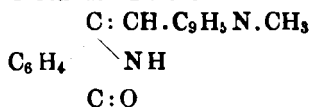


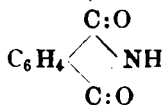
die Iminogruppe in viel festerer Bindung als das α -Phtalin. Diese Thatsache kann nur durch die Formel:



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.

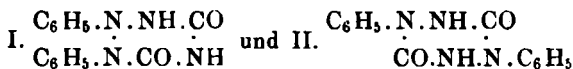
Seit Beendigung dieser Versuche fand der Eine von uns einen bei 185° schmelzenden, dem Chinophtalon vom Schmp. 234° isomeren Körper, welcher wahrscheinlich ein Indandionderivat ist. Ferner wurden die Bromderivate der Chinophtalone und deren Alkalisalze erneutem Studium unterzogen. Ueber die Resultate 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

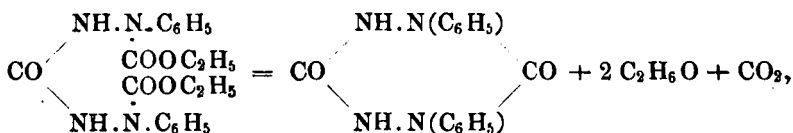


in Betracht zog. Nachdem dieselbe Substanz dann bald darauf von G. Heller²⁾ durch Erhitzen des Phenylcarbaminsäureäthylesters,

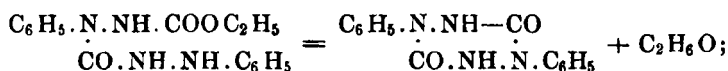
¹⁾ Diese Berichte 21, 1225 [1888].

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 282 [1891].

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, gewonnen worden war, hat man mit letztgenanntem Forscher die zweite der Pinner'schen Formeln angenommen, mit der sich auch die von Stern und mir¹⁾ gelegentlich beobachtete Bildung aus phenylcarbazinsäurem Kalium und Phosgen wohl vereinbaren liess. Das von Curtius und Heidenreich²⁾ entdeckte Bishydrazicarbonyl, als Diharnstoff $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}\cdot\text{NH} \\ \text{NH}\cdot\text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ angesehen, musste demnach als Stammsubstanz der Urazine gelten. Als Rupe und Labhardt³⁾ dann vor zwei Jahren aus dem Diphenylcarbaziddicarbonsäureäthylester durch Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure:



ein Diphenylurazin erhielten, das sich mit dem Pinner'schen als identisch erwies, schien die letztverzeichnete Formel den Vorzug zu verdienen, um so mehr, als bei dieser Synthese im Gegensatz zu den früheren die Condensation zum Urazolring sich innerhalb eines Moleküls vollzieht, dessen Bau bekannt ist. Aber auch die neue Formel musste zweifelhaft bleiben, da ich inzwischen mit C. Heinrichs das Diphenylurazin auf einem Wege erhalten hatte, der wiederum die ältere Auffassung plausibler erscheinen liess. Das Diphenylurazin entsteht nämlich auch, und zwar in ganz glatt verlaufender Reaction, aus dem 2.5-Diphenylcarbazidcarbonsäureester unter der Einwirkung von verdünnter Aetzalkalilauge; dem Verlauf dieses Processes glaubten wir folgendes Formelbild zu Grunde legen zu sollen,



jedenfalls liess sich aus unserem Carbazid ein Condensationsproduct der von Rupe und Labhardt angegebenen Form nicht erwarten.

— Vor einiger Zeit habe ich nun an anderer Stelle⁴⁾ bereits dargelegt, dass die vorhandenen Widersprüche sich lösen und alle die angeführten Synthesen in einfacher, ungezwungener Weise hinsichtlich ihres Verlaufs erklärt werden, wenn man in dem {Diphenylurazin

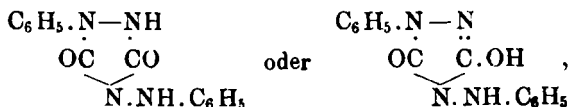
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 237 [1899].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 454 [1895].

³⁾ Diese Berichte 32, 16 [1899].

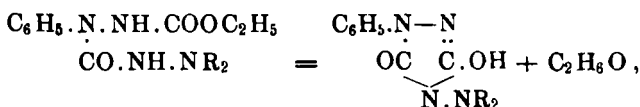
⁴⁾ Vergl. Chem. Centralblatt 1901 I, 933.

nicht mehr ein Tetrazin, sondern ein Triazol erblickt, d. h. demselben die Constitution eines 1-Phenyl-4-anilidourazols,

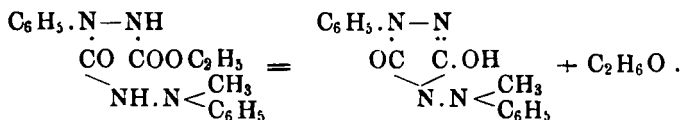


ertheilt. Zugleich konnte ich zeigen, dass auch das ganze Verhalten der sogenannten Urazine, deren eine ganze Reihe nach meiner Synthese gewonnen werden konnten, nur mit dieser neuen Auffassung in Einklang zu bringen sei.

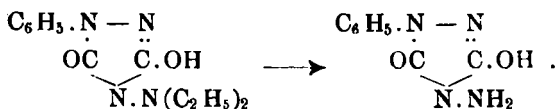
Es hat sich nunmehr auch der positive Beweis erbringen lassen, dass die l. c. geäußerte Anschauung den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, indem das Diphenyl- wie das Monophenyl-Urazin¹⁾ auf einem Wege erhalten wurden, der über die Constitution dieser Verbindungen keinen Zweifel mehr lässt. — In der citirten Arbeit wurden bereits einige Dialkylaminourazole beschrieben, die aus 5-Dialkylcarbazid-carbonsäureestern hervorgehen,



und deshalb hinsichtlich ihrer Constitution eindeutig bestimmt sind. Ein derartiges Urazolderivat entsteht auch aus dem 1-Phenyl-5-methylphenyl-carbazidcarbonsäureester:



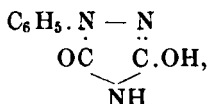
Aus diesem Phenyl-methylphenylamino-urazol liess sich nun mittels Jodwasserstoff die Methylgruppe eliminiren, wobei ein Körper resultirte, der sich thatsächlich identisch erwies mit »Diphenylurazin«, das somit einwandfrei als Phenylanilidourazol charakterisirt ist. In ganz analoger Weise konnte ich Phenyl-diäthylaminourazol²⁾ in das seinerzeit als Phenylurazin angesprochene 1-Phenyl-4-aminourazol überführen:



¹⁾ Busch und Heinrichs; diese Berichte 33, 460 [1900].

²⁾ Chem. Centralblatt 1901, I, 936.

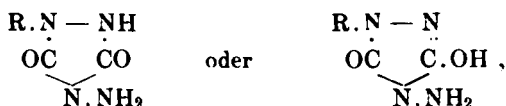
Die durch salpetrige Säure herbeigeführte Umwandlung des letztgenannten Körpers in Phenylurazol,



findet darin ihre einfachste Erklärung, worauf in der früheren Abhandlung bereits hingewiesen wurde, während dieser Vorgang im Lichte der bisherigen Anschauung als eine merkwürdige Eliminirung eines im Ring gebundenen Stickstoffatoms erschien, die ja allerdings nicht ohne Analogie dastand¹⁾.

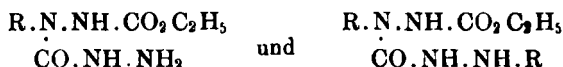
Bezüglich des chemischen Verhaltens der Aminourazole bleibt der gänzliche Mangel an Basicität bemerkenswerth und dies um so mehr, als auch nach Ersatz des die saure Natur bedingenden Wasserstoffatoms durch Alkyl basische Eigenschaften nicht zum Ausdruck kommen.

Die Frage, ob die Aminourazole in der Keto- oder Enol-Form vorliegen,

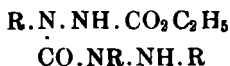


hat sich bezüglich der Methylverbindung zu Gunsten der letzteren Formel entscheiden lassen, indem sich mit Hülfe der Zeisel'schen Methode der Nachweis der Methoxyl-Gruppe erbringen liess; auch scheint mir die ausgeprägt saure Natur mit der Enolform gut übereinzustimmen. Die Aminourazole wären demnach präzise als 3-Oxy-4-amino-5-triazolone zu bezeichnen, jedenfalls sollte der Name »Urazine« für die in Rede stehende Gruppe von Verbindungen in Zukunft in Wegfall kommen.

Die nunmehr feststehende Thatsache, dass aus den Carbaziden,



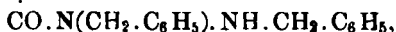
bei der Abspaltung nur der fünfgliedrige Ringcomplex des Triazols gebildet wird, veranlasste mich, schliesslich noch das Verhalten eines Carbazids der Form



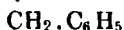
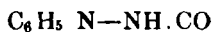
zu prüfen, bei welchem die Condensation, falls eine solche überhaupt eintrat, nur zu einem sechsgliedrigen Ring führen konnte. Einen

¹⁾ Vergl. Pinner, diese Berichte 27, 998 u. 1006 [1894]; Ann. d. Chem. 297, 237, sowie Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 69 [1900].

Carbazidester der gedachten Art fand ich in dem Phenyl-dibenzylcarbazidcarbonsäureester,



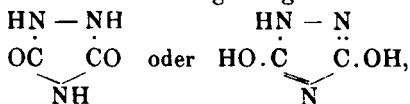
der sich ohne Schwierigkeit aus dem α -Carbonylchlorid des Phenylcarbazinsäureesters und *symm.* Dibenzylhydrazin darstellen liess. Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Carbazidcarbonsäureestern, die beim Erwärmen mit Natronlauge mit Leichtigkeit verseift, bezw. zu Urazolen condensirt werden, zeigt das genannte Dibenzylderivat eine auffallende Beständigkeit gegen Aetzalkali. Die schliesslich durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali erzwungene Verseifung führte auch hier, jedoch in mangelhafter Ausbeute, zu einem Anhydroproduct, das zweifellos ein Tetrazin, das



Phenyl-dibenzyl-diketotetrazin

darstellt; wir haben somit hier den ersten, bisher bekannten Abkömmling des hypothetischen Diharnstoffs, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$, vor uns, ein wirkliches Urazin nach der ursprünglichen Pinner'schen Auffassung.

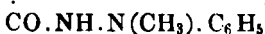
Die mitgetheilten Beobachtungen zeigen nämlich, dass sich der Bildung des Urazinringes, wie der Diketotetrazin-Complex weiterhin genannt werden mag, erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen, während im Gegensatz dazu das fünfgliedrige Triazolon,



leicht und gern entsteht, ein Umstand, der auch in den bereits bekannt gewordenen, verschiedenen Synthesen derartiger Verbindungen zum Ausdruck kommt.

Experimentelles.

2-Phenyl-5-methylphenylcarbazid-1-carbonsäure-äthylester,



Wird Phenylcarbazinsäureäthylester- α -carbonylchlorid¹⁾, gelöst in etwa der doppelten Gewichtsmenge Alkohol, mit *as*.-Methylphenylhydrazin (2 Mol.-Gew.) zusammengebracht, so giebt sich der Eintritt der

¹⁾ Diese Berichte 33, 460 [1900].

Reaction bald durch lebhafte Erwärmung der Flüssigkeit zu erkennen. Das Reactionsproduct wurde, nachdem die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert war, durch Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Carbazid in farblosen Nadelchen, die bei 162° zu erweichen beginnen und bei 164—165° schmelzen; es wird von Aether nur sehr wenig aufgenommen, erheblich mehr von siedendem Benzol; in Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, in Gasolin unlöslich.

0.2538 g Sbst.: 38.7 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{17}H_{20}O_3N_4$. Ber. N 17.07. Gef. N 16.88.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Carbazids wurde auf tropfenweisen Zusatz von Wasser ein krystallinisches Product abgeschieden, das sich als ein Gemenge zweier verschiedener Körper erwies, die durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnten, und zwar war der schwerer lösliche Theil identisch mit oben genanntem Carbazid. Glatte gelingt die Trennung durch Erwärmen des Gemenges mit verdünnter Natronlauge, wobei der Phenylmethylphenylcarbazidcarbonsäureester unter Condensation zu dem unten beschriebenen Urazol in Lösung geht, während das andere Product unverändert zurückbleibt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden, flachen, spiessigen Gebilden, aus Benzol-Gasolin in schönen, wasserklaren, gut ausgebildeten Prismen. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, weniger in Aether, schwer in Gasolin. Schmp. 117°. Der Körper erwies sich bei der Analyse als der 2-Phenyl-4-methylphenyl-semicarbazidcarbonsäureäthylester,

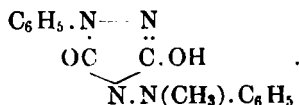
$C_6H_5.N.NH.CO_2C_2H_5$
 $CO.N(CH_3).C_6H_5$, entstanden durch eine Verunreinigung des angewandten käuflichen Methylphenylhydrazins mit Monomethylanilin.

0.1314 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 13.45. Gef. N 13.74.

Bemerkenswerth ist, dass dieser Semicarbazidester durch Natronlauge nicht angegriffen wird (selbst nicht beim Aufkochen mit alkoholischem Kali), während alle anderen Ester dieser Art, bei denen gleichzeitig die Möglichkeit der Condensation zum Urazolring gegeben ist, so auffallend leicht und glatt durch Alkali verseift werden.

1-Phenyl-4-methylphenylamino-urazol,



Der Phenylmethylphenylcarbazidcarbonsäureester wird von verdünntem Aetzkali beim Erwärmen auf 70—80° glatt gelöst; beim

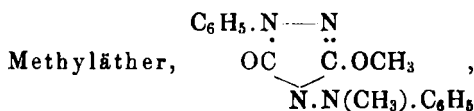
Ansäuern mit Schwefelsäure fällt ein weisses Product nieder, das aus Alkohol in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 167—168° krystallisirt; dieselben lösen sich leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Chloroform, weniger leicht in Benzol und schwer in Aether. Der Körper erwies sich bei der Analyse als das erwartete Aminourazol¹⁾, das gleich den bisher bekannten Urazolabkömmlingen durch stark saure Natur charakterisirt ist; es wird von Ammoniak wie von Sodalösung spielend aufgenommen.

0.1799 g Sbst.: 0.4227 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.1904 g Sbst.: 34.1 ccm N (18°, 729 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₄. Ber. C 63.83. H 4.96, N 19.86.

Gef. » 64.08, » 4.83, » 19.83.

Der



entsteht, wenn die alkoholische Lösung des Urazols unter Zugabe der molekularen Mengen Aetzkali und Jodmethyl ca. eine Stunde am Rückflusskühler unter Quecksilberverschluss gekocht wird. Die leicht lösliche Methylverbindung kam nach dem Einengen der Flüssigkeit und vorsichtigen Zusatz von Wasser krystallinisch zur Abscheidung; sie bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die bei 101° erweichen und bei 103° vollends schmelzen. Der Körper ist indifferent gegen Säure wie gegen Alkali; leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether.

0.2633 g Sbst.: 44 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₄. Ber. N 18.92. Gef. N 18.74.

Ueberführung des 1-Phenyl-4-methylphenylaminourazols in 1-Phenyl-4-anilidourazol (»Diphenylurazin«).

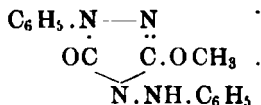
1/2 g Methylverbindung wurde nach dem Vorgange von Herzig und Meyer²⁾ mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure in einem Kölbchen im Oelbad destillirt, wobei man die Temperatur zum Schluss bis auf 240° steigerte. Der Rückstand wurde behufs Entfernung der ziemlich reichlich entstandenen, schwarzen Zersetzungsproducte mit ganz verdünnter Natronlauge extrahirt und der aufgenommene saure Bestandtheil durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der in den gebräuchlichen Solventien schwer lösliche, bräunliche Niederschlag wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig ge-

¹⁾ Die frühere Angabe (loc. cit.), dass dieses Urazol nicht entstehe, war durch fehlerhafte Analysen veranlasst.

²⁾ Diese Berichte 27, 319 [1894].

reinigt; ich erhielt auf diese Weise bei 264° schmelzende Nadelchen, die sich identisch erwiesen mit 1-Phenyl-4-anilidourazol.

Methoxyl-Bestimmung im 1-Phenyl-3-methoxy-4-anilido-5-triazolon¹⁾ (Methyldiphenylurazin),

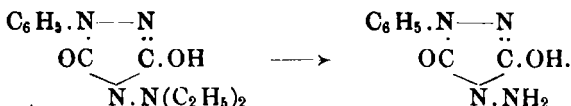


Die nach der Zeisel'schen Methode ausgeführte Bestimmung zeigte, dass die Methylgruppe in vorstehender Verbindung sich am Sauerstoff befindet, und ergab auch andererseits die dem Gehalt an CH_3 entsprechenden Zahlen.

0.2404 g Subst.: 0.1912 g AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4.\text{CH}_3$. Ber. CH_3 5.32. Gef. CH_3 5.07.

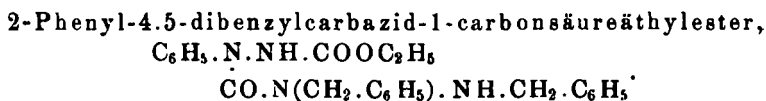
Ueberführung des 1-Phenyl-4-diäthylamino-urazols in 1-Phenyl-4-aminourazol (»Phenylurazin«).



Die Diäthylverbindung wurde in der oben beim Methylphenylaminourazol angegebenen Weise mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, die Destillation einmal wiederholt und der Rückstand wieder mit verdünnter Natronlauge behandelt; die hierbei auftretenden Ammoniakdämpfe zeigten, dass bei der Operation ein Theil des Urazols eine tiefergreifende Zersetzung erfahren hatte, jedoch entzog Natronlauge noch soviel eines sauren Körpers, dass sich dessen Identität mit 1-Phenyl-4-aminourazol ohne allen Zweifel nachweisen liess. Die alkalische Flüssigkeit lieferte beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen flockigen, bräunlichen Niederschlag, aus dem kein reines krystallinisches Product zu gewinnen war, dagegen schieden sich aus dem sauren Filtrat nach einiger Zeit in der Kälte glänzende Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in den schönen, die ganze Flüssigkeit durchziehenden, flachen Nadeln des Phenylaminourazols²⁾ gewonnen wurden. Die Substanz beginnt gegen 240° zu erreichen und schmilzt bei 244° unter schwachem Blasenwerfen.

¹⁾ Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol gewöhnlich in glasglänzenden Blättern (nicht in Nadeln wie früher loc. cit. irrthümlich angegeben ist) aus Benzol erhält man silberglänzende Blättchen, die bei 154° erweichen und bei 156° schmelzen.

²⁾ Diese Berichte 33, 460 [1900].



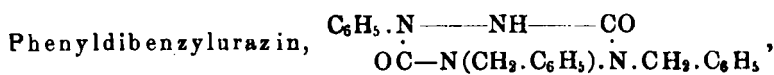
Das nach den Angaben von Curtius¹⁾ dargestellte *symm.*-Dibenzylhydrazinchlorhydrat wurde in ganz verdünnter Natronlauge suspendirt und die Base mit Aether aufgenommen; das Salz setzt sich wegen seiner geringen Löslichkeit nur langsam um, sodass längeres Schütteln mit Aether erforderlich ist. Der kurze Zeit über Pottasche getrocknete ätherische Auszug wurde mit der halben molekularen Menge des Phenylhydrazindicarbonsäureesterchlorids, das ebenfalls in wenig Aether gelöst war, versetzt, wobei sofort das salzsaure Dibenzylhydrazin in silberglänzenden Blättchen zur Abscheidung kam, ein Zeichen, dass die unter Bildung von Salzsäure erfolgende Reaction sofort eingetreten war. Das Filtrat lieferte beim Abdestilliren des Aethers das Carbazon als gelbliches, in der Kälte langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Die Ausbeute kommt der theoretisch berechneten nahe. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich; aus verdünntem Alkohol-Aether erhält man sehr schöne, lichtbrechende, wasserklare, schief abgeschnittene, vierseitige Säulen. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°, gegen 240° macht sich Blasenentwicklung bemerkbar (siehe unten).

0.211 g Sbst.: 0.5335 g CO₂, 0.122 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 725 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 68.90, H 6.22, N 13.40.

Gef. » 68.95, » 6.42, » 13.35.

Wie eingangs bemerkt ist, wird das vorliegende Carbazon durch Kochen mit Natronlauge nicht angegriffen; auch als eine alkalisch-alkoholische Lösung 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt worden war, konnte die Bildung eines sauren Körpers nicht constatirt werden; erst nach einstündigem Kochen war eine Säure in geringer Menge entstanden. Verschiedene Versuche ergaben, dass man die beste Ausbeute an



erhält, wenn der Phenyldibenzylcarbazoncarbonsäureester 3 Stdn. lang mit alkoholischem Kali gekocht wird. Die Reaktionsflüssigkeit erfährt alsdann auf Zusatz von Wasser immer noch eine erhebliche Trübung, die jedoch nicht mehr durch unverändertes Carbazon hervorgerufen wird; der ätherische Auszug der alkalischen Lösung hinterliess vielmehr beim Verdunsten ein theilweise blättrig-krystallinisch erstarrendes Oel, und zwar erwies sich der krystallinische Antheil

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 92 [1900].

als Dibenzylhydrazin. Unter den angegebenen Bedingungen erleidet das Carbazid also bereits einen theilweisen Zerfall. Die vom Aether befreite alkalische Flüssigkeit scheidet beim Ansäuern glänzende Blättchen ab, welche, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, die dem oben verzeichneten Urazin entsprechende Zusammensetzung aufwiesen. Ausbeute 50 pCt. der theoretisch berechneten. Der Körper bildet farblose Blättchen, die in vollkommen reinem Zustande bei 180° schmelzen; er löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol, am leichtesten in warmem Eisessig, wenig in Aether.

Das Urazin besitzt nicht die stark saure Natur der Urazole und Aminourazole; von Ammoniak wie Sodalösung wird es erst bei Siedetemperatur langsam gelöst. Basische Eigenschaften sind nicht vorhanden.

0.1774 g Sbst.: 0.4638 g CO₂, 0.0917 g H₂O. — 0.1776 g Sbst.: 23.1 ccm N (13°, 732 mm).

C₂₂H₂₀N₄O₂. Ber. C 70.97, H 5.36, N 15.05.

Gef. » 71.30, » 5.74, » 14.79.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger¹⁾ in Aceton als Lösungsmittel:

Ber. M 372. Gef. M 367.

Das Phenyldibenzylurazin entsteht, neben anderen öligen Producten, auch beim Erhitzen das Phenyldibenzylcarbazoncarbonsäureesters auf 250°.

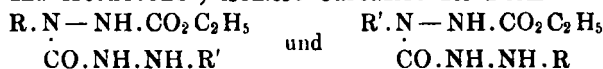
Bei der vorliegenden Untersuchung hatte ich mich der eifrigen Hülfe der HHrn. Dr. Ph. Ulmer und Aug. Walter zu erfreuen.

358. M. Busch und Alfred Grohmann: Synthesen in der Urazolreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

In Folgendem geben wir das experimentelle Material einer bereits vor Jahresfrist abgeschlossenen Arbeit, die zunächst in der Absicht unternommen wurde, in Anlehnung an die Untersuchung von Busch und Heinrichs²⁾ isomere Carbazide der Form



darzustellen und zu prüfen, ob die aus ihnen durch Alkoholabspaltung zu gewinnenden ringförmigen Condensationsproducte verschieden oder

¹⁾ Diese Berichte 31, 458 [1898].

²⁾ Diese Berichte 33, 435 [1900].