

über 100° eine Fraktion überging, und 3., als die Temperatur bis 130° gestiegen war, die Destillation unterbrachen. Der geringe dunkle Rückstand erstarrte nicht so vollständig wie reines Benzylrhodanid, gab aber mit $Zn + H_2SO_4$ Benzylmercaptan und durch Oxydation mit Salpetersäure Benzaldehyd, enthielt also im wesentlichen Benzylrhodanid. Fraktion 2. erwies sich im wesentlichen als Benzylbromid, Fraktion 1. endlich, die etwas bromhaltig war und im übrigen stark nach Allylsenföl roch, wurde mit Trimethylamin von bromhaltigen Beimengungen befreit, mit Äther ausgezogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sie siedete fast der ganzen Menge nach beim Siedepunkt des Allylsenföls (150—152°), dessen Bildung an Stelle des Allylrhodanids bei der großen Umlagerungstendenz dieses letzteren ja selbstverständlich erscheint.

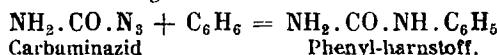
235. Th. Curtius: Einwirkung von Carbaminazid auf Malonester und auf Barbitursäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 17. April 1923.)

Nachdem ich mit G. Ehrhart festgestellt hatte¹⁾, daß Benzylazid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_3$ auf *p*-Xylol, Cymol oder *N*-Dimethyl-anilin auch bei hoher Temperatur und unter Druck nicht unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung eines Anlagerungsproduktes einwirkt, daß dagegen Benzylazid und Malonester oder Methyl-malonester sich leicht unter Stickstoff-Abspaltung zu Benzylamino-malonester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2C_6H_5)_2$, oder Methyl-benzylamino-malonester, $CH_3(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH)C(CO_2C_6H_5)_2$, vereinigen, habe ich das Azid der Carbaminsäure, $NH_2 \cdot CO \cdot N_3$, auf diese beiden Ester einwirken lassen.

Carbaminsäureazid kann zu den »starren« Säureaziden insofern gerechnet werden, als es niemals unter gleichzeitiger Umlagerung Stickstoff abgibt, sondern, wie ich 1917 in einem Vortrag über »starre« Säureazide vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin gezeigt habe, sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Stickstoff-Entwicklung zu phenylierten Harnstoffen vereinigt:



Benzylazid wie Carbaminsäureazid bilden keine absolut starren Systeme, wie dies bei den Benzol-sulfonaziden, z. B. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N_3$, der Fall ist²⁾.

Benzylazid bildet außer dem starren Rest $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot$ unter Stickstoff-Abspaltung, auch den starren Kohlenwasserstoff-Rest $C_6H_5\cdot CH\cdot$ unter Stickwasserstoff-Abspaltung. Ferner ist es befähigt, eine selbständige gesättigte Verbindung unter Abspaltung von Stickstoff unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms zu geben, das Benzal-imin, $C_6H_5\cdot CH\cdot NH$.

Carbaminsäureazid liefert dagegen neben der eigentlichen starren Reaktion, welche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Stickstoff-Entwicklung zur Bildung von Anlagerungsprodukten führt — eine Reaktion,

¹⁾ B. 55, 1559 [1922].

²⁾ siehe B. 55, 1571 Anm. [1922].

welche der starre Rest des Benzylazids nicht zu geben imstande ist —, unter Abspaltung von Stickwasserstoff Isocyansäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ — $\text{N}_3 \cdot \text{H} = \text{H} \cdot \text{N} \cdot \text{CO}$, welche für sich als Cyanursäure erscheint, dann weiter Urazol, welches durch Anlagerung von Isocyansäure an den starren

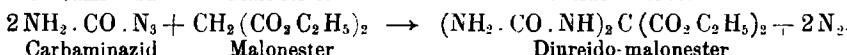
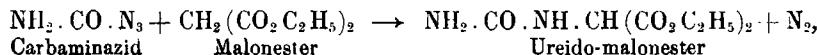
Rest $\text{NH}_2\text{CO.N}\text{H}_2$ sich bildet: $\text{NH}_2\text{CO.N}\text{H}_2 + \text{H.N:CO} = \text{NH.CO.NH.NH.CO.}$
 Und endlich entsteht noch Azodicarbonamid, $\text{NH}_2\text{CO.NH}_2\text{CO.NH}_2$,
 welches nur der Anlagerung der beiden starren Reste $\text{NH}_2\text{CO.N}\text{H}_2$ aneinander seine Entstehung verdanken kann³.

Bei der Einwirkung von Carbaminsäureazid unter Stickstoff-Entwicklung auf andere Körper konnte man daher stets, außer den eigentlichen Anlagerungen, Nebenreaktionen erwarten, welche der Entstehung des nascierenden Isocyanäure-Moleküls unter Abspaltung von Stickwasserstoff ihr Dasein verdankten.

Es ist nun interessant zu sehen, wie unberechenbar verschieden sich das Azid der Carbaminsäure verhielt, wenn es mit Substanzen wie Malonester oder Barbitursäure, Äthyl-malonester, Acetessigester, Äthyl-acetessigester, Aceton-dicarbonester, Fumarsäure-ester in Reaktion gebracht wurde, mit Körpern, welche sämtlich die Methylengruppe CH_2 oder die Methingruppe CH dem Angriff darboten; oder aber auch wenn es auf Azo-dicarbonsäure-ester einwirkte. In dieser Abhandlung soll nur die Einwirkung von Carbaminsäureazid auf Malonester, Äthyl-malonester und auf Barbitursäure beschrieben werden.

Carbaminsäureazid und Malonester.

Bei der Einwirkung von Carbaminsäureazid auf Malonester entstehen von den beim freiwilligen Zerfall des Azids zu erwartenden Produkten Urazol und Cyanursäure; als Anlagerungsprodukte Ureido-malonsäure-ester, aber auch Diureido-malonsäure-ester:

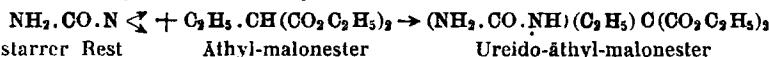


Mit der 5-fachen Menge Malonester setzt bei Wasserbad-Temperatur die Stickstoff-Entwicklung ganz gleichmäßig ein. Nach beendeter Reaktion findet man im Kühlohr neben wenig unverändert sublimiertem Carbaminazid auch Stickstoffammonium, in welches der abgespaltene Stickstoffwasserstoff in der bekannten Weise: $4N_3H \rightarrow N_4H_4 + 4N_2$ bei höherer Temperatur übergeht. Nach Erkalten der Flüssigkeit findet man Urazol ausgeschieden, das durch Umkristallisieren aus Wasser mit den bekannten Eigenschaften vom Schmp. 245° erhalten wird. Vom Filtrat wird der überschüssige Malonester im Vakuum abdestilliert und schließlich die letzten Anteile Malonester durch Wasserdampf weggenommen. Im erkalteten Kondenswasser finden sich kleine Mengen von Cyanursäure. Nach dem Einengen des Filtrates von letzterer, zuletzt im Vakuum hinterbleibt eine farblose, krystalline Masse, aus welcher durch fraktionierte Krystallisation mit heißem Alkohol Ureido-malonester vom Schmp. 145° und der schwerer lösliche Diureido-malonester vom Schmp. 170° erhalten werden.

³⁾ Z. a. Ch. 27, III 213 [1914]; J. pr. [2] 105, 177 [1923].

Carbaminazid und äthyl-malonsaures Äthyl.

In analoger Weise hätte hier aus dem starren Rest $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \leftarrow$ und äthyl-malonsaurem Äthyl Ureido-äthyl-malonsäure-ester entstehen müssen:

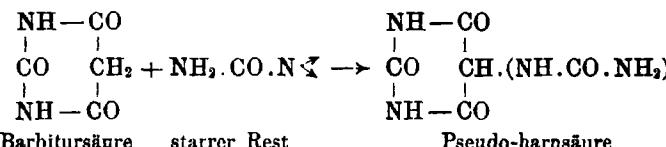


Dieser Körper konnte nicht aufgefunden werden; vielmehr erfolgt hier der Zerfall des Carbaminazids in der Weise, daß nur Cyanursäure und Urazol auftreten, daß also Äthyl-malonsäure-ester an der Reaktion keinen Anteil nimmt.

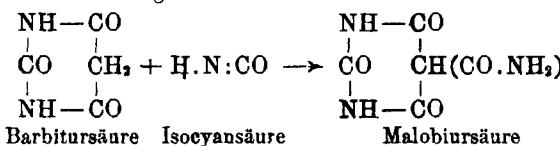
Sowohl bei dem Zerfall des Carbaminazids in Malonester als auch in Äthyl-malonester trat noch in sehr geringer Menge ein gelb gefärbter Körper auf. Da er bei beiden Reaktionen entsteht, muß man annehmen, daß auch er ein Zersetzungspunkt des Carbaminazids ist (Azodicarbonamid?).

Carbaminazid und Barbitursäure.

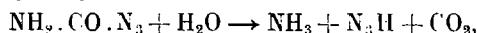
Carbaminazid wirkt auf das Ureid der Malonsäure, die Barbitursäure, wie auf den Malonester selbst unter Abspaltung von Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure ein. Was die Abspaltung von Stickstoff anbelangt (starre Reaktion), so sollte als Anlagerungsprodukt Pseudo-harnsäure entstehen:



Die Abspaltung des Stickwasserstoffs aus dem Carbaminazid führte bei dessen Einwirkung auf Malonester nur zur Bildung der lästigen Cyanursäure. Bei der Einwirkung auf Barbitursäure entsteht aber keine Cyanursäure, sondern das nascierende Isocyansäure-Molekül lagert sich an die Methylengruppe glatt unter Bildung der von A. v. Baeyer zuerst dargestellten Malobiursäure an:



Da für Barbitursäure und Carbaminazid kein für beide Komponenten geeignetes Lösungsmittel gefunden wurde, außer wasserfreiem Glycerin, das aber die Reaktion in besonderer Weise zu beeinflussen scheint, wurden Barbitursäure und Carbaminazid in gleichen Mengen trocken zusammen auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Masse ziegelrot. Es ist bemerkenswert, daß man krystallisierte Barbitursäure ($+ 2\text{H}_2\text{O}$) anwenden muß; denn bringt man wasserfreie in Reaktion, so sublimiert das Carbaminazid langsam fort, ohne irgendwie einzuwirken. Man dürfte daher vermuten, daß das Krystallwasser der Barbitursäure auf das Carbaminazid verseifend unter Bildung von Stickstoffwasserstoff einwirken könne:



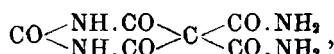
aber freie Stickstoffwasserstoffsäure wirkt, wie entsprechende Versuche zeigten, auf Barbitursäure nicht ein. Die ziegelrote Masse wird zunächst mit Alkohol von etwas unverändertem Carbaminazid befreit; dann wird mit heißem Wasser nicht angegriffene Barbitursäure ausgezogen.

In dem ziegelroten Rückstand wurde, entsprechend der bei der Reaktion beobachteten Stickstoff-Entwicklung, die *Pseudoharnsäure* gesucht. Beim Erwärmen mit *Kaliumacetat*-Lösung wurde in der Tat ein Kaliumsalz ausgezogen, das aber nicht *pseudoharnsaures*, sondern *malobiursaures* Kalium war. Durch Zusatz von Salzsäure zu dem Acetat-Auszug fiel die *Malobiursäure* zunächst in Flocken aus, die wie weiter unten beschrieben schön krystallin wurden und die von A. v. Baeyer angegebenen Eigenchaften zeigten. In dem ziegelroten, in allen Mitteln unlöslichen Rückstand, in der Hauptmasse der Gesamtreaktion, mußte die Anwesenheit von *Bibarbitursäure* vermutet werden, welche sich bekanntlich beim Erhitzen der *Barbitursäure* für sich bildet. Da *Bibarbitursäure* mit Brom lösliche Substitutionsprodukte verschiedener Art bildet⁴⁾, wurde das rote Einwirkungsprodukt mit Bromwasser digeriert. Die rote Farbe verschwindet, und die ganze Masse löst sich mit schöner weingelber Farbe auf. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein prächtig krystallisierte gelber Körper ab, welcher bromfrei ist und die Zusammensetzung $C_9H_7O_7N_7$ besitzt. Aus dem ziegelroten Reaktionsprodukt erhält man die Hälfte in Gestalt dieser schönen Verbindung. In dem bromwasserstoff-haltigen Auszug wurde *Dibrom-bibarbitursäure*⁵⁾ neben Bromhydraten von basischen Körpern aufgefunden, die noch nicht näher untersucht wurden.

Die Konstitution des gelben Körpers $C_9H_7O_7N_7$ ist noch nicht aufgeklärt; aber er liefert eine Fülle höchst charakteristischer Derivate. Mit Basen wie *Anilin*, *Ammoniak*, *Hydrazin* entstehen prächtig krystallisierte, ziegelrote, z. T. dichroitische Körper, deren schwierig zu ermittelnde Zusammensetzung bewies, daß sie Additionsverbindungen sind. Mit *Phenyl-hydrazin* entsteht eine goldgelbe, krystallisierte Substanz, die in viel Wasser prächtig blau-grüne Fluorescenz zeigt.

Besonders empfindlich ist der Körper $C_9H_7O_7N_7$ gegen Reduktionsmittel, wie *Zinnchlorür* oder schweflige Säure. Bei der Einwirkung der letzteren in wässriger Lösung schlägt die goldgelbe Farbe nach einiger Zeit in ein prächtiges Rot um; es beginnt sofort die Krystallisation von roten Nadelchen, denen die Formel $C_6H_6O_5N_4$ zukommt.

Merkwürdigerweise ist dies auch die Zusammensetzung einer *Barbitursäure*, an deren CH_2 -Gruppe sich zwei Moleküle *Isocyanäure* angelagert haben:



deren Entstehung man neben der *Malobiursäure*, in welcher ein Molekül *Isocyanäure* angelagert ist, wohl hätte erwarten können. Dem erhaltenen Körper muß aber, abgesehen von der leuchtend roten Farbe, eine andere noch unbekannte Konstitution zuerteilt werden. Er erscheint mit 1 Mol. Krystallwasser, das er bei 100°, ohne die Farbe zu verändern, verliert, und ist in allen Mitteln unlöslich.

Aus dem schweflige Säure haltigen Filtrat vom Körper $C_9H_7O_7N_7$ wurde nach dem Einengen ein Krystallbrei erhalten, aus welchem durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser ein Körper von der Zusammensetzung $C_9H_5O_7N_9$ in großen farblosen Blättern erhalten wurde.

⁴⁾ A. v. Baeyer, A. 130, 129 [1864].

⁵⁾ W. Bock, B. 55, 3400 [1922].

Er zersetzt sich bei 268° und zeigt schwach saure Eigenschaften. Charakteristisch ist vor allem sein gelatinöses Silbersalz. Die Konstitution auch dieser Verbindung ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Wird dieser Körper $C_9H_5O_7N_9$ in wässriger Lösung mit Hydrazin behandelt, so tritt in der Kälte äußerst heftige Reaktion ein; es entweichen große Mengen Stickstoff, unter Abscheidung einer leicht gelb gefärbten Säure, der die Zusammensetzung $C_5H_6O_4N_4$ zukommt. Sie löst sich in Natron, fällt mit Säuren wieder aus und gibt die Murexid-Probe. Sie könnte als eine Oxy-harnsäure aufgefaßt werden, doch soll, wie auch bei den anderen Körpern, die Konstitutionsfrage in dieser Mitteilung noch nicht behandelt werden. — Mein Privatassistent, Hr. Dr. G. Ehrhart, dessen ausgezeichneter Experimentierkunst ich die interessanten Ergebnisse der in dieser Abhandlung beschriebenen Untersuchungen verdanke, wird über die Fortsetzung der von ihm durchgeführten Arbeiten über die Einwirkung von Carbaminazid auf Barbitursäure später selbstständig berichten.

Beschreibung der Versuche.

Carbaminazid und Malonester.

5 g Carbaminsäureazid und 25 g Malonester werden auf dem Wasserbade im Einschliffkölbchen bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung erwärmt. Statt 1300 ccm N entweichen etwa 1000 ccm. Im Kühlrohr haben sich N_4H_4 und etwas Carbaminazid abgesetzt, die leicht als solche charakterisiert werden können. Der abgeschiedene feste Körper wird auf Ton abgepreßt, um etwas ölige Beimengungen zu entfernen. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man reines Urazol vom Schmp. 245°.

0.2320 g Sbst.: 0.2000 g CO_2 , 0.0562 g H_2O . — 3.307 mg Sbst.: 1.220 ccm N (22.5°, 758 mm).
 $C_2H_3O_2N_3$ (101). Ber. C 23.76, H 2.97, N 41.55.
 Gef. » 23.56, » 2.70, » 41.30.

Der im Filtrat enthaltene überschüssige Malonester wird im Vakuum abdestilliert, und schließlich, um die letzten Teile wegzunehmen, kurze Zeit ein Wasserdampfstrom durchgeleitet. Nach einem Stehen scheidet sich im erkalteten Kondenswasser in kleinen, warzenartigen Gebilden Cyanursäure von den bekannten Eigenschaften aus. Das Filtrat davon wird auf dem Wasserbade und zuletzt, wenn Gasbläschen auftreten, im Vakuum eingeengt. Erhalten 0.7 g einer kristallinen Masse. Beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol scheidet sich zunächst der Diureido-malonester vom Schmp. 170° in sehr kleinen, zugespitzten anisotropen Täfelchen aus. Nur unter Verlusten kann man die Substanz von Spuren Cyanursäure völlig befreien.

3.258 mg Sbst.: 0.607 ccm N (25°, 752 mm).
 $C_9H_{16}O_6N_4$ (276). Ber. N 20.30. Gef. N 20.46.

Aus dem Filtrat wird durch Einengen das ureido-malonsaure Athyl in farblosen gut ausgebildeten, an beiden Enden spindelförmig zugespitzten, anisotropen Prismen vom Schmp. 145° erhalten. Man reinigt durch Umkristallisieren aus Wasser, worin dieser Ester schwerer löslich ist.

3.354 mg Sbst.: 0.402 ccm N (28°, 752 mm).
 $C_8H_{14}O_5N_2$ (218). Ber. N 12.84. Gef. N 13.00.

Um eine größere Menge dieser beiden Ureido-ester zu erhalten, wurden die Versuche 6-mal mit 5 g Carbaminazid wiederholt.

Carbaminazid und Äthyl-malonester.

10 g Carbaminazid und 50 g äthyl-malonsaures Äthyl wurden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Stickstoff-Entwicklung nach 30 Stdn. beendet war. 1.5 g ausgeschiedene gelbliche Substanz wurden abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man, wie beschrieben, Urazol vom Schmp. 245°. Der überschüssige Äthyl-malonester wurde im Vakuum bis auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens abdestilliert. Nach einigem Stehen bildete sich eine kristalline Abscheidung vom Schmp. 162°, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser nur Cyanursäure lieferte. Aus den Filtraten konnte in geringer Menge ein farbloser Körper abgeschieden werden, der sich beim Schmelzen bei 171° zersetzte (22.86% N). Derselbe wurde nicht näher untersucht.

Carbaminazid und Barbitursäure.

1. Malobiursäure, $C_5H_5O_4N_3$: 4 g Carbaminazid und 6 g Barbitursäure ($+ 2H_2O$) werden gut gemischt und 15 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhält 8 g ziegelrotes Rohprodukt. Man kocht mit Alkohol aus, welcher nach N_3H riecht und eingeengt nur wenig Carbaminazid zurückläßt. Der rote Rückstand wird nunmehr mit kochendem Wasser behandelt. Derselbe hinterläßt eine geringe Menge unveränderter Barbitursäure. Nun wird mit 50-proz. Kaliumacetat-Lösung bis zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und diese Operation 3-mal wiederholt. Macht man das kalte Filtrat salzsauer, so fällt Malobiursäure in Flocken aus. Man saugt ab, löst in Natron und läßt die alkalische Flüssigkeit in heiße Salzsäure eintropfen. Auf diese Weise erhält man die Malobiursäure schön krystallisiert mit den bekannten Eigenschaften.

0.1641 g Sbst.: 0.2098 g CO_2 , 0.0167 g H_2O . — 2.726 mg Sbst.: 0.593 ccm N (21°, 736.5 mm). — 3.157 mg Sbst.: 0.744 ccm N (21°, 763.5 mm).

$C_5H_5O_4N_3$ (171). Ber. C 35.10, H 2.92, N 24.56.

Gef. » 34.85, » 3.18, » 24.60, 24.53.

2. Der Körper $C_9H_7O_7N_7$: 10 g des mit Alkohol, Wasser und Kaliumacetat behandelten und getrockneten roten Materials werden mit 150 ccm Wasser versetzt, einige Tropfen Brom zugesetzt und gut durchgeschüttelt. Man erwärmt schließlich auf dem Wasserbade, bis alles Brom verschwunden ist und setzt, wenn nötig, noch soviel Brom zu, bis die ziegelrote Farbe in gelb umgeschlagen und alles in Lösung gegangen ist. Aus der klaren weingelben Flüssigkeit — die Operation soll nicht länger als $\frac{1}{2}$ Stde. dauern — schieden sich beim Abkühlen 5.3 g des Körpers $C_9H_7O_7N_7$ ab. Aus Wasser umkristallisiert bildet er durchsichtig goldgelbe, anisotrope, wohl ausgebildete Tafeln.

0.2605 g Sbst.: 0.3184 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 3.045 mg Sbst.: 0.822 ccm N (20°, 745 mm).

$C_9H_7O_7N_7$ (325). Ber. C 33.22, H 2.15, N 30.12.

Gef. » 33.33, » 2.36, » 30.10.

Der Körper $C_9H_7O_7N_7$ ist in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in heißem Wasser.

3. Der Körper $C_6H_6O_5N_4$ \cdot H_2O : 5 g $C_9H_7O_7N_7$ (von 2) werden in 100 ccm Wasser in der Wärme rasch gelöst und die Lösung mit 50 ccm heißer schwefliger Säure versetzt. Schon nach kurzer Zeit schlägt die Farbe in prachtvolles Rot um, unter gleichzeitiger Abscheidung roter Nadeln. Um die Reaktion zu vervollständigen, erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, saugt ab und wäscht mehrmals mit Wasser aus. Der Körper $C_6H_6O_5N_4$ krystallisiert in kleinen, durchsichtigen, orangefarbenen, wohl ausgebildeten, anisotropen Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 100° im Vakuum weggeht, ohne daß sich die Farbe des Körpers ändert. Er ist äußerst beständig gegen Säuren und Alkalien, von konz. Salpetersäure wird er entfärbt gelöst, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr rot aus.

0.1681 g Sbst.: 0.1850 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1891 g Sbst.: 0.2061 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 2.448 mg Sbst.: 0.503 ccm N (17°, 759 mm). — 3.571 mg Sbst.: 0.785 ccm N (21°, 757 mm).

C₆H₈O₆N₄ (132). Ber. C 29.80, H 3.45, N 24.18.
Gef. » 30.02, 29.73, » 3.56, 3.46, » 24.18, 24.18.

Bestimmung des Krystallwassers: 0.3326 g Sbst. verlieren bei 100° 0.0270 g H₂O. Ber. H₂O 0.0286.

4. Der Körper C₉H₅O₇N₉: Das Filtrat vom vorigen Körper C₆H₈O₆N₄ + H₂O, das leicht gelb gefärbt ist, wird auf 1/4 seines Volumens eingeengt. Beim Erkalten krystallisierten daraus 1.3 g einer noch goldgelb gefärbten Substanz. Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man die Substanz C₉H₅O₇N₉ in farblosen, großen, anisotropen, flachen Tafeln oder breiten Prismen mit rhombischer Begrenzung, die sich bei 268° zersetzen.

C₉H₅O₇N₉ ist eine schwache Säure; sie löst sich in Natron in der Kälte langsam auf und fällt bei nicht zu großer Verdünnung mit Mineralsäuren wieder aus. Mit Silbernitrat fallen aus der wäßrigen Lösung zunächst Flocken aus; auf Zusatz von Ammoniak wird die Fällung verstärkt und löst sich dann in geringem Überschuß wieder vollkommen klar auf. Schon nach kurzer Zeit erstarrt aber diese Lösung vollkommen zu einer durchsichtigen Gallerie.

0.1594 g Sbst.: 0.0327 g CO₂, 0.0215 g H₂O. — 2.910 mg Sbst.: 0.894 ccm N (18°, 757 mm). — 2.639 mg Sbst.: 0.800 ccm N (15°, 756 mm).

C₉H₅O₇N₉ (351). Ber. C 31.78, H 1.45, N 35.80.
Gef. » 31.37, » 1.51, » 35.80, 35.74.

5. Der Körper C₉H₆O₄N₄: 1 g des Körpers 4, C₉H₅O₇N₉, wird in wenig Wasser in der Wärme gelöst und solange mit Hydrazinhydrat versetzt, bis die heftige Gasentwicklung beendet ist. Die Flüssigkeit wird so heiß, daß sie bei starker Konzentration ins Sieden gerät. Es entweichen 210 ccm Stickstoff. Schon nach kurzer Zeit fällt ein hellgelber Körper aus. Man saugt ab und wäscht mit Wasser. Erhalten 0.7 g. Der Körper ist eine schwache Säure, gibt die Murexid-Probe, löst sich in Natron, nicht in Soda, und fällt mit Säure wieder aus. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, in Alkohol, Benzol, Ligroin unlöslich. Zur Reinigung wurde die Säure anaerob in Natron gelöst und wieder gefällt. Man erhält schön ausgebildete, dünne, anisotrope Täfelchen, welche in dicker Schicht das Licht gelb durchfallen lassen.

0.1590 g Sbst.: 0.1876 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 2.075 g Sbst.: 0.548 ccm N (20°, 756 mm).

C₉H₆O₄N₄ (186). Ber. C 32.22, H 3.22, N 30.10.
Gef. » 32.18, » 3.48, » 29.72.

236. G. Scheuing und R. Berliner: Die Leukosulfinsäuren der Triphenyl-methan-Farbstoffe.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 19. April 1923)

Einer Anregung H. Wielands folgend, haben wir es unternommen, die Untersuchung der Leukosulfinsäuren der Triphenyl-methan-Farbstoffe, die von ihm entdeckt worden sind¹⁾, auszudehnen und insbesondere die durch Luftsauerstoff daraus entstehenden tiefgefärbten Produkte aufzuklären. Da die Leukosulfinsäure des Parafuchsins²⁾ beständiger ist als die des Krystallvioleths und Malachitgrüns, haben wir in der Hoffnung, daß dies auch für die Leukosulfinsäuren gelte, das noch unbekannte Sulfinoxylsäure-Derivat des Parafuchsins als Material für die Untersuchung

¹⁾ B. 52, 880 [1919]. ²⁾ H. Wieland und G. Scheuing, B. 54, 2528 [1921].