

Schwer löslich in der Hitze in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

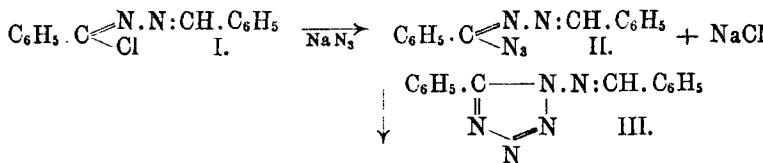
Meinen Privatassistenten, den HHrn. Dr. E. Knebel und Dr. A. Netz, sage ich auch an dieser Stelle für ihre eifrige und geschickte Hilfe bei den Vorversuchen meinen besten Dank.

Heidelberg, Chem. Institut d. Univ., 15. März 1922.

152. R. Stollé und A. Netz: Über die Umsetzung von Benzal-benzhydrazidchlorid und Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid¹⁾.

(Eingegangen am 22. März 1922.)

R. Stollé und Fr. Helwerth²⁾ haben durch Umsetzung von Benzal-benzhydrazidchlorid (I.) mit Hydrazin-Hydrat Benzal-benzenzyl-hydrazonehydrazid und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Benzal-benzhydrazidazid (II.) gewonnen. Da dieses sich schon beim Erwärmen in alkoholischer Lösung in [Benzyliden-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 (III.) umlagert, gelang es uns zwar, beim Kochen von Benzal-benzhydrazidchlorid mit Natriumazid in äthyl-alkoholischer Lösung bzw. Aufschämmung das Chloratom durch den Azido-Rest zu ersetzen, wobei dann aber, wie zu erwarten, sofort Umlagerung des zunächst gebildeten Benzal-hydrazidazids in [Benzyliden-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 eintrat:

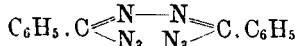


Eine solche Umlagerung ließ sich auch bei Anwendung des niedriger siedenden Methylalkohols nicht verhindern. Dagegen gelang es, beim Kochen von Anisal-anishydrazidchlorid in methylalkoholischer Lösung mit Natriumazid Anisal-anishydrazidazid neben durch Umlagerung gebildetem [Anisyliden-amino]-1-anisyl-5-tetrazol-1.2.3.4 heraus zu arbeiten.

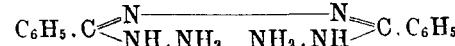
¹⁾ vergl. A. Netz, Über die Umsetzung von Anisal-anishydrazidchlorid mit Hydrazin-Hydrat und Natriumazid und von Benzal-benzhydrazidchlorid und Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Dissertat., Heidelberg, Oktober 1921.

²⁾ B. 47, 1132 [1914].

Dibenzhydrazidazid (IV.), auf dieselbe Weise zu erhalten wie Benzal-benzhydrazidazid aus Benzal-benzenzylhydrazone-hydrazone, kam kaum in Frage, da der entsprechende Ausgangskörper (V.), wenn bei

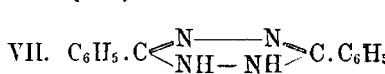


IV.



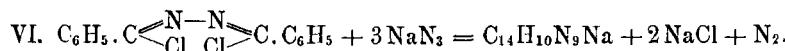
V.

niederer Temperatur und Einwirkung eines großen Überschusses von Hydrazin-Hydrat oder wasserfreiem Hydrazin auf Dibenzhydrazidchlorid überhaupt zugänglich, sehr unbeständig sein dürfte. Dibenzhydrazidchlorid (VI.) liefert, bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Hydrazin-Hydrat umgesetzt, nur Diphenyl-3,6-*o*-dihydrotetrazin (VII.).



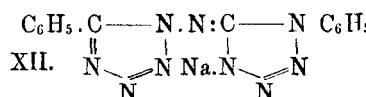
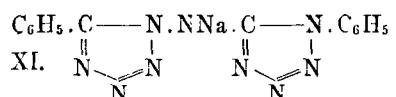
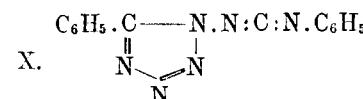
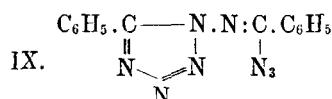
Dibenzhydrazidchlorid, mit überschüssigem Natriumazid in alkoholischer Lösung gekocht, ergab statt des erwarteten Dibenzhydrazidazids (IV.) oder etwaiger Umlagerungsprodukte $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_8$ das Natriumsalz einer um ein Stickstoffatom reicheren Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_9$.

Das neunte Stickstoffatom mußte aus einem Azido-Rest stammen; die Entwicklung von Stickstoff wurde festgestellt und die Menge des selben entsprach genau einer Umsetzung im Sinne der Gleichung:

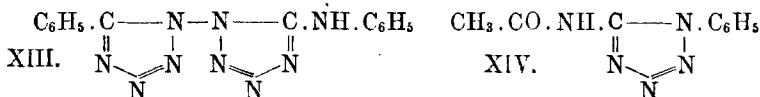


Andererseits lieferte die Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_9$ beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° neben Phenyl-5-tetrazol-1,2,3,4 (VIII.) Anilin, welches nur durch Curtiussche Umlagerung entstanden sein konnte.

Es gelang dann weiter, durch Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid (VI.) mit Natriumazid in siedendem Methylalkohol Dibenzhydrazidazid (IV.) zu gewinnen. Wurde dieses mit Natriumazid in äthylalkoholischer Lösung gekocht, so entstand unter Entwicklung von 1 Mol. Stickstoff — wohl über die Zwischenprodukte IX, X und XI bzw. XII — auf 1 Mol. Dibenzhydrazidazid fast quantitativ 1 Mol. der Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_9$.



Da das Verhalten des Dibenzhydrazidazids beim Erhitzen für sich keinerlei Neigung zur Bildung einer Bis-1,1'-tetrazol-Verbindung zeigt, so kann von einer Formulierung der Säure im Sinne des Symbols XIII. wohl abgesehen werden:

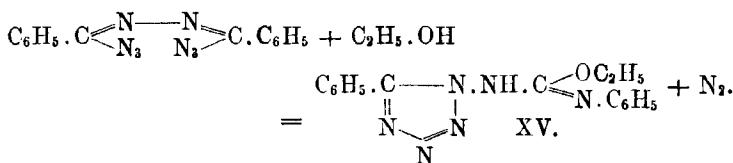


Den beiden Formen (XI.) und (XII.) des Natriumsalzes bzw. der Säure entsprechen zwei Methylester, deren Bildung sowohl bei der Umsetzung des ersteren mit Dimethylsulfat als auch bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl festgestellt wurde.

Die Aminogruppe zeigt in Stellung 1 und 5 am Tetrazolkern keine basischen Eigenschaften mehr, denn Amino-1-phenyl-5-tetrazol¹⁾ und Phenyl-1-amino-5-tetrazol sind nicht mehr in Säuren löslich. Da der Säure $C_{14}H_{11}N_9$ als Tetrazolsäure-Abkömmling des Phenyl-1-amino-5-tetrazols-1.2.3.4 entsprechende Acetyl-Derivat (XIV.) ist ebenfalls in Soda löslich.

Dibenzhydrazidazid entwickelt beim Erhitzen in benzolischer Lösung auf 1 Mol. des Azids wesentlich mehr als 1 Mol. Stickstoff, so daß die Konstitution als Diazid — es hätte halbseitig Umlagerung eingetreten sein können — sicher gestellt ist.

Wird Dibenzhydrazidazid mit Äthylalkohol gekocht, so lagert sich die eine Azidogruppe an die benachbarte Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung zum Tetrazol-Ring an, während die zweite 1 Mol. Stickstoff abgibt, so daß unter Curtius'scher Umlagerung und Anlagerung von 1 Mol. Alkohol ein alkalilöslicher Isoharnstoff-Abkömmling (XV.) entsteht:



Derselbe liefert bei der Spaltung mit verd. Salzsäure neben Alkohol und Anilin Amino-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4.

Beim Erhitzen von Dibenzhydrazidazid mit Methylalkohol unter Druck auf 100° entsteht entsprechend [(Phenylimino-methoxy-methyl)-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1,2,3,4.

Beschreibung der Versuche.

[Benzyliden-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 (III.)¹⁾.

24 g (100 MM) Benzal-benzhydrazidechlorid²⁾ wurden mit 6.5 g (100 MM) Natriumazid in 200 ccm Äthylalkohol 8 Stdn. zum Sieden erhitzt³⁾. Aus der von dem gebildeten Kochsalz heiß abfiltrierten Lösung schied sich reines [Benzyliden amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 vom Schmp. 105° ab. Weitere Mengen wurden durch Einengen der Mutterlauge gewonnen. Ausbeute 20 g.

Versuche, das Wasserstoffatom des Aldehyd-Restes durch Chlor zu ersetzen, führten, auch im Lichte der Quarzlampe und bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel, nicht zum Ziel. Bei Anwendung von Jod als Überträger wurde das bei 146° schmelzende Jodidchlorid, aus Tetrachlorkohlenstoff glänzende Nadelchen, erhalten.

0.0838 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 750 mm). — 0.8311 g Sbst. (in CCl₄ gelöst und mit KJ-Lösung durchgeschüttelt): 40.06 ccm "/_{10} Na₂S₂O₃.

C₁₄H₁₁N₅, JCl. Ber. N 17.01, JCl 39.49.

Gef. » 17.61, » 39.17.

Das mit etwas Alkohol befeuchtete Jodidchlorid liefert nach dem Verrühren mit Natrium-thiosulfat-Lösung reines [Benzyliden-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 zurück.

Anisal-anishydrazidazid.

6 g (20 MM) Anisal-anishydrazidchlorid wurden mit 1.6 g (25 MM) Stickstoffnatrium in 200 ccm Methylalkohol 9 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus dem heißen Filtrat schieden sich 1.5 g schön krystallisiertes Azid ab. Aus Äther feine Nadelchen, die bei 113° unter Zersetzung schmelzen.

0.1824 g Sbst.: 25.7 ccm N (18°, 744 mm).

C₁₆H₁₅O₂N₅. Ber. N 22.66. Gef. N 22.44.

Das Azid verpufft auf dem Spatel erhitzt schwach; nicht in Wasser, ziemlich in Äther und heißem Alkohol löslich.

Aus den im Vakuum eingeengten methylalkoholischen Mutterlaugen schieden sich 4 g

[Anisyliden-amino]-1-anisyl-5-tetrazol-1.2.3.4

ab. Zur Darstellung des letzteren wurden 9 g (30 MM) Anisal-anishydrazidchlorid mit 2.6 g (40 MM) Natriumazid in 200 ccm Äthylalkohol 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich dann beim Erkalten der reine Tetrazol-Abkömmling in guter Ausbeute ab. Feine Nadelchen und Blättchen vom Schmp. 147°.

¹⁾ B. 47, 1139 [1914].

²⁾ B. 47, 1135 [1914]. Dasselbe lässt sich auch durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzalazin gewinnen. R. Stollé.

³⁾ Bei Umsetzungen mit Natriumazid wurde stets gut gerührt.

0.0999 g Sbst.: 20.8 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N_5$. Ber. N 22.66. Gef. N 22.94.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer in heißem Alkohol löslich. Die Bildung von Anisal-anishydrazidazid konnte nicht festgestellt werden.

Dibenzhydrazidazid (IV.).

27.7 g (100 MM) Dibenzhydrazidchlorid wurden mit 14.3 g (220 MM) Natriumazid in 200 ccm Methylalkohol im Kohlensäure-Strom 16 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei rund 780 ccm (= 30 MM) Stickstoff (22°, 755 mm) entwickelt wurden. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Gemisch von Dibenzhydrazidazid und Chlornatrium wurde abgesaugt und von letzterem durch Waschen mit Wasser befreit. Aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert: lange, feine Nadelchen, die bei 139° unter lebhafter Gasentwicklung und Rotbraun-Färbung schmelzen. Ausbeute 19.5 g (67 MM).

0.1944 g Sbst.: 0.4127 g CO_2 , 0.0651 g H_2O . — 0.1113 g Sbst.: 37.9 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{14}H_{10}N_8$. Ber. C 57.93, H 3.45, N 38.62.

Gel. > 57.89, > 3.75, > 38.45.

Das Azid verpufft, auf dem Spatel erhitzt; eine Probe, im Schmelzpunkttröhrchen in die Flamme gebracht, detoniert. Nicht in Wasser, schwer, auch in der Hitze, in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich in warmem Äther, leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und heißem Benzol löslich. Auch eine frisch umkristallisierte Probe Dibenzhydrazidazid riecht deutlich nach Benzonitril. Die Lösung in höher siedenden unempfindlichen Lösungsmitteln färbt sich beim Kochen mehr oder weniger schnell rotbraun.

Das bei der Darstellung des Azids erhaltene methyl-alkoholische Filtrat wurde zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther behandelt. Aus der wässrigen Lösung, die die als Nebenprodukt gebildete Säure $C_{14}H_{11}N_9$ als Natriumsalz enthält, wurde diese (6 g = 20 MM) durch Zusatz verd. Schwefelsäure ausgefällt. Aus der ätherischen Schicht konnte eine geringe Menge eines noch nicht näher untersuchten, bei 105° schmelzenden Körpers herausgearbeitet werden.

Eine Lösung von 8.8 g Dibenzhydrazidazid (30 MM) wurde in 200 ccm trocknem Benzol etwa 10 Stdn. am Rückflußkühler im Kohlensäure-Strom gekocht, wobei sich rund 1050 ccm (= 42 MM) Stickstoff (22°, 760 mm) entwickelten. Die Lösung hinterließ beim Eindunsten einen schwarzbraunen, stark nach Benzonitril riechenden Rückstand, aus dem ein einheitliches Produkt zunächst nicht herausgearbeitet werden konnte. Die Menge des entwickelten Stickstoffs beweist aber, daß Dibenzhydrazidazid zwei Azidogruppen enthält.

Der Versuch, die Azidogruppen durch Abspaltung mit Natrium-methylat in Methylalkohol als Natriumazid zu bestimmen, gelang nicht, da sich einseitig der Tetrazolring bildet.

1.45 g (5 MM) Dibenzhydrazidazid wurden mit einer aus 1 g Natrium (rund 20 MM) bereiteten methylalkoholischen Natriummethylat-Lösung 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der beim Eindunsten verbleibende Rückstand wurde mit verd. Schwefelsäure zerlegt; die Menge der mit Wasserdampf übergetriebenen Stickstoffwasserstoffssäure wurde durch Titration bestimmt und betrug nach Abzug der zugleich übergegangenen Benzoesäure 0.087 g (5.1 MM). Aus dem Destillationsrückstand schied sich Amino-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 ab.

Säure $C_{14}H_{11}N_9$: [(Phenyl-1'-tetrazolyl-1'.2'.3'.4')-amino-5']-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 (Als Natriumsalz Formel XI bzw. XII).

27.7 g (100 MM) Dibenzhydrazidchlorid wurden mit 22.5 g (350 MM) Natriumazid in 200 ccm absol. Alkohol im Kohlensäure-Strom 16 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei sich rund 2600 ccm (= etwa 106 MM) Stickstoff (24°, 755 mm) abspalteten. Der nach Abdunsten des Alkohols verbleibende Rückstand wurde mit Wasser und Äther behandelt; aus der wäßrigen Lösung wurde die Säure durch verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Der umfängliche Niederschlag wurde scharf abgesaugt, mit Wasser und wenig Alkohol ausgewaschen und aus viel heißem Alkohol umkristallisiert. Feine Nadelchen, die bei 192° unter lebhafter Gasentwicklung und Dunkelbraunfärbung schmelzen, und, rasch auf dem Spatel erhitzt, schwach verpuffen.

0.1545 g Sbst.: 0.3130 g CO_2 , 0.0561 g H_2O . — 0.2506 g Sbst.: 90.0 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{14}H_{11}N_9$. Ber. C 55.08, H 3.64, N 41.31.
Gef. » 55.27, » 4.06, » 41.44.

Die Säure ist nicht in Wasser, kaum in Äther, Petroläther und Ligroin, schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht in heißem Eisessig, Toluol und Xylol löslich. Sie ist außerordentlich beständig und wird bei Wasserbad-Temperatur weder durch Alkali noch durch Mineralsäuren verändert. Reduktionsversuche mit Natrium-amalgam und mit metallischem Natrium, auch in siedendem Alkohol, verliefen ergebnislos.

0.1544 g der Säure verbrauchten 5.00 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH (Phenol-phthalein als Indicator); ber. 5.06 ccm.

Das Natriumsalz ist ziemlich schwer in Wasser löslich und fällt aus heißer Lösung in ganz kleinen Krystallen aus. Das Silbersalz läßt sich leicht rein durch Umsetzung des Natriumsalzes in wäßriger Lösung mit Silbernitrat gewinnen und ist lichtbeständig. Löslich in Ammoniak; verpufft, auf dem Spatel schnell erhitzt, lebhaft.

Der bei der Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit Stickstoff-natrium entstehende, in Äther gelöste Anteil stellte nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein dunkles Öl dar, aus dem nach längerem Stehen Krystalle gewonnen wurden, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 172° unter Zersetzung schmolzen. Längliche Blättchen, kaum in Äther, schwer in Alkohol, nicht in Wasser, Säuren und Alkalien löslich. Bei der Spaltung mit kochender Salzsäure konnten Amino-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 und Anilin nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung muß noch aufgeklärt werden.

Das Natriumsalz der Säure $C_{14}H_{11}N_9$ entsteht gleicherweise aus Dibenzhydrazidazid und Natriumazid:

2.9 g (10 MM) Dibenzhydrazidazid wurden mit 1 g (rund 15 MM) Natriumazid in 150 ccm absol. Alkohol im Kohlensäure-Strom gekocht, wobei sich die berechnete Menge Stickstoff, 240 ccm (18°, 755 mm) (= ungefähr 10 MM), abspaltete. Der nach Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde mit Wasser und Äther behandelt. Aus der wäßrigen Lösung wurde die Säure $C_{14}H_{11}N_9$ mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Die ätherische Lösung enthielt geringe Mengen eines bei 158° schmelzenden, nicht näher untersuchten Körpers.

Methylester der Säure $C_{14}H_{11}N_9$.

Sowohl beim Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl als auch bei der Methylierung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat wurden zwei isomere Ester gewonnen.

4 g (10 MM) Silbersalz wurden mit 2.8 g (20 MM) Jodmethyl im Rolir auf 100° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit Äther ausgezogen; der beim Ein-dunsten des Filtrats verbleibende krystallinische Rückstand wurde durch gebrochene Krystallisation aus Methylalkohol in einen schwer löslichen, bei 150° unter Zersetzung schmelzenden und einen leichter löslichen, bei 124° schmelzenden Anteil zerlegt. Der höher schmelzende Ester krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen Säulen.

Mol.-Gew. (durch Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol). Ber. 319. Gef. 316.

0.1098 g Sbst.: 0.2259 g CO_2 , 0.0469 g H_2O ¹⁾. — 0.171 g Sbst.: 58.4 ccm N (14°, 751 mm).

$C_{15}H_{13}N_9$. Ber. C 56.42, H 4.08, N 39.50.
Gef. > 56.18, > 4.78, > 39.49.

Löst sich nicht in Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol und Benzol. Der Ester liefert bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge am Rückflußkühler die Säure zurück.

¹⁾ Bei der Verbrennung der stickstoff-reichen Substanzen entstehen leicht Stickoxyde, woraus sich der zu hohe Wassergehalt erklärt. Es wurde dann im 1.2 m langen Rohr, wobei zwei reduzierte Spiralen vorgelegt wurden, verbrannt.

Der niedriger, bei 124° ohne Zersetzung schmelzende Ester scheidet sich aus Methylalkohol in derben Krystallen aus.

0.1221 g Sbst.: 0.2535 g CO_2 , 0.0437 g H_2O . — 0.1582 g Sbst.: 55.5 ccm N (22° , 752 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_9$. Ber. C 56.42, H 4.08, N 39.50.

Gef. » 56.63, » 4.10, » 39.22.

Die gleichen Ester wurden beim Schütteln einer alkalischen Lösung der Säure mit Dimethylsulfat gewonnen.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe der beiden Ester lag unterhalb 120° .

Äthylester der Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_9$.

4.1 g (10 MM) Silbersalz wurden mit 5.6 g (100 MM) Jodäthyl im Rohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrat scheiden sich zunächst Krystalle ab, die bei 123° schmelzen, wobei bei weiterem Erhitzen auf etwa 150° Gasentwicklung eintritt.

0.1200 g Sbst.: 0.2537 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . — 0.1157 g Sbst.: 38.5 ccm N (19° , 750 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_9$. Ber. C 57.66, H 4.50, N 37.84.

Gef. » 57.68, » 4.24, » 37.58.

Löst sich nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte in kleinerer Menge ein nach wiederboltem Umkristallisieren bei 122° schmelzender, noch näher zu untersuchender Körper herausgearbeitet werden, der wohl den isomeren Äthylester darstellt. Kleine, sechseckige Säulen. Der Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden Äthylierungsprodukte lag unterhalb 120° .

[(Phenylimino-äthoxy-methyl)-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 (XV.).

5.8 g (20 MM) Dibenzhydrazidazid wurden in 150 ccm Äthylalkohol am Rückflußkühler im Kohlensäure-Strom bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung gekocht. Die Menge des abgespaltenen Stickstoffs betrug rund 550 ccm (22° , 754 mm) = 24 MM. Die nach starkem Einengen der Lösung sich abscheidenden Krystalle wurden aus Alkohol umkristallisiert. Rhombische Täfelchen, die unter vorherigem Schrumpfen bei 144° unter Zersetzung schmelzen.

0.1129 g Sbst.: 27.5 ccm N (22° , 753 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_6$. Ber. N 27.27. Gef. N 27.33.

Nicht in Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol löslich. Der Körper löst sich, durch Wasser in feiner Verteilung aus Alkohol ausgefällt, in Alkalien, nicht in Alkalicarbonaten.

1 g des Isoharnstoffs wurde mit 50 ccm verd. Salzsäure 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Eine Probe des von schmierigen Anteilen getrennten Filtrats wurde alkalisch gemacht und mit Wasser-

dampf behandelt. Das Destillat zeigte mit Chlorkalk Anilin-Reaktion. Der Rest des Filtrats wurde mit Benzaldehyd geschüttelt. Das sich ausscheidende Kondensationsprodukt erwies sich als [Benzyliden-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 (III.).

[(Phenylimino-methoxy-methyl)-amino]-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4.

2.9 g (10 MM) Dibenzhydrazidazid wurden mit 100 ccm Methylalkohol 16 Stdn. auf 100° erhitzt. Aus der von geringen Mengen unveränderten Azids getrennten Lösung schieden sich nach Einengen 2.3 g (8 MM) des Isoharnstoffs ab. Aus Methylalkohol umkristallisiert: rhombische Täfelchen, die bei 157° schmelzen.

0.1491 g Sbst.: 0.3351 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 30.6 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{15}H_{14}ON_6$. Ber. C 61.22, H 4.76, N 28.57.
Gef. » 61.15, » 4.95, » 28.51.

Nicht in Wasser, ziemlich in Äther und Alkohol löslich. Aus Alkohol durch Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, tritt auf Zusatz von Natronlauge, nicht von Sodalösung, Auflösung ein.

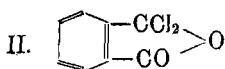
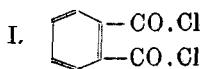
Heidelberg, Chem. Institut d. Univ., 20. März 1922.

153. Julius v. Braun und Wilhelm Kaiser: Zur Kenntnis
der beiden isomeren Phthalylchloride.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. März 1922.)

Vor 10 Jahren¹⁾ hat Erwin Ott in einer schönen Untersuchung gezeigt, daß das gewöhnliche Phthalylchlorid, für welches früher schon aus der Lichtbrechung²⁾ und der Absorption im Ultravioletten³⁾ mit ziemlicher Sicherheit die symmetrische Formel (I.) abgeleitet werden konnte, durch Behandlung mit Aluminiumchlorid in eine isomere Modifikation übergeführt werden kann. Ein Vergleich der Molekularvolumina ergab für die altbekannte Modifikation eine Bestätigung der symmetrischen Formel, für die neu entdeckte blieb demnach nur die unsymmetrische (II.) übrig.



¹⁾ A. 392, 245 [1912]. ²⁾ J. W. Brühl, B. 40, 897 [1907].

³⁾ J. Scheiber, A. 389, 121 [1902]; B. 45, 2252 [1912].