

Das schmelzbare Phenylhydantoin liefert auch eine Monacetylverbindung. Sie entsteht durch Kochen des Hydantoins mit Essigsäureanhydrid. Man setzt nach einstündigem Kochen von 1 Theil Hydantoin mit 3 Theilen Anhydrid zur Flüssigkeit Wasser, wodurch das Acetat ölig fällt und allmählich erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und ziemlich leicht in Benzol. Aus Letzterem umkrystallisirt bildet es kleine Nadeln, die bei 145° schmelzen und durch Natronlauge leicht versetzt werden.

	Gefunden	Berechnet
N	13.51	12.84 pCt.

Es gelang auf keine Weise, eine zweite Acetylgruppe einzuführen.

Aus dem unschmelzbaren Hydantoin wurde auch ein Acetat gewonnen, welches aber nicht zum Krystallisiren zu bringen war und deshalb bis jetzt nicht weiter untersucht worden ist.

433. A. Pinner: Einwirkung von Harnstoff auf Hydrazine.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

In der zweiten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich erwähnt, dass beim Erhitzen des Phenylsemicarbazids, $C_6H_5NH.NH.CO.NH_2$, Ammoniak sich entwickelt und eine Verbindung $C_7H_6N_2$, welche bei 264° schmilzt, entsteht, von welcher es unentschieden blieb, ob ihr die erwähnte einfache, oder die verdoppelte, oder gar verdreifachte Formel zukommt. In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Bissinger, dessen Hülfe mir schon bei den letzt mitgetheilten Versuchen zu Theil wurde, habe ich auf einfachste Weise die Moleculargrösse der Verbindung ermitteln können.

Erhitzt man nämlich die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gar nicht oder nur wenig lösliche Verbindung mit Essigsäureanhydrid, so löst sie sich beim Kochen innerhalb weniger Secunden fast plötzlich in grossen Mengen auf und liefert, wenn das Erhitzen unterbrochen und nach dem Erkalten unter Zusatz von Alkohol das überschüssige Anhydrid verjagt wird, ein bald erstarrendes Oel, welches aus Benzol umkrystallisirt werden kann, daraus in kleinen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1225.

Warzen krystallisirt, bei 173⁰ schmilzt und als Acetylverbindung der Substanz $C_{14}H_{12}N_4O_2$, als $C_{14}H_{11}N_4O_2 \cdot C_2H_3O$ sich erwies.

	Gefunden	Berechnet
C	62.01	61.94 pCt.
H	4.75	4.51 »
N	18.04	18.07 »

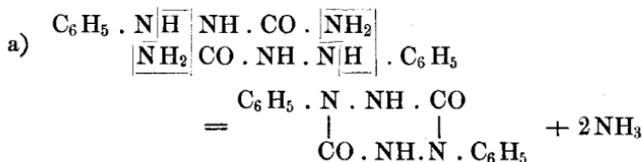
Dasselbe Monacetat entsteht auch, wenn die Verbindung $C_{14}H_{12}N_4O_2$, die nunmehr als Diphenylurazin bezeichnet werden mag, mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid lange Zeit gekocht wird. Wenn man dagegen das Diphenylurazin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat kocht, so entsteht das Diacetylderivat, $C_{14}H_{10}N_4O_2 \cdot (C_2H_3O)_2$. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, das sich abscheidende bräunliche Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrte, in Benzol gelöst und daraus durch Petroleumäther gefällt. So dargestellt bildet die Substanz feine schöne Nadelsterne, die leicht in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser und Petroleumäther löslich sind und bei 153⁰ schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	16.01	15.99 pCt.

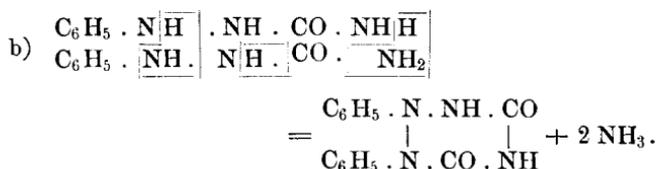
Ausserdem konnte die Moleculargrösse des Diphenylurazins durch Darstellung des Aethyläthers festgestellt werden. Erhitzt man nämlich 1 Molekül des Urazins mit 2 Molekülen Kaliumhydrat, etwas mehr als 2 Molekülen Jodäthyl und Alkohol 5—6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100⁰, so erhält man eine tiefbraune Flüssigkeit, welche vom ausgeschiedenen Jodkalium filtrirt und verdunsten gelassen, grosse, braungefärbte Prismen hinterlässt, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol ziemlich farblos und durch Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten werden. Der Aether bildet grosse glänzende Prismen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, nicht in Aether sich lösen, bei 137⁰ schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_4O_2 \cdot C_2H_5$ besitzen.

	Gefunden	Berechnet
N	18.95	18.92 pCt.

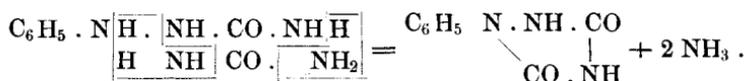
Durch diese Versuche ist mit hinreichender Sicherheit erwiesen, dass das Phenylsemicarbazid $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ beim Erhitzen zu zwei Molekülen unter Abspaltung von zwei Molekülen Ammoniak sich condensirt. Es kann aber diese Condensation in zweierlei Art sich vollziehen, entweder nach dem Schema:



so dass das Diphenylurazin völlig symmetrisch constituirt wäre, oder die Condensation erfolgt nach dem Schema:



Da in beiden Formeln 2 NH sich befinden, jedoch in der Formel a die beiden NH völlig gleichwerthig erscheinen, dagegen in der Formel b ungleichwerthig, so scheint die leichte Entstehung der Monacetylverbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ und des Monäthyläthers $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$, C_2H_5 für die zweite Formel zu sprechen, abgesehen davon, dass alsdann die Condensation völlig analog wäre der Bildung des Phenylurazols aus dem Semicarbazid mittelst Harnstoff:



Ob die von E. Fischer¹⁾ aus dem Phenylthiosemicarbazid durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnene und als Phenylsulfocarbazin bezeichnete Verbindung $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ dem oben beschriebenen Urazin in seiner Constitution entspricht, bleibe dahingestellt. Die gänzlich verschiedenen, fast entgegengesetzten Eigenschaften beider Verbindungen sprechen nicht dafür.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 126.