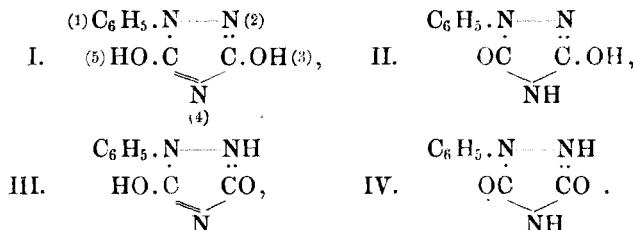


81. S. F. Acree: Ueber die Constitution des Phenylurazols.
(Eingegangen am 1. October 1901.)

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:

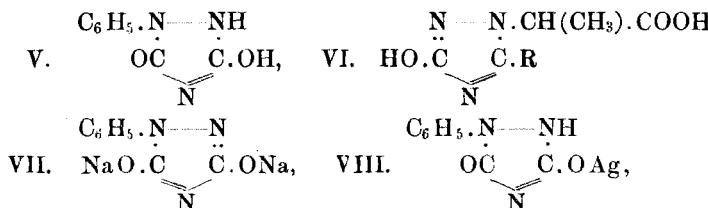


Im Nachstehenden wird der Nachweis erbracht, dass von diesen Formeln V (s. unten) die einzige ist, welche mit den erhaltenen Resultaten im Einklang steht. Die Verbindung erscheint demnach als 1-Phenyl-3-oxo-5-keto-2,5-dihydrotriazol.

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



im Triazolring verhält sich wie eine stark saure Gruppe und giebt neutrale Natrium- und Silber-Salze. Besässen das Phenylurazol einer 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



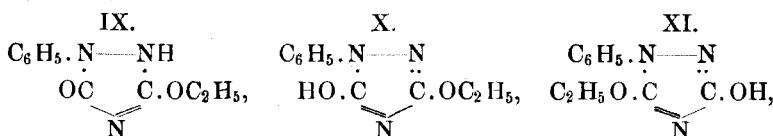
Monosilbersalz. Für das Phenylurazol kommen hiernach nur noch die Formeln IV und V in Betracht. Da es mit Eisenchloridlösung, gerade so wie dies Phenol, Acetessigester und Triazole³⁾ thun, eine violette Färbung giebt, so wird es sehr wahrscheinlich, dass es die

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

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

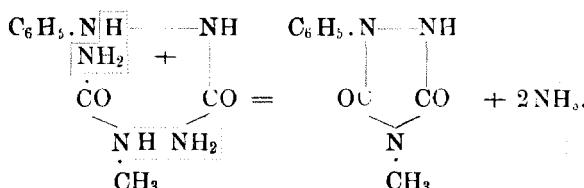
Enolgruppe N:C(OH) . enthält. Hierdurch wird Formel IV ausgeschlossen, und das Phenylurazol muss die Formel V besitzen.

Das bereits erwähnte Silbersalz hat demnach Formel VIII, und analog muss auch das Natriumsalz constituirt 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 Aethoxygruppe ebenfalls in Stellung 3 enthält, ist von Wheeler¹⁾ dargestellt worden; sie erwies sich, wie zu erwarten stand, als alkaliöslich. 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 N:C(ONa) dargestellt werden. Auch die isomere 5-Aethoxyverbindung 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 100^0 bildet sich das 2-(*N*)-Methyl-derivat, welches bei $183 - 185^0$ 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 Urazin-formel 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 200^0 erhitzt wurde, trat eine Reaction ein, welche sich wie folgt interpretiren lässt:



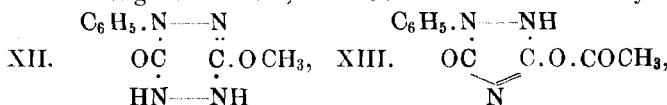
¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 1900, 377.

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 Alkylharnstoffen 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 hydrolysiert 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 Umkristallisiren 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 umkristallisiert 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-prozentigem 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, welch' 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 zuwollen.

Experimenter Theil.

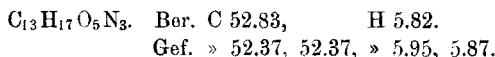
Das Phenylsemicarbazid wurde nach der Widman'schen Methode¹⁾ dargestellt. Zu einer Lösung von 20 g Phenylhydrazin und 15 g Essigsäure in 250 ccm Wasser, welche bei -5° erhalten wurde, gab man die theoretische Menge Kaliumcyanat, gelöst in wenig kaltem Wasser, hinzu. Das Phenylsemicarbazid fiel sofort aus und besass nach dem Umkristallisiren 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, $C_6H_5 \cdot N(COOC_2H_5)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, 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 Umkristallisiren 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 umkristallisierten, ebenfalls bei 154° schmelzenden Körper nicht. Ob wir es hier mit tautomeren Enol- und Keto-Formen oder mit physikalischen Modifikationen desselben Körpers, analog wie beim Benzophenon²⁾, zu thun haben, müssen spätere Untersuchungen aufklären.

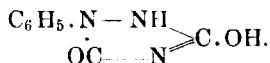
0.2780 g Sbst. vom Schmp. 172° : 0.5370 g CO_2 , 0.1490 g H_2O . — 0.2395 g Sbst. vom Schmp. 154° : 0.4608 g CO_2 , 0.1274 g H_2O .

¹⁾ Diese Berichte 26, 2613 [1893].

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



Phenyl-urazol (1-Phenyl-3-oxy-5-keto-2,5-dihydro-triazol),



Wird der Phenylsemicarbazid-dicarbonsäure-diäthylester mit Alkalien erhitzt, so liefert er Phenylurazol. 8 g des Esters wurden 4 Stunden mit überschüssiger Natronlauge auf 100° erwärmt; als dann nach dem Abkühlen angesäuert wurde, schieden sich 4.5 g Phenylurazol ab, welches bei 264° unter Zersetzung schmolz. Als der Ester kurze Zeit in der Kälte mit Natronlauge behandelt wurde, entstand durch Ansäuern kein Niederschlag. Das Phenylurazol ist in kaltem Wasser und Aether schwer löslich, aber leicht löslich in heissem Alkohol. Mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung giebt es eine schmutzig violette Färbung, was auf die Gegenwart einer Enolgruppe hindeutet. Phenylurazol ist eine starke einbasische Säure, welche sich, bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator, mit 1 Mol.-Gew. Natronhydrat scharf titriren lässt und ein Monosilber-, sowie ein Monobaryum-Salz bildet.

0.2316 g Sbst.: 9.08 ccm $\text{n}/7$ -NaOH; ber. 9.15 ccm $\text{n}/7$ -NaOH.

Silbersalz. Durch Zufügen der berechneten Menge Silbernitrat zur Lösung des neutralen Natriumsalzes und Erhitzen der Flüssigkeit fällt ein leicht filtrirbarer Niederschlag aus. Derselbe ist sehr lichtbeständig, leicht löslich in Ammoniak, aber unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Er schmilzt bei 252° unter Zersetzung und Verbreitung starker Dämpfe von Isocyanaten.

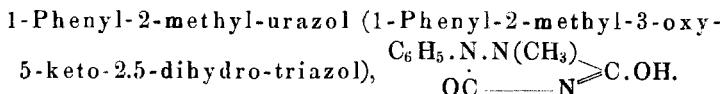
0.2143 g Sbst.: 0.0816 g Ag.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{Ag.}$ Ber. Ag 37.90. Gef. Ag 38.08.

Baryumsalz. Titrirt man 0.5 g Phenylurazol mit 29.5 ccm $\text{n}/10$ -Baryt unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, dampft dann bis fast zur Trockne ein und kühl ab, so krystallisiert das Baryumsalz in Platten aus, welche mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden können. Es zersetzt sich bei 280—300°, ohne zu verkohlen, und enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0.1970 g Sbst. verloren bei 5-stündigem Erhitzen auf 120° 0.0136 g. — 0.2065 g Sbst. verbrauchten 7.82 ccm $\text{n}/10$ - K_2SO_4 + $\text{n}/10$ - K_2CrO_4 , bis das Baryum ausgefällt und eine gelbe Lösung entstanden war.

$(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O.}$ Ber. $2\text{H}_2\text{O}$ 6.86, Ba 26.16.
 Gef. \gg 6.90, \gg 26.01.



Diese Verbindung wurde zuerst von Busch und Heinrichs¹⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Phenyl-2-methyl-4-amino-urazol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})=\text{N}\text{C}(\text{O}\text{H})$.

(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 Jodmethylösung 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.

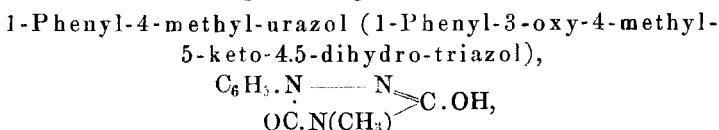
0.1382 g Sbst.: 7.26 ccm n_{10} -NaOH. Ber. 7.23 ccm n_{10} -NaOH. —
 0.1096 g Sbst.: 22.35 ccm N (24°, 736 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. 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.

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



wurde mit Hülfe eines Verfahrens gewonnen, welches nicht zum 1-Phenyl-2-methylurazol führen konnte. Werden molekulare Mengen Phe-

¹⁾ Diese Berichte 33, 455 [1900].

nylsemicarbazid und Methylacetylharnstoff zusammengeschmolzen und 2 Stdn. auf 200° erhitzt, so entweichen Ammoniak und Essigsäure, und die Schmelze wird teigig. Durch Lösen in warmem, verdünntem Alkohol, Abkühlen und Filtriren gewinnt man 20 pCt. 1-Phenyl-4-methylurazol vom Schmp. 225°. Diese Verbindung färbt sich mit alkoholischer Eisenchloridlösung violet und giebt Mono-Natrium- und -Silber-Salze. Durch wiederholtes Abdampfen der Substanz mit concentrirter Salzsäure ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Da die Methylgruppe in diesem Körper sich nur in Stellung 4 befinden kann, so ist es klar, dass die Methylirung des Phenylurazols mit Hülfe von Jodmethyl und Alkalien in Stellung 2 erfolgt. Das Wasserstoffatom in dieser Stellung scheint durch Methyl, Acetyl u. s. w. sehr leicht ersetzt werden zu können.

0.1029 g Sbst.: 21.5 ccm N (28°, 730 mm). — 0.0420 g Sbst.: 8.5 ccm N (27°, 732 mm).

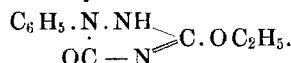
$C_9H_9O_2N_3$. Ber. N 22.02. Gef. N 22.00, 21.50.

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Zufügen der erforderlichen Menge Silbernitrat zur Lösung des neutralen Natriumsalzes und Kochen. Durch Abfiltriren und Trocknen des entstandenen Niederschages ergab sich ein sehr beständiges Präparat, das bei 225° unter Zersetzung und Verbreitung eines Geruches nach Isocyanat schmolz.

0.1067 g Sbst.: 0.0393 g Ag. — 0.0516 g Sbst.: 0.0191 g Ag.

$C_9H_8O_2N_3Ag$. Ber. Ag 36.24. Gef. Ag 36.83, 37.01.

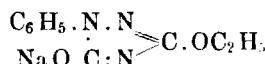
1-Phenyl-3-äthoxy-5-keto-2,5-dihydrotriazol,



Wird das Phenylurazolsilber in Benzol mit Jodäthyl in der Kälte behandelt, so ist die Umsetzung nach Verlauf von 10 Tagen eine vollständige. Nach dem Filtriren und Verdampfen des Benzols erhält man ein Oel, das allmählich zu einem bei ungefähr 141° (?) schmelzenden Körper erstarrt. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, etwas löslich in Ligroin, aber unlöslich in Wasser und Alkalien. Selbst Kochen mit concentrirter Kalilauge führt die Lösung nicht herbei. Andererseits lässt sich durch Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure die Aethoxygruppe unter Rückbildung des bei 264° schmelzenden Phenylurazols verseifen. Durch Kochen der Aethoxyverbindung mit Jodmethyl und alkoholischem Kali am Rückflusskühler gelingt es nicht, das Wasserstoffatom in Stellung 2 durch Methyl zu ersetzen. Beim Eindampfen wird die Aethoxyverbindung als ein Oel zurückhalten, welches von heißer, concentrirter Salzsäure in Phenylurazol umgewandelt wird. Ein weiterer Versuch wurde noch unternommen, die Aethoxyverbindung

durch längeres Stehenlassen von Phenylurazol mit 3-prozentiger äthyl-alkoholischer Salzsäure zu gewinnen; aber selbst nach einem Monat wurde nur unverändertes Phenylurazol zurückgehalten.

Die Lösung der Frage nach der Constitution des Phenylurazols hing davon ab, ob dieses Aethoxyderivat sich als in Alkalien löslich erwies oder nicht. Eine Verbindung mit der obigen Formel muss in Alkalien unlöslich sein, während das isomere 1-Phenyl-3-äthoxy-5-oxy-triazol¹⁾ in Alkalien leicht löslich ist und Salze der Constitution



bildet, aus welchen es durch Säuren (Salzsäure) zurückgewonnen werden kann.

0.3616 g. Sbst.: 19.3 ccm. N (29°, 732 mm.).

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 20.50. Gef. N 20.10.

$$1\text{-Phenyl-3-acetoxy-5-keto-2,5-dihydro-triazole,}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}-\text{NH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OC} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C.O.COCH}_3 \end{array}.$$

Diese Verbindung liess sich durch Umsetzung von Phenylurazol-silber mit Acetylchlorid in kaltem Benzol bereiten. Nach dem Abfiltriren des Chlorsilbers, sowie dem Verdampfen des Benzols und des Acetylchlorids hinterblieb ein Oel, das nicht fest werden wollte. Als es in siedendem, verdünntem Alkohol gelöst und einige Minuten gekocht wurde, oder als man eine wässrige Lösung der Substanz im Exsiccator eindunsten liess, bildete sich bei 263° schmelzendes Phenylurazol zurück. Heisse Säuren und Alkalien verseifen die Acetylverbindung fast momentan. Ihrer Darstellung nach, muss dieselbe das 1-Phenyl-3-acetoxy-5-keto-2,5-dihydro-triazol sein; das isomere, bei 175° schmelzende *N*-Derivat wäre dann das 1-Phenyl-2-acetyl-3-acetoxy-5-keto-2,5-dihydro-triazol²⁾ und das bei 164° schmelzende Diacetylproduct des 1-Phenyl-2-acetyl-3-acetoxy-5-keto-2,5-dihydro-triazol. Durch Kochen mit Wasser verliert Letzteres, wie erwartet werden durfte, die *O*-Acetyl-Gruppe in Stellung 3 und giebt das *N*-(2)-Acetyl-phenyl-urazol vom Schmp. 175°.

Wird die bei 168° schmelzende 3-Acetoxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure³) mit 50-proc. Alkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich beim Abkühlen die 3-Oxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure vom Schmp. 243° aus. Unterwirft man den bei 80° schmelzenden

¹⁾ Wheeler, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 377 [1900].

2) Thiele und Schleussner, Ann. d. Chem. 295, 171; Cuneo, Chem. Centralbl. 1898, I, 38.

³⁾ Bailey, Acree, diese Berichte 33, 1520 [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.

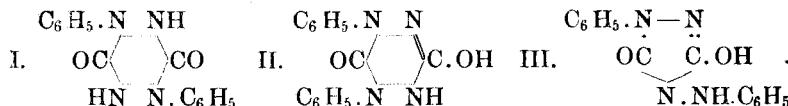
Eine vergleichende Untersuchung über die relative Leichtigkeit, mit welcher die isomeren *N*- und *O*-Acylderivate des Isatins, des Phenylurazols, der Phenyl-Monothio- und -Dithio-Urazole, sowie die Urazolderivate von Fettsäuren der Hydrolyse unterliegen, soll von Neuem aufgenommen und speciell im Hinblick 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 Dis-



silbersalz liefern. In Wirklichkeit ist das Diphenylurazin jedoch eine einbasische Säure, bildet ein Monosilbersalz, lässt sich mit 1 Mol-Gewicht Alkali scharf titriren und giebt mit alkoholischen 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 mitgetheilt, dass das Diphenylurazin vom Schmp. 264° durch Kochen mit Alkalien sich in ein Isomeres vom Schmp. 231° umwandelt. Diese Angabe ist irrthümlich. 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 Na_2KOH ; 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.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4\text{Ag}$. 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⁾ Atomvolumencurve 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].)