

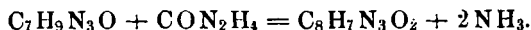
löslich in Aether ist, und mit Salzsäure gekocht neben Salmiak wiederum ein in Wasser leicht lösliches Oel lieferte. Die weitere Untersuchung der hierbei entstehenden Producte ist durch die Ferien unterbrochen worden. Wir hoffen, bald sowohl über andere Pyrazole, als auch über die Umsetzungsproducte des Phenylmetapyrazols, welches wir eingehend zu studiren gedenken, Bericht erstatten zu können.

#### 495. A. Pinner: Einwirkung von Harnstoff auf Phenylhydrazin.

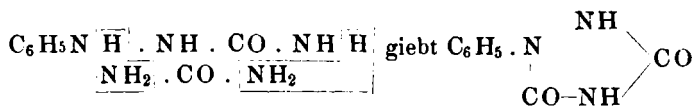
I. Mittheilung.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Juni.)

Auf Phenylhydrazin wirkt Harnstoff in eigenthümlicher Weise ein. Es ist hierbei gleichgültig, ob freies Phenylhydrazin oder dessen salzsaures Salz genommen wird, dagegen erhält man verschiedene Producte je nach dem angewandten Mengenverhältniss der beiden auf einander wirkenden Stoffe. Bei Anwendung von 1 oder 2 Molekülen auf 1 Molekül Phenylhydrazin bildet sich unter Ammoniakabspaltung die erwartete Harnstoffverbindung  $C_6H_5N_2H_2 \cdot CO \cdot NH_2 = C_7H_9N_3O$ , welche bereits E. Fischer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Phenylhydrazin erhalten und unter dem Namen Phenylsemicarbazid beschrieben hat. Dagegen entsteht bei Anwendung von 3 oder besser 4 Molekülen Harnstoff auf 1 Molekül Phenylhydrazin oder dessen Chlorhydrat eine Verbindung  $C_8H_7N_3O_2$ . Dieselbe Verbindung entsteht aber auch unter Ammoniakentwicklung bei der Einwirkung von Harnstoff auf Phenylsemicarbazid:

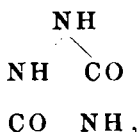


Dem Phenylsemicarbazid giebt E. Fischer die Constitutionsformel  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , und liefert am angeführten Orte triftige Gründe für diese Auffassung. Die Anlagerung eines zweiten Harnstoffmoleküls unter Abspaltung zweier Ammoniakmoleküle kann demnach am einfachsten durch folgende Formel erklärt werden:

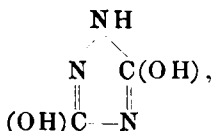


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 113.

d. h. es entsteht das Phenylderivat des fünfgliedrigen Ringes



das wahrscheinlich ebenso wie die Metapyrazolone übergeht in



weil dieser Körper sehr leicht selbst in Ammoniak löslich ist, demnach schon stärkere saure Eigenschaften besitzt. Jedoch will ich auf diesen Punkt vorläufig noch kein Gewicht legen. Da aller Voraussicht nach auch andere Hydrazine in gleicher Richtung reagiren, so will ich diese Körperklasse als Urazole bezeichnen. Aber nicht nur der Harnstoff, sondern die Amide der zweibasischen Säuren überhaupt scheinen in eigenthümlicher Weise auf die Hydrazine zu wirken, wenigstens entsteht aus Oxamid und Phenylhydrazin ein noch nicht näher untersuchter vom Oxalyldiphenylhydrazin verschiedener Körper.

Bei der Einwirkung von Harnstoff auf Phenylhydrazin erhält man weit bessere Ausbeuten, wenn man statt der freien Base deren salzsaures Salz anwendet. Es seien deshalb nur die mit dem Salz angestellten Versuche beschrieben.

Erhitzt man 1 Molekül salzsaures Phenylhydrazin mit ungefähr 2 Molekülen Harnstoff, d. h. etwa gleiche Gewichtsmengen beider Stoffe, im Schwefelsäurebade auf 150—160°, so erhält man eine nicht klar geschmolzene Masse, die sehr bald Ammoniak entwickelt. Nach etwa vierstündigem Erhitzen wird die gelblich gewordene Schmelze erkalten gelassen und erst aus Wasser, wobei etwas Harz ungelöst bleibt, und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so kleine zu Warzen vereinigte Prismen, die ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol sich lösen, in Ammoniak mit röthlicher Farbe löslich sind, bei 172° schmelzen und sowohl Silberlösung wie alkalische Kupferlösung reduciren. Ihre Zusammensetzung ist  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ :

Berechnet: C = 55.58, H = 6.32, N = 27.65 pCt.

Gefunden: C = 55.60, H = 5.96, N = 27.81 »

Die Substanz stimmt in ihrer Zusammensetzung, ihrem Schmelzpunkt und ihrem gesammten chemischen Verhalten mit dem aus cyansaurem Kalium und salzsaurem Phenylhydrazin von E. Fischer erhaltenen Phenylsemicarbazid, so dass die Identität beider Substanzen unzweifelhaft ist.

Ich beabsichtige diese Reaction nach verschiedenen Richtungen hin weiter zu verfolgen. Schliesslich möchte ich noch an dieser Stelle Hrn. Dr. Lifschütz, der beim Beginn der Untersuchung, und Hrn. Dr. Bissinger, der bei der weiteren Fortsetzung derselben mir werthvolle Hülfe geleistet hat, meinen besten Dank aussprechen.