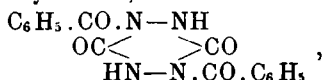




gegeben, woraus sich dann auch die Verschiedenheit des durch Abspaltung zweier Benzoylgruppen entstehenden Dibenzoylderivats von dem Dibenzoyl-amidourazol ergeben hätte.

Die Bildung von Dibenzhydrazid bei der Verseifung in alkalischer Lösung und die glatte Bildung von zwei Molekülen Diphenylfurodiazol beim Erhitzen schienen die Ansicht zu bestätigen.

Mit einem Dibenzoylderivat,



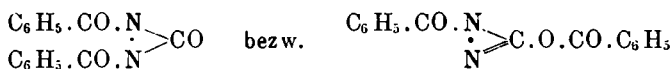
hätte nun sehr wohl der von O. Diels und A. Wagner<sup>1)</sup> aus Benzoyl-chlor-harnstoff durch Einwirkung von Alkali erhaltene Körper identisch sein können, wenn eine Zusammenlagerung zweier Moleküle,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CO}$ , eingetreten wäre.

Die Prüfung ergab in der Tat die Gleichheit der beiden Verbindungen, die Molekulargewichtsbestimmung des vermeintlichen Dibenzoyl- und Tetrabenzoyl-diharnstoffs aber nur für die halbe Molekulargröße  $\text{C}_7\text{H}_6\text{ON}_2$  und  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$  stimmende Werte.

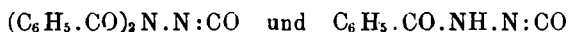
Bei der erschöpfenden Benzoylierung von Amidourazol ist also Spaltung im Sinne der Gleichung

$\cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 + 4 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl} = 2 \text{CO N}_2 (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 + 4 \text{HCl}$   
eingetreten.

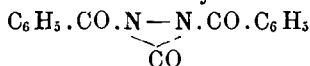
Unserem vermeintlichen Tetrabenzoyl-diharnstoff kommt also unter Zugrundelegung der Dielschen Formel für das Monobenzoylderivat die Konstitution



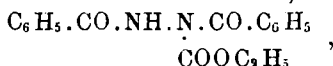
zu. Mit den Formeln



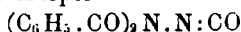
würde die Beständigkeit der Verbindungen gegen Wasser und Alkohol nicht recht vereinbar sein. Mit der symmetrischen Formel



steht weiter im Einklang, daß bei Anlagerung von Alkohol ein mit dem von R. Stollé und A. Benrath<sup>2)</sup> bei Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Dibenzhydrazidnatrium erhaltenen Dibenzoylhydrazido-ameisensäureester identischer Ester,



gewonnen wurde. Dem Körper

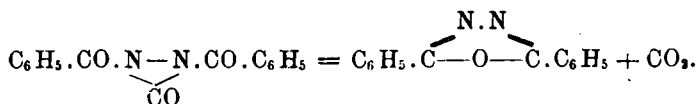


<sup>1)</sup> B. 45, 874 [1912].

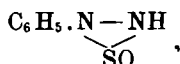
<sup>2)</sup> J. pr. [2] 70, 276 [1904].

sollte ein  $\alpha$ -Dibenzoyl-hydrazin- $\beta$ -carbonsäureester,  $(C_6H_5 \cdot CO)_2N \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , entsprechen, wenn man von der immerhin möglichen Wanderung einer Benzoylgruppe absieht.

Unter dem gleichen Vorbehalt erklärt sich die auffallend glatte Bildung von Diphenyl-furodiazol beim Erhitzen auch nur unter Zuerundelegung der symmetrischen Formel



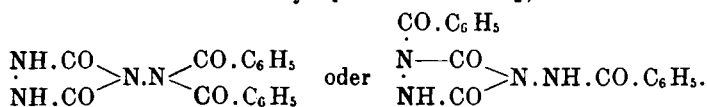
Gibt man entsprechend dem Thionyl-phenylhydrazin<sup>1)</sup> die ringförmige Formel



so ist damit vielleicht eine Erklärung gegeben, daß, während dieses leicht und vollständig mit Wasserdämpfen flüchtig ist, Thionyl-anilin<sup>2)</sup>  $C_6H_5 \cdot N : SO$  bei lebhaftem Schütteln mit Wasser zersetzt wird.

#### Experimenteller Teil.

##### Dibenzoyl-[amido-urazol],



5 g Amidourazol wurden mit 12 g Benzoylchlorid und 60 g trockenem Pyridin 10 Stdn. lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann im Vakuum eingedunstet. Das aus dem zähflüssigen Rückstand nach Behandeln mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Äther herausgearbeitete Dibenzoyl-amidourazol krystallisiert aus Alkohol in schönen Nadelchen vom Schmp. 201°.

0.2361 g Sbst.: 0.5142 g  $CO_2$ , 0.0831 g  $H_2O$ . — 0.1543 g Sbst.: 23.4 ccm N (19°, 752 mm).

$C_6H_{15}O_4N_4$ . Ber. C 59.25, H 3.70, N 17.28.

Gef. » 59.18, » 3.93, » 17.17.

Dibenzoyl-amidourazol ist leicht in heißem Alkohol, wenig in Äther, nicht in Wasser und Säuren, dagegen in Alkalien löslich. Die Spaltung mit heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure liefert Amidourazol, welches in Form seiner Benzyliden-Verbindung vom Schmp. 253° abgeschieden wurde.

<sup>1)</sup> B. 22, 2229 [1889]; A. 270, 116 [1892].

<sup>2)</sup> B. 24, 746 [1891].

## Tribenzoyl-[amido-urazol]

wurde beim Erwärmen von Amidourazol mit überschüssigem Benzoylchlorid und trockenem Pyridin auf 100° erhalten. Kleine, bei 234° schmelzende Nadelchen,

0.2131 g Sbst.: 0.5024 g CO<sub>2</sub>, 0.0755 g H<sub>2</sub>O. — 0.1496 g Sbst.: 16.8 ccm N (16°, 767 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 64.48, H 3.94, N 13.08.

Gef. » 64.30, » 3.96, » 13.16.

Schwer in Wasser, ziemlich in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Dibenzoyl-hydrazi-carbonyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.N—N.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.  

$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$$

10 g Amidourazol wurden mit 48 g Benzoylchlorid und 75 ccm trockenem Pyridin 3 Stdn. auf 115° erhitzt. Die vom ausgeschiedenen salzsauren Pyridin getrennte Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand lieferte nach Behandeln mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Äther in guter Ausbeute Dibenzoyl-hydrazi-carbonyl. Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produkts 130°.

0.2783 g Sbst.: 0.6879g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O. — 0.2092 g Sbst.: 19.1 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.66, H 3.79, N 10.52.

Gef. » 67.44, » 4.04, » 10.51.

Mol.-Gew. (durch Siedepunktserhöhung in Benzol).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. 266. Gef. 257.

Dibenzoyl-hydrazi-carbonyl ist leicht in heißem Alkohol, ziemlich in Äther, nicht in Wasser löslich. Alkalien spalten im wesentlichen Kohlensäure ab und liefern Dibenz-hydrazid; die gleiche Reaktion vollzieht sich beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 120° im Bombenrohr. Da beim Öffnen Kohlensäure-Druck nicht wahrnehmbar war, scheint Kohlensäureester entstanden zu sein.

Unter dem Einfluß von wenig Natriumäthylat lagert Dibenzoyl-hydrazi-carbonyl in alkoholischer Lösung Alkohol an und liefert Dibenz-hydrazido-ameisensäureester (aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 130°). Dibenzoyl-hydrazi-carbonyl geht beim Erhitzen auf 280° unter Kohlensäure-Abspaltung in Diphenyl-furodiazol über.

0.533 g Sbst.: 0.0896 g CO<sub>2</sub> = 16.81%, ber. 16.54%. Diphenylfurodiazol (als solches und in Form der Silbernitrat-Doppelverbindung herausgearbeitet) 0.391 g (statt theor. 0.441 g).

Benzoyl-hydrazi-carbonyl,  $C_6H_5.CO.N-NH$   
 $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \end{array}$ 

3 g Dibenzoyl-hydrazi-carbonyl wurden mit 150 ccm Wasser 2 Stdn. im Wasserdampf-Strom erhitzt. Die nach dem Erkalten und bei längerem Stehen ausfallenden Flocken erwiesen sich als Dibenzhydrazid. Aus dem auf etwa 30 ccm eingeeengten Filtrat schied sich Benzoyl-hydrazi-carbonyl in schönen Nadeln aus. Aus Wasser umkrystallisiert, Schmp. 139°.

0.2458 g Sbst.: 0.5331 g  $CO_2$ , 0.0889 g  $H_2O$ . — 0.1642 g Sbst.: 24.86 ccm N (19°, 761 mm).

$C_8H_6O_2N_2$ . Ber. C 59.25, H 3.70, N 17.35.

Gef. » 59.15, » 3.69, » 17.35.

Mol.-Gew. (durch Siedepunktserhöhung in Äther bestimmt).

Ber. 162. Gef. 148.5.

Benzoyl-hydrazi-carbonyl wurde ebenfalls beim Kochen der Dibenzoylverbindung in Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Salzsäure neben Benzoesäureester gewonnen. Dibenzoyl-amidourazol erleidet, einige Zeit auf etwa 200° erhitzt, Spaltung unter Bildung von Benzoylhydrazicarbonyl.

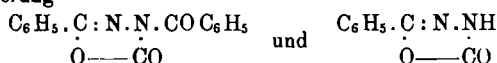
Der Mischschmelzpunkt mit einem nach den Angaben von O. Diels und A. Wagner<sup>1)</sup> aus Chlor-benzoyl-harnstoff dargestellten Präparat zeigte keine Erniedrigung.

Benzoyl-hydrazi-carbonyl löst sich in Alkalien und gibt in wäßriger Lösung mit Silbernitrat ein in heißem Wasser und Ammoniak lösliches Silbersalz. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung auf 115° wird die Dibenzoylverbindung zurückgewonnen<sup>2)</sup>.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 8. Nov. 1912.

<sup>1)</sup> B. 45, 874 [1912].

<sup>2)</sup> Hr. Prof. E. Mohr macht mich freundlichst auch auf die Möglichkeit einer Formulierung



aufmerksam, die zunächst dem Verhalten der Körper gleicherweise entsprechen dürfte und für welche Analogien aus dem Gebiete der Lactone acylierter Aminosäuren (vgl. J. pr. [2] 80, 521 [1909]) und des Isatosäure-anhydrids herangezogen werden können. Für das Thionyl-phenylhydrazin und eine demselben entsprechende, allerdings noch zu entdeckende Carbonylverbindung wäre die Anordnung als Fünfring ausgeschlossen.

R. Stollé.