaOCl neben 1 Mol. unverändertem NaOH.

Die außerdem verwandte Natronlauge enthielt im Liter 100 g Ätznatron; 400 ccm entsprechen also 1 Mol. NaOH.

### Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazodicarbonamid.

5.9 g Hydrazodicarbonamid<sup>4)</sup> ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$ ;  $M = 118$ ) wurden mit 80 ccm Natronlauge (4 Mol. NaOH) fein verrieben und zu dieser Mischung unter Umrühren und Kühlung mit Eis 195 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) allmählich hinzugefügt. Dabei löste sich die Substanz mit gelber Farbe völlig auf. Die entstandene Flüssigkeit zeigte starken Ammoniakgeruch und entwickelte beim Stehen langsam, aber anhaltend Stickstoff; dieselbe enthielt jedenfalls neben Stickstoffnatrium das unbeständige Natriumsalz der Azodicarbonsäure, das sich aus Hydrazodicarbonamid durch Oxydation und gleichzeitige Verseifung gebildet hatte und in der wäßrigen Lösung in derselben Weise unter Stickstoffentwicklung zerfiel, wie dies Thiele<sup>5)</sup> bei dem azodicarbonsauren Kalium beobachtete. Nach 12-stündigem Stehen wurde die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; hierbei machte sich sofort der charakteristische Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure bemerkbar. Beim Abdestillieren der schwefelsauren

<sup>1)</sup> Curtius und Struve, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 300 [1894].

<sup>2)</sup> Stollé und Benrath, diese Berichte 33, 1769 [1900]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 70, 264 [1904]; Mohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 70, 281 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2753 [1902].

<sup>4)</sup> Thiele, Ann. d. Chem. 271, 128 [1892].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 271, 130 [1892].

Lösung wurde ein stark sauer reagierendes Destillat erhalten, in welchem Stickstoffwasserstoff leicht durch die üblichen Reaktionen — Fällung des explosiven Stickstoffsilbers, sowie blutrote Färbung mit Ferrichlorid — nachgewiesen werden konnte. Bei einem zweiten Versuch wurden aus dem Destillat 0.67 g Stickstoffsilber erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 8.9 %.

Auch Azodicarbonamid<sup>1)</sup> liefert, mit alkalischer Natriumhypochloritlösung in gleicher Weise behandelt, stickstoffwasserstoffsäures Natrium.

#### Diazobenzolimid aus Phenylsemicarbazid.

15.1 g Phenylsemicarbazid ( $C_7H_5ON_3$ ;  $M = 151$ ) wurden mit 80 ccm Natronlauge (2 Mol. NaOH) versetzt und 390 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) auf einmal hinzugegeben. Unter schwacher spontaner Erwärmung und geringer Gasentwicklung ging die Substanz beim Umschütteln teilweise mit gelbroter Farbe in Lösung, welche letztere sich aber rasch trübte und deutlichen Geruch nach Diazobenzolimid annahm. Beim Destillieren der Mischung mit Wasserdampf ging ein rotes Öl über; dasselbe wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat im Vakuum fraktioniert.

Unter 14 mm Druck destillierte zunächst bei 59° ein hellgelbes Öl über, das bei raschem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck heftig explodierte und alle Eigenschaften des Diazobenzolimids besaß. Ein auf dem gewöhnlichen Wege aus Phenylhydrazin gewonnenes Präparat von Diazobenzolimid zeigte im gleichen Apparat denselben Siedepunkt.

Die zweite Fraktion über 120° bei 14 mm bestand aus einem roten Öl (0.7 g), das beim Abkühlen teilweise erstarrte. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Ligroin wurden rote Täfelchen erhalten, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 68° als Azobenzol erwiesen.

15.1 g Phenylsemicarbazid lieferten 6.3 g reines Diazobenzolimid, entsprechend 52.9 %.

Noch bessere Ausbeuten ergab die Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung auf Phenylazocarbonamid. 7.45 g Phenylazocarbonamid ( $C_7H_7ON_3$ ;  $M = 149$ ) wurden mit 40 ccm Natronlauge (2 Mol. NaOH) und 195 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende rote Öl lieferte, im Vakuum fraktioniert, 3.8 g reines Diazobenzolimid, ent-

<sup>1)</sup> Thiele, Ann. d. Chem. **271**, 129 [1892].

sprechend einer Ausbeute von 63.9%, Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.0894 g Subst.: 27.7 ccm N (18°, 756 mm).

$C_6H_5N_3$ . Ber. N 35.29. Gef. N 35.60.

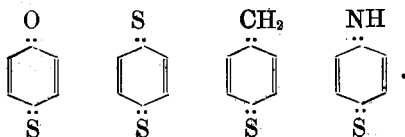
Die nähere Mitteilung der erhaltenen Ergebnisse erscheint soeben in Band IX (Neue Folge) der Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg; eine weitere Publikation wird in Kürze im Journal für praktische Chemie folgen.

#### 421. Th. Zincke und W. Glahn: Über Versuche zur Darstellung chinoider Schwefelverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

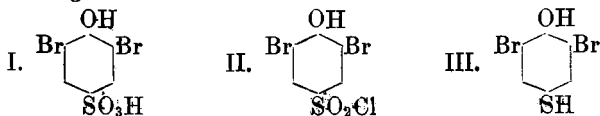
(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Die große Ähnlichkeit, welche viele Sauerstoff- und Schwefelverbindungen zeigen, legt die Vermutung nahe, daß auch Chinone existieren, welche an Stelle von Sauerstoff Schwefel enthalten, wie beispielsweise die folgenden:



Von diesen Verbindungen dürfte die erste am leichtesten zugänglich sein, doch haben unsere Versuche, sie darzustellen, noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt; auch halogenhaltige Derivate konnten bis jetzt nicht dargestellt werden. Wir haben aber bei diesen Untersuchungen verschiedene Verbindungen erhalten, welche als Chinone aufgefaßt werden können.

Als Ausgangsmaterial diente Dibrom-*p*-phenolsulfosäure (I), welche mit Hilfe des Chlorids (II) in das Dibrom-thiohydrochinon (III) übergeführt wurde.



Die Einführung der Bromatome geschah, um das Hydroxyl gegen die Einwirkung des Phosphorpentachlorids zu schützen.

Aus dem Thiohydrochinon (III) hat sich das zugehörige Chinon bis jetzt nicht darstellen lassen; alle dahingehenden Versuche führten zum Disulfid (IV).