

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.**

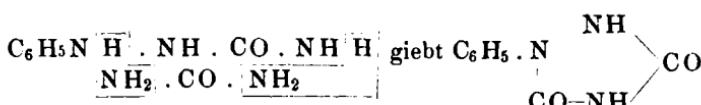
I. Mittheilung.

(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 salzsäures 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 Ammoniakentwickelung bei der Einwirkung von Harnstoff auf Phenylsemicarbazid:

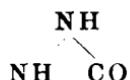


Dem Phenylsemicarbazid gibt E. Fischer die Constitutionsformel  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , und liefert am angeführten Orte trifige Gründe für diese Auffassung. Die Anlagerung eines zweiten Harnstoffmoleküls unter Abspaltung zweier Ammoniakmoleküle kann demnach am einfachsten durch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

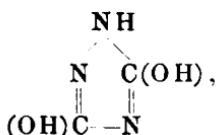


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 113.

d. h. es entsteht das Phenyl derivat des fünfgliedrigen Ringes



das wahrscheinlich ebenso wie die Metapyrazolone übergeht in



weil dieser Körper sehr leicht selbst in Ammoniak löslich ist, demnach schon stärkere sauere Eigenschaften besitzt. Jedoch will ich auf diesen Punkt vorläufig noch kein Gewicht legen. Da aller Vor- aussicht 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 Oxalylidphenylhydrazin verschiedener Körper.

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

Erhitzt man 1 Molekül salzaures 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 umkristallisiert. 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:  $\text{C} = 55.58$ ,  $\text{H} = 6.32$ ,  $\text{N} = 27.65$  pCt.

Gefunden:  $\text{C} = 55.60$ ,  $\text{H} = 5.96$ ,  $\text{N} = 27.81$  »

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

Wendet man auf je 1 Theil salzauren Phenylhydrazins  $1\frac{1}{2}$  Theile Harnstoff an, d. h. auf 1 Molekül des ersteren 3 Moleküle des letzteren Körpers, so erhält man unter denselben Bedingungen ein Substanzgemenge, welches schon bei  $150^{\circ}$  theilweise zu schmelzen beginnt, aber erst bei circa  $200^{\circ}$  völlig geschmolzen ist. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich das Gemenge nur schwierig in seine beiden Bestandtheile zerlegen. Wird dagegen 1 Theil Hydrazinsalz mit 2 Theilen Harnstoff 4—5 Stunden auf  $160^{\circ}$  erhitzt, so erhält man eine klare geschmolzene Masse, aus der sehr viel Ammoniak entweicht. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem von etwas Harz durchzogenen blätterigen Krystallkuchen, der leicht durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Man erhält so farblose glänzende Blättchen, die kaum in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, schwer in Aether löslich sind, scharf bei  $262-263^{\circ}$  schmelzen und die Zusammensetzung  $C_8H_7N_3O_2$  besitzen:

Gefunden: C = 53.84, H = 4.33, N = 23.35 pCt.  
N = 23.71 »

Berechnet: C = 54.20, H = 3.95, N = 23.72 »

Die Ausbeute beträgt 75—80 pCt. vom angewandten Phenylhydrazinsalz. Dasselbe bei  $262-263^{\circ}$  schmelzende Phenylurazol erhält man durch 4 stündiges Erhitzen des bei  $172^{\circ}$  schmelzenden Semicarbazids mit etwa der doppelten Gewichtsmenge Harnstoff auf  $160^{\circ}$ . Da die Substanz in allen ihren Eigenschaften der vorhergehenden entsprach, wurde sie nicht weiter analysirt.

Das Phenylurazol ist in der Kälte leicht löslich in Alkalien und in Ammoniak und wird daraus durch Zusatz von Säuren unverändert wieder gefällt. Anfangs wurde es durch Lösen des Rohproducts in kaltem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Weder durch Kochen mit Säuren noch mit Alkalien wird die Substanz verändert, ebenso vermag sie im Gegensatz zum Phenylsemicarbazid weder Silberlösung noch alkalische Kupferlösung zu reduciren. Es sind demnach in ihr die Eigenschaften der Hydrazine nicht mehr zu erkennen.

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.