

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



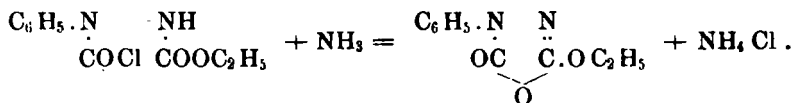
stellt farblose, feine Nadeln dar, die bei 219° schmelzen. Löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol.

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

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

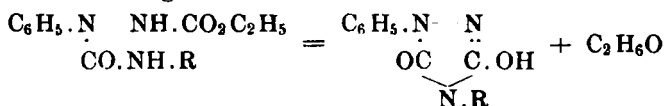
Während Hydrazin und Alkylhydrazine sich mit den α -Carbonylchloriden der Carbazinsäureester, R.N(COCl).NH.CO₂C₂H₅, ganz glatt zu Carbazidcarbonsäureester vereinigen (vergl. die vorhergehende Abhandlung), lässt sich auf analogem Wege das Amid C₆H₅.N(CO.NH₂).NH.CO₂C₂H₅ nicht gewinnen; es zeigte sich vielmehr, 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].

gelöst werden, wobei die Molekel unter Verlust von Alkohol sich im Sinne der Gleichung

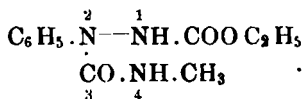


zu einem Triazolcomplex zusammenschliesst. Die so entstehenden 1.4-Dialkylurazole sind starke einbasische Säuren, die Alkalicarbonate zu zerlegen vermögen; sie gleichen in dieser Beziehung der Stammsubstanz, dem Urazol, wie dem ebenfalls schon länger bekannten 1-Phenylurazol.

Experimentelles.

Uebergiesst man das Phenylhydrazindicarbonsäureesterchlorid¹⁾ mit alkoholischem Ammoniak, so tritt unter Erwärmung vorübergehend Lösung ein; bald scheidet sich Salmiak ab, während auf Zusatz von Wasser das prächtig krystallisirende Phenyläthoxybiazolon gefällt wird. Auch beim Arbeiten in der Kälte, bei Verwendung von wässrigem Ammoniak wie festem Ammoniumcarbonat war das Reactionsproduct kein anderes.

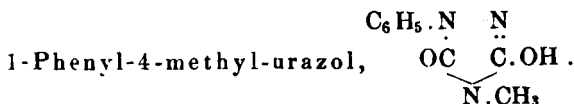
2-Phenyl-4-methyl-semicarbazid-1-carbonsäureäthylester,



Methylamin wirkt auf Phenylcarbazinsäureester- α -carbonylchlorid sehr heftig ein. Löst man das Chlorid in wenig Alkohol, fügt die für zwei Mol. berechnete Menge Methylamin (in 33-procentiger wässriger Lösung) hinzu, so steigert sich die Reactionstemperatur bis zum Sieden der Flüssigkeit. Aus der erkalteten Lösung wird auf vorsichtigen Zusatz von Wasser das oben genannte Carbazid in Nadelchen gefällt, den Rest gewinnt man aus dem Filtrat durch Verjagen des Alkohols. Das Product krystallisirt aus Benzol-Gasolin in farblosen Nadeln, die bei 131° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, auch in heissem Wasser, fast unlöslich in Gasolin.

0.2309 g Sbst.: 36.8 ccm N (22°, 744 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.66.



Der Phenylmethylsemicarbazidcarbonsäureester wird von verdünnter Natronlauge (ca. 5-procentig) beim Erwärmen leicht aufgenommen;

¹⁾ Diese Berichte 33, 460 [1900].

die Lösung wurde, damit man der vollständigen Condensation zum Urazol sicher sein konnte, einmal aufgeköcht und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Reactionsproduct als weisser voluminöser Niederschlag gefällt wurde. Wird die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, so scheidet sich das Urazol nach einiger Zeit gleich in Nadeln ab. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol gewinnt man farblose, glänzende Nadeln, die bei 224° schmelzen. Der Körper wird, wie alle nachstehend beschriebenen Urazole, am leichtesten von siedendem Eisessig aufgenommen, weniger von Alkohol, er ist schwer löslich in Benzol und heissem Wasser, kaum löslich in Aether und unlöslich in Gasolin.

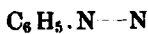
0.203 g Sbst.: 0.421 g CO_2 , 0.0897 g H_2O . — 0.1894 g Sbst.: 36.8 ccm N (20° , 744 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 56.54, H 4.71, N 21.98.

Gef. » 56.60, » 4.93, » 21.90.

Das Methylphenylurazol wird von wässrigem Ammoniak und Alkalicarbonat, wie von Aetzkali spielend gelöst; aus der Lösung in verdünnter Natronlauge kommt auf Zugabe von concentrirter Lauge das Natriumsalz in glänzenden verfilzten Nadelchen zur Abscheidung.

Im Gegensatz zu den 1.4-Diarylurazolen (siehe unten) wird das Methylphenylurazol nur schwer acetylirt; auch die Methylierung vollzieht sich, wie ein gelegentlicher Versuch ergab, nicht so leicht und glatt wie bei den erstgenannten Derivaten. Der Einfluss des in Nachbarstellung befindlichen Acyls macht sich also in einer grösseren Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffes geltend.



Die Acetylverbindung, $\begin{array}{c} \text{OC} \quad \text{C.O.CO.CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N.CH}_3 \end{array}$, bildet sich

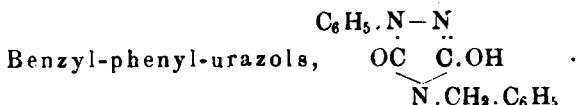
nur beim Erhitzen des Urazols mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. 1 g Methylphenylurazol wurde mit 5 g Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Nachdem das Anhydrid alsdann durch Aufkochen mit Wasser zerstört war, wurde die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt, wobei die Acetylverbindung sich flockig abschied. Das Acetylmethylphenylurazol krystallisirt aus Alkohol in schönen farblosen Nadeln, die bei 129° schmelzen; von Natronlauge wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen erfolgt bald Lösung unter Verseifung.

0.1526 g Sbst.: 24.1 ccm N (18° , 744 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 18.02. Gef. N 17.82.

$$\dot{\text{C}}\text{O}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5$$
$$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3. \quad \text{Ber. N } 13.41. \quad \text{Gef. N } 13.49.$$

Das Semicarbazid löst sich in verdünnter Natronlauge ebenfalls schon bei gelindem Erwärmen; beim Ansäuern geseht die Flüssigkeit zu einem steifen Krystallbrei des



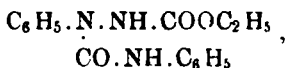
Das Urazol setzt sich aus alkoholischer Lösung in wasserhellen, langgestreckten, schief abgeschnittenen Täfelchen ab; es wird nur von siedendem, absolutem Alkohol und Eisessig in erheblicher Menge aufgenommen, in Wasser ist es fast unlöslich. Schmp. 232°.

0.1272 g Subst.: 18.2 ccm N (20.5°, 734 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.77.

Auf aromatische Amine wirkt das Chlorid der Phenylcarbazinsäureester- α -carbonsäure viel weniger energisch ein als auf aliphatische; zwar vollzieht sich die Reaction auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch ohne erhebliche Erwärmung; bei gelinder Wärmezufuhr ist sie in kürzester Frist beendet. Wir führten die Operation auch hier stets in concentrirter, alkoholischer Lösung aus; das resultirende Semicarbazid krystallisirt gewöhnlich direct aus und wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser vollends gefällt, wodurch zugleich das nebenher entstehende, salzsaure Amin in Lösung gehalten wird.

2.4-Diphenylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester,



aus Phenylcarbazinsäureester- α -carbonylchlorid und Anilin (2 Mol.). Aus verdünntem Alkohol schiesst das Semicarbazid in derben Nadeln an, die jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt aufweisen. Derselbe schwankte zwischen 107° und 123°. Durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir schliesslich schön ausgebildete, wasserhelle Prismen, deren Schmelzpunkt ziemlich scharf bei 123° gefunden wurde. Beim Trocknen im Toluolbad stieg der Schmelzpunkt auf 131°, zugleich erlitt die Substanz einen Gewichtsverlust, der $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallalkohol entspricht.

0.267 g Subst. verloren 0.0193 g.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Ber. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 7.15. Gef. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 7.21.

0.2128 g Subst.: 26 ccm N (11°, 740 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 14.04. Gef. N 14.18.

Den Diphenylsemicarbazidcarbonsäureester kann man andererseits auch aus Phenylcarbazinsäureester und Phenylisocyanat gewinnen. Fügt man zur gesättigten Benzollösung des Esters Phenylisocyanat, so scheidet sich das Carbazid unter lebhafter Erwärmung der Flüssig-

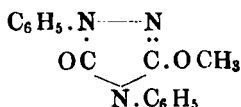
In Uebereinstimmung mit der angenommenen Enolform wird die Verbindung durch salpetrige Säure nicht angegriffen.

Acetyl-diphenylurazol, $C_{14}H_{10}ON_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Die Acetylierung des Diphenylurazols vollzieht sich ziemlich glatt bei etwa halbstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung schießt aus Alkohol in haarfeinen, langen, seidenglänzenden Nadeln an. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Schmp. 166° . Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird die Acetylgruppe leicht wieder abgespalten.

0.2171 g Sbst.: 28.1 ccm N (22° , 735 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 14.23. Gef. N 14.17.

Durch Behandeln mit Jodmethyl wird das Diphenylurazol leicht und glatt methyliert. Der resultirenden Methylverbindung darf in Analogie zum Methylderivat des Phenylanilidourazols (vergl. die Abhandlung von Busch in diesem Heft) mit ziemlicher Sicherheit die Constitution

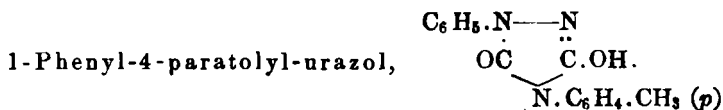


zuertheilt werden; sie ist demnach ein Methoxydiphenyltriazolon. Diphenylurazol wurde mit der zur Salzbildung erforderlichen Menge Aetzkali in Methylalkohol gelöst und mit Jodmethyl eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Druck erhitzt. Nachdem alsdann das überschüssige Jodmethyl verjagt war, wurde das Methylierungsproduct aus der schwach alkalischen Flüssigkeit durch Wasser gefällt. Die in vorzüglicher Ausbeute ausfallende Methylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schön ausgebildeten, wasserhellen, langen, spröden Nadeln, die bei 134° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether und Benzol. Durch den Eintritt der Methylgruppen hat das Urazol natürlich seine Säurenatur eingebüsst; doch sind basische Eigenschaften ebensowenig wie beim Urazol vorhanden.

0.2185 g Sbst.: 30.7 ccm N (20° , 739 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.62.

Im Folgenden seien noch kurz die Eigenschaften der beiden isomeren Phenylparatolylurazole angegeben, die sich wie das Diphenylderivat ohne Schwierigkeit gewinnen liessen.



Der für die Darstellung dieses Urazols erforderliche Phenyltolylsemicarbazidcarbonsäureäthylester (aus Phenylcarbazin-

säureester- α -carbonylchlorid und Paratoluidin), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$,
 $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$,
 bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Blättchen vom
 Schmp. 134° .

0.1868 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 738 mm).

$$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3. \quad \text{Ber. N } 13.41. \quad \text{Gef. N } 13.54.$$

Das aus diesem Carbazid unter dem Einfluss von wässrigem Aetzalkali entstehende Urazol krystallisirt aus absolutem Alkohol in sehr feinen, verfilzten Nadelchen, aus Eisessig, von dem es am leichtesten gelöst wird, in derben Nadeln. Fast unlöslich in Aether und Benzol. Schmp. 189—190°.

0.1801 g Sbst.: 25.4 ccm N (18°, 740 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.85.

1-Paratolyl-4-phenyl-urazol,

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdots \text{N} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{OC} \quad \quad \text{C} \cdot \text{OH} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Für die Gewinnung dieses Urazols geht man vom *p*-Tolylcarbazinsäureäthylester aus, der sich aus Tolyhydrazin und Chlorkohlensäureester nach der früher für die Phenylverbindung angegebenen Methode in guter Ausbeute erhalten lässt. Der in den gebräuchlichen Solventien leicht lösliche Ester stellt farblose oder schwach gelbliche, derbe Nadeln (aus Ligroin) dar, die bei 89—90° schmelzen.

0.1466 g Subst.: 19.5 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.82.

Das Chlorid der α -Carbonsäure, $C_7H_7 \cdot N(COCl) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, bildet sich, wenn man die Lösung des Esters (10 g) in Benzol allmählich in eine siedende, 20-procentige Toluollösung von Phosgen (75 g) einträgt. Die auf dem Wasserbade möglichst eingedampfte Reaktionsflüssigkeit liefert beim Verrühren mit etwas Ligroin einen Krystallbrei, aus dem durch Umkrystallisiren aus Ligroin das Säurechlorid in weissen Nadelchen vom Schmp. 94^0 gewonnen wird.

0.1663 g Sb_{st.}: 0.093 g Ag Cl.

$$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl. Ber. Cl 13.83. Gef. Cl 13.88.}$$

Das Chlorid setzt sich mit Anilin zum 2-*p*-Tolyl-4-phenyl-semicarbazid-1-carbonsäureester, $C_7H_7 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 C_2H_5$, um, welcher aus verdünntem Alkohol in stark glänzenden, flachen Nadelchen krystallisirt, die von den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Ligroin, in welchem sie fast unlöslich sind, leicht aufgenommen werden. Schmp. 96—97°. Das Semicarbazid liefert beim Behandeln mit Natronlauge in bekannter Weise das 1-*p*-Tolyl-

4-phenyl-urazol, welches aus absolutem Alkohol in glänzenden Blättern zur Abscheidung kommt. Die Substanz erweicht oberhalb 195° und schmilzt bei 201° , sie wird nur von siedendem Alkohol und Eisessig in grösseren Mengen aufgenommen.

0.155 g Sbst.: 21.6 ccm N (18° , 740 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.66.

360. Alfred Stock und Walther Doht: Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Antimonwasserstoff, SbH_3 , war bisher in reinem Zustande nicht bekannt. Man nahm vielmehr an — wie unsere im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, zu Unrecht —, dass das Gas schon bei sehr niedriger Temperatur dissociirt und daher bei gewöhnlicher Temperatur nur mit einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff gemengt zu erhalten sei.

Entdeckt wurde der Antimonwasserstoff 1837 von Lewis Thompson¹⁾ und unabhängig von diesem durch Pfaff²⁾. Beide fanden, dass Antimonverbindungen im Marsh'schen Apparate dem Arsen entsprechende Reactionen zeigen. Noch in demselben Jahre veröffentlichte Simon³⁾ ausführlichere Untersuchungen über das neue Gas, sein Verhalten gegen verschiedene Reagentien, vornehmlich aber über seine Unterscheidung vom Arsenwasserstoff. Diese letztere Frage interessirte überhaupt in den nächsten Jahren die Chemiker, welche sich mit dem Antimonwasserstoff beschäftigten, am meisten. Die französische Akademie ernannte wiederholt Commissionen zur Prüfung der wegen ihrer Bedeutung für die gerichtliche Chemie wichtigen Marsh'schen Probe. So kommt es, dass man über das analytische Verhalten des neuen Gases bald völlig unterrichtet war; um so weniger wusste man aber von seinen übrigen Eigenschaften, da alle Darstellungsmethoden neben einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff nur äusserst wenig Antimonwasserstoff lieferten. Die Angaben der verschiedenen Verfasser widersprechen sich denn auch zum grossen Theile; die Einen⁴⁾ hielten ihn für geruchlos, andere meinten, er rieche nach Arsenwasserstoff u. dergl. mehr. Einige der Autoren haben zweifellos fast reinen Wasserstoff mit minimalen

¹⁾ London und Edinb. phil. Mag. May 1837, 353; auch Journ. f. prakt. Chem. 11, 369 [1837].

²⁾ Pogg. Ann. 42, 339 [1837]. ³⁾ Pogg. Ann. 42, 563 [1837].

⁴⁾ Vergl. Capitaine, Journ. de Pharm. 1839, 516.