

Als sekundäre Basis zur Berechnung des Atomgewichts wurde das Atomgewicht des Silbers zu $\text{Ag} = 107.88$ angenommen und dementsprechend auch $\text{Cl} = 35.457$.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Darstellung und zur Analyse von reinstem, wasserfreiem und geschmolzenem Berylliumchlorid ausgearbeitet.

Als Mittel aller ausgeführten Analysen wurde das Atomgewicht des Berylliums zu

$$\text{Be} = 9.018$$

gefunden. Diesen Wert betrachten wir als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Berylliums. Er ist um ca. 1 % niedriger als der international angenommene.

3. F. Arndt: Über einige Triazole.

(Zu der Mitteilung von E. Fromm)

(Gemeinsam mit Hrn. Dr. E. Milde, Hrn. F. Tschenschner, Frl. F. Bielich und Hrn. G. Eckert.)

[Aus dem Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. November 1921.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ teilt Hr. E. Fromm mit, daß die in unserer Abhandlung im September-Heft²⁾ beschriebenen Stoffe teilweise auch Gegenstand einer von ihm bei den »Annalen« liegenden Arbeit seien, und bittet zum Schluß um ungestörte Fortsetzung seiner anschließenden Arbeiten. Inzwischen haben wir uns privatim verständigt, und Hr. Fromm hat mir in lebenswürdiger Weise durch Übersendung des Korrektur-Abzuges den Inhalt seiner Annalen-Arbeit zugänglich gemacht, von dem übrigens nur wenige Versuche mit den von uns beschriebenen parallel gehen. Unsere genannte Abhandlung zeigt andererseits, daß auch sie nur die erste Veröffentlichung einer größeren Versuchsreihe ist, welche mit meinen oben genannten Mitarbeitern im Gange und meist weit vorgeschritten ist. Von neuen Versuchsreihen will ich nunmehr absehen und nur die bereits in Angriff genommenen in dem zur Abrundung der Doktor-Arbeiten nötigen Maße zu Ende führen. Ein gelegentliches Zusammenfallen der von beiden Seiten erhaltenen Stoffe wird sich dabei nicht vermeiden lassen, schadet aber m. E. nicht viel, da beide Teile, wie ein Vergleich der bisher erschienenen Mitteilungen zeigt, von recht verschiedenen Gesichtspunkten aus arbeiten. Uns kommt es auf die Ring-

¹⁾ B. 54, 2840 [1921].

²⁾ B. 54, 2089 [1921].

schlüsse der Hydrazide an, über welche Hrn. Fromms Arbeit nichts Neues bringt; und auch diese waren für uns ursprünglich nicht Selbstzweck, sondern dienten zur Aufklärung bei der Untersuchung einiger einfacher aliphatischer Azoverbindungen.

Zu dem in der eingangs erwähnten Zuschrift von Hrn. Fromm erhobenen Einwände betreffs der Darstellung von Imino-thio-urazol und Dithio-urazol aus Xanthanwasserstoff und Hydrazin bemerken wir, daß Hr. Fromm und Mitarbeiter zweifellos für die Isolierung beider Stoffe auf diesem Wege bessere Versuchsbedingungen als wir getroffen haben (insbesondere Isolierung des Dithio-urazols als Hydrazin-Salz und Entfernung des Hydrazins mit Benzaldehyd). Wir haben auf deren Ausfindigmachen keinen weiteren Wert gelegt, weil wir ja beide Stoffe auf anderem Wege glatt erhielten, und uns hier mit der Feststellung ihres Entstehens begnügt; das Dithio-urazol wurde dabei durch Ausfällung als Monomethyläther nachgewiesen. Im übrigen glauben wir aber nach wie vor, daß zur Gewinnung von Imino-thio-urazol als solchen letzten Endes, d. h. von Rhodanid und Hydrazin-Salz aus gerechnet, der Weg über das Hydrazodicarbothiamid und dessen Monomethyläther der schnellere und vor allem der weitaus ergiebigere ist, wie ein Vergleich der auf beiden Wegen erzielten Ausbeuten ohne weiteres zeigt; auch erhält man dabei viel schneller ein reines Präparat vom Schmp. 303°. Für Dithio-urazol dürfte nunmehr eine Kombination beider Verfahren das beste sein: d. h. man wird den Xanthanwasserstoff in Trithio-allophan-säure-monomethylester überführen, was in ziemlich guter Ausbeute gelingt, und diesen mit Hydrazin in eine Dithio-urazol-Lösung verwandeln, was fast quantitativ erfolgt. Die Isolierung des Dithio-urazols würde aber dann wie bei Fromm über das Hydrazin-Salz geschehen.

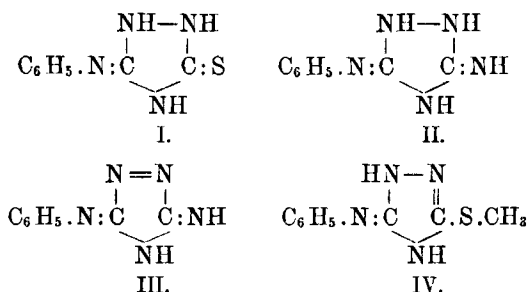
Daß Hrn. Fromm und Mitarbeitern die Methylierung des Dithio-urazols nicht gelungen ist, liegt nur daran, daß sie Jodmethyl statt Dimethylsulfat verwendeten; mit letzterem erfolgt, wie wir zeigten, die Methylierung zum Monomethyläther so glatt, daß wir gerade dadurch dem Dithio-urazol in seinen Lösungen zuerst auf die Spur gekommen sind; und in alkalischer Lösung erhält man auch leicht den Dimethyläther.

Die Oxydation des Dithio-urazols aufzuklären, überlassen wir nunmehr Hrn. Fromm. Wir bemerken nur, daß der mit Ferrichlorid in essigsaurer Lösung erhaltene Niederschlag nicht einheitlich ist; frisch isoliert, geht er zum Teil in kaltem Aceton in Lösung, und diese Lösung läßt beim Stehen in der Wärme einen Niederschlag ausfallen, der dann mit dem von vornherein unlöslichen Anteile identisch zu sein scheint.

In der Annalen-Arbeit von Hrn. Fromm, die beim Erscheinen dieser Zuschrift wohl vorliegen dürfte, ist die Einwirkung von

Hydrazin auf Phenyl-dithio-biuret beschrieben. Diese Einwirkung hat Hr. Tschenschner anfangs 1921 ebenfalls bearbeitet; der Zweck war, die dabei zu erwartenden Stoffe von zweifelloser Konstitution zu vergleichen mit anderen, isomeren, die durch Ringschlüsse von Dicarbonhydraziden entstehen, und damit die Konstitution der letzteren zu entscheiden. Wir würden auf eine Mitteilung unserer mit den bereits publizierten des Hrn. Fromm parallel gehenden Versuchen verzichten, wenn nicht unsere Ergebnisse in einigen Punkten von den seinigen abwichen.

Zunächst erhielten wir schon aus Phenyl-dithio-biuret und Hydrazin glatt und ohne Neben- oder Zwischenprodukte die beiden Verbindungen Anilino-thio-urazol (I.) und Anilino-imino-urazol (II.) (in Fromms Arbeit mit X. bzw. IX. bezeichnet); diese Abweichung dürfte sich daraus erklären, daß wir in alkoholischer Lösung und mit etwas mehr Hydrazin arbeiteten. Außerdem aber weicht unser mit Formel II. bezeichneter Stoff von dem von Fromm unter der gleichen Formel (IX.) beschriebenen weitgehend ab.



Es seien zunächst unsere Versuche beschrieben.

Phenyl-dithio-biuret und Hydrazin.

8 g Phenyl-dithio-biuret wurden in einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol suspendiert, 6 g Hydrazin-Hydrat (= 3 Mol.) zugegeben und $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht: dabei entwichen Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und die anfangs braungrüne Farbe der Lösung hellte sich auf. Nach dem Erkalten wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, wobei die Flüssigkeit klar blieb, dann mit Salzsäure stark angesäuert, wobei sich Anilino-thio-urazol ausschied; Rohausbeute ca. 4 g. Filtrat siehe unten.

Das

Anilino-thio-urazol (I.)

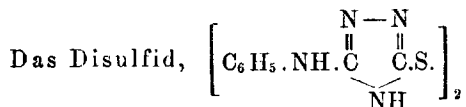
wurde aus Alkohol krystallisiert und ergab weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 275°, bei raschem Erhitzen noch etwas höher

(Fromm: 268°). Stark sauer: leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak. Die Lösung in überschüssigem Ammoniak gibt mit Kaliumferricyanid einen dunkelbraunen Niederschlag.

0.1166 g Sbst.: 0.2122 g CO₂, 0.0476 g H₂O, 0.1396 g BaSO₄. — 0.1161 g Sbst.: 30.6 ccm N (20°, 732 mm).

C₈H₈N₄S. Ber. C 49.9, H 4.2, S 16.7, N 29.2.

Gef. » 49.7, » 4.6, » 16.5, » 29.4.



Wird das Anilino-thio-urazol in der eben nötigen Menge Natronlauge gelöst und Kalium-ferricyanid zugefügt, so fällt das der Mercaptoformel entsprechende Disulfid als hellgelber Niederschlag aus. Gelbliche Krystalle aus Eisessig. Schmp. 233° (Fromm: 225°). Leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Ammoniak (Triazol-Acidität).

0.1222 g Sbst.: 0.2246 g CO₂, 0.0408 g H₂O, 0.1478 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄N₈S₂. Ber. C 50.3, H 3.7, S 16.8.

Gef. » 50.1, » 3.7, » 16.6.

Der

Methyläther (IV.)

wird aus einer ammoniakalischen Lösung des Anilino-thio-urazols durch Dimethylsulfat ausgeschieden, wenn man abkühlt und die Krystallisation durch Kratzen an den Gefäßwänden anregt. Aus wenig Alkohol mattes Krystallpulver, Schmp. 187—188°. Amphoter: leicht löslich in Natronlauge, löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in verd. Essigsäure. Die salzsaure Lösung scheidet mit Salpetersäure ein schwerlösliches Nitrat ab, das bei 110° unter Zersetzung schmilzt (Charakterisierung als 1.2.4-Triazol-Base). Die Lösung in Natronlauge gibt mit Kaliumferricyanid eine ungemein intensive, dunkelrote Farbe; mit konz. Ammoniumsulfat-Lösung läßt sich der Farbstoff z. T. aus der Alkalilösung abscheiden. Gerade im Hinblick auf diesen Fall wird auf das Wesen der »Azo-Reaktion« zurückzukommen sein.

0.1039 g Sbst.: 0.1992 g CO₂, 0.0478 g H₂O, 0.1204 g BaSO₄.

C₉H₁₀N₄S. Ber. C 52.4, H 4.9, S 15.5.

Gef. » 52.3, » 5.1, » 15.9.

Anilino-imino-urazol (II.).

Das salzsaure Filtrat von Anilino-thio-urazol wurde stark eingeeengt, nach dem Erkalten von Hydrazin-Chlorhydrat abfiltriert und mit konz. Ammoniak übersättigt. Es schied sich ein zunächst öligler Niederschlag ab, der beim Kratzen und Kühlen fest wurde.

Rohausbeute ca. 2 g. Das Rohprodukt wurde in wenig verd. Salzsäure gelöst, von geringen dunklen Verunreinigungen abfiltriert und wieder ammoniakalisch gemacht: auch diesmal war die Fällung anfangs ölig. Dieser Niederschlag wurde in warmer, verd. Essigsäure gelöst, warm filtriert (in der Kälte Acetat-Ausscheidung) und mit konz. Ammoniak versetzt: in der Kälte krystallisierte das Produkt in weißen Blättern, die aus Wasser umgelöst wurden. Die so erhaltenen glänzenden Blättchen enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei mehrtägigem Stehen im Exsiccator nicht abgegeben wird; beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen schrumpfen sie daher bei etwa 105° etwas zusammen, um dann scharf bei 157° zu schmelzen. Beim Erwärmen im Toluol-Kocher geht das Krystallwasser fort, wobei die Krystalle etwas matter werden, ohne ihre Form zu verlieren. Das wasserfreie Produkt schmilzt ebenfalls bei 157°.

Krystallwasser-Bestimmung: 0.2364 g trockne Subst. verloren bei 105° 0.0220 g. — 0.7264 g Subst. desgl. 0.0674 g.

$C_8H_9N_5 + H_2O$. Ber. H_2O 9.3. Gef. H_2O 9.3, 9.3.

0.1243 g wasserfreie Subst.: 0.2494 g CO_2 , 0.0582 g H_2O . — 0.1114 g wasserfreie Subst.: 40.4 ccm N (23°, 731 mm).

$C_8H_9N_5$. Ber. C 54.9, H 5.1, N 40.0.

Gef. » 54.7, » 5.2, » 40.2.

Es kann nun kein Zweifel bestehen, daß dem wasserfreien Produkt die Formel II. zukommt; abgesehen von der Analyse und Bildungsweise geht dies aus Folgendem hervor:

1. Der Stoff ist amphoter; außer überwiegenden basischen Eigenschaften zeigt er auch deutlich saure: er löst sich spielend in Natronlauge. Diese Acidität ist für 1.2.4-Triazole mit nicht-substituiertem Kern-Stickstoff charakteristisch.

2. Die salzsaure Lösung gibt mit verd. Salpetersäure ein sehr schwerlösliches Nitrat, das sich aus konzentrierteren Lösungen anfangs flockig, aus verdünnteren gleich krystallisiert abscheidet und bei 118° sich zersetzt. Diese Schwerlöslichkeit der Nitrate ist ebenfalls charakteristisch für 1.2.4-Triazol-Basen.

3. Daß der Stoff im Ringe eine freie Hydrazogruppe enthält, folgt aus seiner Oxydation zur schön gefärbten

Azoverbindung III. (*N*^ω-Phenyl-[dehydro-guanazol]).

Die Verbindung II. wurde in verd. Essigsäure gelöst, konz. Kaliumferriocyanid-Lösung im Überschuß zugefügt und nun ammoniakalisch gemacht: dabei fiel die Azoverbindung als ziegelroter Niederschlag aus. Zur Reinigung wurde der Stoff in verd. Natronlauge gelöst, die Lösung nötigenfalls filtriert, durch Zusatz von konz.

Ammoniumsulfat-Lösung der schwach saure Azokörper wieder ausgeschieden und durch gutes Auswaschen und Trocknen gereinigt. Hellbraunrotes Pulver, verpufft bei 138°, in Alkohol löslich, aber nicht wieder rein abzuschcheiden; in verd. Essigsäure unlöslich; wird von Mineralsäuren langsam zersetzt. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit tieferer Farbe. Die saure Natur ist hier mit der einfachen Azo-Formel III. gut vereinbar, da diese ja noch Triazol-Acidität ermöglicht. Der Fall liegt hier anders als bei den sonst erwähnten Fällen von »Azo-Reaktionen«; auch ist die Farbe hier nicht so intensiv wie in jenen Fällen und die Azoverbindung viel beständiger.

0.1164 g Sbst.: 41.4 ccm N (trocken) (23°, 755 mm).

$C_8H_7N_5$. Ber. N 40.5. Gef. N 40.7.

Nun beschreiben jetzt Hr. Fromm und Mitarbeiter unter Formel II. (bei ihnen IX.) einen Stoff, der, ebenfalls aus Wasser krystallisiert, bei 70° schmelzen soll und von dessen Krystallwasser-Gehalt sie nichts erwähnen. Außer Analysen und Bildungsweise (die bei ihnen auch ziemlich verwickelt erscheint) geben sie kein Argument für seine Konstitution.

Zur Aufklärung haben wir nunmehr Hrn. Fromms Versuch, der zur Bildung des von ihm mit Formel II. (IX.) bezeichneten Stoffes führte, wiederholt, nämlich die Einwirkung von Hydrazin auf Phenylthiuret. Auch wir erhielten nach heißem Abfiltrieren von Schwefel und Abkühlen eine ölige Ausscheidung, die nach einiger Zeit erstarrte und sich als Salz erwies, dessen saure Komponente das Anilino-thio-urazol ist. An basischen Komponenten waren jedoch nicht nur eine darin enthalten, sondern zwei. Da das Produkt sich in Wasser nur schwer lösen ließ, nahmen wir es in wenig heißem Alkohol auf und fügten Wasser hinzu, wobei es sich als ölige Trübung wieder ausschied; beim Ansäuern mit Salzsäure ging diese in Lösung, gleich darauf schied sich Anilino-thio-urazol als krystallinischer Niederschlag ab.

Das salzsaure Filtrat davon mußte die basischen Komponenten enthalten. Es ergab, eingedampft, einen durchsichtig-krystallinischen, halbfesten Chlorhydrat-Rückstand. Beim Aufnehmen mit Wasser ging das Salz in Lösung, erlitt aber offensichtlich Hydrolyse, wobei sich eine weiße, krystallinische Base abschied; Filtrat davon siehe unten. Die Ausscheidung, aus Wasser und einigen Tropfen Ammoniak krystallisiert, bildete weiße Krystallplättchen vom Schmp. 149°. Der Stoff ist schwefelhaltig und nur schwach basisch; in wenig konz. Salzsäure löst er sich leicht, wird aber durch Wasserzusatz wieder ausgeschieden. Die salzsaure Lösung gibt mit konz. Salpetersäure keine Nitrat-Ausscheidung (also kein Triazol!); mit Ammoniak und Kaliumferricyanid keine Farbreaktion, also keine freie cyclische Hydrazogruppe. Dem Schmelzpunkt nach könnte die Substanz mit Fromms Amino-

guanyl-phenyl-thioharnstoff identisch sein; eine Benzalverbindung konnten wir aber nicht erhalten.

Das Filtrat von diesem Stoff, wieder eingedampft, ergab nunmehr ein krystallinisches Chlorhydrat, das mit Wasser nicht hydrolysierte und mit Ammoniak eine ölige, später erstarrende Base ausschied. Da diese ein schwerlösliches Nitrat bildet, so wurde, um die Reinigung zu erleichtern, das Ganze mit einigen Tropfen konz. Salzsäure wieder zur Lösung gebracht, mit Salpetersäure das Nitrat ausgeschieden und isoliert, dieses in etwas heißem Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, heiß filtriert und abgekühlt: bald schieden sich Krystallblätter der Base ab, die sich in jeder Beziehung mit unserem oben beschriebenen Anilino-imino-urazol identisch erwiesen. Dies war also die zweite basische Komponente.

Daß Hr. Fromm und Mitarbeiter das Anilino-imino-urazol in halbwegs reiner Form in Händen gehabt haben, ist wohl nicht anzunehmen; denn, abgesehen von dem großen Unterschied im Schmelzpunkt, könnten ohne Entfernung des Krystallwassers die Analysen ja nicht auf Formel II. stimmen. Natürlich können aber unsere abweichenden Ergebnisse bezüglich der Zusammensetzung der öligen Salzmasse auf kleinen ungewollten Unterschieden in den Versuchsbedingungen beruhen, und unser Versuch gestattet über das Gesamtbild kein abschließendes Urteil. Ein solches möchten wir Hrn. Fromm überlassen, da die Frage außerhalb unseres Gebietes liegt. Unser Festhalten an Formel II. für unseren Stoff, und nur für diesen, wird dadurch nicht berührt.

4. Oskar Baudisch und Treat B. Johnson: Über einen neuen Nachweis von Thymin.¹⁾

[Mitteilung aus dem Sheffield-Laboratorium der Yale-Universität,
New-Haven, Conn., U. S. A.]

(Eingegangen am 11. September 1921.)

Während man Uracil mit der von Wheeler und Johnson²⁾ aufgefundenen Farbenreaktion selbst in kleinen Mengen leicht nachweisen kann, fehlen unseres Wissens spezifische Farbenreaktionen auf das von Kossel und A. Neumann³⁾ bei der hydrolytischen Spaltung der Thymus-Nucleinsäure aufgefundenene Thymin.

Bisher war deshalb der Nachweis kleiner Mengen Thymins, besonders neben anderen Pyrimidinen und neben Zucker, mit

¹⁾ XCIII. Mitteilung über Pyrimidine, gleichzeitig II. Mitteilung über Ferrohydrat-Peroxyd (s. I. Mitteilung: B. 54, 406 [1921]).

²⁾ Biol. Chem. 3, 183 [1907]

³⁾ B. 27, 2215 [1894].