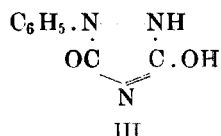
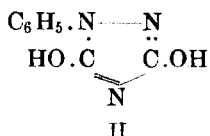
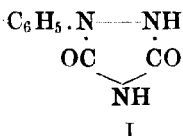


251. M. Busch: Ueber die Constitution der Urazole.

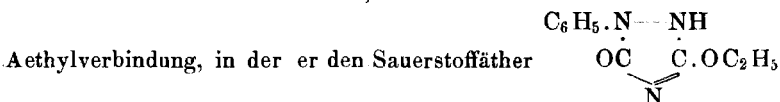
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. April 1902).

Den bisher gebräuchlichen Formeln des Pinner'schen Phenylurazols (I und II) hat S. F. Acree¹⁾ kürzlich eine weitere (III)



hinzugefügt, bezw. diese dritte auf Grund seiner Versuche als bewiesen angenommen. Acree stützt seine Ansicht vorwiegend auf die Existenz einer alkalionlöslichen, durch Salzsäure leicht verseifbaren



erblickt. Abgesehen davon, dass die fragliche Verbindung wenig charakterisirt erscheint, würde aber auch die Existenz eines derartigen Derivats für die Formulirung des Phenylurazols als solchem nicht maassgebend sein können. Es liegt hier vielmehr ein Tautomeriefall vor, der 5 Möglichkeiten (vergl. die Abhandlung von Acree) in sich schliesst, und zwar sind bisher Derivate der drei eingangs verzeichneten Formen bekannt geworden²⁾.

Die jüngst angekündigte Untersuchung³⁾ der durch Methyliren verschiedener Urazole entstehenden Methyl-derivate hat nun ergeben, dass diese Verbindungen in siedender Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe nicht abspalten. Dadurch ist festgestellt, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Alkalisalze der Urazole die Methylgruppe stets am Stickstoff aufgenommen wird. Geprüft wurden im Zeisel'schen Apparat die Methylirungsproducte von 1-Phenylurazol⁴⁾, 1,4-Diphenylurazol⁵⁾, 1-Phenyl-4-aminourazol⁶⁾

¹⁾ Diese Berichte 35, 553 [1902].

²⁾ Wheeler, Chem. Centralbl. 1900, II, 530; Busch, diese Berichte 34, 2311 [1901]; Busch und Grohmann, diese Berichte 34, 2320 [1901]; Busch und Heinrichs, diese Berichte 34, 2331 [1901]; Acree l. c.

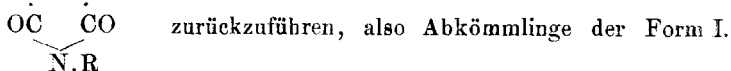
³⁾ Diese Berichte 35, 971 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 558 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 2336 [1901].

⁶⁾ Chem. Centralbl. 1901, I, 936.

und 1-Phenyl-4-anilidourazol¹⁾, sie sind sämmtlich auf die Formel



Die bisherigen Formeln sind dementsprechend zu corrigiren.

Weiterhin hat sich ergeben, dass die bei der erschöpfenden Methylierung des 1-Phenylurazols entstehende Dimethylverbindung²⁾ beide Methylgruppen ebenfalls an Stickstoff gebunden enthält. Diese Beobachtung ist jedenfalls für die Beurtheilung der Constitution des Phenylurazols um so bemerkenswerther, als man wohl mit W. Wislicenus³⁾ annehmen darf, dass bei Substitutionen die Methylgruppe am ehesten die ursprüngliche Stellung der Wasserstoffatome einnehmen wird. Die Bildung des *N*-Dimethyläthers spricht also wiederum für die Formel I, demnach dürften bei den Urazolen gleiche Verhältnisse obwalten wie bei dem bekanntesten cyclischen Säureamid, der Cyanursäure, für welche neuere physikalisch-chemische Untersuchungen die Isoform .CO.NH. sehr wahrscheinlich gemacht haben⁴⁾. Auch die Stammsubstanz, das Urazol, C₂H₃O₂N₃, besitzt nach Thiele und Stange⁵⁾ die gleiche Form.

1-Phenyl-2.4-dimethylurazol.

Phenylurazol wird mit der doppelt molekularen Menge Aetzkali in Methylalkohol gelöst, Jodmethyl (2 Mol.) in geringem Ueberschuss hinzugegeben und die Lösung im Rohr 5 Stunden im Wasserbadofen erwärmt. Das Reactionsproduct wurde, nachdem der Alkohol zum grösseren Theil abdestillirt war, unter Kühlung durch Wasser gefällt, die erhaltene Krystallmasse durch Behandeln mit wenig kalter Sodalösung von geringen Mengen nebenher gebildeten 1-Phenyl-2-methylurazols be-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1901, I, 935. Die bei einem früheren Versuch (diese Berichte 34, 2318 [1901]) beobachtete Abspaltung von Jodmethyl liess mich zuerst vermuthen, dass bei der Methylierung des Phenylanilidourazols sich unter Umständen auch ein Sauerstoffäther bilde. Ich fand jedoch, dass stets nur ein und dieselbe Methylverbindung, Blättchen vom Schmp. 156°, entsteht. Das Ergebniss des früheren Versuchs im Zeisel'schen Apparat ist deshalb vielleicht dadurch zu erklären, dass durch Siedeverzug eine Ueberhitzung der Jodwasserstoffsäure stattgefunden oder aber das Glycerinbad zu stark erhitzt worden war; ein Versuchsfehler letzterer Art ist um so wahrscheinlicher, als eine Probe zeigte, dass in solchem Falle erhebliche Mengen Halogenalkyl übergehen.

²⁾ Schon von Pinner (diese Berichte 21, 1223) kurz erwähnt.

³⁾ Ann. d. Chem. 312, 60 [1900].

⁴⁾ Näheres in der citirten Abhandlung von W. Wislicenus, S. 61.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 283, 41 [1894].

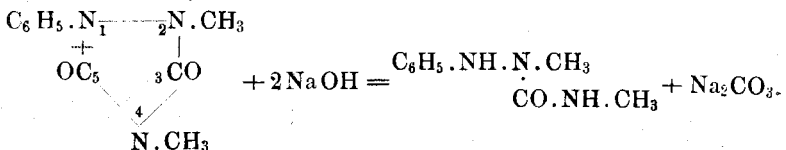
freit und alsdann aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise in grossen Aggregaten dachziegelförmig übereinander gelagerte, längliche Prismen oder Blätter, die bei $84-86^{\circ}$ schmelzen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Benzol, aus dem der Körper auf vorsichtigen Zusatz von Gasolin in grossen farblosen Krystallen zur Abscheidung kommt, stieg der Schmelzpunkt auf $93-95^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Wasser, weniger leicht in Aether. Indifferent gegen Säure und Alkali. Die Probe im Zeisel'schen Apparat fiel negativ aus.

0.1883 g Subst.: 0.4073 g CO_2 , 0.0928 g H_2O . — I. 0.1921 g Subst.: 34.7 ccm N (19° , 741 mm); II. 0.1648 g Subst.: 29.6 ccm N (19° , 742 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 58.53, H 5.38, N 20.47.

Gef. » 58.94, » 5.47, » I. 20.24, II. 20.14.

Bemerkenswerth ist, dass durch den Eintritt der beiden Methylene der Urazolring erheblich an Beständigkeit eingebüsst hat. Während die bisher bekannten Urazole durch siedendes Alkali nicht verändert werden, erfolgt bei dem Phenyl-dimethylurazol sehr leicht eine Spaltung des Ringes im Sinne der Gleichung:



Es resultirt als Spaltungsproduct 1-Phenyl-2,4-dimethyl-semicarbazid. Allerdings könnte die Zerstörung des Urazolringes auch unter Abspaltung des 3-Kohlenstoffatoms erfolgen und demgemäss dem Semicarbazid die isomere Formel, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, zukommen. Dagegen spricht jedoch die indifferente Natur des erhaltenen Körpers; die α -Semicarbazide $\text{R} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}) \cdot \text{NH}_2$ sind nämlich durch mehr oder minder basischen Charakter gegenüber den β -Verbindungen ausgezeichnet¹⁾.

Spaltung des Phenyl-dimethylurazols: Wird die Dimethylverbindung mit verdünnter Natronlauge (auf 1 g Urazol ca. 5 ccm einer 5-procentigen Lauge) bis zum Sieden erhitzt, so [erfolgt bald Lösung, beim Abkühlen trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines fast farblosen Oels. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether wird der Reactionsflüssigkeit das oben erwähnte Semicarbazid entzogen; dasselbe bleibt beim Verdunsten des Extractionsmittels als glänzende weisse Krystallmasse zurück, die aus Benzol-Gasolin in schneeweissen Nadeln anschiess. Schmp. $135-136^{\circ}$. Leicht löslich

¹⁾ Aug. Walter, Inaug.-Dissertation Erlangen 1901, sowie andere, noch nicht veröffentlichte Untersuchungen.

in Alkohol, warmem Wasser und siedendem Benzol, weniger leicht in Aether und sehr schwer in Gasolin. Aus der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung wird durch Nitrit ein gelbes Oel gefällt, das sich durch die Liebermann'sche Probe¹⁾ als Nitrosamin erwies.

Analyse des Phenyldimethylsemicarbazids:

0.1618 g Sbst.: 33.8 ccm N (14°, 731 mm).

$C_9H_{13}ON_3$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.63.

Bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Phenyldimethylurazol entsteht neben dem genannten Semicarbazid noch in geringer Menge 1-Phenyl-2-methylurazol, das beim Ansäuern der mit Aether extrahirten Reactionsflüssigkeit (der obigen Gleichung entsprechend mit lebhafter Kohlensäureentwicklung verbunden) nach einiger Zeit in feinen Nadeln oder Blättchen ausgeschieden wird. Wie schon früher²⁾ beobachtet wurde, lässt sich diese Monomethylverbindung merkwürdiger Weise nur schwer oder garnicht weiter methylieren; auch bei einigen neuerdings angestellten Versuchen wurde die Substanz unverändert zurückerhalten.

252. M. Busch: Zur Kenntniss der Methylbestimmung nach Herzig und Meyer.

(Eingegangen am 16. April 1902.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

Herzig und Meyer³⁾ haben bekanntlich durch geeignete Modification der Zeisel'schen Methode der Methoxybestimmung auch die quantitative Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Methyls ermöglicht. Auf Grund der Beobachtung, dass die Methoxygruppe in siedender Jodwasserstoffsäure verseift wird, während für die Abspaltung von an Stickstoff gebundenem Methyl Temperaturen von 200—300° erforderlich sind, haben die genannten Forscher dann gleichzeitig ein Verfahren für die Bestimmung von O-Methyl neben N-Methyl ausgearbeitet. Nach den Untersuchungen von Herzig und Meyer sollte sich mit Hilfe des Zeisel'schen Apparates natürlich auch qualitativ entscheiden lassen, ob eine Methylgruppe an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, indem nur im ersten Fall die Reaction

¹⁾ Die Nitrosamine derartiger Hydrazinderivate zeigen vielfach in Folge der reducirenden Wirkung des betreffenden Hydrazins die Farbreaction nicht direct, sondern diese tritt erst nach einiger Zeit in der Oberflächenschicht auf.

²⁾ Diese Berichte 34, 2333 [1901]; hier ist übrigens auf Zeile 15 von unten anstatt »Acyl« natürlich »Aryl« zu lesen.

³⁾ Wiener Monatsh. 15, 613; 16, 599.