

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.)

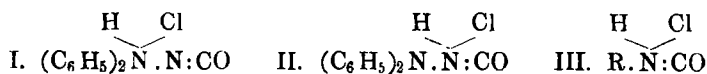
Die vorliegende Untersuchung wurde bereits im Frühjahr 1902 begonnen mit dem Ziel, Derivate des Carbonylhydrazins, $NH_2 \cdot N : CO$, Thiocarbonylhydrazins, $NH_2 \cdot N : CS$, und Carbylhydrazins, $NH_2 \cdot N : C$, zu gewinnen. Durch andere Pflichten in Anspruch genommen, war es mir erst vor kurzem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

Giebt man Phosgen zu einer Anilinlösung, so bildet sich, wie bekannt, *symm.* Diphenylharnstoff, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁾; behandelt man dagegen das Chlorhydrat des Amins mit Phosgen bei etwa 300°, so entsteht das sogen. Phenylisocyanat-hydrochlorat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ ²⁾. Es schien mir nun nicht unmöglich, dass auch mit Hydrazinen die entsprechenden Reactionen realisirbar sein würden, und in dieser Voraussetzung begann ich, das Verhalten von Phosgen und Thio-phosgen gegen *asymm.* Diphenylhydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$, zu studiren. Ich wählte absichtlich ein unsymmetrisch disubstituirtes Hydrazin, um die gleichzeitige Einwirkung des Phosgens auf beide stickstoffhaltige Gruppen des Hydrazins zu vermeiden.

Hierbei stellte sich heraus, dass das Hydrochlorat des Carbonyldiphenylhydrazins, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, weit leichter erhältlich ist, als die Hydrochlorate von Isocyanaten.

Wird eine Lösung von *asymm.* Diphenylhydrazin in Benzol langsam zu einer warmen Lösung von überschüssigem Phosgen in Benzol hinzugefügt, so tritt Reaction ein, und salzsaures Diphenylhydrazin scheidet sich ab. Letzteres wird abfiltrirt und das Destillat, behufs Entfernung von Benzol und unverändertem Phosgen, auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Abkühlen entsteht dann ein Niederschlag von Carbonyldiphenylhydrazin-hydrochlorat. Diese Verbindung ist ein weisser, fester Körper, dessen Zersetzungstemperatur (etwa 140°) etwas von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängt. Die geschmolzene Masse spaltet Salzsäure ab und besitzt den durchdringenden Geruch der Isocyanate. Das Carbonyldiphenylhydrazin-hydrochlorat ist, gleich den Isocyanathydrochloraten, eine sehr reactive Substanz und dürfte sich für zahlreiche Zwecke der Synthese mit Vortheil verwerthen lassen.

Bezüglich der Constitution dieser Verbindung kann kaum ein Zweifel bestehen; die Säurechlorid-Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ ist sehr viel wahrscheinlicher als die salzartigen Formeln I oder II, denn die



Arbeiten von Lengfeld und Stieglitz³⁾, sowie Stieglitz⁴⁾, Gattermann⁵⁾ und Anderen über die Hydrochlorate der Isocyanate haben mit Sicherheit zu dem Schluss geführt, dass in diesen Körpern Säurechloride, $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, und nicht etwa Salze der Formel III vorliegen.

1) Hofmann, Ann. d. Chem. 70, 138.

2) Gattermann, Ann. d. Chem. 244, 29.

3) Amer. chem. Journ. 16, 70; 17, 98. 4) *ibid.* 21, 101.

5) Ann. d. Chem. 244, 29.

Da unsere Versuche noch fortgeführt werden, möchten wir uns das skizzierte Arbeitsgebiet für einige Zeit reservieren.

Experimentelles.

Carbonyldiphenylhydrazin-hydrochlorat, (C₆H₅)₂N.NH.CO.Cl

(α, α -Diphenylhydrazin- β -carbonsäurechlorid).

5 g *asymm.* Diphenylhydrazin-chlorhydrat wurden mit Natronlauge und Benzol in einem Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Die Benzollösung des Hydrazins wurde dann mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und langsam in eine warme Lösung von 5 g Phosgen in Benzol einfließen gelassen. Unter Abscheidung von salzsaurem Diphenylhydrazin trat Reaction ein; das ausfallende Diphenylhydrazinchlorhydrat wurde abfiltrirt und das klare Filtrat zur Entfernung von Benzol und überschüssigem Phosgen bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Abkühlen der Lösung bildete sich dann ein weisser Niederschlag von Carbonyldiphenylhydrazin-hydrochlorat. Die Substanz zersetzt sich, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, bei etwa 140° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Entwicklung von Dämpfen, die sehr ähnlich wie Isocyanate riechen. Dass dieser Zerfall in Wirklichkeit nahezu quantitativ dem Schema:



entspricht, zeigt der folgende Versuch: Als eine abgewogene Menge Hydrochlorat auf 150° erhitzt wurde, war der eintretende Gewichtsverlust ziemlich genau gleich dem von obiger Gleichung geforderten, und der Rückstand erwies sich als chlorfrei. Auf diese leicht erfolgende Abspaltung von Chlorwasserstoff ist es auch zurückzuführen, dass die verschiedenen, der Analyse unterworfenen Proben von Carbonyl-diphenylhydrazin-hydrochlorat stets eine geringe Menge Chlor zu wenig enthielten.

Die bereits erwähnte grosse Reactionsfähigkeit des Carbonyl-diphenylhydrazin-hydrochlorats documentirt sich auch darin, dass diese Verbindung leicht von Hydrazinen, Aminen, Alkohol, heissem Wasser und Alkalien angegriffen wird. Fügt man Aluminiumchlorid zu ihrer Benzollösung, so tritt ebenfalls sofort Reaction ein, und ein schön violettblauer, fester Körper scheidet sich ab.

0.1140 g Sbst. verloren bei 10–15 Minuten langem Erhitzen auf 140–150° 0.0150 g; ber. 0.0164 g. — 0.0903 g Sbst.: 0.0118 g Gewichtsverlust; ber. 0.0130 g.

0.1868 g Sbst.: 24.1 ccm N (27°, 616 mm [corr.]). — 0.1890 g Sbst.: 0.0900 g AgCl (Carius). — 0.1009 g Sbst.: 3.46 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ (Volhard).

C₁₃H₁₁ON₂Cl. Ber. N 11.39, Cl 14.38.

Gef. » 11.53, » 11.77, 12.14.

Tetraphenyl-carbazid, $(C_6H_5)_2N.NH.CO.NH.N(C_6H_5)_2$.

Zu einer Benzollösung von *asymm.* Diphenylhydrazin wurde langsam die theoretische Menge Phosgen in Toluol hinzugegeben. Sofort trat Reaction ein, und Diphenylhydrazin-chlorhydrat fiel aus. Letzteres wurde abfiltrirt und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingekocht. Der hierbei entstehende Niederschlag wurde gut mit Aether ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande schmilzt die Verbindung bei 239—240°; an der Luft färbt sie sich blau. Das neue Carbazidderivat ist eine nur schwache Säure; bei Gegenwart von Phenolphthaleïn nahm die alkoholische Lösung von 0.05 g Sbst. bereits eine rothe Färbung an, als erst 0.25 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge hinzugefügt worden waren.

0.1263 g Sbst.: 20.1 ccm N (29°, 621 mm [corr.]).

$C_{25}H_{22}ON_4$. Ber. N 14.24. Gef. N 14.18.

Das gleiche Tetraphenylcarbazid bildete sich auch, als die theoretische Menge *asymm.* Diphenylhydrazins zu in Benzol gelöstem Carbonyl-diphenylhydrazin-hydrochlorat hinzugefügt wurde. Hierbei erwärmte sich die Flüssigkeit, und Diphenylhydrazinchlorhydrat schied sich ab. Das aus dem eingeengten Filtrat gewonnene und aus Alkohol umkrystallisirte Präparat schmolz bei 238—239°, und durch Zumischen von auf dem anderen Wege bereitetem Tetraphenylcarbazid wurde dieser Schmelzpunkt nicht merklich erniedrigt.

0.1488 g Sbst.: 23.8 ccm N (26°, 620 mm [corr.]).

$C_{25}H_{22}ON_4$. Ber. N 14.24. Gef. N 14.46.

Durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit heissem Wasser wurde das Carbonyl-diphenylhydrazin-hydrochlorat ebenfalls in das bei 238—239° schmelzende Tetraphenylcarbazid übergeführt. Diese Umwandlung ist analog der Bildung von *symm.* Diphenylharnstoff bei der Einwirkung von heissem Wasser auf Phenylisocyanat.

0.1365 g Sbst.: 21.4 ccm N (29°, 618 mm [corr.]).

$C_{25}H_{22}ON_4$. Ber. N 14.24. Gef. N 13.78.

Die Einwirkung von Anilin auf das Carbonyl-diphenylhydrazin-hydrochlorat führt zum

Triphenyl-semicarbazid, $(C_6H_5)_2N.NH.CO.NH.C_6H_5$.

Zu einer Lösung des Carbonyl-diphenylhydrazin-hydrochlorats in Benzol wurde die theoretische Menge Anilin hinzugefügt. Das Gemisch erwärmte sich und schied salzsaures Anilin ab; das Filtrat von diesem wurde stark concentrirt und dann der Krystallisation überlassen. Die Krystalle wurden zunächst mit Aether gewaschen, dann zur Entfernung von Anilinchlorhydrat mit Wasser ausgekocht und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Das bei 206—207° schmelzende Product

ist wahrscheinlich identisch mit dem von H. Richter¹⁾ aus Diphenylhydrazin und Phenylisocyanat synthetisirten, für welches allerdings der Schmp. 193^o angegeben ist.

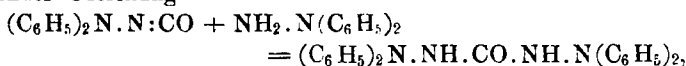
0.1232 g Sbst.: 18 ccm N (21^o, 629 mm [corr.]). — 0.1326 g Sbst.: 20.4 ccm N (29^o, 621 mm [corr.]).

C₁₉H₁₇ON₃. Ber. N 13.89. Gef. N 13.75, 13.69.

Wie oben bereits erwähnt wurde, spaltet das Carbonyl-diphenylhydrazin-hydrochlorat beim Erhitzen auf 140—150^o nahezu die theoretische Menge Salzsäure ab; dass das zweite Product dieser Reaction das

Carbonyl-diphenylhydrazin, (C₆H₅)₂N.N:CO,

ist, liess sich wie folgt wahrscheinlich machen: Der nach beendigter Salzsäure-Entwicklung hinterbliebene Rückstand war nahezu chlorfrei; er wurde in Benzol gelöst und nach Zugabe von Diphenylhydrazin am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Als die Lösung dann auf ein kleines Volumen eingengt wurde, krystallisirte beim Abkühlen Tetraphenylcarbazon aus. Letzteres entstand ferner, und zwar nach folgender Gleichung:



als der Rückstand mit Diphenylhydrazin erhitzt wurde. Schliesslich gab auch eine Stickstoffbestimmung den für Carbonyl-diphenylhydrazin zu erwartenden Werth.

0.6785 g Sbst.: 12.2 ccm N (31^o, 615 mm [corr.]).

C₁₃H₁₀ON₂. Ber. N 13.36. Gef. N 13.55.

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

541. Th. Rotarski: Ueber die sogenannten flüssigen Krystalle.

[Mitgetheilt in der chemischen Gesellschaft zu Petersburg 19. (6.) März.]

(Eingegangen am 30. Juli 1903.)

O. Lehmann hat die trüben Schmelzen einiger Stoffe, welche, zwischen zwei gekreuzte Nicols gebracht, das Gesichtsfeld aufhellen, als flüssige Krystalle angesprochen. Er hat in zahlreichen Abhandlungen²⁾ sich mit den optischen Eigenschaften dieser sogenannten flüssigen Krystalle beschäftigt. Steigert man die Temperatur dieser trüben Flüssigkeiten, so wird jede bei einer bestimmten Temperatur plötzlich klar, und ihre optischen Eigenschaften werden die einer ge-

¹⁾ Dissertation; vergl. Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., Bd. IV, S. 674.

²⁾ Annal. der Physik 2, 651 [1900]; Wied. Annal. 40, 401; 41, 525.