

694. Sidney Skinner und S. Ruhemann: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Glieder der Harnstoffreihe.

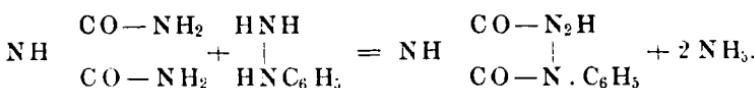
(Eingegangen am 27. December.)

1. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Biuret.

Wird eine Mischung von Biuret und etwas mehr als der äquivalenten Menge von Phenylhydrazin über einer kleinen Flamme erhitzt, so entweicht Ammoniak. Lässt man, sobald die Entwicklung des Gases aufhört, erkalten, so erstarrt die ganze Masse und kann entweder mit Alkohol oder Wasser aufgenommen werden. Aus den warmen Lösungen scheiden sich zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, welche umkrystallisiert den Schmelzpunkt 260° zeigten. Sie geben nicht die Biuret-Reaction mit Kupfersulfat und Alkali. Ihre wässrige Lösung färbt sich roth auf Zusatz von Kalilauge oder Ammoniak.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 23.9 pCt. Stickstoff. Dieser Verbindung kommt die Formel $C_8H_7N_3O_2$ zu, welche 23.72 pCt. Stickstoff verlangt. Sie ist somit identisch mit der kürzlich von Pinner¹⁾ durch Erhitzen von 1 Theil salzaurem Phenylhydrazin mit 2 Theilen Harnstoff erhaltenen Substanz. Pinner bezeichnet dieselbe als Phenylurazol.

Die Wirkung lässt sich in folgender Weise formuliren:



2. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Urethan und Harnstoff.

Erhitzt man eine Mischung von 2 Molekülen Phenylhydrazin mit einem Molekül Urethan während einiger Stunden, bis die Entwicklung von Ammoniak aufhört, so erhält man beim Erkalten eine dickflüssige Masse, aus welcher nach mehreren Tagen Krystalle anschliessen; letztere können jedoch sofort auf Zusatz von Aether zu dem erkalteten Reactionsprodukte gewonnen werden.

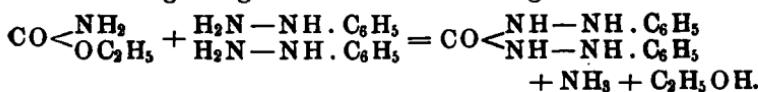
Die entstandene Verbindung bezeichnen wir als Diphenylcarbazid. Sie ist unlöslich in Aether, schwer löslich in heissem Wasser. von Alkohol wird sie hingegen leicht aufgenommen und krystallisiert aus demselben auf Zusatz von Wasser. Sie schmilzt bei 151° und färbt sich mit Ammoniak tief roth.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2358.

Der Formel $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ für Diphenylcarbazid entsprechen folgende Werthe:

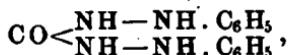
	Theorie	Versuch
C ₁₃	156	64.02
H ₁₄	14	6.43
N ₄	56	—
O	16	22.92
	242	—
	100.00.	—

Seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:



Diese Substanz ist auch direct aus Harnstoff erhältlich bei Anwendung eines Ueberschusses an Phenylhydrazin. Hieraus geht hervor, dass dieser Base gegenüber die zweite Amidogruppe des Harnstoffs der Gruppe O. C₂H₅ des Urethans gleichwertig ist.

Pinner¹⁾ beschreibt die Wirkung von Harnstoff auf Phenylhydrazin und zeigt, dass bei Anwendung von 1 oder 2 Molekülen des Amids auf 1 Molekül der Base eine Verbindung gebildet wird, welche mit der von E. Fischer aus Kaliumcyanat und Phenylhydrazin gewonnen, identisch ist. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schliessen, dass bei Ueberschuss von Phenylhydrazin Diphenylcarbazid,



entsteht, waltet jedoch das Amid vor, so bildet sich Phenylsemicarbazid: $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. Letzteres wird in der That aus Diphenylcarbazid beim Erhitzen mit Harnstoff erhalten, umgekehrt giebt Phenylsemicarbazid, mit Phenylhydrazin erhitzt Diphenylcarbazid.

3. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monophenylthioharnstoff.

Wir erwarteten, dass beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Phenylhydrazin und Monophenylthioharnstoff das von Fischer²⁾ durch Behandeln von Phenylsenföl mit dem Hydrazin erhaltene Diphenylsemithiocarbazid, $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, sich bilden würde. Stellt man jedoch den Versuch an, so findet man, dass neben Ammoniak Stickstoff, Benzol und Anilin entweicht, während eine weisse Substanz, Phenylsemithiocarbazid, zurückbleibt. Diese Verbindung ist unlöslich

¹⁾ loc. cit.

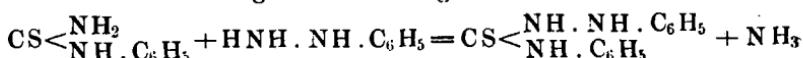
²⁾ Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 122.

in Aether, schwer löslich in siedendem Wasser, von heißem Alkohol wird sie leicht aufgenommen und krystallisiert daraus in bei 190° schmelzenden Nadeln.

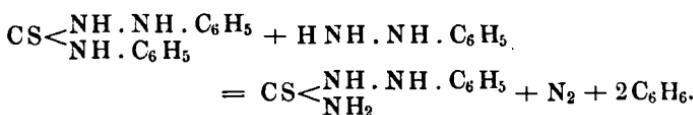
Die Formel $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ verlangt:

	Theorie	I.	II.	Versuch	III.
C ₇	84	50.30	50.56	—	— pCt.
H ₉	9	5.39	5.86	—	»
S	32	19.16	—	19.02	— »
N ₃	42	25.14	—	—	25.57 »
	167	99.99			

Verfolgt man die Reaction, in der dieser Körper entsteht, näher, so erkennt man, dass sie sich in zwei Phasen vollzieht. Während der ersten spaltet sich Ammoniak ab unter Bildung von Diphenylsemithiocarbazid im Sinne folgender Gleichung:

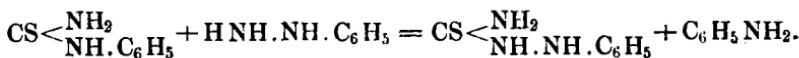


Das Product dieser Reactionsphase wurde nicht erhalten, denn noch ehe sie ihr Ende erreicht hat, wirkt Phenylhydrazin auf das-selbe ein und verwandelt es in Phenylsemithiocarbazid wie folgt:



Dies wurde überdies durch einen directen Versuch bestätigt. Diphenylsemithiocarbazid, erhalten aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin, liefert Phenylsemithiocarbazid, wenn man es mit einem Ueberschusse der Base erhitzt.

Das Auftreten von Anilin unter den Producten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monophenylthioharnstoff lässt sich in folgender Weise deuten:



Die vorstehenden Versuche waren bereits vor längerer Zeit begonnen, mussten jedoch in Folge der Berufspflichten des Einen von uns des Oesteren unterbrochen werden. Mittlerweile hat Hr. Prof. Pinner eine Arbeit den gleichen Gegenstand betreffend veröffentlicht. Da er denselben zu verfolgen beabsichtigt, stehen wir von der weiteren Untersuchung nach dieser Richtung hin zurück.

Cambridge. University Laboratory.