

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°.

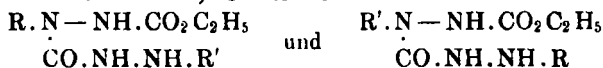
Bei der vorliegenden Untersuchung hatte ich mich der eifrigen Hülfe der HHrn. Dr. Ph. Ulmer und Aug. Walter zu erfreuen.

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

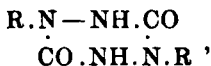


darzustellen und zu prüfen, ob die aus ihnen durch Alkoholabspaltung zu gewinnenden ringförmigen Condensationsproducte verschieden oder

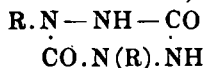
¹⁾ Diese Berichte 31, 458 [1898].

²⁾ Diese Berichte 33, 435 [1900].

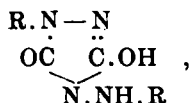
identisch seien. Die thatsächliche Verschiedenheit der erhaltenen, vermeintlichen »Urazine« wies u. a. seinerzeit darauf hin, dass das Diphenylurazin weder nach der Pinner'schen Formel



noch nach der von Rupe und Labhardt,



(vergl. die vorhergehende Abhandlung), zusammengesetzt sein können, da solch symmetrischer Bau der Urazinmolekel eine Isomerie bei Di-alkylderivaten nicht erwarten liess, während die inzwischen erwiesene Urazolformel

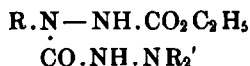


im vorliegenden Falle Isomerie bedingt.

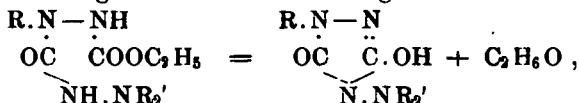
Im Uebrigen fanden wir, dass allgemein sowohl die Säurechloride



wie die Carbazide,



(wo R' auch H bedeuten kann), sich in der früher angegebenen Weise ohne Schwierigkeit gewinnen lassen und die Carbazidcarbonsäureester bei der Verseifung im Sinne der Gleichung

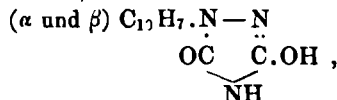


ohne Ausnahme spontan zu Ringmolekeln verdichtet werden. Ganz analog verhalten sich auch die Thiocarbazide



sodass die vorliegende Urazolsynthese eine ausgedehnte Anwendung zulässt.

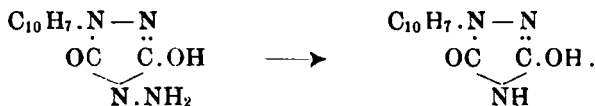
Schliesslich haben wir bei dieser Gelegenheit noch die Existenz der beiden Naphtylurazole,



sicherstellen können, die seinerzeit weder A. Pinner¹⁾ noch J. Thiele²⁾ nach ihren Methoden gewinnen konnten. Die beiden Derivate ent-

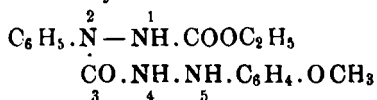
¹⁾ Diese Berichte 21, 1222 [1888]. ²⁾ Ann. d. Chem. 809, 192 [1899].

stehen analog dem Phenylurazol (vergl. die vorhergehende Abhandlung) aus den 1-Naphtyl-4-aminourazolen durch Eliminierung der Iminogruppe mittels salpetriger Säure:



Experimentelles.

2-Phenyl-5-paraanisylcarbazon-1-carbonsäureäthylester,

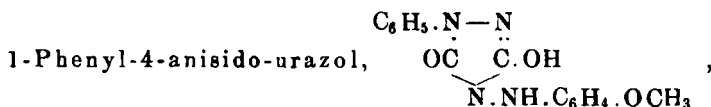


Wird die concentrirte alkoholische Lösung von Phenylcarbaminsäureester- α -carbonylchlorid mit eben solcher Lösung von Paraanisylhydrazin (2 Mol.-Gew.) versetzt, so erstarrt die Reactionsflüssigkeit nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse. Zur Entfernung des entstandenen salzsauren Anisylhydrazins und etwa nicht in Reaction getretenen Hydrazins wurde die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt und das ungelöst bleibende Carbazon behufs Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt, wobei farblose Nadelchen vom Schm. 161—162° resultirten. Leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

0.200 g Sbst.: 28 ccm N (9°, 739 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 16.27. Gef. N 16.36.

Das Carbazon wird von ganz verdünnter Natronlauge durch gelindes Erwärmen unter Gelbfärben der Flüssigkeit aufgenommen; beim Ansäuern fällt dann das



als weisser voluminöser Niederschlag aus. Das Product wird von Alkohol bei Siedetemperatur reichlich gelöst und schiesst daraus beim Erkalten in weissen, feinen Nadelchen an, die bei 205.5° schmelzen. Unlöslich in Aether und Benzol.

0.1909 g Sbst.: 30.6 ccm N (9°, 742 mm).

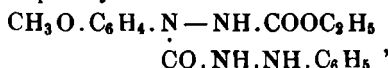
$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. N 18.79. Gef. N 18.87.

Paraanisylhydrazin- α -carbonylchlorid- β -carbonsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{COCl})\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$,

aus Anisylcarbaminsäureester und Phosgen. Der Carbaminsäureester wurde in der Weise dargestellt, dass *p*-Anisylhydrazin mit der äqui-

molekularen Menge Pyridin in Aether gelöst, Chlorkohlensäureäthylester in entsprechender Menge hinzugefügt und die Flüssigkeit zur Entfernung des entstandenen Pyridinchlorhydrats mit Wasser behandelt wurde. Der Aether hinterliess beim Abdestilliren ein tiefrothes Oel, dessen Lösung in wenig Benzol auf vorsichtigen Zusatz von Gasolin den Anisylcarbazinsäureester in feinen, gelblichen Nadelchen fallen liess. Schmp. 84°. 10 g Ester wurden, gelöst in Benzol, allmählich in 50 g siedender Phosgenlösung (käufl. 20-procent. Toluollösung) eingetragen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade in einer offenen Schale möglichst concentrirt. In dem Rückstand hatte sich das gesuchte Chlorid über Nacht in concentrisch gruppirten Nadelchen abgesetzt, die durch Umkrystallisiren aus Gasolin gereinigt wurden und alsdann den Schmp. 124° besaßen. Dieses Säurechlorid setzt sich mit Phenylhydrazin in Alkohol ganz glatt zum

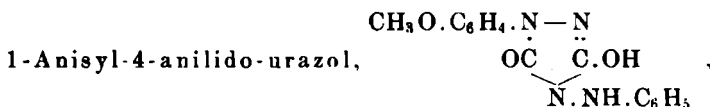
2-Anisyl-5-phenylcarbazid-1-carbonsäureester,



um, der sich aus verdünntem Alkohol in rundlichen Aggregaten von farblosen, feinen Nadelchen absetzt. Schmp. 184°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol.

0.1834 g Sbst.: 25.5 ccm N (9°, 729 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 16.27. Gef. N 16.03.



bildet sich aus dem eben beschriebenen Carbazid in bekannter Weise unter dem Einfluss von verdünnter Alkalilauge. Es wurde aus Alkohol in seidenglänzenden, feinen, weissen Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 242° lag, also ca. 40° höher als der des oben erwähnten Urazols, das aus dem isomeren Phenylanisylcarbazid resultirte. Das vorliegende Derivat besitzt im Uebrigen eine ähnliche Löslichkeit wie das Isomere; von Alkohol wird es jedoch bedeutend schwerer aufgenommen.

0.1549 g Sbst.: 0.3452 g CO_2 , 0.073 g H_2O . — 0.1665 g Sbst.: 27 ccm N (6°, 733 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 60.40, H 4.69, N 18.79.

Gef. » 60.77, » 5.23, » 19.03.

α -Naphthylcarbazinsäureäthylester,



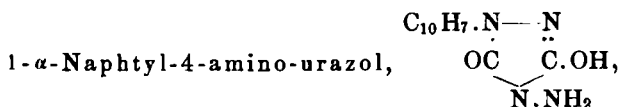
Wird α -Naphthylhydrazin in Benzollösung bei Gegenwart der molekularen Menge Pyridin mit Chlorkohlensäureäthylester versetzt, so

scheidet sich sofort eine dickflüssige, zumeist aus Pyridinchlorhydrat bestehende Masse an den Gefässwandungen ab. Man giesst die Lösung ab, engt sie etwas ein und fällt den Carbazinsäureester durch Gasolin. Weisse Blättchen vom Schmp. 107—108°. Aus dem zuerst niederfallenden öligen Product liess sich durch Behandeln mit Wasser ebenfalls noch etwas Ester isoliren.

0.2108 g Sbst.: 22.5 ccm N (9°, 727 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.26.

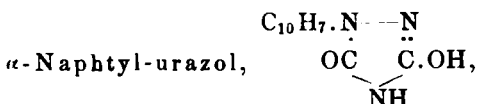
Das Chlorid, $C_{10}H_7.N(COCl).NH.CO_2C_2H_5$, aus dem Ester und Phosgen in bekannter Weise bereitet, wurde als rothbraunes, ziemlich zähflüssiges Oel erhalten, das nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen war. Bei einem Versuch ergab sich eine geringe Menge fast farbloser Krystallaggregate, die unscharf gegen 115° zusammensinterten. Wir haben uns um die weitere Reinigung des Körpers nicht länger bemüht, sondern das Oel direct mit Hydrazinhydrat unter Zugabe der zur klaren Lösung erforderlichen Menge Alkohol zusammengebracht. Unter Verzicht auf die Isolirung des gebildeten α -Naphthylcarbazidcarbonsäureäthylesters wurde gleich concentrirte Natronlauge zur Reactionsflüssigkeit gegeben, wobei sich Letztere in eine breiige krystallinische Masse verwandelte. Das ausgeschiedene Product gab sich als das Natriumsalz des gesuchten Urazols zu erkennen; aus der wässrigen Lösung desselben fällt verdünnte Schwefelsäure das



aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gewinnt man den Körper in farblosen, derben Blättern, die oberhalb 196° zu erweichen beginnen und bei 201° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, etwas weniger in heissem Wasser und absolutem Alkohol, so gut wie unlöslich in Aether und Benzol. Wie von Alkalilauge, wird das Urazol auch von Ammoniak und Sodalösung spielend aufgenommen.

0.122 g Sbst.: 24.9 ccm N (10°, 725 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_4$. Ber. N 23.14. Gef. N 23.30.



bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α -Naphthylaminourazol. Da Letzteres von Lösungsmitteln in der Kälte nur in geringer Menge aufgenommen wird, so führten wir die Operation in der Weise aus, dass wir die Substanz in verdünntem Alkohol unter

Zusatz der gerade genügenden Menge Natronlauge lösten, Natriumnitrit im Ueberschuss hinzufügten und nun unter Kühlung langsam Salzsäure eintropfen liessen. Dabei fiel ein gelbliches Product aus, das wir behufs Reinigung in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak aufnahmen und in dieser Lösung einige Zeit in der Wärme mit Thierkohle behandelten. Beim Ansäuern kam aus der von der Thierkohle abfiltrirten Lösung eine halbfeste Masse zur Abscheidung, die von siedendem Wasser zum grössten Theil aufgenommen wurde und daraus beim Erkalten in zu Büscheln vereinigten, glänzenden Nadelchen anschoss. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Schmp. 233—234°.

0.1013 g Sbst.: 16.2 ccm N (8°, 730 mm).

$C_{12}H_9O_2N_3$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.53.

β -Naphthylcarbazinsäureäthylester, $C_{10}H_7.NH.NH.CO_2C_2H_5$.

20 g β -Naphthylhydrazin wurden in ätherischer Lösung, der man 15 g Pyridin hinzugefügt hatte, mit Chlorkohlensäureäthylester (20 g) zusammengebracht, die Reactionsflüssigkeit zur Entfernung des salzsauren Pyridins tüchtig mit Wasser durchgeschüttelt und der Aether abdestillirt.

Die Benzollösung des rothen öligen Rückstandes lieferte auf vorsichtigen Zusatz von Gasolin den Carbazinsäureester in feinen verfilzten Nadelchen. Schmp. 105.5°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether. Das

Das Chl rid, $C_{10}H_7.N(COCl).NH.COOC_2H_5$, wird wie das der α -Verbindung gewonnen. Es bildet seidenglänzende, feine, weisse Nadeln (aus Gasolin), die bei 139° schmelzen und sich in Benzol und Aether leicht, in Alkohol etwas schwerer lösen.

0.2529 g Sbst.: 21.3 ccm N (9°, 738 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_2Cl$. Ber. N 9.57. Gef. N 9.83.



Der aus dem eben genannten Säurechlorid und Hydrazinhydrat resultirende Naphthylcarbazidcarbonsäureester liess sich gleich dem entsprechenden α -Derivat nicht ohne Weiteres isoliren; wir haben deshalb auch in diesem Falle von der Reindarstellung desselben abgesehen und die Reactionsflüssigkeit behufs Gewinnung des Urazols gleich mit Natronlauge versetzt. Die goldgelbe Lösung gab mit Schwefelsäure einen voluminösen, weissen Niederschlag; derselbe wurde abgesaugt, in verdünntem Alkohol unter Zngabe einiger Tropfen

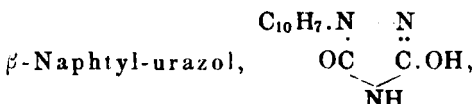
Natronlauge gelöst und die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, wobei das Urazol gleich in glänzenden, weissen Blättchen ausfiel. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich, auch schwer löslich in Eisessig, aus dem er in flachen Nadelchen oder Blättchen krystallisirt. Unlöslich in Aether und Benzol. Schmp. 265°.

0.1553 g Sbst.: 0.3898 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.2046 g Sbst.: 40.5 ccm N (10°, 748 mm).

C₁₃H₁₀O₂N₄. Ber. C 59.50, H 4.13, N 23.14.

Gef. » 59.67, » 3.69, » 23.31.

Die Ueberführung des vorliegenden Aminourazols in



geschah in der beim α -Naphtylurazol angegebenen Weise. Es wurde dabei übrigens zunächst ein Product erhalten, das sich durch sein Verhalten beim Schmelzen als unrein erwies und einen zu hohen Gehalt an Stickstoff besass, also wahrscheinlich noch mit unverändertem Aminourazol vermengt war.

Durch nochmaliges Behandeln mit Nitrit liess sich der Process der Entamidirung jedoch zu Ende führen; der nunmehr entstandene Körper bildete, nachdem er durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle gereinigt war, weisse, moosartig verzweigte Nadeln, die bei 287° schmolzen. Die Substanz wird von siedendem Wasser nur sehr schwer aufgenommen, besser von Alkohol, am leichtesten von heissem Eisessig; in Aether, Benzol und Chloroform ist sie fast unlöslich.

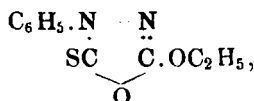
0.100 g Sbst.: 16.3 ccm N (16.5°, 742 mm).

C₁₂H₉O₂N₃. Ber. N 18.50. Gef. N 18.54.

Das β -Naphtylurazol wird gleich der α -Verbindung von verdünntem Ammoniak, wie von Alkalicarbonat spielend leicht gelöst.

Phenylhydrazin- α -thiocarbonylchlorid- β -carbonsäure-äthylester, C₆H₅·N(CSCl)·NH·COOC₂H₅.

Thiophosgen reagirt mit Phenylcarbaminsäureäthylester bei Siedetemperatur, wobei je nach den Bedingungen, unter denen die Einwirkung erfolgt, das vorstehende Chlorid oder das Phenyl-äthoxy-4-thiobiazolon¹⁾,



resultirt. Um Ersteres zu gewinnen, bringt man Thiophosgen in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 240 [1899].

zu gelindem Sieden und lässt durch den Kühler eine Lösung des Carbazinsäureesters in Lignoïn langsam einfließen; das Thiophosgen kommt im Ueberschuss zur Anwendung. Nach $1\frac{1}{2}$ –2-stündigem Sieden wird die anfangs trübe Flüssigkeit fast klar, während sich ein orangegelbes, zähes Oel an der Kolbenwandung abgesetzt hat. Ueberlässt man nun die eventl. filtrirte Flüssigkeit in einer Schale der Verdunstung, so kommt das bereits früher von Stern¹⁾ erhaltene Thiochlorid in gelblichen Krystallwarzen zur Abscheidung, die bei 115–116° schmelzen und für die weitere Verarbeitung hinlänglich rein sind. Die Ausbeute an Säurechlorid ist befriedigend, sie beträgt etwa 80 pCt. vom angewandten Carbazinsäureester.

2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-1-carbonsäureäthylester,
 $C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot COO C_2H_5$
 $CS \cdot NH \cdot C_6H_5$

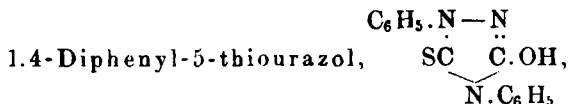
Der Phenylhydrazin- α -thiocarbonylchlorid- β -carbonsäureester vereinigt sich mit Anilin leicht und glatt zu vorstehendem Thiosemicarbazid. Man bringt das Chlorid mit Anilin (2 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammen, entfernt das entstandene salzsaure Anilin durch Wasser und krystallisirt das Reactionsproduct aus verdünntem Alkohol um. Feine, farblose Nadeln, die bei 145° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in heissem Benzol und Aether. Beim längeren Kochen der alkoholischen Lösung macht sich der Geruch nach Phenylsenföl bemerkbar, es findet dabei also ein theilweiser Zerfall in Phenylcarbazinsäureäthylester und Phenylsenföl statt; Versuche, das in Rede stehende Thiosemicarbazid andererseits aus den letztgenannten Componenten aufzubauen, führten nicht zum Ziel. Phenylsenföl trat mit dem Carbazinsäureester auch selbst bei höheren Temperaturen nicht in Reaction.

0.1301 g Subst.: 0.294 g CO_2 , 0.066 g H_2O . — 0.1241 g Subst.: 14.8 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_3S$. Ber. C 60.95, H 5.39, N 13.33.
 Gef. » 61.00, » 5.63, » 13.65.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 239 [1899]. Die Methode von Stern (Zusatz von Thiophosgen zur Benzollösung des Carbazinsäureesters und nachfolgendes $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen) führt zwar bei Verarbeitung von 1–2 g Ester zum Ziel: behandelt man jedoch grössere Mengen in dieser Weise mit Thiophosgen, so erhält man fast ausschliesslich Phenyl-äthoxy-4-thio-biazolon, das aus der Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Gasolin als dickflüssige Masse niederfällt und aus Benzol-Gasolin in den von Stern l. c. beschriebenen grossen Krystallen gewonnen wird.

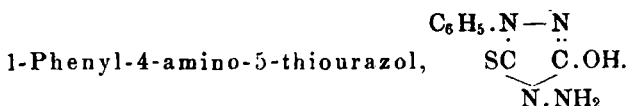
Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht das Semicarbazid bald in Lösung; aus dieser Lösung wird durch verdünnte Mineralsäure das



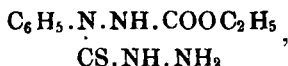
als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Das Product schiesst aus Alkohol in wasserklaren, feinen Nadelchen an, deren Schmelzpunkt bei 214—215° gefunden wurde; sie werden von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ziemlich leicht aufgenommen, kaum von Gasolin und Wasser.

0.0847 g Sbst.: 11.5 ccm N (16°, 751 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.64.



Das Ausgangsmaterial für die Synthese dieses Aminourazols bildet der 2-Phenylthiocarbazid-1-carbonsäureäthylester,



der bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylhydrazin- α -thiocarbonylchlorid- β -carbonsäureäthylester entsteht; da sich der Reindarstellung des Carbazids Schwierigkeiten in den Weg stellten, so haben wir auf dieselbe verzichtet, um so mehr als sie für die Gewinnung des Urazols nicht erforderlich ist. Das Thiochlorid wird in alkoholischer Lösung mit der doppelten molekularen Menge Hydrazinhydrat (50-procentige Lösung) versetzt, nach einiger Zeit ganz verdünnte Natronlauge hinzugefügt, gelinde erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; das dabei ausfallende weisse, krystallinische Product besteht aus Hydrazinsulfat und Aminourazol, welches letzteres dem Gemenge durch Auskochen mit absolutem Alkohol entzogen werden kann. Der alkoholische Auszug erstarrt beim Erkalten zu einem steifen Brei haarfeiner, verfilzter Nadelchen, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 191—192° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Aus Wasser, von dem reichliche Mengen in der Siedehitze aufgenommen werden, krystallisirt der Körper in derberen, glänzenden Nadelchen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. Die Substanz besitzt ausgeprägt saure Natur, sie wird von wässrigem Alkali wie von Alkalicarbonat und Ammoniak leicht gelöst.

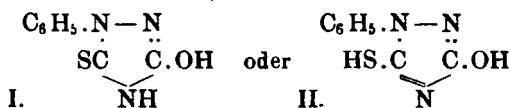
0.1518 g Sbst.: 35.4 ccm N (10°, 733 mm). — 0.1676 g Sbst.: 0.1887 g BaSO₄.

C₈H₈ON₄S. Ber. N 26.92, S 15.38.

Gef. » 26.93, » 15.45.

Unter der Einwirkung von salpetriger Säure wird das Phenylaminothiourazol unter Eliminirung der Aminogruppe in

1-Phenyl-5-thiourazol,

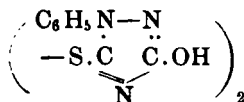


übergeführt. Phenylaminothiourazol wurde in Alkohol gelöst, überschüssige Natriumnitritlösung hinzugegeben und nun unter Kühlung tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt; dabei fiel ein mikrokristallinisches Pulver aus, das nur von Eisessig in grösserer Menge aufgenommen wurde, aus dieser Lösung aber wieder in derselben Form zum Vorschein kam. In Ammoniak löste es sich gelb, die Lösung wurde aber bald farblos und schied beim Ansäuern mit Essigsäure glänzende Nadelchen oder Blättchen ab. Dieses Product ist fast unlöslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol sowie in siedendem Wasser, aus welch' letzterem es in derben, flachen Nadeln oder langgestreckten Blättern auskristallisirt. Schmelzpunkt 229—230°.

0.119 g Sbst.: 22.5 ccm N (9°, 732 mm).

C₈H₇ON₃S. Ber. N 21.76. Gef. N 21.89.

Das zunächst erhaltene, schwer lösliche, mikrokristalline Pulver (Schmp. 220°) stellt vermuthlich das Disulfid



dar, welches unter der oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure aus dem Mercaptan (II. Formel) entstanden sein dürfte.

2,5-Diphenylthiocarbazid-1-carbonsäureäthylester,



Vereinigt man die ätherischen Lösungen von Phenylhydrazin- α -thiocarbonylchlorid- β -carbonsäureäthylester und Phenylhydrazin (2 Mol.), so fällt sofort salzsaures Phenylhydrazin aus, während das entstandene Carbazid aus der gleich abzufiltrirenden Lösung gewonnen wird. Weisse Blättchen, die bei 138° schmelzen. Leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Essigester, erheblich schwerer in Aether und Benzol.

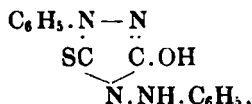
0.1727 g Sbst.: 0.3683 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 0.1776 g Sbst.: 27.2 ccm N (20.5°, 737 mm). — 0.2563 g Sbst.: 0.1852 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₂N₄S. Ber. C 58.18, H 5.45, N 16.96, S 9.69.

Gef. » 58.15, » 5.59, » 16.98, » 9.91.

Das vorliegende Thiocarbazid lässt sich mittels Aetzalkali in bekannter Weise zum

1-Phenyl-4-anilido-5-thiourazol,



condensiren, das aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten, wasserklaren Kryställchen erhalten werden kann, die sich bei längerem Liegen milchig trüben. Schmp. 184°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Substanz besitzt saure, aber keine basischen Eigenschaften.

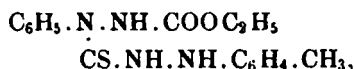
0.2022 g Sbst.: 0.4396 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 0.1798 g Sbst.: 31.4 ccm N (16.5°, 743 mm).

C₁₄H₁₂ON₄S. Ber. C 59.15, H 4.22, N 19.71.

Gef. » 59.29, » 4.26, » 19.90.

In derselben Weise wie der Diphenylthiocarbazid-carbonsäureester entsteht bei der Combination des Thiochlorids mit *p*-Tolylhydrazin in guter Ausbeute der

2-Phenyl-5-*p*-tolyl-thiocarbazid-carbonsäureäthylester,



der, aus Alkohol krystallisirt, farblose und zu Büscheln zusammenstehende Nadelchen bildet. Schmp. 133°.

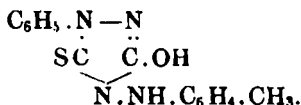
0.1411 g Sbst.: 0.3093 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1915 g Sbst.: 27 ccm N (12°, 736 mm).

C₁₇H₂₀O₂N₄S. Ber. C 59.30, H 5.81, N 16.27.

Gef. » 59.78, » 6.02, » 16.20.

Durch Behandeln mit Natronlauge bildet sich aus vorstehendem Carbazid das

Phenyl-*p*-toluidio-thiourazol,



Wasserhelle, feine Nadeln. Schmp. 190°.

Ausgehend vom Paratolylhydrazin-*o*-thiocarbonylchlorid- β -carbonsäureäthylester (analog dargestellt wie die entsprechende Phenylverbindung; gelbliche Nadeln vom Schmp. 109–110°),

erhält man die isomeren Phenyltolylderivate ebenso leicht und glatt wie die eben beschriebenen.

5-Phenyl-2-*p*-tolyl-thiocarbazid-1-carbonsäureäthylester,
 (*p*)CH₃.C₆H₄.N.NH.COOC₂H₅,
 CS.NH.NH.C₆H₅,

aus Paratolylhydrazin- α -thiocarbonylchlorid- β -carbonsäureester und Phenylhydrazin. Wasserhelle, derbe Krystalle (aus Alkohol), Schmp. 125°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol.
 0.2227 g Sbst.: 32 ccm N (15°, 736 mm).

C₁₇H₂₀O₂N₄S. Ber. N 16.27. Gef. N 16.29.

Das aus dem vorliegenden Carbazid zu gewinnende



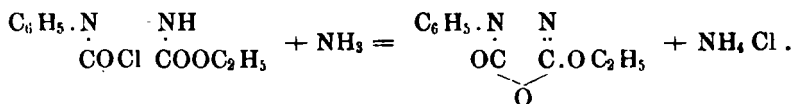
stellt farblose, feine Nadeln dar, die bei 219° schmelzen. Löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol.

359. M. Busch und C. Heinrichs: Ueber 1.4-Dialkylurazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Während Hydrazin und Alkylhydrazine sich mit den α -Carbonylchloriden der Carbazinsäureester, R.N(COCl).NH.CO₂C₂H₅, ganz glatt zu Carbazidcarbonsäureester vereinigen (vergl. die vorhergehende Abhandlung), lässt sich auf analogem Wege das Amid C₆H₅.N(CO.NH₂).NH.CO₂C₂H₅ nicht gewinnen; es zeigte sich vielmehr, dass Ammoniak dem Chlorid Salzsäure entzieht, wobei eine innere Condensation zum Phenyläthoxybiazolon¹⁾ erfolgt:



Dagegen verhalten primäre Aminbasen sich analog den Hydrazinen; es resultiren 2.4-Dialkylsemicarbazid-1-carbonsäureester, die von verdünnter Natronlauge schon bei gelindem Erwärmen

¹⁾ Journ. für pract. Chem. [2] 60, 239 [1899].