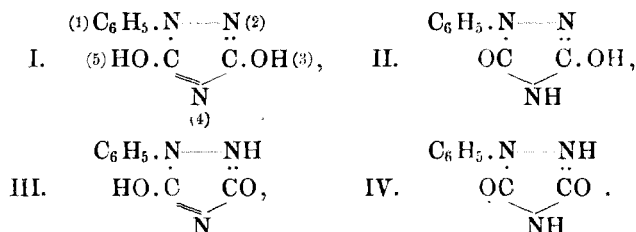


81. S. F. Acree: Ueber die Constitution des Phenylurazols.

(Eingegangen am 1. October 1901.)

Das Phenylurazol wurde zuerst von Pinner¹⁾ dargestellt, und seitdem sind mehrere seiner Derivate beschrieben worden. Von den verschiedenen Formeln, welche dieser Verbindung beigelegt wurden, muss eine der folgenden fünf zutreffend sein:

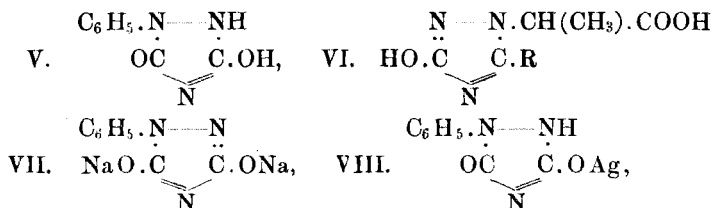


Im Nachstehenden wird der Nachweis erbracht, dass von diesen Formeln V (s. unten) die einzige ist, welche mit den erhaltenen Resultaten im Einklang steht. Die Verbindung erscheint demnach als 1-Phenyl-3-oxy-5-keto-2.5-dihydrotriazol.

Von Bailey und Acree²⁾ ist gezeigt worden, dass Triazolylpropionsäuren vom Typus VI starke zweibasische Säuren sind, welche sich, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator, mit 2 Mol.-Gew. Natronhydrat scharf titrieren lassen; d. h. der Complex



im Triazolring verhält sich wie eine stark saure Gruppe und giebt neutrale Natrium- und Silber-Salze. Besässe das Phenylurazol eine der Formeln I, II oder III, so sollte es ein neutrales Dinatrium- oder Disilber-Salz der Formel VII geben. Phenylurazol ist aber, wie sich durch die Titration mit Natronhydrat (Indicator: Phenolphthalein) nachweisen liess, eine einbasische Säure und bildet nur ein



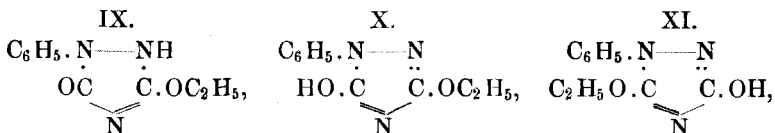
Monosilbersalz. Für das Phenylurazol kommen hiernach nur noch die Formeln IV und V in Betracht. Da es mit Eisenchloridlösung, gerade so wie dies Phenol, Acetessigester und Triazole³⁾ thun, eine violette Färbung giebt, so wird es sehr wahrscheinlich, dass es die

¹⁾ Diese Berichte 20, 2360 [1887]; 21, 1220 [1888].

²⁾ Diese Berichte 33, 1520 [1900]. ³⁾ Bailey, Acree, loc. cit.

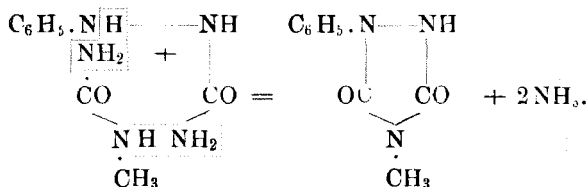
Enolgruppe $\text{N}:\text{C}(\text{OH})$. enthält. Hierdurch wird Formel IV ausgeschlossen, und das Phenylurazol muss die Formel V besitzen.

Das bereits erwähnte Silbersalz hat demnach Formel VIII, und analog muss auch das Natriumsalz constituiert sein. Wird das Silbersalz in kaltem absolutem Aether mit Jodäthyl behandelt, so bildet sich das in Alkalien unlösliche 1-Phenyl-3-äthoxy-5-keto-2.5-dihydrotriazol (IX). Eine mit diesem Aether isomere Verbindung X, welche die Äthoxygruppe ebenfalls in Stellung 3 enthält, ist von Wheeler¹⁾ dargestellt worden; sie erwies sich, wie zu erwarten stand, als alkalisch. Die Iminogruppe des Triazols ist demnach nicht sauer genug, bezw. giebt keine hinreichende Anzahl von Wasserstoff-Ionen, um in wässriger Lösung neutrale Salze zu erzeugen; steht diese Iminogruppe aber neben einer Ketogruppe, so können neutrale Salze mit dem Complex $\text{N}:\text{C}(\text{ONa})$ dargestellt werden. Auch die isomere 5-Äthoxyverbindung der Form XI dürfte sich zweifellos fähig erweisen, Salze zu bilden.



Durch Behandeln des Phenylurazols in Form seines Silber- oder Natrium-Salzes mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung bei 100° bildet sich das 2-(N)-Methylderivat, welches bei $183 - 185^\circ$ schmilzt. Diese Substanz ist zweifellos identisch mit dem Methyl-phenylurazol vom gleichen Schmelzpunkt, welches Busch und Heinrichs²⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Phenyl-2-methyl-4-aminourazol gewonnen haben. Die Genannten schreiben dieser Aminoverbindung die isomere Urazinformel XII (S. 555) zu; doch sollte ein derartiges Urazinderivat in Alkalien löslich sein, und seine Methoxylgruppe müsste sich durch Einwirkung von Salzsäure verseifen lassen. Beide Eigenschaften besitzt das sogenannte Urazin jedoch nicht.

Das isomere 1-Phenyl-4-methyl-urazol wurde nach einem Verfahren dargestellt, welches die Bildung der 2-Methylverbindung ausschloss. Als Phenylsemicarbazid mit Methyl(-acetyl)harnstoff auf 200° erhitzt wurde, trat eine Reaction ein, welche sich wie folgt interpretiren lässt:



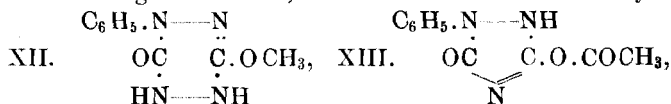
¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 1900, 377.

²⁾ Diese Berichte 33, 455 [1900].

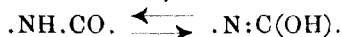
Dieses 4-Methylderivat schmilzt bei 225° und wird von concentrirter Salzsäure auch bei 100° nicht angegriffen.

Da das Phenylurazol von Alkyljodiden bei Gegenwart von Alkali in Stellung 2 alkylirt wird, so beabsichtigen wir, auf diesem Wege einige Homologe desselben darzustellen; andererseits sollen die 4-Alkylderivate durch Condensation von Phenylsemicarbazid mit geeigneten Alkylharnstofften bereitet werden.

Falls die obige Formel V für das Phenylurazol zutrifft, mussten zwei verschiedene Reihen von Acylderivaten — *N*- und *O*-Acylderivate — existiren. Da die *N*-Acylderivate als Säureamide aufzufassen sind, so mussten sie relativ beständig sein; andererseits stand zu erwarten, dass die *O*-Acylderivate als echte Säureanhydride durch Alkohol und Wasser leicht hydrolysirt werden würden. Beide Vermuthungen fanden wir bestätigt. Wird das Silbersalz des Phenylurazols mit Acetylchlorid in kalter Benzollösung behandelt, so tritt langsam Reaction ein, und aus der Lösung lässt sich ein Oel abscheiden, welches Formel XIII besitzt und sich in Berührung mit Wasser langsam, beim Kochen mit Alkohol schon innerhalb weniger Minuten unter Abscheidung von reinem, bei 264° schmelzendem Phenylurazol



spaltet. Das isomere *N*-(2)-Acetyl-phenyl-urazol wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylurazol erhalten und liess sich durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol reinigen. Im Gegensatz hierzu ist das neutrale 2,3-Diacetyl-phenylurazol gegen Wasser so empfindlich, dass es aus einem Lösungsmittel wie Benzol umkrystallisirt werden muss. Beim Behandeln mit Wasser verliert es die *O*-Acetylgruppe in Stellung 3 und geht in das saure *N*-(2)-Acetyl-1 phenyl-urazol) über. Dies ist ein schönes Beispiel dafür, wie viel beständiger die *N*-Acylderivate von Urazolen, Triazolen u. s. w. sind als die *O*-Derivate. In gleicher Weise erhält man nach einstündigem Kochen von 3-Acetoxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure²⁾ oder 3-Acetoxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureäthylester mit 75-procentigem Alkohol beim Abkühlen der Lösung eine Fällung von reiner 3-Oxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure bzw. von reinem 3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureäthylester; hierdurch giebt sich auch in diesem Falle die vollständige Hydrolyse der *O*-Acetylgruppe zu erkennen. Diese und noch viele andere Beispiele veranlassen uns zu der Meinung, dass die *N*-Derivate von Urazolen, Triazolen u. s. w. mit dem Complex



¹⁾ Thiele und Schleussner, Ann. d. Chem. 295, 171.

²⁾ Bailey, Acree, diese Berichte 33, 1531 [1900].

weit stabiler sind als die *O*-Acylderivate, welche Letztere von Alkohol und Wasser bei weitem leichter hydrolysiert werden.

In Gemeinschaft mit Hrn. J. R. Bailey aus Texas bin ich zur Zeit mit einer Arbeit über Urazol- und Thiourazol-1-Propionsäuren beschäftigt. Ferner werden im hiesigen Laboratorium auch das 1-Phenyl-3,5-dithiourazol und das 1-Phenyl-3-(oder -5)-thio-5-(oder -3)-oxyurazol untersucht. Hierbei soll auch die molekulare Leitfähigkeit dieser Verbindungen und ihrer Salze ermittelt werden. Wir bitten deshalb, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Experimenteller Theil.

Das Phenylsemicarbazid wurde nach der Widman'schen Methode¹⁾ dargestellt. Zu einer Lösung von 20 g Phenylhydrazin und 15 g Essigsäure in 250 ccm Wasser, welche bei -5° erhalten wurde, gab man die theoretische Menge Kaliumcyanat, gelöst in wenig kaltem Wasser, hinzu. Das Phenylsemicarbazid fiel sofort aus und besass nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 172° . Die Ausbeute betrug 23.5 g.

Durch 4-stündiges Kochen von 5 g Phenylsemicarbazid mit 3.5 g Chlorkohlensäureester in 50 ccm Essigester am Rückflusskühler wurde der Phenylsemicarbazid-dicarbonsäure-diäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, erhalten. Beim Abkühlen der Flüssigkeit schied sich die Substanz als eine weisse Masse aus, welche bei 172° ohne Zersetzung schmolz. Durch Vermischen mit einer Probe Phenylsemicarbazid, welches ebenfalls bei 172° schmilzt, sank der Schmelzpunkt auf $140-150^{\circ}$. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser besass die Substanz den Schmp. 154° ; die wieder erstarrte Schmelze verflüssigte sich erst bei 172° . Eine Probe des Esters, welche wie oben dargestellt war, schied sich beim Abkühlen der Essigesterlösung nicht aus; als das Lösungsmittel verdampft wurde, schmolz der Rückstand bei 154° und änderte diesen Schmelzpunkt durch Vermischen mit dem aus Wasser umkrystallisirten, ebenfalls bei 154° schmelzenden Körper nicht. Ob wir es hier mit tautomeren Enol- und Keto-Formen oder mit physikalischen Modificationen desselben Körpers, analog wie beim Benzophenon²⁾, zu thun haben, müssen spätere Untersuchungen aufklären.

0.2780 g Sbst. vom Schmp. 172° : 0.5370 g CO_2 , 0.1490 g H_2O . —
0.2395 g Sbst. vom Schmp. 154° : 0.4608 g CO_2 , 0.1274 g H_2O .

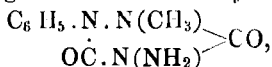
¹⁾ Diese Berichte 26, 2613 [1893].

²⁾ Zincke, Ann. d. Chem. 151, 377; R. Meyer, diese Berichte 22, 550 [1889].



1-Phenyl-2-methyl-urazol (1-Phenyl-2-methyl-3-oxy-
5-keto-2.5-dihydro-triazol),
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5.\text{N}.\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{OC} \text{-----} \text{N} \text{>C.OH.} \end{array}$$

Diese Verbindung wurde zuerst von Busch und Heinrichs¹⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Phenyl-2-methyl-4-amino-urazol



(vergl. den theoretischen Theil) dargestellt. Durch 3-stündiges Erhitzen von Phenylurazol mit einem Mol.-Gew. Jodmethyl in alkoholischem Kali am Rückflusskühler, Verdampfen des Alkohols und Ansäuern erhält man einen aus feinen Nadeln vom Schmp. 183° bestehenden Niederschlag. Die Substanz ist in Alkalien, Aether und Alkohol leicht, in kaltem Wasser etwas löslich. Bei zweimaligem Eindampfen mit concentrirter Salzsäure zur Trockne blieb die Verbindung unverändert — ein Zeichen, dass die Methylgruppe an Stickstoff gebunden und nicht etwa in Form einer Methoxygruppe vorhanden ist, wie Busch und Heinrichs annehmen. Das gleiche Methylderivat wird, im Gemisch mit Phenylurazol, erhalten durch 5-stündiges Kochen von Phenyl-urazolsilber mit alkoholischer Jodmethyllösung am Rückflusskühler. Die Substanz ist eine einbasische Säure, welche sich, bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator, mit einem Mol.-Gew. Natronhydrat scharf titriren lässt und ein Monosilbersalz liefert.

0.1382 g Sbst.: 7.26 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH. Ber. 7.23 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH. —
0.1096 g Sbst.: 22.35 ccm N (24°, 736 mm).

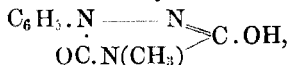
$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 22.03. Gef. N 22.12.

Silbersalz. Durch Zufügen von Silbernitrat zu einer Lösung des Natriumsalzes und Kochen erhält man einen leicht filtrirbaren Niederschlag, der, getrocknet, bei 250° unter Ausstossen starker Dämpfe eines Isocyanats schmilzt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Ammoniak, aber unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Als es 15 Minuten mit Salzsäure erwärmt, das Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat eingedampft wurde, ergab sich 1-Phenyl-2-methylurazol in Krystallen vom Schmp. 183°.

0.1566 g Sbst.: 0.0570 g Ag.

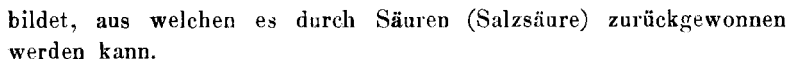
$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 36.20. Gef. Ag 36.40.

1-Phenyl-4-methyl-urazol (1-Phenyl-3-oxy-4-methyl-
5-keto-4.5-dihydro-triazol),



wurde mit Hilfe eines Verfahrens gewonnen, welches nicht zum 1-Phenyl-2-methylurazol führen konnte. Werden molekulare Mengen Phenylurazol mit 1-Phenyl-2-methylurazol versetzt, so erhält man ein Gemisch beider Substanzen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 455 [1900].



3-Acetoxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureäthylester der gleichen Behandlung, so erhält man die 3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäure vom Schmp. 168°. Da diese Acylderivate der Triazole bereits als *O*-Verbindungen erkannt waren, liess sich die leichte Hydrolyse derselben voraussehen.

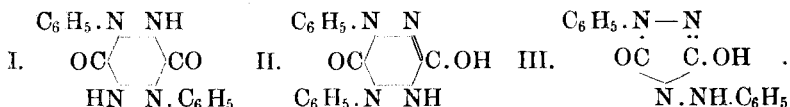
Eine vergleichende Untersuchung über die relative Leichtigkeit, mit welcher die isomeren *N*- und *O*-Acylderivate des Isatins, des Phenylurazols, der Phenyl-Monothio- und -Dithio-Urazole, sowie die Urazolderivate von Fettsäuren der Hydrolyse unterliegen, soll von Neuem aufgenommen und speciell im Hinblick auf die quantitativen Verhältnisse der Reaction durchgeführt werden; wir bitten deshalb, uns dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

0.1301 g Sbst.: 23.36 ccm N (22°, 724 mm).

$C_{10}H_9O_3N_3$. Ber. N 19.21. Gef. N 19.35.

Diphenyl-urazin.

Diese Substanz ist zuerst von Pinner¹⁾, und zwar durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid, dargestellt worden; später gewann sie Heller²⁾ durch Erhitzen von Phenylcarbazinsäureester. Käme dem Diphenylurazin die von Pinner in Vorschlag gebrachte symmetrische Formel I zu, so müsste es eine zweibasische Säure sein und ein Di-



silbersalz liefern. In Wirklichkeit ist das Diphenylurazin jedoch eine einbasische Säure, bildet ein Monosilbersalz, lässt sich mit 1 Mol.-Gewicht Alkali scharf titrieren und giebt mit alkoholischem Eisenchlorid eine violette Färbung. Demnach scheint die Substanz eine der unsymmetrischen Formeln II oder III zu besitzen. Da eine neuere Untersuchung von Rupe und Labhardt³⁾ die Formel II zu bestätigen scheint, wollen wir unsere Arbeit in dieser Richtung nicht fortsetzen.

Pinner hat mitgeteilt, dass das Diphenylurazin vom Schmp. 264° durch Kochen mit Alkalien sich in ein Isomeres vom Schmp. 231° umwandelt. Diese Angabe ist irrtümlich. Als das Diphenylurazin mit überschüssiger Kalilauge 1 Stunde gekocht und die Lösung dann angesäuert wurde, schied sich reines Diphenylurazin vom unveränderten Schmp. 264° ab.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1225 [1888].

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 382.

³⁾ Diese Berichte 32, 10 [1899].

Die Titration mit 1 Mol.-Gewicht Kalihydrat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator gab keine ganz scharfen Resultate: 0.3055 g Sbst. verbrauchten 7.46 cem $\frac{n}{7}$ -KOH; berechnet 7.97 cem. 0.1568 » » » 3.91 » » » 4.09 » .

Silbersalz. Wird Silbernitrat zu einer Lösung von Diphenylurazinnatrium hinzugefügt und dann gekocht, so entsteht das Monosilbersalz als amorpher Niederschlag. Das Salz ist gegen Licht recht beständig; beim Erhitzen färbt es sich bei 188° dunkel und zersetzt sich bei 204° unter Entwicklung von Isocyanatdämpfen.

0.2264 g Sbst.: 0.0648 g Ag.

$C_{14}H_{11}O_2N_4Ag$. Ber. Ag 28.77. Gef. Ag 28.62.

Chicago, 1. August 1901.

82. Heinrich Biltz: Zur Kenntniss des Perioden-Systems der Elemente.

(Eingegangen am 18. Januar 1902.)

Die Periodicität, die in der nach den Atomgewichten geordneten Reihe der Elemente herrscht, macht sich eindeutig in der Lothar Meyer'schen¹⁾ Atomvolumcurve geltend. An ihr ist in der Folgezeit auch nichts geändert worden. Für die praktischen Zwecke des Unterrichts ist aber diese Curve weniger bequem, da die an entsprechenden Stellen der Curve stehenden Elemente — abgesehen von den an den Wendepunkten der Curve stehenden Elementen — sich nicht deutlich genug hervorheben.

Deshalb hat sich für Unterrichtszwecke das Mendelejeff'sche Schema²⁾ mehr eingebürgert, bei dem die Elementenreihe in eine Anzahl von Gruppen abgetheilt ist, die in der Weise unter einander angeordnet sind, dass chemisch verwandte Elemente mit — im Allgemeinen — gleicher Werthigkeit unter einander stehen.

Bei dieser Eintheilung ist es aber nicht gelungen, einem jeden Elemente einen eindeutigen Platz zu geben, wie zahlreiche Versuche, das Schema zu verbessern, zeigen³⁾.

¹⁾ Lothar Meyer, Ann. d. Chem. Suppl. 7, 354 [1870].

²⁾ D. Mendelejeff, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 133 [1872], Ostwald's Klassiker 68, 56.

³⁾ Ein näheres Studium des Periodensystems führt die Berechtigung der Worte vor Augen, die vor kurzem W. Ramsay und M. W. Travers über das System äusserten: »Ein Studium dieses Systems ist ein etwas schmerzhaftes Vergnügen; denn obgleich die Eigenschaften der Elemente sich unzweifelhaft qualitativ ändern und sich annähernd quantitative Beziehungen zu ihrer Stellung im periodischen System zeigen, sind doch unerklärliche Unregelmässigkeiten vorhanden, die uns hoffen lassen, dass eine noch weiter reichende Generalisirung entdeckt werden kann.« (Zeitschr. für physikal. Chem. 38, 689 [1901].)