

94. S. F. Acree: Ueber die Darstellung von Phenylurazol aus α -Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid.

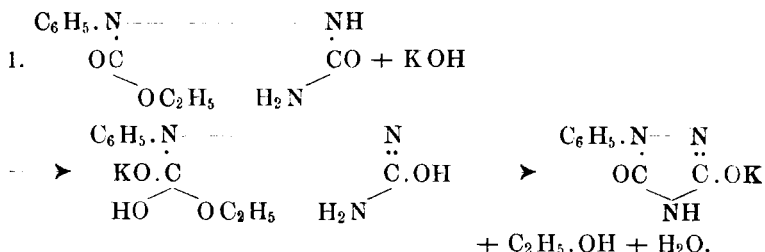
[Vorläufige Mittheilung aus der Universität von Utah.]

(Eingegangen am 4. Februar 1904.)

Wird α -Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid, $C_6H_5.O_2C.N(C_6H_5).NH.CO.NH_2$, in absolutem Alkohol mit Natriumäthylat behandelt, so condensirt sich dieser Ester unter Abspaltung von Alkohol zu Phenylurazol, das in Form seines Natriumsalzes ausfällt. Dieser Vorgang ist ganz analog den bereits bekannten Condensationen mittels Natriumalkoholat, die von Michael¹⁾, Bailey²⁾ und vielen Anderen beschrieben worden sind. Andererseits hat Acree³⁾ gezeigt, dass, wenn α -Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung erhitzt wird, nach dem Zufügen von Salzsäure sich Phenylurazol in nahezu quantitativer Menge abscheidet. Die Reactionen, welche sich bei dieser Bildungsweise des Phenylurazols abspielen, sind ganz verschieden von denen bei der Condensation mit Natriumäthylat; doch war es wahrscheinlich, dass sie in ihrem Verlauf einen der beiden folgenden Wege einschlagen würden:

1. Das Alkali veranlasst die Condensation des Esters unter Verlust von Alkohol und Wasser zu dem Alkalisalz des Phenylurazols, aus welchem dann Säuren das Phenylurazol freimachen. Die verschiedenen Methoden, nach welchen eine derartige Condensation eintreten könnte, sollen hier nicht discutirt werden, da für keine derselben irgend welche experimentellen Anhaltspunkte vorliegen.

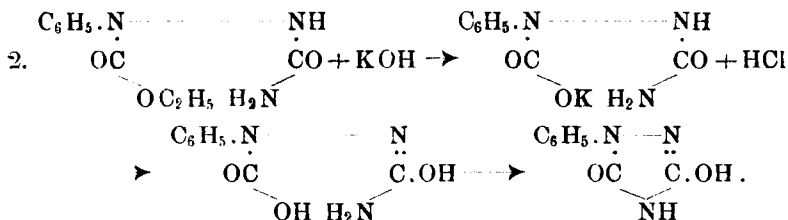
2. Das Alkali wirkt lediglich verseifend auf den Ester und bildet das Alkalisalz des α -Carboxy-phenyl-semicarbazids. Sobald die Lösung dann angesäuert wird, verliert die primär in Freiheit gesetzte Phenylsemicarbazid- α -carbonsäure sofort spontan 1 Mol. Wasser und geht in Phenylurazol über:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 456.

²⁾ Amer. chem. Journ. 28, 386.

³⁾ Diese Berichte 36, 3145 [1903] und frühere Mittheilungen.



Keine dieser beiden Formelreihen ist ohne Analogie; doch erschien es bei dem weiteren Ausbau der Urazolchemie sehr wünschenswerth, den wirklichen Verlauf dieser Reactionen definitiv festzustellen.

Das erste Schema dürfte den Condensationen mit Natriumäthylat entsprechen; das zweite ist analog der Bildung von Isatin durch Erhitzen von Isatosäure¹⁾. Rupe²⁾ hat angenommen, dass, wenn α -Carbäthoxyphenyl-semicarbazid in Alkali gelöst wird, sich der Ester unter Verlust von Alkohol zum Phenylurazol condensirt. Busch³⁾ vertritt in seinen eleganten, zum Theil in Gemeinschaft mit seinen Schülern veröffentlichten Arbeiten über Urazole und Urazine die Ansicht, dass, wenn man 1-Carbäthoxy-2-phenyl-4-alkyl-semicarbazide oder 1-Carbäthoxy-2-phenyl-5-alkyl-carbazide in Alkalien löst, diese Ester durch das Alkali zu dem entsprechenden Urazol oder Urazin condensirt werden. Andererseits hat Acree⁴⁾ darauf hingewiesen, dass die zweite der obigen Formelreihen die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Das Problem hat sich inzwischen durch die Isolirung und genauere Untersuchung der bei der Einwirkung von Alkalien auf 1-Phenyl- α -carbäthoxy-semicarbazid und seine Homologen entstehenden Salze und deren Vergleich mit den entsprechenden Salzen, welche sich beim Neutralisiren der zugehörigen Urazole mit den gleichen Alkalien bilden, lösen lassen. Die so gewonnenen Salze erwiesen sich in jedem einzelnen Fall als von einander verschieden. Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Kalihydrat auf α -Carbäthoxyphenyl-semicarbazid erhält man phenylsemicarbazid- α -carbon-saures Kalium und nicht die Kaliumverbindung des Phenylurazols, und umgekehrt ergiebt die Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd auf Phenylurazol Phenylurazolkalium und nicht

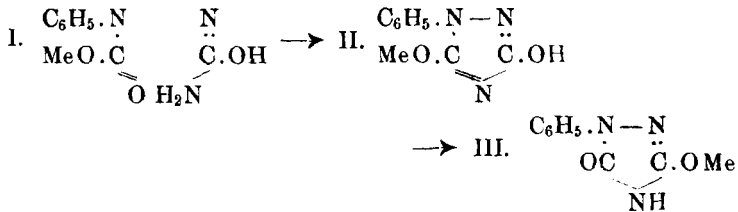
¹⁾ Erdmann, Journ. für prakt. Chem. 24, 13; Beilstein's Handbuch der organ. Chem. 2, 1601.

²⁾ Diese Berichte 32, 12 [1899].

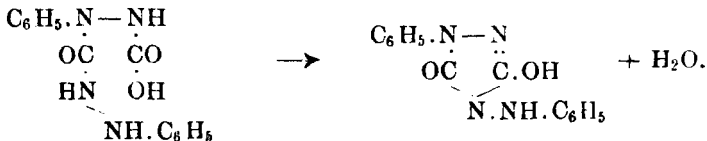
³⁾ Diese Berichte 33, 455 [1900]; 34, 2311 [1901]; Busch und Grohmann, diese Berichte 34, 2320 [1901]; Busch und Heinrichs, diese Berichte 34, 2331 [1901].

⁴⁾ Acree, diese Berichte 36, 3145 [1903].

phenylsemicarbazid- α -carbonsaures Kalium. Durch Umsetzung dieser Kaliumsalze mit Silbernitrat lassen sich die entsprechenden Silberverbindungen gewinnen. α -Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodid auf phenylsemicarbazid- α -carbonsaures Silber, während Phenylurazolsilber mit Aethyljodid 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon liefert¹⁾. Die Salze der Phenylsemicarbazid- α -carbonsäure verlieren beim Erhitzen Wasser und gehen in Phenylurazolsalze über. Ob die so entstandenen Salze²⁾ die Formel II, oder in Folge einer Umlagerung Formel III besitzen, ist noch nicht ermittelt. Die Darstellung eines sich von Formel II ableitenden, stabilen Silbersalzes wäre sehr erwünscht.



Es könnte auffällig erscheinen, dass α -Carboxy-phenyl-semicarbazid spontan 1 Mol. Wasser abspalten und in Phenylurazol übergehen sollte; doch erklärt sich diese Condensation ganz ungezwungen mit der bekannten Leichtigkeit, mit welcher derartige Verbindungen fünf-gliedrige Ringe schliessen, sowie mit der grösseren Beständigkeit, welche derartige Systeme im Gegensatz zu den Sechsringen besitzen. Von Busch³⁾, wie auch von Acree⁴⁾ ist gezeigt worden, dass aus solchen 1-Carbäthoxy-2-phenyl-semicarbaziden, bei denen die Möglichkeit zur Bildung eines fünf- oder eines sechs-gliedrigen Ringes gegeben ist, vorzugsweise fünf-gliedrige, cyclische Systeme erhalten werden:



Busch⁵⁾ wies ferner nach, dass 1-Carbäthoxy-2-phenyl-4.5-dibenzylcarbazid, bei welchem nur die Bildung eines Sechsringes möglich ist, die gewünschte Condensation nur schwierig erleidet. Er hat des weiteren vor kurzem⁶⁾ gezeigt, dass 1-Phenyl-1-essigsäureester-

¹⁾ Acree, diese Berichte 36, 3146 [1903].

²⁾ Vergl. Acree, diese Berichte 36, 3140 [1903].

³⁾ Diese Berichte 34, 2311 [1901].

⁴⁾ Amer. chem. Journ. 27, 121.

⁵⁾ Diese Berichte 34, 2311 [1901].

⁶⁾ Diese Berichte 36, 3877 [1901].

4-alkyl-semicarbazide bei Gegenwart von Natriumalkoholat nur ungerne den sechsgliedrigen Triazinring schliessen, welcher seinerseits auch wieder leicht aufzuspalten ist.

Es ist demnach klar, dass wässrige Alkalien α -Carbäthoxy-phenylsemicarbazide nicht zu den entsprechenden Urazolen condensiren können, sondern die Ester lediglich verseifen. Der Urazolring ist ferner so stabil, dass Alkalien in molekularer Menge ihn nicht zu öffnen vermögen und ausschliesslich salzbildend einwirken.

Experimentelles.

Phenyl-semicarbazid- α -carbonsaures Kalium, $C_6H_5.N(COOK).NH.CO.NH_2$.

Wird α -Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid in wässriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd und einem Tropfen Phenolphthalein so lange erhitzt, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, so erhält man beim Eindampfen einen Rückstand, welcher aus der in der Ueberschrift genannten Kaliumverbindung besteht. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether erscheint das Salz rein weiss. Bei der Behandlung mit Salzsäure in stark gekühlter, wässriger Lösung liefert es ausschliesslich reines Phenylurazol. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes fällt die entsprechende Silberverbindung aus. Beim Erhitzen auf 150° verliert das Kaliumsalz 1 Mol. Wasser und geht in Phenylurazolkalium (Formel II oder III) über, aus welchem Salzsäure reines Phenylurazol abscheidet.

0.2598 g Sbst. (3 Stdn. auf $120-150^\circ$ erhitzt): 0.0215 g H_2O . — 0.1586 g getr. Sbst.: 0.0640 g K_2SO_4 .

$C_8H_8O_2N_3K$. Ber. H_2O 7.72. Gef. H_2O 8.24.

$C_8H_6O_2N_3K$. Ber. K 18.18. Gef. K 18.12.

Phenylurazol-kalium.

Phenylurazol wurde genau mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd titirt und die Lösung wie im voranstehend beschriebenen Versuch zur Trockne verdampft. Dann wurde das Salz mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Es enthält kein Krystallwasser. Beim Behandeln der wässrigen Lösung mit Salzsäure entsteht ausschliesslich reines Phenylurazol; Silbernitrat fällt Phenylurazolsilber.

1.3554 g Sbst. (3 Stdn. auf 140° erhitzt): 0.0075 g H_2O . — 0.1560 g getr. Sbst.: 6.45 ccm 0.1125-n. Salzsäure (Indicator: Methylorange).

$C_8H_6O_2N_3K$. Ber. K 18.18. Gef. K 18.21.

Phenylsemicarbazid- α -carbonsaures Silber.

Wird eine Lösung von phenylsemicarbazid- α -carbonsaurem Kalium mit 1 Mol.-Gew. Silbernitrat titrirt, so fällt das entsprechende Silbersalz aus. Wird die Lösung hierbei gut geschüttelt, so ist der Niederschlag körnig. Das auf einer Thonplatte im Vacuumexsiccator gut getrocknete Salz lieferte bei der Behandlung mit Aethyljodid α -Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid, das wie ein auf anderem Wege dargestelltes Präparat bei 172° schmolz. Durch Erhitzen auf 150° verlor das Silbersalz 1 Mol. Wasser und ging in Phenylurazolsilber über.

Sowohl das ursprüngliche (I) wie das bei 150° getrocknete Salz (II) wurde analysirt.

I. 0.1532 g Sbst.: 0.0557 g Ag. — II. 0.2084 g Sbst.: 0.0801 g Ag.

$C_8H_8O_3N_3Ag$. Ber. Ag 35.72. Gef. Ag 36.36.

$C_8H_6O_2N_3Ag$. Ber. Ag 38.00. Gef. Ag 38.44.

Phenylurazol-silber¹⁾.

Dieses Salz scheidet sich krystallinisch ab, wenn man unter gutem Umrühren 1 Mol.-Gew. Silbernitrat in die wässrige Lösung von Phenylurazolkalium einträgt. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether ist das Product rein weiss und sehr gut haltbar. Mit Aethyljodid setzt es sich unter Bildung von 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon um; Krystallwasser enthält es nicht.

0.2143 g Sbst.: 0.0816 g Ag.

$C_8H_6O_2N_3Ag$. Ber. Ag 38.00. Gef. Ag 38.08.

Phenylthiosemicarbazid- α -carbonsaures Kalium.

α -Carbäthoxyphenylthiosemicarbazid wurde mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd behandelt, ein Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzugefügt und das Gemisch erwärmt, bis die rothe Farbe verschwunden war. Hierauf wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft, pulverisirt und an der Luft getrocknet. Im Vacuumexsiccator gab das Salz 2 Mol. Krystallwasser ab. Bei der Umsetzung mit Silbernitrat fällt das entsprechende Silbersalz aus. Durch Erhitzen auf 150° verliert das Kaliumsalz Wasser und liefert Phenylthiourazolkalium. Das Metall kann in den beiden Kaliumsalzen nicht quantitativ bestimmt werden durch Titration mit einer Salz-äure von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Wird das Kaliumsalz mit Salzsäure behandelt, so fällt Phenylthiourazol aus.

¹⁾ Vergl. Acree, loc. cit.

1.1760 g Subst. verloren, 48 Stdn. im Vacuum getrocknet, 0.1540 g H₂O.
 — 0.1026 g Subst. (exsiccator trocken): 0.0357 g K₂SO₄ — 0.1661 g Subst. verloren bei 135° 0.0118 g H₂O. — 0.1518 g Subst. (bei 135° getrockn.): 0.0583 g K₂SO₄.

C₈H₈O₂N₃SK + 2 H₂O. Ber. H₂O 12.63. Gef. H₂O 13.10.

C₈H₈O₂N₃SK. Ber. K 15.70, H₂O 7.22.

Gef. » 15.62, » 7.10.

C₈H₆ON₃SK. Ber. K 16.92. Gef. K 17.24.

1-Phenyl-3-thiourazol-kalium.

Das 1-Phenyl-3-thiourazol lässt sich unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator sehr scharf mit 1 Mol. Gew. Kaliumhydroxyd titrieren, ohne dass hierbei der Urazolring von dem Alkali unter Bildung von phenylthiosemicarbazid- α -carbonsaurem Kalium gesprengt wird. Als Beweis, dass die gewonnene Lösung nur 1 Phenyl-3-thiourazolkalium enthält, darf die Thatsache gelten, dass man durch Zufügen von Methyljodid und Alkohol nach kurzem Kochen der Mischung am Rückflusskühler in quantitativer Ausbeute 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon erhält.

Unter meiner Leitung¹⁾ hat Hr. W. C. Mc Rae nachgewiesen, dass eine $\frac{1}{10}$ -Lösung dieses Kalium- oder des analogen Natrium-Salzes sich völlig scharf und quantitativ mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung titrieren lässt, wobei man Stärke als Indicator benutzen kann. Das Kaliumsalz kann an Stelle von Thiosulfat auch bei verschiedenen anderen Reactionen zur Ermittlung des in Freiheit gesetzten Jodes verwendet werden. So hat Hr. Mc Rae u. a. gefunden, dass in einer Mischung von Phenyl-3-thiourazol und Phenylurazol der Gehalt an Phenylthiourazol quantitativ durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung festgestellt werden kann. Diese Untersuchung soll noch fortgeführt und ihr Ergebniss später veröffentlicht werden.

Fügt man Silbernitrat zu einer Lösung von 1-Phenyl-3-thiourazol-kalium, so fällt das entsprechende Silbersalz in sehr reinem Zustande aus. Säuren scheiden aus den Lösungen des Kaliumsalzes reines Phenylthiourazol ab.

1.000 g Phenylthiourazol erforderte 5.16 ccm *n*-Kali (Indicator: Phenolphthalein); ber. 5.18 ccm. — 1.000 g Phenylthiourazol lieferte 1.3850 g vacuum-trocknes Kaliumsalz, das beim Erhitzen auf 100—110° 0.1884 g Wasser verlor und 1.1966 g wasserfreies Salz hinterliess; ber. 1.1977 g Kaliumsalz.

C₈H₆ON₃SK + 2H₂O. Ber. H₂O 13.60. Gef. H₂O 13.48.

¹⁾ Acree, diese Berichte 36, 3152 [1903].

1-Phenyl-4-methyl-thiosemicarbazid- α -carbonsaures
Natrium, $C_8H_5.N(COONa).NH.CS.NH.CH_3$.

α -Carbäthoxy-1-phenyl-4-methyl-thiosemicarbazid wurde, analog wie in den voranstehenden Versuchen beschrieben, in wässriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd behandelt. Dann wurde die Lösung zur Trockne verdampft, das hinterbleibende Salz gut mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Unter der Einwirkung von Salzsäure entsteht aus ihm reines 1-Phenyl-4-methyl-thiourazol. Beim Erhitzen auf 130° spaltet sich 1 Mol. Wasser ab, und es bleibt 1 Phenyl-4-methyl-triazolyl-3-mercaptannatrium zurück, welches nothwendigerweise eine der Formel III entsprechende Constitution besitzen muss und beim Behandeln mit Säuren 1-Phenyl-4-methyl-3-thiourazol¹⁾ liefert.

0.2180 g Sbst. verloren bei 130° 0.0154 g H_2O . — 0.2219 g Sbst.:
0.0666 g Na_2SO_4 .

$C_9H_{10}O_2N_3SNa$. Ber. H_2O 7.29, Na 9.32.
Gef. » 7.06, » 9.72.

Silbersalz des 1-Phenyl-4-methyl-triazolyl-3-mercaptans.

Wird 1-Phenyl-4-methyl-3-thiourazol mit 1 Mol.-Gew. Alkali behandelt und die Lösung dann unter gutem Umrühren mit 1 Mol.-Gew. Silbernitrat vermischt, so fällt das erwartete Silbersalz in krystallinischer Form aus. Es wurde auf der Thonplatte getrocknet und enthielt kein Krystallwasser.

0.1096 g Sbst.: 0.0379 g Ag. — 0.1044 g Sbst.: 0.0357 g Ag.

$C_9H_9ON_3SAg$. Ber. Ag 34.35. Gef. Ag 34.58, 34.20.

Einwirkung von Natriumäthylat auf α -Carbäthoxy-phenyl-
semicarbazid.

Der Versuch wurde aus dem Grunde unternommen, um zu prüfen, ob bei dieser Reaction Phenylurazol entsteht. Dies ist in der That der Fall. Der Ester wurde in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht; hierbei schied sich eine Natriumverbindung als weisser Niederschlag aus. Das mit Alkohol gewaschene und im Exsiccator getrocknete Product erwies sich als Gemisch ungefähr gleicher Theile Phenylurazolnatrium und Phenylurazoldinatrium. Durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Salzsäure wurde reines Phenylurazol gewonnen. Die wässrige Lösung des Salzgemisches reagirt alkalisch; ihr Gehalt an Dinatriumverbin-

¹⁾ vergl. Acree, diese Berichte 36, 3154 [1903].

dung kann durch Titration mit Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphthaleïn als Indicator ermittelt werden.

0.1558 g Subst.: 10 cem 0.1125-n. Salzsäure (Indicator: Methylorange).

$C_8H_6O_2N_3Na$. Ber. Na 11.50. Gef. Na 16.61.

$C_8H_5O_2N_3Na_2$. Ber. Na 20.70.

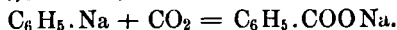
Universität von Utah, Salt Lake City, 20. Januar 1904.

95. S. F. Acree: Ueber α -Naphthyl-magnesiumbromid.

[Vorläufige Mitth. aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar 1904.)

In Gemeinschaft mit Nef¹⁾ habe ich²⁾ gezeigt, dass Phenyl- und α -Naphthyl-Natrium sich sehr leicht mit Ketonen, Estern und Kohlendioxyd umsetzen, wobei Carbinole, Ketone und Säuren entstehen. Im Zusammenhange mit anderen Versuchen sind dann diese Natriumverbindungen, wie auch die entsprechenden, nach Grignard dargestellten Arylmagnesiumbromide für die Bereitung anderer Carbinole verwendet worden:



Ich habe nun gefunden, dass α -Bromnaphthalin sich sehr leicht mit Magnesium verbindet, wobei in praktisch quantitativer Ausbeute α -Naphthyl-magnesiumbromid entsteht. Diese Substanz eignet sich ganz hervorragend zu Reactionen der soeben skizzirten Art. Sie verbindet sich sehr leicht mit Kohlendioxyd, Ketonen, Benzoylchlorid, Ameisensäureester, Benzaldehyd, Benzil und anderen Substanzen ähnlicher Art. Mit Michler's Keton liefert sie das entsprechende Carbinol³⁾, das in saurer Lösung eine tief grüne Färbung besitzt.

Besondere Beachtung scheint mir folgendes Verhalten gewisser, die α -Naphthylgruppe enthaltender Carbinole zu verdienen: Wenn man eine nur geringe Menge Diphenyl- α -naphthyl-, Methyl-phenyl- α -naphthyl- oder Phenyl- α -naphthyl-Carbinol in concentrirten Säuren aufnimmt, so färben sich die Lösungen sehr intensiv. Dass diese Färbung nicht auf eine Oxydation des Carbinols zu einem chinonartigen Körper zurückzuführen ist, folgt mit Wahrscheinlichkeit aus der Thatsache, dass auf Zusatz von Wasser die Lösungen sich wieder entfärben, wobei das Carbinol nahezu quantitativ wieder ausfällt, und

¹⁾ Ann. d. Chem. 308, 281, 291. ²⁾ Amer. chem. Journ. 29, 588.

³⁾ Vergl. Sachs und Ehrlich, diese Berichte 36, 4297 [1903].