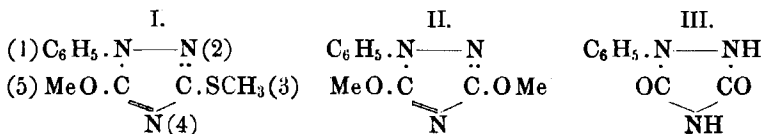


539. S. F. Acree: Ueber die Constitution des Phenyl-urazols.
II. Mittheilung: Reactionen mit Diazomethan.

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Phenyl-urazol und 1-Phenyl-3-thiourazol sind ziemlich starke einbasische Säuren. Beide röthen Lakmus, und das Phenyl-3-thiourazol färbt eine braune Lösung von Methylorange roth. Die Alkalisalze des Phenyl-urazols färben Methylorange braun. Das Metall kann in einer solchen Lösung quantitativ durch Titration mit Normalsalzsäure bestimmt werden. Wird 1-Phenyl-3-thiourazol mit einer Lösung von Salzsäure in Methylalkohol erhitzt, so bildet sich der 3-Methylthioäther. Die in Rede stehenden Urazole liefern bei der Behandlung mit Eisenchlorid gefärbte Salze. Sie verhalten sich bei der Titration als einbasische Säuren, wenn man als Indicator Phenolphthalein oder selbst Poirrier's Blau verwendet, das ein äusserst empfindliches Reagens auf Wasserstoff-Ionen darstellt. Andererseits lassen sich aber auch die Verbindungen mit Alkali titriren, welche man durch Ersatz des Wasserstoff-Ions im 1-Phenyl-urazol und 1-Phenyl-3-thiourazol durch Alkyl oder Silber gewinnt. So nimmt z. B. das 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon, wenn man es in Gegenwart von Phenolphthalein titriert, nochmals 1 Mol. Alkali auf unter Bildung des Salzes I, und



sowohl 1-Phenyl-urazol als auch 1-Phenyl-3-thiourazol bilden stabile Disilbersalze vom Typus II.

Diese und andere Thatsachen haben den Verfasser zu der Ueberzeugung gebracht, dass 1-Phenyl-urazol und 1-Phenyl-3-thiourazol nicht die symmetrische Diketoformel (III) besitzen, welche Busch¹⁾, Pinner²⁾ und Andere annehmen, sondern im Sinne von Formel X mindestens eine Enolgruppe enthalten. Andererseits ist es wenig wahrscheinlich, dass das Phenylurazol, welches von nur einem Mol. Alkali abgesättigt wird, zwei Enolgruppen (F. XXV) besitzen sollte³⁾.

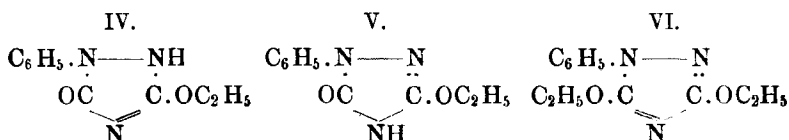
¹⁾ Diese Berichte 35, 1563 [1902].

²⁾ Diese Berichte 20, 2360 [1887]; 21, 1220 [1888].

³⁾ Der Verfasser ist sich wohl bewusst, dass die Stärke der Säure und die Art des Indicators hierbei sehr wesentlich in Betracht kommen können. Beispielsweise könnten gewisse stark saure Urazole mit zwei Enolgruppen bei der Titration unter Verwendung von Methylorange als nur einbasisch erscheinen, während sie bei der Titration in Gegenwart von Phenolphthalein zwei

Ferner wurde noch angenommen, dass der grösseren Wahrscheinlichkeit nach die Enolgruppe in Stellung 3 ¹⁾ und nicht in Stellung 5 haftet, während schliesslich noch die Aufgabe zu lösen war, nachzuweisen, ob das Wasserstoffatom des Urazolringes sich in Stellung 2 oder 4 befindet.

Wird das Silbersalz des Phenyl-urazols mit Jodäthyl behandelt, so bildet sich 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon. Von diesem Product wurde früher angenommen, dass es in Alkalien unlöslich ist; es wurde ihm daher die Formel IV, und nicht die Formel V, zugesprochen. Inzwischen hat sich herausgestellt, dass das zur Untersuchung verwendete Präparat geringe Mengen 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-triazol (VI) beigemischt enthielt, die es in wässrigem Alkali schwer löslich erscheinen liessen. Reines 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon nimmt bei der Titration



noch ein Mol. Alkali auf und bildet auch ein Monosilbersalz. Dieses 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon ist identisch mit dem von Wheeler ²⁾ dargestellten Phenyl-urazol-äthyläther. Beide schmelzen bei 151—152°, und das Gemisch verflüssigt sich bei der gleichen Temperatur. Beide lassen sich mit einem Mol.-Gew. Alkali titrieren und liefern ein Monosilbersalz. Wheeler nahm an, dass diese Verbindung das 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon ist, erbrachte aber keine Beweise gegen die Möglichkeit des Vorliegens eines 5-Aethoxy-Derivates (F. VII).

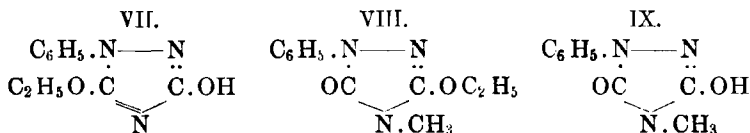
Dass sich die Aethoxygruppe wirklich in Stellung 3 befindet, wird durch die Thatsache erwiesen, dass sich bei der Methylierung dieser Substanz mit Hilfe von Methyljodid und Kali 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolon (VIII) bildet, welches beim Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade zu 1-Phenyl-4-methyl-urazol (IX) verseift wird. Nach dem gleichen Verfahren würde das 1-Phenyl-

Moleküle Alkali absättigen. Ein sehr gutes Beispiel für derartige Fälle ist die Phosphorsäure, welche ein Trinatrium- und Trisilber-Salz bildet. Wird Methylorange als Indicator benutzt, so lässt sich diese Säure mit nur einem Mol.-Gew. Alkali titrieren; in Gegenwart von Phenolphthalein erfordert sie dagegen zwei und bei Zusatz von Poirrier's Blau etwa 2¹/₂ Mol. Alkali, bevor die violette Farbe definitiv in röthlichbraun übergeht.

¹⁾ Acree, Am. chem. Journ. 27, 118; diese Berichte 35, 554 [1902].

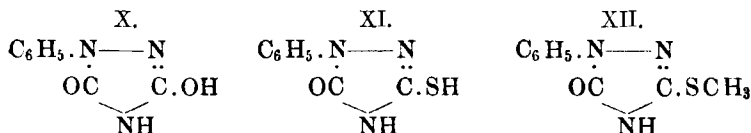
²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 1900, 377.

5-äthoxy-3-oxytriazol (VII) in Stellung 2 methylirt werden. Dass sich das H-Atom des Aethoxyderivats V in Stellung 4 befindet, folgt aus

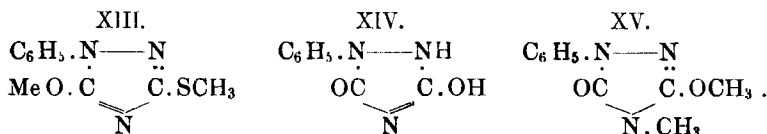


dem Umstande, dass die Methylierung dieser Verbindung mit Diazomethan dasselbe 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolon ergibt, wie die Einwirkung von Jodmethyl und Kali.

Die Formel V ist demnach der correcte Ausdruck für die Constitution dieser Verbindung; hieraus folgt, dass das Phenyl-urazol die Formel X eines 1-Phenyl-3-oxy-5-triazolons besitzt. Auf Grund ganz analoger Resultate wurde ich dazu geführt, dem 1-Phenyl-3-thio-urazol die entsprechende Formel XI zuzuweisen. Auch dieses Thio-urazol ist eine ziemlich starke Säure; es röthet Lakmus und Methylorange und sättigt bei der Titration nur ein Mol. Alkali ab. Wenn



man das freie Triazol, bezw. dessen Silber- oder Natrium-Salz mit Methyljodid behandelt, so bildet sich das 1 Phenyl-3-methylthio-5-triazolon (XII), welches eine einbasische Säure ist und Salze vom Typus XIII liefert. Das Phenyl-3-thiourazol ist eine so starke Säure, dass es auch beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure den Thioester XII ergibt. Ich möchte demzufolge schliessen, dass 1-Phenyl-urazol und 1 Phenyl-3-thiourazol die analogen Formeln X und XI besitzen; die früher ¹⁾ befürwortete Formel XIV für das Erstere darf jetzt als widerlegt gelten.



Um der gestellten Aufgabe eine noch sicherere Lösung geben zu können, habe ich mich auch mit der Frage beschäftigt, wie die Einwirkung des Diazomethans auf 1-Phenyl-urazol und 1-Phenyl-3-thiourazol, sowie die Derivate dieser Urazole verläuft. Da Methylierungen mit Hilfe von Diazomethan erfahrungsgemäss sehr ruhig verlaufen,

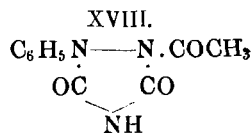
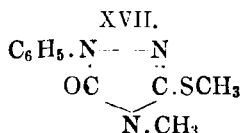
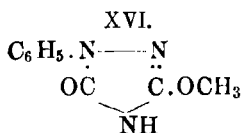
¹⁾ A cree, loc. cit.

erscheint die Gefahr einer Verschiebung des Wasserstoffatoms im Urazolring, bezw. der Methylgruppe hierbei ausgeschlossen, während man bei der Methylierung nach anderen Methoden, die eine höhere Temperatur erfordern, immer mit einer solchen Möglichkeit rechnen muss. Bei den Versuchen mit Diazomethan wurden die Bedingungen verschieden gewählt, um die Gewinnung von Monomethyl- wie auch von Dimethyl-Derivaten zu ermöglichen.

Als festes Phenylurazol in eine kalte Lösung von Diazomethan in absolutem Aether eingetragen wurde, trat lebhafte Gasentwicklung ein, und das Urazol löste sich vollständig auf unter Bildung des 1-Phenyl-3-methoxy-4-methyl-5-triazolons (XV). Beim Eindampfen dieser Substanz mit alkoholischer Salzsäure wurde die Methoxygruppe verseift und das 1-Phenyl-4-methyl-urazol (IX) vom Schmp. 223° gewonnen. Dieser Versuch beweist, dass im Phenylurazol ein Wasserstoffatom in Stellung 4 und ein anderes — als Bestandtheil einer Hydroxylgruppe — in Stellung 3 vorhanden ist (vergl. Formel X).

Beim Eintropfen einer ätherischen Diazomethanlösung in ein Gefäss, welches festes Phenylurazol enthielt, wurde das Diazomethan sofort zersetzt, und der Aether enthielt dann den Phenylurazol-3-methyläther (1-Phenyl-3-methoxy-5-triazolon) (XVI). Dieser Körper sättigt bei der Titration 1 Mol.-Gew. Alkali ab und liefert beim Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure reines Phenylurazol zurück. Der Versuch zeigt, dass die 3-Enolgruppe des Phenylurazols (F. X) leichter als die Imidgruppe in Stellung 4 methyliert wird.

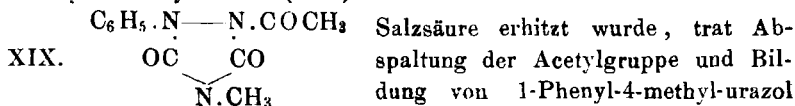
Auch beim Zutropfen einer ätherischen Diazomethanlösung zu festem 1-Phenyl-3-thiourazol zersetzte sich das Diazomethan sofort. Die ätherische Lösung enthielt 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon. Wird dieser Thioäther mit Diazomethan weiter behandelt, so wird auch die Imidgruppe in 4 methyliert, und es bildet sich 1-Phenyl-3-methylthio-4-methyl-5-triazolon (XVII). Die Ergebnisse beweisen, dass die Stellung der Wasserstoffatome im 1-Phenyl-3-thiourazol völlig die gleiche wie in der entsprechenden Sauerstoffverbindung ist, und dass auch die Thioenolgruppe in 3 leichter als die Imidgruppe in 4 methyliert wird.



Als eine ätherische Diazomethanlösung zu festem 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon (V) hinzuge tropft wurde, zersetzte sich die Diazoverbindung sofort, und in der ätherischen Lösung fand sich, neben unveränderter Substanz, 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolon (VIII),

das identisch ist mit dem bei der Methylierung mit Hilfe von Jodmethyl und Kali gewonnenen Product. Die Verseifung der Verbindung VIII mit alkoholischer Salzsäure führt zum 1-Phenyl-4-methyl-urazol (IX)¹⁾. Hierdurch ist erwiesen, dass in dem Aethoxyderivat das Wasserstoff-Atom die Stellung 4 einnimmt.

Auf Veranlassung des Verfassers hat Fr. Laist noch die folgenden Versuche ausgeführt: Das 1-Phenyl-2-acetyl-urazol (XVIII)²⁾ vom Schmp. 173° liefert mit Diazomethan in absolutem Aether das 1-Phenyl-2-acetyl-4-methyl-urazol (XIX). Als diese Substanz mit alkoholischer



(IX) ein, das den Schmp. 223° zeigte. Durch Mischen mit auf anderen Wegen gewonnenen Präparaten wurde der Schmelzpunkt der Probe

¹⁾ Werden die mit Diazomethan dargestellten 1-Phenyl-3-methylthio- und 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-Triazolone mit alkoholischer Salzsäure abgedampft, so finden sich in dem Rückstand kleine Mengen 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon bzw. Phenylurazol, ein Beweis, dass sich neben den 4-Methylderivaten in geringem Betrage auch die isomeren 5-Methyläther bilden (vergl. v. Pechmann, diese Berichte 28, 1626 [1895]). Hiernach erscheint es erforderlich, einen Gleichgewichtszustand zwischen der Enol- und der Keto-Form der Gruppe 4.5 [$\text{N}:\text{C}(\text{OH}) \cdot \rightleftharpoons \text{NH} \cdot \text{CO}$] anzunehmen, in welchem allerdings die Ketoform sehr stark überwiegt.

²⁾ Die Annahme, dass die Acetylgruppe dieser Verbindung sich in Stellung 2 befindet, ist nur eine versuchsweise. Die betreffende Verbindung entsteht durch Behandeln von Phenylurazolsilber mit Acetylchlorid, also bei einer Reaction, die bei normalem Verlauf 1-Phenyl-3-acetoxy-5-triazolon ergeben sollte (Acrce, l. c.). Die Langsamkeit, mit welcher die Acetylgruppe bei der Einwirkung von heissem Wasser abgespalten wird, weist jedoch darauf hin, dass die Substanz ein *N*-Acetylderivat ist. Trifft dies zu, so muss die primär entstandene *O*-Acetylverbindung sich in die beständigere *N*-Acetylverbindung umgelagert haben.

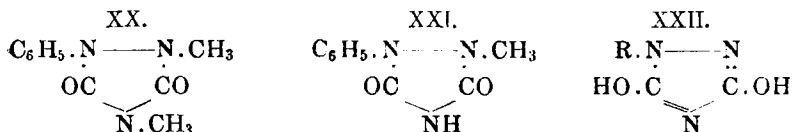
Das bei 94° schmelzende 1-Phenyl-2-acetyl-4-methylurazol ist isomer mit dem 1-Phenyl-3-acetyl-4-methyl-urazol vom Schmp. 129°, welches Busch (diese Berichte 34, 2333 [1901]) durch Einwirkung von Acetanhydrid auf 1-Phenyl-4-methylurazol erhalten hat. Verflüssigt man das bei 91° schmelzende Isomere und lässt es dann wieder erstarren, so findet man, dass sich der Schmelzpunkt auf 112—115° erhöht hat. Es erscheint demnach möglich, dass sich die tiefer schmelzende Verbindung hierbei partiell in das Isomere vom höheren Schmelzpunkt umwandelt. Welche von diesen beiden Verbindungen in Wirklichkeit das 3-*O*-Acetylderivat ist, soll noch festgestellt werden. Ich werde hierüber berichten, sobald die bereits begonnene Untersuchung dieser Acetylivate zum Abschluss gelangt ist.

nicht erniedrigt. Hierdurch ist bewiesen, dass im 1-Phenyl-2-acetylurazol (XVIII) in Stellung 4 ein Wasserstoffatom haftet. Dies dürfte auch für andere Derivate des Phenylurazols gelten, welche in Stellung 2 oder 3 ein Acyl, Alkyl u. s. w. enthalten.

Vor kurzem hat Busch¹⁾ die alte symmetrische Diketo-Formel (III) für das Phenylurazol von neuem in Vorschlag gebracht. Er stützt sich hierbei hauptsächlich auf die Thatsache, dass Phenylurazol bei der Methylierung mit Jodmethyl und Kali in 1-Phenyl-2,4-dimethylurazol (XX) übergeht. Busch nimmt hierbei mit Wislicenus²⁾ an, »dass bei Substitutionen die Methylgruppe am ehesten die ursprüngliche Stellung der Wasserstoffatome einnehmen wird« und schliesst dementsprechend, dass, weil die beiden Methylgruppen sich in die Stellungen 2 und 4 des Urazolringes begeben, sich im Phenylurazol an den gleichen Stellen des Ringes zwei Wasserstoffatome befinden.

Nun ist es aber eine wohlbekannte Thatsache, dass, wenn das Kaliumsalz eines Amides (die Urazole sind cyclische Amide!) bei etwa 100° mit Jodalkyl behandelt wird, ein *N*-Alkylderivat entsteht, während andererseits die Silbersalze in der Kälte die *O*-Alkyläther liefern.

Beim Erhitzen von Phenylurazolkalium mit Jodmethyl auf 100° bildet sich 1-Phenyl-2-methylurazol (XXI)³⁾, während man aus dem



Silbersalz mit Jodäthyl in der Kälte das 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon⁴⁾ erhält. Welche von diesen beiden Reactionen soll man nun für die Bestimmung der ursprünglichen Stellung des Wasserstoffatoms verwenden? Bevorzugt man die Erstere, so ergibt sich als Schlussfolgerung, dass sich das Wasserstoffatom in Stellung 2 befindet (F. III), während die Letztere zu der Annahme zwingt, dass dieses selbe Wasserstoffatom in Stellung 3 haftet (F. X).

Behandelt man analog das Kaliumsalz des 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolons mit Jodmethyl bei 100°, so erfolgt die Methylierung unter Bildung von 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolon (VIII) in Stellung 4; andererseits erhält man aus dem Silbersalz mit Jodäthyl in der Kälte das 1-Phenyl-3,5-diäthoxy-triazol (IX). Einige weitere Reactionen von gleichem Charakter sind im experimentellen Theil dieser Mittheilung zu finden.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1563 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 312, 60.

³⁾ Acree, l. c.

Trotz der eleganten Arbeiten von Busch auf dem Urazolgebiet, ist es augenscheinlich, dass die bisherige Methode der theoretischen Verwerthung der Resultate nicht zu einer Lösung des Problems, wie die Urazole constituirt sind, führen wird. Da aber bei der Einwirkung von Diazomethan auf 1-Phenyl-urazol und 1-Phenyl-3-thiourazol die Methylgruppen in die Stellungen 3 und 4 eingeführt werden, so ist es gewiss sehr wahrscheinlich, dass ein Wasserstoffatom des Urazols in Gestalt einer Enolgruppe in Stellung 3 haftet, während das andere sich in Stellung 4 befindet. Alle bisher bekannt gewordenen Thatsachen sprechen dafür, dass das 1-Phenyl-urazol und das 1-Phenyl-3-thiourazol Keto-Enole im Sinne der Formeln X und XI sind. Wir stehen im Begriff, weitere Versuche auszuführen, welche die obigen Folgerungen noch sicherer stützen sollen; im besonderen hoffen wir, durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigen zu können, dass die Urazole wirkliche Säuren und nicht etwa Pseudosäuren (F. III) sind.

Die Bearbeitung der Urazol-1-*o*-Benzoësäure, -Benzol-*p*-sulfosäure und -Propionsäure ist bereits in Angriff genommen; auch hier sind wir bemüht, Urazole vom Typus XXII mit zwei Enolgruppen zu erhalten.

Experimenteller Theil.

Phenylurazol (X)¹⁾. Diese Verbindung wird dargestellt durch Erhitzen von α -Phenylsemicarbazid carbonsäureester, $C_6H_5.N(COOC_2H_5).NH.CO.NH_2$ ²⁾, mit Alkalien, bis die Estergruppe verseift ist, und Behandeln der so gewonnenen Lösung mit Mineralsäuren. Die Phenylsemicarbazid-carbonsäure, $C_6H_5.N(COOH).NH.CO.NH_2$, wird hierbei zunächst in Freiheit gesetzt, anhydrisirt sich aber alsbald unter Verlust von 1 Mol. Wasser zum Phenylurazol. Der erwähnte Ester, welcher anfangs²⁾ als Dicarbäthoxyderivat beschrieben wurde, tritt in zwei Modificationen mit den Schmelzpunkten 172° und 154° auf. Diese beiden, in einander unwandelbaren Substanzen werden zur Zeit nach physico-chemischen und chemischen Methoden genau untersucht.

Das Phenyl-urazol ist eine einbasische Säure, die Lakmus röthet und Carbonate zersetzt. In Gegenwart von Phenolphthaleïn oder selbst von Poirrier's Blau als Indicator lässt es sich mit 1 Mol.-Gewicht Alkali titiren. Der letztgenannte Indicator ist gegen Wasserstoffionen sehr empfindlich; wir benutzten ihn deshalb zur Feststellung, ob die

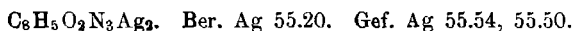
¹⁾ Acree, loc. cit.; Pinner, diese Berichte 20, 2360 [1887]; 21, 1220 [1888]; Busch, diese Berichte 35, 971, 1562 [1902].

²⁾ Acree, loc. cit.; Rupe, diese Berichte 32, 12 [1899]; 36, 1104 [1903]; Wheeler, Am. chem. Journ. 27, 270.

Iminogruppe in 4 einen nennenswerthen Betrag von Hydroxylionen liefert, wenn das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe in 3 durch Metalle ersetzt ist.

Die Alkalisalze des Phenylurazols färben Methylorange braun; in einer derartigen Lösung kann das Metall quantitativ durch Titration mit einer Salzsäure von bekanntem Gehalt titrirt werden.

Disilbersalz des Phenylurazols, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(OAg)_2$ (II). Wird die Lösung eines Phenylurazol-monoalkalisalzes mit Silbernitrat titrirt, so entsteht ein bleibender Niederschlag erst, nachdem $\frac{1}{2}$ Mol.-Gewicht Silbernitrat hinzugefügt ist. Dies weist darauf hin, dass sich in der Flüssigkeit zunächst ein lösliches Alkali-Silber-Doppelsalz bildet. Sobald das zweite halbe Mol.-Gewicht Silbernitrat hinzugegeben ist, wird die Fällung des Phenylurazol-Silbersalzes eine nahezu vollständige. Wird zu einer Lösung von Phenylurazolnatrium und Phenolphthaleïn ein abgemessenes Volumen von $\frac{1}{10}$ -Natronlauge (weniger als 1 Mol.-Gewicht) hinzugefügt, so muss das Doppelte dieses Volumens an $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat eingetragen werden, bis die rothe Färbung verschwindet. Der alsdann ausfallende Niederschlag ist das Disilbersalz. Dementsprechend kann Phenylurazol leicht in sein Disilbersalz übergeführt werden, wenn man es in ungefähr 1 Mol.-Gewicht Natronlauge aufnimmt und dann abwechselnd mit Lösungen von Natriumhydroxyd und Silbernitrat von bekanntem Gehalt behandelt, bis 2 Mol.-Gewichte von beiden hinzugegeben sind. Die verwendete Lösung muss verdünnt sein, da sich das Silbersalz sonst als gallertartige, kaum filtrirbare Masse abscheidet. Wenn man bei der Darstellung des Phenylurazolmonosilbersalzes nicht genau 1 Mol.-Gewicht Alkali nimmt, erhält man stets mit Disilbersalz verunreinigte Producte. Letzteres besitzt, frisch gefällt, eine hellgraue Farbe, wird aber bald dunkelbraun. Während dieser Verfärbung erfolgt jedoch keine merkliche Zersetzung; eine Probe des Salzes, welche zwei Monate im Exsiccator gestanden hatte, enthielt noch die theoretische Menge Silber. Bei der Behandlung mit Jodäthyl in Aether- oder Benzol-Lösung liefert das Phenylurazol-disilbersalz 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-triazol (VI) vom Schmp. 53^o.



Das

1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon (F. V)¹⁾

bildet sich, neben 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-triazol, Phenylurazol und vielleicht noch anderen Producten, wenn Phenylurazolsilber in Aether- (oder Benzol-) Lösung mit Jodäthyl behandelt wird. Nach beendigter Umsetzung filtrirt man die Aetherlösung ab und verdampft sie zur

¹⁾ Acree, loc. cit.; Wheeler, Journ. Amer. chem. Soc. 1900, 377.

Trockne. Der Rückstand wird in Alkohol gelöst und Phenolphthalein hinzugefügt; auf Zusatz von überschüssigem Alkali und schliesslich von Wasser fällt dann das bei 53° schmelzende 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-triazol aus. Nach dem Abfiltriren desselben liefert das alkalische Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure das 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon. Das noch kleine Mengen einer Verunreinigung enthaltende Präparat lässt sich durch Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol reinigen. Durch Extrahiren des Jodsilber-Rückstandes mit heissem Alkohol erhält man Phenylurazol. Auch andere geeignete Mittel sind zur Trennung dieser Verbindungen benutzt worden.

Das 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon ist identisch mit dem von Wheeler¹⁾ dargestellten äthylirten Phenylurazol. Beide Präparate schmelzen bei 152°, und auch das Gemisch zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Für die Darstellung der Verbindung ist das Wheeler'sche Verfahren bei weitem das beste. Das 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon ist eine einbasische Säure, wird bei der Titration von 1 Mol.-Gewicht Alkali abgesättigt und bildet ein Monosilbersalz. Beim Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure wird aus ihm reines Phenylurazol zurückerhalten.

Wird das trockne Silbersalz des 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolons mit Jodäthyl behandelt, so bildet sich 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-triazol vom Schmp. 53°. Hierdurch ist das Auftreten von Phenylurazol und 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-triazol bei der Darstellung des 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolons aus Phenylurazolsilber und Jodäthyl erklärt, denn ein Theil des zunächst entstehenden Phenylurazol-3-äthyläthers dürfte in der Art auf noch unverändertes Phenylurazolsilber einwirken, dass sich Phenylurazol und 1-Phenyl-3-äthoxy-5-oxy-triazolsilber bilden, welch' Letzteres sich dann mit Jodäthyl zum 1-Phenyl-3.5-diäthoxy-triazol umsetzt.

Durch mehrstündiges Kochen des 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon-natriums mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung erhält man bei 95° schmelzendes 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolon. Hierdurch ist zum ersten Male der Beweis erbracht, dass Wheeler's²⁾ äthylirtes Phenylurazol das 3-Aethoxy- (V) und nicht das 5-Aethoxy-Derivat (VII) ist.

Wird das Monoäthoxyderivat mit Diazomethan behandelt, so entsteht ebenfalls das schon erwähnte, bei 95° schmelzende 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolon. Dies zeigt, dass im 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon das Wasserstoffatom in Stellung 4 haftet.

Titrationen und Analyse. 0.1000 g aus Phenylurazolsilber bereitetes 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazol erforderten in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Phenolphthalein 5.45 ccm 0.8943 n_{10}^2 -Kalilauge; berechnet

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

5.46 ccm. — 0.5000 g nach Wheeler's Verfahren bereiteter Substanz erforderten in Alkohol 25.90 ccm 0.937 n_{D}^{20} -Natronlauge; berechnet 26.13 ccm. — Bei der Stickstoffbestimmung wurden 20.44 und 21.02 pCt. N gefunden; ber. für $C_{10}H_{11}O_2N_3$ 20.53 pCt. N.

Das Kalium- und Silber-Salz sind isolirt und analysirt worden, sollen aber erst später beschrieben werden.

1-Phenyl-3.5-diäthoxy-triazol (F. VI).

Wie oben erwähnt wurde, erhält man diese Substanz in kleiner Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolons aus Phenylurazolsilber und Jodäthyl. Sie bildet sich ferner bei der Umsetzung des Phenylurazol-disilbersalzes und des 1-Phenyl-3-äthoxy-5-oxy-triazolsilbers mit Jodäthyl. Das Diäthoxyderivat krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 53° schmelzen. Es besitzt magnetische Eigenschaften in so hohem Maasse, wie man sie nicht oft bei organischen Substanzen findet. Zerkleinert man die Krystalle und breitet sie dann durch Andrücken auf einer porösen Platte aus, so fliegen die Partikelchen, sobald man die Masse mit einem Spatel oder Magneten berührt, nach allen Richtungen auseinander, während der Rest am Spatel oder Magneten mit beträchtlicher Kraft festklebt. Die Substanz ist in Aether, Benzol und Alkohol löslich, jedoch in Wasser ziemlich wenig löslich. Beim wiederholten Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure hinterbleibt reines Phenylurazol. Ob die Aethoxygruppe in Stellung 3 oder die in Stellung 5 von Salzsäure am leichtesten abgespalten wird, ist nicht ermittelt worden.

$C_{12}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 18.05. Gef. N 18.19, 18.19, 18.21.

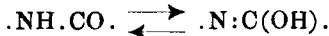
Durch Erhitzen des 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolonnatriums mit Jodmethyl auf 100° erhält man das

1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolon (F. VIII),

und zwar gleichgültig, ob man nach dem Verfahren von Acree oder nach Wheeler bereitetes Ausgangsmaterial benutzt. Das gleiche 4-Methylderivat bildet sich ferner bei der Behandlung des 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolons mit Diazomethan, wodurch bewiesen ist, dass dieses Urazolderivat (V) in Stellung 4 ein Wasserstoffatom enthält. Wird die Substanz aus alkalihaltigem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so schmilzt sie bei 95°. Beim Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure wird die Aethoxygruppe verseift, und es bildet sich 1-Phenyl-4-methyl-urazol vom Schmp. 223°, welches sich mit dem auf anderen Wegen¹⁾ gewonnenen Körper vom gleichen Schmelzpunkt identisch

¹⁾ Acree, l. c.; Busch, diese Berichte 34, 2332 [1901].

erwies. Das mit Hilfe von Diazomethan dargestellte 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolon wurde mehrere Male aus alkalischer Lösung umkrystallisiert; die Filtrate wurden zur Trockne verdampft und der Rückstand, behufs Entfernung aller löslichen Salze, gut mit Wasser ausgewaschen. Das hierbei ungelöst Gebliebene wurde dann mehrmals mit alkoholischer Salzsäure eingedampft und schliesslich mit Chloroform extrahiert. Hierbei ergab sich ein kleiner, aus Phenylurazol bestehender Rückstand. Wir schliessen hieraus, dass sich bei der Methylierung mit Diazomethan auch geringe Quantitäten von 1-Phenyl-3-äthoxy-5-methoxytriazol gebildet haben, was auf einen Gleichgewichtszustand zwischen der Keto- und Enol-Form



hindeutet¹⁾, in welchem allerdings die Keto-Form sehr stark überwiegt. Ein ähnliches Resultat ergab auch die Methylierung des 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolons mit Diazomethan.

Die oben beschriebene Darstellungsmethode des bei 223^o schmelzenden 1-Phenyl-4-methyl-urazols durch Methylieren der Natriumverbindung des 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolons und Verseifen des Productes ist die beste der bisher aufgefundenen und lässt sich auch für die Gewinnung von anderen Homologen verwerthen.

C₁₁H₁₃O₂N₃. Ber. N 19.22. Gef. N 19.39, 19.31, 19.00.

Das

1-Phenyl-4-methyl-urazol (F. IX)²⁾

erhält man, wie bereits erwähnt, ohne Schwierigkeit durch Eindampfen des nach dem geschilderten Verfahren erhältlichen 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolons mit alkoholischer Salzsäure. Es löst sich in Chloroform und lässt sich mit Hilfe dieses Solvens vom Phenylurazol trennen. Schmp. 223—224^o.

C₉H₉O₂N₃. Ber. N 22.02. Gef. N 21.74, 21.70.

Die Einwirkung überschüssigen Diazomethans auf Phenylurazol führt zum

1-Phenyl-3-methoxy-4-methyl-5-triazolon (F. XV).

Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man am besten festes Phenylurazol langsam in eine ätherische Diazomethanlösung ein, wobei unter Gasentwicklung Auflösung erfolgt. Schliesslich wird der Aether abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst, eine kleine Menge Phenolphthaleïn hinzugefügt und die Lösung dann mit Natrouslauge alkalisch gemacht. Giebt man nunmehr soviel Wasser hinzu,

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 28, 1626 [1895].

²⁾ Acree, l. c.; Busch, diese Berichte 34, 2332 [1901].

dass sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt, und kühlt ab, so krystallisiert das 1-Phenyl-3-methoxy-4-methyl-5-triazolon in Nadeln vom Schmp. 95° aus. Beim Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure tritt Verseifung ein unter Bildung von bei 223° schmelzendem 1-Phenyl-4-methylurazol. Ein Gemisch des bei 95° schmelzenden Dimethylderivates mit dem 1-Phenyl-3-äthoxy-4-methyl-5-triazolon vom gleichen Schmelzpunkt verflüssigte sich bereits bei $75-78^{\circ}$.

Dieser Versuch zeigt, dass im Phenylurazol (X) ein Wasserstoffatom in Stellung 4 und das andere als Hydroxylgruppe in Stellung 3 haftet.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 20.52. Gef. N 20.38.

Die Einwirkung von Diazomethan auf überschüssiges Phenylurazol ergibt

1-Phenyl-3-methoxy-5-triazolon (F. XVI).

Lässt man eine ätherische Diazomethanlösung in ein Gefäss tropfen, welches festes Phenylurazol enthält, so zersetzt sich bei gutem Schütteln die Diazoverbindung sofort. Nach beendigter Umsetzung filtrirt man die Aetherlösung, dampft ein, löst den Rückstand in Chloroform, entfernt kleine Mengen hierbei ungelöst bleibenden Phenylurazols durch Abfiltriren, verjagt das Chloroform und nimmt den so erhaltenen Rückstand in wenig Alkohol auf. Zu dieser Lösung fügt man etwas Phenolphthalein, dann einen kleinen Ueberschuss von Alkali und schliesslich eine reichliche Menge Wasser, wodurch geringe Quantitäten des oben beschriebenen 1-Phenyl-3-methoxy-4-methyl-5-triazolons gefällt werden. Der Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat bis auf ein kleines Volumen eingeeengt. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung scheidet sich das 1-Phenyl-3-methoxy-5-triazolon dann in Blättchen vom Schmp. 197° ab. Das Filtrat enthält kleine Mengen einer anderen Substanz, welche 1-Phenyl-2-methylurazol¹⁾ sein dürfte. Der Phenylurazol-3-methyläther sättigt sich, wie die Titration ergab, mit 1 Mol.-Gew. Alkali ab und wird aus dieser Lösung von Säuren unverändert wieder abgeschieden. Er bildet ein Monokaliumsalz, das analysirt wurde. Heisse, alkoholische Salzsäure verseift ihn zu reinem Phenylurazol.

Dass sich die Methoxygruppe in Stellung 3 befindet, wird durch die Thatsache bewiesen, dass die weitere Einwirkung von Diazomethan (vergl. weiter oben) 1-Phenyl-3-methoxy-4-methyl-5-triazolon ergibt. Diese Reaction zeigt ferner, dass das Wasserstoffatom des 1-Phenyl-3-methoxy-5-triazolons in Stellung 4 haftet. Auch als das Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methoxy-5-triazolons mit Jodmethyl bei

¹⁾ Acree, l. c.; Busch und Heinrichs, diese Berichte 33, 455 [1900].

100° behandelt wurde, bildete sich das bei 95—96° schmelzende 1-Phenyl-3-methoxy-4-methyl-5-triazolon. Durch Zumischen einer auf dem anderen Wege bereiteten Substanzprobe erniedrigte sich dieser Schmelzpunkt nicht. Wird die Verbindung mit alkoholischer Salzsäure eingedampft, so erfolgt Verseifung der Methoxygruppe, und man erhält bei 223° schmelzendes 1-Phenyl-4-methylurazol.

Titration. 0.2482 g Sbst. erforderten in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Phenolphthaleïn 13.8 ccm 0.937ⁿ/₁₀-Natronlauge; ber. 13.87 ccm. — 0.1075 g Sbst.: 6.20 ccm 0.8943ⁿ/₁₀-Natronlauge; ber. 6.29 ccm.

C₉H₉O₂N₃. Ber. N 22.02. Gef. N 22.52.

1-Phenyl-2-acetyl-4-methyl-urazol (F. XIX).

Als festes 1-Phenyl-2-acetyl-urazol (F. XVIII)¹⁾ mit ätherischer Diazomethanlösung behandelt wurde, trat eine kräftige Gasentwicklung ein, und der feste Körper ging in Lösung. Wurde dann der Aether verdampft und der Rückstand in warmem Alkohol aufgenommen, so krystallisierte beim Abkühlen das 1-Phenyl-2-acetyl-4-methylurazol in feinen, bei 94—95° schmelzenden Nadeln aus. Wird die auch aus heissem Wasser umkrystallisierbare Substanz geschmolzen und dann einige Zeit auf 140° erhitzt, so erhöht sich der Schmelzpunkt auf 113—115°. Beim Erwärmen mit Natronlauge oder Salzsäure bildet sich unter Abspaltung der Acetylgruppe das bei 223° schmelzende 1-Phenyl-4-methylurazol.

C₁₀H₁₁O₃N₃. Ber. N 18.06. Gef. N 18.46.

1-Phenyl-3-thiourazol (1-Phenyl-3-mercapto-5-triazolou) (F. XI).

Diese Substanz erhält man durch Verseifen von α -Carboxäthylphenylthiosemicarbazid, C₆H₅.N(COOC₂H₅).NH.CS.NH₂, mit 1 Mol.-Gew. Alkali und Zerlegen des gewonnenen Salzes mit Mineralsäuren. Hierbei scheidet sich das Thiourazol als gelbes Pulver vom Schmp. 195° ab. Die Substanz ist eine einbasische Säure, die sich, bei Verwendung von Phenolphthaleïn als Indicator, scharf mit 1 Mol.-Gew. Alkali titrieren lässt. Sie färbt Lakmus und Methylorange roth, bildet mit Eisenchlorid ein gefärbtes Salz und giebt auch mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Lösung. Mehrere Salze dieser Substanz sind bereits dargestellt und sollen später beschrieben werden. Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf das freie Urazol, sowie dessen Silber- und Natrium-Salz entstehen die betreffenden *S*-Alkyläther, von welchen die Methylverbindung bei 178°, das Aethylderivat bei

¹⁾ Busch, diese Berichte 34, 2333 [1900]; vergl. auch die Fussnote auf S. 3143.

138° schmilzt. Diese 1-Phenyl-3-alkylthio-5-triazolone sind einbasische Säuren, die bei der Titration 1 Mol.-Gew. Alkali erfordern.

Mit normaler Jodlösung lassen sich das 1-Phenyl-3-thiourazol und dessen Natriumsalz ebenfalls quantitativ titrieren; hierbei entsteht das entsprechende Disulfid, das bei 253° schmilzt, in Alkalien löslich ist und aus diesen Lösungen von Mineralsäuren unverändert wieder gefällt wird.

Wird eine verdünnte Lösung des 1-Phenyl-3-thiourazol-Natriums oder -Kaliums abwechselnd mit einer Silberlösung und einer Natronlauge von bekanntem Gehalt behandelt, bis je 2 Atom-Gew. Natrium und Silber verbraucht sind, so scheidet sich das 1-Phenyl-3-thiourazoldisilbersalz als hellgraues, bald dunkelbraun werdendes Pulver ab.

Das 1-Phenyl-3-thiourazol ist eine so starke Säure, dass es sich auf dem gewöhnlichen Wege verestern lässt. So erhält man beispielsweise beim Kochen mit 28-procentiger, absolut-methylalkoholischer Salzsäure das bereits erwähnte 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon (vergl. weiter unten).

Titrationen und Analysen. 0.1160 g 1-Phenyl-3-thiourazol erforderten bei Gegenwart von Phenolphthaleïn 5.08 ccm n_{10} -Natronlauge; ber. 5.25 ccm.

$C_8H_7O_2N_3S$. Ber. N 21.79. Gef. N 21.82.

$C_8H_6O_2N_3S$ Ag. » Ag 35.91. » Ag 35.88.

$C_8H_5O_2N_3S$ Ag₂. » » 54.13. » » 53.52, 54.01.

1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon (F. XII)¹⁾

kann mit Hilfe verschiedener Reactionen gewonnen werden: 1. Durch Behandeln von 1-Phenyl-3-thiourazol-Silber oder -Kalium mit Jodmethyl; 2. durch Esterificiren des 1-Phenyl-3-thiourazols mit methylalkoholischer Salzsäure; 3. durch Methyliren des 1-Phenyl-3-thiourazols mit Diazomethan. In sehr reinem Zustande schmilzt es bei 178°; es löst sich in Aether, Chloroform, Alkohol und heissem Wasser; umkrystallisirt wird es am besten aus 50-procentigem Alkohol. Es ist eine einbasische Säure, lässt sich mit 1 Mol.-Gewicht Alkali titrieren und aus diesen Lösungen mit Hilfe von Mineralsäuren unverändert zurückgewinnen.

Eine ätherische Diazomethanlösung zersetzt sich beim Zutropfen zu festem 1-Phenyl-3-thiourazol sofort. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit vom Ungelösten (A) abfiltrirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und die Lösung alkalisch gemacht. Auf Zusatz grösserer Mengen Wasser scheidet

¹⁾ Das 1-Phenyl-2-methyl-3-thio-5-triazolon ist noch nicht dargestellt; doch halten wir es nicht für zweifelhaft, dass der bei 178° schmelzende Methyläther, seiner Bildungsweise und seinem Verhalten entsprechend, die angenommene Formel mit der Gruppe CH_3S in Stellung 3 besitzt.

sich dann etwas 1-Phenyl-3-methylthio-4-methyl-5-triazolon ab, und aus dem stark eingeeengten Filtrat lässt sich mittels Salzsäure nahezu reines 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon fällen. Durch Zumischen von auf anderem Wege hergestelltem Methyläther wurde der Schmp. 173° nicht herabgedrückt. Der Versuch beweist, dass die Mercaptogruppe in Stellung 3 von Diazomethan weit leichter methyliert wird als die Imidgruppe in Stellung 4. Der Rückstand (A) war nahezu reines, bei 253° schmelzendes Disulfid (vergl. weiter oben). Falls die Bildung dieses Disulfides der Einwirkung von Diazomethan auf das 1-Phenyl-3-thiourazol zuzuschreiben wäre, läge hier der erste Fall von oxydirender Wirkung des Diazomethans vor, welcher dem Verfasser zur Kenntniss gelangte. Der Sachverhalt soll deshalb noch näher untersucht werden.

Wird das 1-Phenyl-3-thiourazolsilber in der Kälte mit Jodmethyl in ätherischer Lösung behandelt, so bildet sich das schon beschriebene, bei 175° schmelzende 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon. Auf gleichem Wege ist auch das 1-Phenyl-3-äthylthio-5-triazolon vom Schmp. 138° erhältlich. Nach diesem Verfahren werden beide Verbindungen in sehr reiner Form gewonnen. Sie enthalten kein Dialkylderivat und auch kein Phenyl-3-thiourazol, während sich, wie oben gezeigt wurde, die entsprechenden Sauerstoffverbindungen stets beimischen, wenn man versucht, das 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon (V) durch Umsetzung von Phenylurazolsilber mit Jodäthyl darzustellen. Die Ursache dieser Erscheinung ist ohne weiteres klar: Die Mercaptogruppe in Stellung 3 ist soviel stärker sauer als die Enolform der Carbamidgruppe in 4,5, dass das 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon mit dem 1-Phenyl-3-thiourazolsilber nicht in Reaction tritt. Dementsprechend bildet sich weder 1-Phenyl-3-thiourazol, noch das Silbersalz des 1-Phenyl-3-methylthio-5-oxy-triazols. Aus letzterem Grunde ist es auch kaum möglich, dass 1-Phenyl-3-methylthio-5-methoxy-triazol entsteht.

Wird das 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon mit concentrirter Salzsäure gekocht oder damit im Rohr auf 125° erhitzt, so spaltet sich, durch den Geruch erkennbar, Methylmercaptan ab.

Titration. 0.5000 g 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon erforderten bei Gegenwart von Phenolphthalein 26.5 ccm 0.8943 $\frac{N}{10}$ -Natronlauge; ber. 27.0 ccm.

$C_9H_9ON_3S$. Ber. N 20.32. Gef. N 20.12, 19.68.

Das

1-Phenyl-3-methylthio-4-methyl-5-triazolon (F. XVII)

lässt sich auf verschiedenen Wegen erhalten. Wird der aus 1-Phenyl-3-thiourazol mittels Diazomethan erhaltene Methyläther mit Diazomethan weiterbehandelt, so wird auch die Imidgruppe in Stellung 4 alkyliert. Verdampft man die ätherische Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand in Alkohol auf, macht alkalisch und fügt Wasser

hinzu, so fällt der Dimethyläther (Schmp. 95°) aus. Von anhängendem Alkali lässt er sich durch Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol befreien.

Die alkalischen Filtrate wurden gesammelt, zur Trockne verdampft und das resultirende Oel behufs Entfernung aller löslichen Salze gut mit Wasser gewaschen. Dampft man das Oel dann wiederholt mit Salzsäure ab, so ergeben sich kleine Mengen 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon in Gestalt bei 178° schmelzender Nadeln. Als ein Theil derselben mit einer bei 175° schmelzenden Probe des Methyläthers gemischt wurde, verflüssigte sich das Gemenge bei 174—175°. Dieser Versuch zeigt, dass bei der Einwirkung des Diazomethans auf das 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon als Hauptproduct 1-Phenyl-3-methylthio-4-methyl-5-triazolon entsteht, während sich gleichzeitig in geringem Umfange auch 1-Phenyl-3-methylthio-5-methoxy-triazol bildet. Hieraus ist zu schliessen, dass im 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon (XII) das Wasserstoffatom des Urazolringes sich in Stellung 4 befindet, dass aber in der Substanz auch kleine Mengen der Enolform vorhanden sind.

Wird das Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolons in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl gekocht, so entsteht ebenfalls das bei 95° schmelzende 4-Methylderivat. Letzteres bildet sich auch, wenn man das Natriumsalz des 1-Phenyl-3-mercapto-4-methyl-5-triazolons (erhältlich aus dem α -Carboxäthyl-1-Phenyl-3-thio-4-methylsemicarbazid, $C_6H_5 \cdot N(COOC_2H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$) mit Jodmethyl in siedendem Alkohol behandelt. Gemische von auf den verschiedenen Wegen dargestellten Proben dieser Substanz schmolzen sämmtlich bei 95°. Durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure wird die Verbindung nicht angegriffen.

$C_{10}H_{11}ON_3S$. Ber. N 19.03. Gef. N 19.12.

Universität von Utah, Salt Lake City, 1. Juli 1903.

540. S. F. Acree: Neue Derivate der Isocyanate: Hydrochlorate von Carbonylhydrazinen.

(Eingegangen am 4. August 1903.)

Die vorliegende Untersuchung wurde bereits im Frühjahr 1902 begonnen mit dem Ziel, Derivate des Carbonylhydrazins, $NH_2 \cdot N : CO$, Thiocarbonylhydrazins, $NH_2 \cdot N : CS$, und Carbylhydrazins, $NH_2 \cdot N : C$, zu gewinnen. Durch andere Pflichten in Anspruch genommen, war es mir erst vor kurzem möglich, sie weiter fortzusetzen. Doch möchte ich schon jetzt die Gelegenheit wahrnehmen, eine vorläufige Mittheilung über die inzwischen erhaltenen Resultate zu veröffentlichen.