

habe ich aber, dass das so entstehende Phtalein, das ja ebenfalls die Formel $C_{20}H_{12}O_7$ eines Dioxyfluoresceins besitzen soll, die oxydischen Beizen nicht anfärbt, ganz in Uebereinstimmung damit, dass in ihm, vom Phloroglucin her, kein Paar orthoständiger Hydroxyle vorhanden sein kann.

Von dem Dioxyfluorescein aus Oxyhydrochinon habe ich auch noch das Bromsubstitutionsproduct (Dioxyeosin) dargestellt. In Eisessiglösung bildet es sich nur langsam; durch seine viel schwerere Löslichkeit in Eisessig lässt es sich vom unveränderten Ausgangsmaterial trennen, indem es aus dem Eisessig zuerst in grüngoldigen, mikroskopischen Prismen auskrystallisirt. Der vorläufigen Analyse nach, die aber noch der Bestätigung bedarf, scheint es kein Tetrabrom-, sondern ein Dibrom-Dioxyfluorescein zu sein. Die Farbe seiner Alkalilösung ist von der des Dioxyfluoresceins nicht sehr verschieden. Die Beize färbt es, wie vorauszusehen, beträchtlich röther, doch ist der Unterschied weniger gross, als ich erwartet hatte.

Ich beabsichtige, nach den Ferien das Dioxyfluorescein einer etwas genaueren Durcharbeitung zu unterziehen¹⁾.

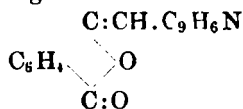
Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

356. A. Eibner und E. Simon: Zur Constitution des *p*-Toluchinophthalons.

[Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

Die Frage der Constitution des Chinophthalons ist durch eine vor Kurzem von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit O. Lange²⁾ veröffentlichte Abhandlung zu Gunsten der asymmetrischen Formel

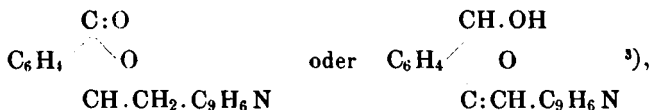


gelöst worden. Die Art der Beweisführung für die Richtigkeit der-

¹⁾ Nachdem diese Arbeit an die Redaction der Berichte abgesandt war, theilte mir Hr. W. Feuerstein, Assistent an der Chemieschule zu Mülhausen i. Els., durch die Anzeige meines Vortrages über Dioxyfluorescein aufmerksam gemacht, unter Uebersendung von Färbeproben brieflich mit, dass auch er ein Dioxyfluorescein — aus Oxyhydrochinon (demnach dasselbe wie oben; Liebermann) — gewonnen habe. Die Arbeit des Hrn. Feuerstein wird voraussichtlich im nächsten Heft der »Berichte« erscheinen.

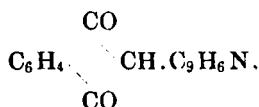
²⁾ Ann. d. Chem. 315, 305—356 [1901].

selben war folgende: Das Chinophtalon addirt ähnlich den Phtalid-derivaten von Gabriel¹⁾ Brom und (NO₂), enthält daher wie diese eine Kohlenstoffdoppelbindung; es entsteht ferner aus Chinaldin und Phtalylchlorid, dessen asymmetrische Constitution durch A. v. Baeyer bewiesen ist²⁾. Bei vorsichtigem Erhitzen molekularer Mengen von Phtalsäureanhydrid und Chinaldin wurde sodann ein den Ladenburg'schen Alkinen vergleichbares Additionsproduct erhalten, das bei höherer Temperatur in Chinophtalon übergeht. Endlich konnte das asymmetrisch zusammengesetzte Monophtalidylchinaldin von R. Nencki,



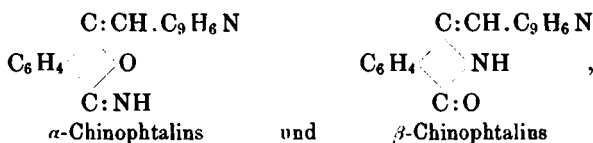
durch Anwendung von Brom in Chinophtalon verwandelt werden.

Diesen directen Beweisen für die asymmetrische Formel des Chinophtalons aus seinen Reactionen und Bildungsweisen folgten indirecte, durch welche erwiesen wurde, dass das Chinophtalon vom Schmp. 234⁰ nicht die symmetrische oder Indandionformel,



besitzen kann. Die Unfähigkeit desselben, ein Oxim zu bilden, sowie seine Spaltung in Phtalsäure und Chinaldin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wiesen nämlich darauf hin, dass dieser Farbstoff kein Diketohydrindenderivat sein könne. Es konnte ferner das Chinophtalon auch nicht aus Diketohydrinden und Carbostyryl synthetisch erhalten werden.

Den stärksten Beweis gegen die symmetrische Formel des Farbstoffes bildet aber die Existenz zweier isomerer Ammoniakderivate desselben, nämlich des



und es darf demnach das Chinophtalon vom Schmp. 234⁰ auf Grund seiner Bildungsweisen, Reactionen und Umwandlungen als Phtalid-derivat angesehen werden.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2521 [1884]; 18, 2455 [1885]; 19, 837 [1886].

²⁾ Diese Berichte 10, 123 [1877]; 12, 642 [1879]; vergl. auch Vongerichten, diese Berichte 13, 418 [1880].

³⁾ Nach der Auffassung von A. Eibner: Ann. d. Chem. 315, 324 [1901].

Um den Umfang der Phtalonreaction kennen zu lernen, haben wir nunmehr u. a. auch das aus dem *p*-Toluchinaldin von Doebner und v. Miller¹⁾ schon früher von Jacobsen und Reimer²⁾ erhaltene *p*-Toluchinophtalon auf seine Constitution untersucht. Der von uns ohne Anwendung von Chlorzink dargestellte Farbstoff besitzt die von genannten Forschern angegebene procentische Zusammensetzung; es hatte also nur ein Methyl desselben und augenscheinlich nicht das benzolständige reagirt.

Wegen der verhältnissmässig schwierigen Beschaffung des *p*-Toluchinaldins mussten wir uns darauf beschränken, mit diesem homologen Phtalon nur die wichtigsten der beim Chinophtalon selbst geführten Beweise für die asymmetrische Formel zu erhalten zu suchen.

Das Ergebniss der folgenden Untersuchungen ist, dass auch das *p*-Toluchinophtalon die asymmetrische Formel besitzt. Es zeigt zunächst, wegen des Vorhandenseins des Methyls, eine etwas geringere Basicität als Chinophtalon. Die Reaction mit Brom in Chloroform schien daher anfangs, wegen Nichtauftreten des bromwasserstoffsäuren Salzes als Nebenproduct, anders zu verlaufen als beim Chinophtalon selbst; doch fand der Eine von uns nachträglich, dass auch dieses in Chloroform ein orangerotheres Tribromid bildet, das dem des *p*-Toluchinophtalons völlig analog ist.

Die Einwirkung von Brom auf *p*-Toluchinophtalon ergab die bemerkenswerthe Thatsache, dass dieses, wie Chinophtalon selbst, in stark verdünnter, kalter Eisessiglösung bei Darbietung von 2 Atom-Gewichten Brom nicht das Additions-, sondern das Monosubstitutions-Product liefert. Es deutet der Umstand, dass ein Brom-Additionsproduct eines Chinophtalons noch nicht gefunden ist, jedoch nicht darauf hin, dass diese Verbindungen keine Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten, sondern er beweist nur, dass die in denselben thatsächlich vorhandenen Doppelbindungen weit entfernt davon sind, typische zu sein.

Das Monobrom-*p*-toluchinophtalon wird auch in sehr eleganter Weise aus dem orangefarbigem Tribromid durch partielle Entbromung mittels heissen Wassers oder kalten Alkohols erhalten. Beim Zusammenbringen mit 2 Atom-Gew. Brom in Chloroform geht ferner das Monobrom-*p*-toluchinophtalon in das oben erwähnte Tribromid über.

Die Tribromide der bisher untersuchten Chinophtalone zeigen in Bezug auf Farbe, sowie die Reactionen mit Wasser und Alkohol eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit den Perbromiden des Pyridins und Chinolins und scheinen daher zwei Bromatome in ähnlicher Bindung zu enthalten wie diese³⁾. Untersuchungen über diesen

¹⁾ Diese Berichte 16, 2470 [1883]. ²⁾ Diese Berichte 16, 2662 [1883].

³⁾ Ich verdanke diese Auffassung einer freundlichen Anregung meines Collegen, Hrn. Privatdocenten Dr. G. Rohde, welchem ich hierfür auch an dieser Stelle meinen freundlichsten Dank abstatten möchte. A. Eibner.

Gegenstand, welche die Thatsache, dass die erwähnten Tribromide gefärbt sind, zu erklären im stande sein werden, sind im Gange.

Gegen salpetrige Säure zeigte sich das *p*-Toluchinophtalon weit weniger beständig als das Chinophtalon selbst. Dagegen verliefen die Reactionen desselben mit Ammoniak und Anilin, sowie die Condensation von Phtalimid mit *p*-Toluchinaldin in ganz analoger Weise wie beim Chinophtalon.

Experimentelles.

p-Toluchinophtalon, $C_{19}H_{13}O_2N$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach der beim Chinophtalon gegebenen Vorschrift und ohne Anwendung von Chlorzink, sodass eine detaillirte Beschreibung derselben wegfallen kann. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die bei der Darstellung von Chinophtalon als Nebenproducte entstehenden braunen, in Alkohol leicht löslichen Substanzen hier in grösserer Menge auftreten und so die Ausbeute an *p*-Toluchinophtalon herabdrücken. Aus je 10 g der Ausgangsmaterialien wurden stets nur 8–10 g reines Phtalon erhalten.

Das *p*-Toluchinophtalon ist in Alkohol und Eisessig beträchtlich schwerer löslich als Chinophtalon; leicht wird es von Benzol und Aceton, am leichtesten von Chloroform aufgenommen. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in sehr langen, dünnen, geraden, goldgelben Nadeln, die bei 231–232° schmelzen (nach Jacobsen und Reimer bei 203°). Schwefelsäure löst auch dieses Phtalon mit blutrother Farbe, die Lösung discociirt mit Wasser. Es sublimirt wie Chinophtalon und bildet wie dieses mit Alkoholaten, schwieriger mit wässrigen Alkalien rothe Salze.

0.1890 g Sbst.: 0.5530 g CO_2 , 0.090 g H_2O . — 0.2200 g Sbst.: 0.6414 g CO_2 , 0.1079 g H_2O . — 0.1952 g Sbst.: 0.5697 g CO_2 , 0.0813 g H_2O . — 0.1942 g Sbst.: 9.0 ccm N (22°, 726 mm). — 0.1836 g Sbst.: 8.4 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{19}H_{13}O_2N$. Ber. C 79.44, H 4.52, N 4.87,
Gef. » 79.79, 79.51, 79.59, » 5.31, 5.45, 4.62. » 5.09, 4.94.

Monobrom-*p*-Toluchinophtalon.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah nach den beim Chinophtalon gemachten Erfahrungen zunächst durch Bromirung des Phtalons in verdünnter Eisessiglösung. Setzt man zu einer auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. *p*-Toluchinophtalon in diesem Mittel langsam 2 Atom-Gew. Brom in Eisessig gelöst, so verschwindet das Halogen rasch, ohne dass völlige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Beim Eingiessen der schwach gelbgefärbten Lösung in Eiswasser scheiden sich schneeweisse voluminöse Flocken

ab, deren Filtrat starke Reaction auf Bromwasserstoff zeigt. Wäscht man das Product mit Eiswasser bis zum Aufhören desselben, so verändert es kaum die Farbe. Die letzten noch sauren Filtrate reagiren nicht mehr auf Bromwasserstoff, ein Zeichen, dass das Product durch Wasser nicht zersetzt wird, also in diesem Zustande schon ein Monobromderivat ist. Beim Trocknen auf Thontellern nimmt der Körper die Farbe der Schwefelblumen an und schmilzt ohne Zersetzung bei 155—156°.

0.1976 g Sbst.: 0.1056 g AgBr.

$C_{19}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 21.74, Gef. Br 22.07.

Durch Lösen in kaltem Benzol und Versetzen mit Petroläther erhält man prachtvolle, glitzernde, in dünner Schicht farblos erscheinende, getrocknet licht ockergelbe, sechseckige Blättchen bezw. beiderseits zugespitzte Prismen, die bei 159—160° ohne Zersetzung schmelzen:

0.2464 g Sbst.: 0.1292 g AgBr.

$C_{19}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 21.74. Gef. Br 22.06.

Das Monobrom-*p*-Toluchinophtalon ist in Chloroform und Benzol sehr leicht, mässig in heissem Alkohol, schwer in Petroläther löslich; durch Kochen mit Alkohol findet nur sehr langsam theilweise Umwandlung in das Phtalon statt. Auf Zusatz von Natronlauge zur alkoholischen Lösung fällt rasch das rothe Natriumsalz des *p*-Toluchinophtalons aus, welches durch verdünnte Salzsäure in das freie Phtalon übergeht. Bemerkenswerth erscheint, dass durch Eintritt von einem Bromatom an Stelle des Methinwasserstoffes der Farbstoffcharakter des *p*-Toluchinophtalons geschwächt wird.

Weitere Bildungsweisen des Monobromderivates werden beim Tribromide aufgeführt.

Tribrom-*p*-toluchinophtalon,
(erhalten in Chloroformlösung.)

Setzt man zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. *p*-Toluchinophtalon in Chloroform langsam eine solche von 3 Atom.-Gew. Brom in demselben Mittel, so verschwindet das Halogen, ohne dass völlige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Nach ca. 20 Minuten beginnt die Ausscheidung eines grosskrystallinischen, orangefarbigten Niederschlages, der nach dem Waschen mit Chloroform und Trocknen ein derb krystallinisches, aus kurzen orangegelben Prismen mit violettem Flächenschimmer bestehendes, bei 233—234° unter Zersetzung schmelzendes Pulver bildet.

0.3457 g Sbst.: 0.3732 g AgBr. — 0.3728 g Sbst.: 0.4027 g AgBr.

$C_{19}H_{10}O_2NBr_3$. Ber. Br 45.62. Gef. Br 45.90, 45.94.

Versetzt man die Lösung des Tribromides in Chloroform mit Benzol, so scheidet sich sehr bald ein ziegelrothes, aus Nadeln be-

stehendes Pulver aus. Es geht beim Behandeln mit Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unter Bromwasserstoffabspaltung in das freie Phtalon über und erwies sich somit als bromwasserstoffsäures Salz desselben:

0.3313 g Subst.: 0.1695 g AgBr.

$C_{19}H_{13}O_2N(HBr)$. Ber. Br 21.74. Gef. Br 21.78.

Es wirkt also dieses Tribromid dem Benzol gegenüber als Bromüberträger.

Umwandlung des Tribromides in das Monobromderivat.

1. durch kaltes Wasser wird das grosskrystallinische Tribromid anscheinend nicht verändert. In gepulvertem Zustande dagegen giebt es bei kurzen Digeriren mit Wasser Brom ab. Rascher erreicht man diese Abgabe beim Kochen. Das Tribromid färbt sich hierbei unter theilweisem Schmelzen dunkelroth (Bildung des bromwasserstoffsäuren Salzes des Monobromderivates); sodann entweichen grosse Mengen von Brom. In dem Maasse, als dieses verschwindet, färbt sich der wieder fest werdende Niederschlag leicht ockergelb. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform-Petroläther erhält man die hellgelben sechsseitigen Blättchen des Monobrom-*p*-Toluchinophtalons vom Schmp. 159—160°.

2. Reibt man das orangefarbige Tribromid mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur an, so wird es rasch hellgelb, der Alkohol färbt sich gelbbraun und bleicht sodann Lacmus. Durch erneuten Zusatz von Alkohol erhält man schliesslich ein fast farbloses, bromhaltiges Product, das in schon erwähnter Weise umkrystallisirt bei 150—160° schmilzt und demnach Monobromderivat ist.

Neuerdings wurden vom *p*-Toluchinophtalon in Eisessiglösung hellgelbe Bromderivate gefunden, die sich gegen Wasser und Alkohol ganz analog den erwähnten orangefarbigem Tribromiden verhalten. Ob sie von diesen verschieden sind, soll noch ermittelt werden.

Gegen Stickstoffdioxyd und salpetrige Säure ist das *p*-Toluchinophtalon in Eisessiglösung viel unbeständiger als Chinophtalon. Ersteres Agens scheint den Farbstoff vollständig zu zerstören; bei Anwendung des letzteren waren die Ausbeuten an dem zu erwartenden Product so geringe, dass eine genaue Charakterisirung nicht möglich war.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung des *p*-Toluchinophtalons in Eisessig verschwindet die gelbe Farbe allmählich und geht nach erfolgter Sättigung in Grün über. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein schneeweisser, flockiger Niederschlag ab. Dieses Product wird schon beim Auswaschen mit Wasser gelb-

lich und schmilzt getrocknet bei $102 - 104^{\circ}$ unter Zersetzung. Die Analysen ergaben Werthe, die zwischen denen des Dinitro- und Mononitroderivates lagen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol geht es in das Mononitro-*p*-toluchinophtalon über, das in derben, dunkelgelben, bei 132° schmelzenden Prismen erhalten wird.

0.1925 g Sbst.: 13.9 ccm N (17° , 728 mm).

$C_{19}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 8.43. Gef. 8.02.

Anilinderivat des *p*-Toluchinophtalons.

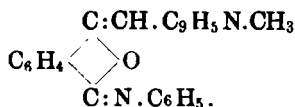
In eine Lösung von 5 g Phtalon und 3 g Anilin in 50 g Benzol werden bei Wasserbadtemperatur allmählich 5 g wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 3 Stunden hat sich der grösste Theil des gebildeten Anilinderivates als purpurrothes Pulver ausgeschieden. Durch Verdunsten der Benzollösung erhält man eine weitere Menge davon. Zur Entfernung der Aluminiumsalze wird das Rohproduct mit warmem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle granatrothe, feine, verfilzte Nadelchen, die bei 233° schmelzen.

0.1232 g Sbst.: 0.3749 g CO_2 , 0.0689 g H_2O . — 0.1507 g Sbst.: 0.4573 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — 0.1207 g Sbst.: 8.75 ccm N (18° , 720 mm.). — 0.1421 g Sbst.: 10.2 ccm N (17° , 720 mm.).

$C_{25}H_{18}ON_2$. Ber. C 82.87, H 4.97, N 7.78.

Gef. » 82.99, 82.75, » 6.21, 5.21, » 7.92, 7.88.

Das Anil-*p*-toluchinophtalon ist in Chloroform leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Es wird wie das Anilchinophtalon durch verdünnte Salzsäure sehr leicht in das Phtalon zurückverwandelt und besitzt daher die Formel:



p-Tolu- α -Chinophtalin.

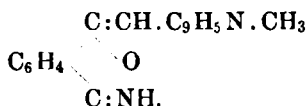
Durch zweitägiges Erhitzen von *p*-Toluchinophtalon mit alkoholischem Ammoniak in Bombenröhren auf ca. 200° erhält man eine tiefroth gefärbte Masse, die nach dem Abdunsten des Ammoniaks mit warmer verdünnter Salzsäure ausgezogen wurde. Aus der vom unveränderten Phtalon filtrirten Lösung fällte Ammoniak das gebildete α -Phtalin als tiefrothen, flockigen Niederschlag, aus dem man es durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in verfilzten, ziegelrothen, bei $270 - 271^{\circ}$ schmelzenden Nadeln erhielt.

0.1633 g Sbst.: 0.4819 g CO₂, 0.0782 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 0.5568 g CO₂, 0.0874 g H₂O. — 0.1053 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 722 mm). — 0.0985 g Sbst.: 8.8 ccm N (18°, 723 mm).

C₁₉H₁₄ON₂. Ber. C 79.72, H 4.89, N 9.79.

Gef. » 79.92, 79.83, » 5.32, 5.10, » 9.99, 9.81.

Das *p*-Tolu- α -Chinophtalin löst sich leicht in warmem Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether. Es ist basischer, als das Phtalon und löst sich daher leicht in verdünnten Mineralsäuren. Durch kurzes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure dagegen wird es in das Phtalon verwandelt. Beim Erhitzen mit Anilin geht es unter Ammoniakaustritt in das bei 233° schmelzende Anilderivat des *p*-Toluchinophtalons über. Da in diesem die Stellung des Anilrestes nachgewiesen ist, so muss das α -Phtalin, aus dem es entsteht, die analoge Zusammensetzung besitzen, nämlich:



Das *p*-Tolu- α -Chinophtalin ist demnach das Analogon des α -Chinophtalins von A. Eibner und O. Lange.

p-Tolu- β -Chinophtalin.

Schmilzt man 10 g *p*-Toluchinaldin mit 10 g Chlorzink zusammen und setzt unter Umrühren 9 g Phtalimid hinzu, ohne die Temperatur von 200° zu überschreiten, so erhält man eine grüngelbe Masse, die in concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur gelöst wird. Beim Eingiessen in Wasser fällt das Sulfat des gebildeten Phtalins als grüngelber Niederschlag aus. Durch Erwärmen desselben mit überschüssiger Natronlauge wird das freie Phtalin als schmutziggelbes, anscheinend amorphes Product erhalten. Krystallisirt man es aus Chloroform und nachfolgend aus Alkohol um, so erhält man schöne, goldglänzende, bei 209° schmelzende Blättchen des reinen Phtalins.

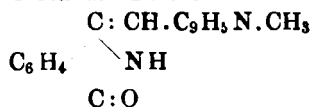
0.2184 g Sbst.: 0.6354 g CO₂, 0.1028 g H₂O. — 0.1956 g Sbst.: 0.5699 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.1661 g Sbst.: 15 ccm N (23°, 724 mm). — 0.1487 g Sbst.: 13.4 ccm N (23°, 724 mm).

C₁₀H₁₄ON₂. Ber. C 79.72, H 4.89, N 9.79.

Gef. » 79.34, 79.46, » 5.23, 5.17, » 9.66, 9.66.

Das *p*-Tolu- β -Chinophtalin ist leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in heissem Alkohol. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bleibt es im Gegensatze zum α -Phtalin unverändert. Erhitzt man es jedoch ca. 5–6 Stunden mit dieser Säure im Rohr auf 150°, so geht es in das Phtalon über. Es enthält daher das β -Phtalin

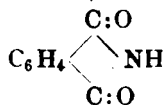
die Iminogruppe in viel festerer Bindung als das α -Phtalin. Diese Thatsache kann nur durch die Formel:



für das *p*-Tolu- β -Chinophtalin veranschaulicht werden.

Aus der Existenz zweier isomerer Ammoniakderivate des *p*-Toluchinophtalons scheint uns endlich dessen asymmetrische Constitution mit Sicherheit hervorzugehen.

Die beträchtlichen Unterschiede in der Austauschbarkeit der Iminogruppen in beiden Phtalinen gegen Sauerstoff deutet ferner darauf hin, dass das Phtalimid vom Schmp. 238°, aus dem das so beständige β -Phtalin erhalten wird, nur die symmetrische Formel



besitzen kann.

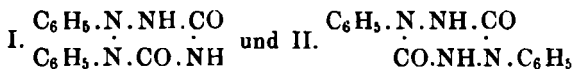
Seit Beendigung dieser Versuche fand der Eine von uns einen bei 185° schmelzenden, dem Chinophtalon vom Schmp. 234° isomeren Körper, welcher wahrscheinlich ein Indandionderivat ist. Ferner wurden die Bromderivate der Chinophtalone und deren Alkalisalze erneutem Studium unterzogen. Ueber die Resultate dieser in Gemeinschaft mit Hrn. stud. H. Merkel begonnenen Untersuchungen wird s. Z. an dieser Stelle berichtet werden.

357. M. Busch: Die Constitution der Urazine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901).

Pinner hat vor längerer Zeit¹⁾ beim Schmelzen von 1-Phenylsemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH.CO.NH}_2$, eine Verbindung stark saurer Natur erhalten, das sogenannte Diphenylurazin, für welches er eine der beiden Formeln



in Betracht zog. Nachdem dieselbe Substanz dann bald darauf von G. Heller²⁾ durch Erhitzen des Phenylcarbazinsäureäthylesters,

¹⁾ Diese Berichte 21, 1225 [1888].

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 282 [1891].