

Über die Einwirkung sekundärer asymmetrischer Hydrazine auf Harnstoff

von

Hugo Milrath.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Bekanntlich hat Minunni,¹ als er das Semicarbazid des *as*-Benzylphenylhydrazins durch Erhitzen dieser Base mit Harnstoff darstellen wollte, nicht das gewünschte Resultat erzielt. Er erhielt vielmehr eine Substanz, die, wie Ofner² feststellen konnte, Benzylidenbenzylphenylhydrazon war, das auch als ständige Verunreinigung jedes älteren Präparates der Base nachgewiesen worden ist.

Vor kurzer Zeit hat die genannte Verunreinigung zu Irrtümern Anlaß gegeben. K. Michaelis³ hat, wie Goldschmiedt⁴ zu zeigen in der Lage war, bei Versuchen, die mit *as*-Benzylphenylhydrazin als einem der reagierenden Bestandteile ausgeführt worden waren, das Benzylidenbenzylphenylhydrazon als Reaktionsprodukt (Triazan) angesehen. Michaelis glaubte nun bei der Bildungsweise seines »Triazans« durch Erhitzen von *as*-Benzylphenylhydrazin und Harnstoff ein Benzylphenylsemicarbazid als Zwischenprodukt annehmen zu müssen und versuchte, diesen Körper auf eine andere Weise darzustellen, wobei er im Prinzip nach der von O. Widman⁵ für Phenylsemicarbazid angegebenen

¹ Gaz. chim. Ital., 27, II, 242 (1897).

² Monatshefte für Chemie, 25, 593 (1904).

³ Berl. Ber., 41, 1427 (1908).

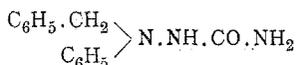
⁴ Berl. Ber., 41, 1862 (1908).

⁵ Berl. Ber., 26, 2613 (1893).

Methode arbeitete. Sein Reaktionsprodukt zeigte aber einen um 36 bis 37° tieferen Schmelzpunkt als das von mir gleichzeitig, aber aus frisch gereinigtem, hydrazonfreiem *as*-Benzylphenylhydrazin dargestellte Präparat. Ferner gibt Michaelis an, daß er beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen von Benzylphenylsemicarbazid mit freiem *as*-Benzylphenylhydrazin Dibenzyldiphenyldiaminobiuret erhalten hat; nach meinen Beobachtungen resultiert aber auf diese Weise das Dibenzyldiphenylcarbazon. Ich sah mich infolge Erscheinens der Arbeit Michaelis' genötigt, bereits vor einiger Zeit, als meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen waren, eine kurze vorläufige Mitteilung¹ zu publizieren. Ich habe daselbst nach Tunlichkeit die Differenzen zwischen den von Michaelis und mir gemachten Beobachtungen bezüglich der Benzylphenylhydrazin-Harnstoff- und Benzylphenylsemicarbazidschmelze aufgeklärt. Im nachstehenden gebe ich nun einen ausführlichen Bericht über meine Untersuchungen, die teilweise eine Fortsetzung der Ofner'schen Studien über das *as*-Benzylphenylhydrazin sind.

Einwirkung von *as*-Benzylphenylhydrazin und *as*-Methylphenylhydrazin auf Harnstoff bei 170 bis 180°.

Benzylphenylsemicarbazid.

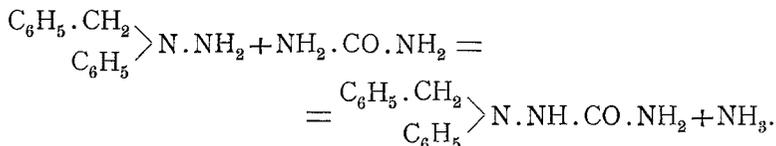


Zur Darstellung des Benzylphenylsemicarbazids wurde so vorgegangen, daß man 1 Molekül Harnstoff mit 1 Molekül frisch bereitetem,² nach Ofner von Benzylidenbenzylphenylhydrazon befreitem *as*-Benzylphenylhydrazin

¹ Berl. Ber., 41, 1865 (1908).

² Um das *as*-Benzylphenylhydrazin darzustellen, wendete ich immer die von Ofner modifizierte Methode Minunni's an. Hierbei werden 2 Moleküle Phenylhydrazin mit 1 Molekül Benzylchlorid 4 Stunden im Ölbade auf 115 bis 120° erhitzt. Zwei von mir ausgeführte Versuche zeigten, daß das Erhitzen im Ölbade nicht nur nicht nötig ist, sondern für die Ausbeute von *as*-Benzylphenylhydrazin geradezu nachteilig ist. Mischt man nämlich Phenylhydrazin mit Benzylchlorid, so steigt die Temperatur bis auf 175°, wobei die beiden

mehrere Stunden auf 170 bis 180° im Ölbad erhitzte. Anfangs bestand die Schmelze aus zwei Schichten, der unteren, geschmolzenem Harnstoff, der oberen, Benzylphenylhydrazin; unter Ammoniakentwicklung reagierten diese Körper folgendermaßen:



Für den schnelleren Verlauf dieser Reaktion ist es von Vorteil, die Berührungsfläche beider Schichten möglichst zu vergrößern; zu diesem Zwecke arbeitet man in einem kleinen Erlmeyerkolben und befördert durch häufiges Umschütteln oder Rühren die Reaktion. Die untere Schichte — geschmolzener Harnstoff — wird allmählich kleiner und verschwindet nach ungefähr sechsständigem Erhitzen vollends. Gleichzeitig hört auch die Ammoniakentwicklung auf; die Reaktion ist mithin beendet. Man läßt nun erkalten. Die Schmelze erstarrt zu einer gelben glasigen Masse, die man in heißem Alkohol löst und im Vakuum über Schwefelsäure stehen läßt. Nach einiger Zeit kann man die Abscheidung eines weißen Körpers beobachten, der unscharf um 120° schmilzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, worin diese Substanz gut löslich ist, und durch Auflösen in Chloroform und nachheriges Ausfällen mit Äther wird sie rein vom Schmelzpunkt 139/140° erhalten. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2199 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0·5581 g CO₂ und 0·1302 g H₂O.

Körper miteinander reagieren; die Flüssigkeit erstarrt hierbei zu einer festen Masse. Man läßt nun das Reaktionsgemisch etwas erkalten und arbeitet nach der oben erwähnten Methode weiter. Die Ausbeute an *as*-Benzylphenylhydrazin ist dann um etwa 8 bis 10% besser, als wenn man 4 Stunden im Ölbad auf 115 bis 120° erhitzt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich hierbei ein Teil des schon gebildeten *as*-Benzylphenylhydrazins in Benzylidenbenzylphenylhydrazon umwandelt.

II. 0·2049 g Substanz gaben 31·7 cm^3 feuchten Stickstoffs bei $t = 20^\circ$ und $b = 749$ mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	Benzylphenylsemicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3$
C	69·2	—	69·7
H	6·6	—	6·2
N	—	17·5	17·4

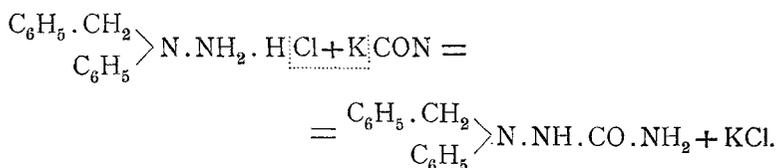
Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann
(Siedemethode) in Chloroform ($K = 36\cdot6$).

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunkts- erhöhung	Molekulargewicht	
				gefunden	berechnet für $C_{14}H_{15}ON_3$
1	0·1525 g	30·0 g	0·080	232	241
2	0·1980 g	30·0 g	0·090	251	

Das Benzylphenylsemicarbazid ist in heißem Äthyl- und Methylalkohol, Chloroform, Essigester, Pyridin, Aceton und Benzol leicht löslich; es löst sich gut in Toluol, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. Die Löslichkeit in Äther ist gering; in Petroläther ist es unlöslich. Von heißem Wasser, verdünnten heißen Säuren oder Alkalien wird es, wenn auch nicht leicht, so doch immerhin merklich aufgenommen. Das Benzylphenylsemicarbazid vermag Fehling'sche Lösung auch in der Hitze nicht zu reduzieren; dagegen wird ammoniakalische Silberlösung, wenn man Benzylphenylsemicarbazid, das in verdünnter Kalilauge suspendiert ist, hinzufügt, schon bei gelinder Wärme stark reduziert (Silberspiegel). In konzentrierter Salpetersäure löst sich die Substanz mit rötlicher Farbe; mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid gibt sie eine schöne himbeerrote Färbung.

Das Benzylphenylsemicarbazid wurde noch auf eine andere Weise dargestellt, indem man sich hierbei im Prinzip der

E. Fischer'schen¹ Methode bediente. Eine möglichst gesättigte wässrige Lösung von salzsaurem *as*-Benzylphenylhydrazin wurde mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanat versetzt und hierauf eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.



Nach dem Erkalten erhält man eine krystallinische Abscheidung von Benzylphenylsemicarbazid, welches, durch die oben erwähnte Chloroform-Ätherbehandlung gereinigt, den Schmelzpunkt 139/140° zeigte und mit dem durch Schmelzen von Harnstoff mit *as*-Benzylphenylhydrazin erhaltenen Benzylphenylsemicarbazid identisch war. Die Ausbeute bei dieser Darstellung war etwas schlechter; sie betrug 60% der Theorie.

Bei dem Versuch, das Benzylphenylsemicarbazid auch nach jener Methode darzustellen, welche Jaffé² beim Phenylhydrazin so gute Resultate geliefert hatte und die darin besteht, daß man wässrige Harnstofflösungen mit Phenylhydrazin und Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, hierauf 3 Stunden auf, beziehungsweise im Wasserbad erhitzt, erhielt ich ein negatives Resultat. Als ich nämlich eine wässrige Harnstofflösung mit *as*-Benzylphenylhydrazin und Essigsäure — der Gehalt der Essigsäure in der Reaktionsflüssigkeit betrug ungefähr 70% — mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmte, resultierte ein Körper, der nicht wie das Benzylphenylsemicarbazid bei 139/140°, sondern bei 120/1° schmolz und auch andere Eigenschaften zeigte. Die Verbrennung und der Schmelzpunkt deuteten darauf hin, daß sich Monoacetylbenzylphenylhydrazin gebildet hatte.

¹ Ann. d. Ch., 190, 113 (1880).

² Z. f. physiolog. Ch., 22, 536 (1895).

0·1842 g Substanz lieferten 0·5073 g CO₂ und 0·1079 g H₂O.

In 100 Teilen:		Berechnet für Monoacetylbenzylphenylhydrazin C ₁₅ H ₁₆ ON ₂
	Gefunden	
C	75·1	75·0
H	6·6	6·7

Einen weiteren Beweis, daß Monoacetylbenzylphenylhydrazin vorlag, lieferte der Vergleich mit einem nach Michaelis und Philips¹ durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung des Benzylphenylhydrazins mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Präparat; beide waren miteinander identisch.

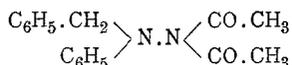
Ich sah mich nun veranlaßt, Jaffé's Versuche mit Phenylhydrazin zu wiederholen, um den Grund aufzufinden, warum die Reaktion nicht, wie nach der festgestellten Umwandlung der wässerigen Harnstofflösungen in Ammoniumcyanat und nach den Beobachtungen Jaffé's zu erwarten war, verläuft. Bei zahlreichen Versuchen, über die ich bereits ausführlich berichtet habe,² erhielt ich noch mit siebenprozentiger Essigsäure bei dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad Acetylphenylhydrazin, doch gelang es mir auch, die für die Bildung von Phenylsemicarbazid günstigen Bedingungen festzustellen, die ich mir nun auch beim Benzylphenylhydrazin zunutze machte. Es war aber hier hauptsächlich infolge der geringen Löslichkeit des Benzylphenylhydrazins in verdünnter Essigsäure sehr schwierig, das Semicarbazid zu erhalten. Diese Verbindung resultierte, allerdings in verhältnismäßig schlechter Ausbeute, als ich 5 g Harnstoff, 10 g *as*-Benzylphenylhydrazin, 80 cm³ Wasser, 20 cm³ Essigsäure und 40 cm³ Alkohol (um das *as*-Benzylphenylhydrazin wenigstens teilweise in Lösung zu bringen), ungefähr 50 Stunden auf dem Wasserbad erwärmte. Die Flüssigkeit, in der sich auch dann noch kleine Öltröpfchen von freiem Benzylphenylhydrazin befanden, wurde heiß filtriert, dann mit Chloroform ausgeschüttelt; das in Lösung gegangene

¹ Ann. d. Ch., 252, 288 (1889).

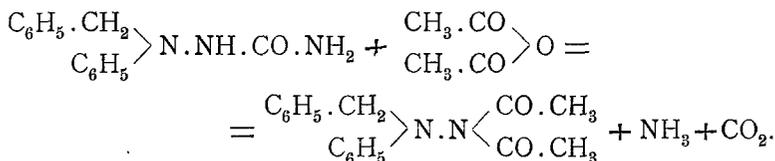
² Monatshefte für Chemie, 29, 337 (1908); Z. f. physiolog. Ch., 56 (1908).

Benzylphenylsemicarbazid wurde mit Äther ausgefällt. Es war sowohl mit dem in der Harnstoff-Benzylphenylhydrazin-schmelze entstandenen als auch mit jenem nach der E. Fischer'schen Methode dargestellten Präparate identisch und schmolz bei 139/140°.

Diacetylbenzylphenylhydrazin.



Benzylphenylsemicarbazid wurde eine halbe Stunde mit der zehnfachen Menge an Essigsäureanhydrid gekocht. Aus der nach dem Erkalten klar gebliebenen Lösung wurde durch vorsichtiges Ausfällen mit Wasser ein weißer Körper vom Schmelzpunkt 118/9° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und weitere Reinigung durch Auflösen in Benzol und Füllen mit Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 128°. Das Essigsäureanhydrid hatte folgendermaßen auf das Benzylphenylsemicarbazid eingewirkt:



0·1481 g Substanz ergaben 13·5 cm³ feuchten Stickstoff bei $t = 22^\circ$ und $b = 746 \text{ mm}$.

In 100 Teilen:

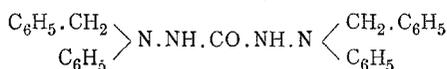
	Gefunden	Berechnet für Diacetylbenzylphenylhydrazin C ₁₇ H ₁₈ O ₂ N ₂
N	10·2	9·9

Ich versuchte nun das Diacetylbenzylphenylhydrazin direkt aus dem *as*-Benzylphenylhydrazin darzustellen. Zu dem Zwecke wurde die freie Base eine halbe Stunde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde eine weiße Substanz erhalten, welche bei 128° schmolz. Sie war mit der aus Benzylphenylsemicarbazid und Essigsäure-

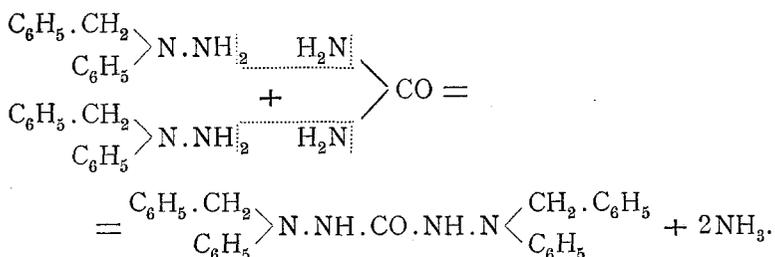
anhydrid gewonnenen identisch. Auch das Monoacetylbenzylphenylhydrazin kann man durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylbenzylphenylhydrazin überführen.

Diese Verbindung ist in Benzol, Alkohol, Chloroform, Essigester gut löslich, fast unlöslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Sie zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid, beziehungsweise Kaliumbichromat schöne rote Farbenreaktionen.

Dibenzylidiphenylcarbазid.



Erhitzt man 1 Molekül Harnstoff mit 2 Molekülen *as*-Benzylphenylhydrazin im Ölbad auf 170 bis 180°, so bemerkt man wieder zwei Schichten, von denen die untere allmählich kleiner wird. Unter Ammoniakabspaltung spielt sich folgender Vorgang ab:



Nach einigen Stunden hört die Ammoniakentwicklung auf; die Flüssigkeit ist inzwischen homogen geworden. Läßt man nun erkalten, so erstarrt die Schmelze zu einer gelben, harten, bernsteinartigen, klaren Masse. Diese wurde mit heißem Alkohol aufgenommen und der auskrystallisierende, durch Verunreinigungen noch gelb gefärbte Körper im Soxleth'schen Extraktionsapparat kurze Zeit mit Äther behandelt. Ein Teil ging in Lösung, während die Hauptmenge gereinigt zurückblieb. Die im Äther gelöste Substanz wurde umkrystallisiert und lieferte gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 108°; es war dies Benzylidenbenzylphenylhydrazon, das sich durch teilweise

Zersetzung des *as*-Benzylphenylhydrazins beim Erhitzen gebildet hatte; der Mischungsschmelzpunkt mit einem zum Vergleich dargestellten Präparat (Schmelzpunkt 110°) lag bei $108/9^\circ$.

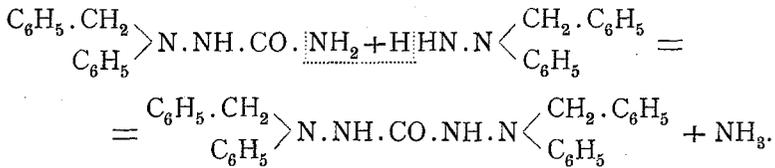
Der in Äther ungelöst gebliebene Anteil schmolz zwischen 149 und 159° und wurde zwecks weiterer Reinigung mit Alkohol gekocht. Auf diese Weise gelang es, die Hauptmenge in Alkohol zu lösen. Der Rückstand, ein weißer Körper, schmolz bei $208/9^\circ$; da nur eine sehr geringe Menge hiervon vorhanden war, konnte dieser Körper nicht näher untersucht werden. Das eigentliche Reaktionsprodukt, welches im Alkohol enthalten war, wurde noch einige Male umkrystallisiert (Methylalkohol, Benzol), so daß es dann einen blendend weißen Körper lieferte, der bei 169° schmolz.

- I. $0\cdot2264$ g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben $0\cdot6405$ g CO_2 und $0\cdot1364$ g H_2O .
 II. $0\cdot2307$ g Substanz gaben $0\cdot6532$ g CO_2 und $0\cdot1325$ g H_2O .
 III. $0\cdot2110$ g Substanz lieferten $26\cdot0$ cm^3 feuchten Stickstoff bei $t = 19\cdot5^\circ$ und $b = 742$ mm.

In 100 Teilen:

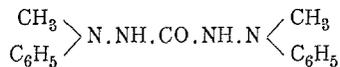
	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	Dibenzyl-diphenylcarbazon $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ON}_4$
C	77·2	77·2	—	76·8
H	6·7	6·4	—	6·2
N	—	—	13·8	13·3

Auch auf einem anderen Wege kann man das Dibenzyl-diphenylcarbazon erhalten. Erhitzt man nämlich 1 Molekül Benzylphenylsemicarbazid mit 1 Molekül freiem *as*-Benzylphenylhydrazin längere Zeit bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung auf 170 bis 180° , so resultiert nach dem Erkalten wieder eine bernsteinartige Masse. Behandelt man diese in der oben erwähnten Weise, so gelangt man schließlich zu einem weißen Körper, der bei 169° schmilzt und mit dem auf die erste Weise dargestellten Dibenzyl-diphenylcarbazon identisch ist. Dieser Bildungsweise liegt folgende Gleichung zugrunde:



Das Dibenzylidiphenylcarbazon ist in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Chloroform und Toluol gut, schwer löslich in Äther; in Wasser und in Petroläther ist es unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid zeigt es dieselbe himbeerrote Farbenreaktion wie das Benzylphenylsemicarbazid. Gegen Essigsäureanhydrid verhält sich das Dibenzylidiphenylcarbazon sehr beständig; nach halbstündigem Kochen war der Körper noch unverändert.

Dimethyldiphenylcarbazon.¹



Diese Verbindung wurde bereits von P. Cazeneuve und Moreau² durch Erhitzen von Diphenylcarbonat mit *as*-Methylphenylhydrazin auf 160 bis 170° dargestellt. Nach den Angaben dieser Forscher liegt der Schmelzpunkt bei 149/150° und ist die genannte Verbindung in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol löslich.

Ich versuchte nun, das Dimethyldiphenylcarbazon analog dem Dibenzylidiphenylcarbazon auch aus Harnstoff und *as*-Methylphenylhydrazin darzustellen. Zu dem Zwecke erhitzte ich 1 Molekül Harnstoff mit 2 Molekülen *as*-Methylphenylhydrazin ungefähr 2 Stunden auf 170 bis 180°, wobei Ammoniakentwicklung stattfand. Nachdem dieselbe beendet war, wurde die Schmelze erkalten gelassen und dann mit heißem Alkohol aufgenommen. Es krystallisierte dann ein weißer Körper aus, der durch Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und schließlich durch Umkrystallisieren aus warmem Äther rein vom

¹ Das Methylphenylsemicarbazid ist schon bekannt und wurde zuerst von E. Fischer (Ann. d. Ch., 190, 164) aus salzsaurem *as*-Methylphenylhydrazin und Kaliumcyanat erhalten.

² Compt. rend., 129, 1256 (1899).

Schmelzpunkt 149/150° erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 55% der Theorie.

0.1618 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 30.5 cm³ feuchten Stickstoff bei $t = 21^\circ$ und $b = 742 \text{ mm}$.

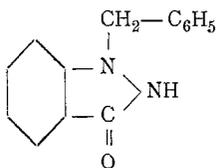
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₈ ON ₄
N	21.1	20.7

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse wäre außer den bereits angeführten Angaben zu erwähnen, daß das Dimethyldiphenylcarbazid in Eisessig, Pyridin und Essigester leicht löslich ist; ferner löst es sich noch in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol; unlöslich ist es in Petroläther. Dieser vermag auch den Körper aus seinen Lösungen in Benzol oder Essigester zur Abscheidung zu bringen. Mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid zeigt das Dimethyldiphenylcarbazid eine schöne rote Färbung.

Einwirkung von *as*-Benzylphenylhydrazin und *as*-Methylphenylhydrazin auf Harnstoff bei 270 bis 280°

α -Benzylbenzopyrazolon.



Erhitzt man Harnstoff (1 Molekül) mit *as*-Benzylphenylhydrazin (1 Molekül) längere Zeit auf 170 bis 180° im Ölbad, so wird die anfangs aus zwei Schichten bestehende Schmelze unter Ammoniakentwicklung homogen; ist dies erreicht, so hört auch die Ammoniakentwicklung auf. Steigert man nun die Temperatur auf 270°, so kann man die Beobachtung machen, daß wieder Ammoniak abgespalten wird. Man behält ungefähr 2 bis 3 Minuten diese Temperatur bei, entfernt dann die Heizflamme und läßt den Kolben im Ölbad erkalten. Die gelbbraune

Schmelze, welche mit aus Harnstoff entstandener Cyanursäure durchsetzt ist, wurde mit warmem Äther aufgenommen. Der größte Teil der Masse ging in Lösung; ein kleiner Teil, die Cyanursäure, blieb ungelöst. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde abdestilliert; es krystallisierte dann ein weißer Körper in feinen Nadeln aus, der zuerst bei 162 bis 164° und nach weiterer Reinigung durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin rein vom Schmelzpunkt 167/8° erhalten wurde. Derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen von Benzylphenylsemicarbazid auf 270°, wobei dasselbe Ammoniak abgibt. Dies ist ja auch zu erwarten, da sich beim Erhitzen von einem Molekül Harnstoff mit einem Molekül *as*-Benzylphenylhydrazin auf 170 bis 180° zuerst Benzylphenylsemicarbazid bildete, welches dann bei Steigerung der Temperatur Ammoniak abgibt.

Wie ich weiter unten darlegen werde, kommt dieser Substanz die Struktur eines α -Benzylbenzopyrazolons zu. Sie leitet sich also von jener Verbindung ab, welche E. Fischer¹ als *o*-Hydrazinobenzoessäureanhydrid bezeichnet, die aber eigentlich ein *o*-Hydrazinobenzoesäurelaktazam (Benzopyrazolon) ist. Das β -Benzylbenzopyrazolon (β -Benzyl-*o*-Hydrazinobenzoessäureanhydrid) ist bereits bekannt, wurde von E. Fischer und R. Blochmann² aus der β -Benzyl-*o*-Hydrazinobenzoessäure erhalten.

Nachstehend das Resultat einer Analyse:

- I. 0·1913 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0·5240 *g* CO₂ und 0·0930 *g* H₂O.
 II. 0·2148 *g* Substanz gaben 23·7 *cm*³ feuchten Stickstoff bei *t* = 18° und *b* = 753 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für α -Benzylbenzopyrazolon $C_{14}H_{12}ON_2$
	I	II	
C	74·7	—	75·0
H	5·5	—	5·4
N	—	12·6	12·5

¹ Berl. Ber., 13, 680 (1880).

² Berl. Ber., 35, 2317 (1902).

Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann (Siedemethode).

I. In Eisessig, $K = 25 \cdot 3$.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht	
				gefunden	berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$
1	0·2285 g	25·4 g	0·120	190	224
2	0·1687 g	25·4 g	0·085	193	

II. In Chloroform, $K = 36 \cdot 6$.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunkterhöhung	Molekulargewicht	
				gefunden	berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$
1	0·1970 g	30·0 g	0·100	232	224
2	0·1822 g	30·0 g	0·075	255	

Das Molekulargewicht konnte auch durch Titration der Substanz in alkoholischer Lösung mit n_{10} -Kalilauge bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator kontrolliert werden.

Für 0·1116 g Substanz wurden $5 \cdot 0 \text{ cm}^3$ n_{10} -Kalilauge verbraucht; dies entspricht dem Molekulargewicht 223; berechnet 224.

Das α -Benzylbenzopyrazolon entsteht auch, wenn man 2 Moleküle *as*-Benzylphenylhydrazin mit 1 Molekül Harnstoff bis zur Homogenität der Schichten auf 170 bis 180° und dann auf 270° erhitzt. Da sich primär das Dibenzoldiphenylcarbazon bildet, so war zu erwarten, daß diese Verbindung, für sich auf 270° erhitzt, das α -Benzylbenzopyrazolon liefern müßte. Die Annahme fand ich auch durch einen Versuch bestätigt.

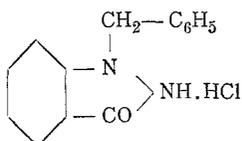
0·2036 g Substanz lieferten 0·5629 g CO_2 und 0·1038 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$
C	75·4	75·0
H	5·7	5·4

benzoesäure (Benzopyrazolon) sowohl basische als auch saure Eigenschaften zeigt. Er ist einerseits befähigt ein salzsaures Salz zu bilden, andererseits besitzt er ein mit Kalilauge titrierbares saures Imidwasserstoffion. Die Substanz ist in heißem Benzol, Alkohol, Nitrobenzol, Chloroform, Pyridin, Essigester leicht löslich; ferner löst sie sich gut in warmem Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und in heißem Eisessig. Unlöslich ist das α -Benzylbenzopyrazolon in Petroläther; mittels desselben kann es aus seinen Lösungen in Benzol, Toluol, Chloroform und Essigester ausgefällt werden. In heißem Wasser und heißen verdünnten Säuren löst sich diese Verbindung merklich auf; in verdünnten Alkalien geht es schon in der Kälte leicht in Lösung und fällt auf Säurezusatz dann wieder aus. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung des α -Benzylbenzopyrazolons mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung, so erhält man einen flockigen Niederschlag. Beim Erwärmen wird diese Abscheidung krystallinisch; auf Zusatz von etwas Ammoniak geht dieselbe wieder in Lösung. Nach weiterem Erwärmen tritt deutliche Reduktion ein, welche durch einen geringen Zusatz an Kalilauge gefördert wird. Fehling'sche Lösung vermag das α -Benzylbenzopyrazolon nicht zu reduzieren.

Salzsaures α -Benzylbenzopyrazolon.



In warmer konzentrierter Salzsäure ist das α -Benzylbenzopyrazolon leicht löslich. Beim Erkalten krystallisiert dann ein weißer Körper, das salzsaure Salz, aus. Dasselbe kann man auch auf die Weise erhalten, daß man das α -Benzylbenzopyrazolon in trockenem Äther löst und hierauf getrocknetes Chlorwasserstoffgas einleitet. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich feine Öltröpfchen ab. Dieselben werden durch bloßes Reiben mit einem Glasstab zum Krystallisieren gebracht. Die krystallinische Substanz wurde abgesaugt und mit trockenem Äther nachgewaschen. Ein Teil wurde zur

Vornahme der Chlorbestimmung in Wasser suspendiert und vorsichtig mit Salpetersäure zerlegt.

0·3012 g Substanz (lufttrocken) lieferten 0·1637 AgCl.

In 100 Teilen:

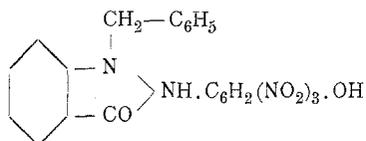
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2 \cdot HCl$
Cl.....	13·3	13·5

Das salzsaure Salz wird leicht hydrolysiert. Erwärmt man dasselbe kurze Zeit mit Wasser, so gibt es Salzsäure ab und man erhält wieder α -Benzylbenzopyrazolon.

Fügt man zu einer heißen salzsauren Lösung des Salzes Platinchlorid hinzu, so scheiden sich gelbe Krystalle des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes aus. Beim Erhitzen im Kapillarrohr schmilzt dasselbe unter Zersetzung bei 134 bis 138°. Sublimat bewirkt weder in alkoholischer noch in salzsaurer Lösung eine Abscheidung.

Da das salzsaure Salz beim Erwärmen leicht Chlorwasserstoff abspaltet, ist sein Schmelzpunkt nicht scharf. Er liegt in der Nähe jenes des α -Benzylbenzopyrazolons (167°); seine Lage wird sehr von der Schnelligkeit des Erwärmens beeinflusst.

α -Benzylbenzopyrazolonpikrat.



Um die genannte Verbindung zu erhalten, wurde eine alkoholische gesättigte Lösung des α -Benzylbenzopyrazolons mit einer alkoholischen gesättigten Pikrinsäurelösung siedend heiß zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbte sich braunrot. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Krystalle ab. Dieselben wurden abgesaugt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äthylalkohol gereinigt. Das Pikrat schmilzt bei 154/5° unter Zersetzung; bei 150° färbt es sich schon dunkler. Bei stärkerem Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung. Es ist in Alkohol gut löslich und krystallisiert aus dem genannten

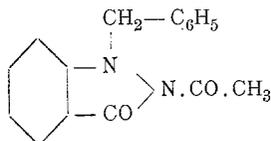
Lösungsmittel in dunkelgelben großen Tafeln. Das Pikrat löst sich ferner gut in Essigester, schwerer in Benzol und Äther, sehr schwer in Wasser und Petroläther.

0·1802 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 25·7 cm³ feuchten Stickstoff bei $t = 23^\circ$ und $b = 746$ mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ ON ₂ ·C ₆ H ₂ (HO ₂) ₈ OH
N	15·9	15·5

α -Benzyl- β -Acetylbenzopyrazolon.



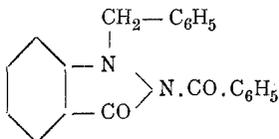
Das α -Benzylbenzopyrazolon wurde drei Viertelstunden mit der acht- bis zehnfachen Menge an Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt. Auf diese Weise erhält man eine krystallinische Abscheidung, die, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, ferner durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt, den Schmelzpunkt $81\frac{1}{2}^\circ$ zeigt.

0·1710 g Substanz lieferten 16·5 cm³ feuchten Stickstoff bei $t = 23^\circ$ und $b = 737$ mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ ON ₂ ·CO·CH ₃
N	10·6	10·5

Das α -Benzyl- β -Acetylbenzopyrazolon löst sich gut in Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äthyl- und Methylalkohol, Toluol, schwerer in Äther und ist unlöslich in Petroläther. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen, großen, sechsseitigen Tafeln, manchmal auch in Prismen.

α -Benzyl- β -Benzoylbenzopyrazolon.

Die Benzoylierung des α -Benzylbenzopyrazolons wurde nach der Skraup'schen Methode¹ ausgeführt. Es schied sich aus der stark alkalischen Lösung zuerst ein Öl ab, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Das Benzoylderivat wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, aus welchem es sich in langen, breiten, glasglänzenden Nadeln abscheidet, gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt 82°.

0·1652 g Substanz gaben 12·9 cm³ feuchten Stickstoff bei $t = 25^\circ$ und $b = 745$ mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ ON ₂ .CO.C ₆ H ₅
N	8·7	8·5

Die Benzoylbestimmung wurde durch Verseifung und direkte Titration nach den Angaben Vongerichten's² ausgeführt. Die Substanz wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit überschüssiger $n/2$ -Kalilauge 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit $n/10$ -Salzsäure zurücktitriert.³

0·3519 g Substanz erforderten 22·6 cm³ $n/10$ -Kalilauge.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ ON ₂ .CO.C ₆ H ₅
C ₆ H ₅ .CO....	33·4	32·0

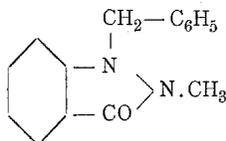
¹ Monatshefte für Chemie, 10, 390 (1891).

² Ann. d. Chem., 294, 215 (1896).

³ Bei der Berechnung ist der Umstand in Betracht zu ziehen, daß für 1 Molekül des Benzoylderivates 2 Moleküle Kalilauge verbraucht werden, da sowohl der Benzoylrest als auch das bei der Verseifung entstehende α -Benzylbenzopyrazolon zur Neutralisation je 1 Molekül Kalilauge benötigt.

Das α -Benzyl- β -Benzoylbenzopyrazolon ist in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff gut löslich, schwer löslich in Petroläther.

α -Benzyl- β -Methylbenzopyrazolon.



Wird eine Lösung des α -Benzylbenzopyrazolons in überschüssiger Kalilauge mit Dimethylsulfat geschüttelt, so erhält man eine ölige Abscheidung; auch nach längerem Stehen zeigte sich keinerlei Bildung von Krystallen. Das Öl wurde von der alkalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther getrennt. Zahlreiche Versuche, das ölige Methylprodukt zum Krystallisieren zu bringen, blieben erfolglos. Erst in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aceton wurde Krystallisation erzielt.

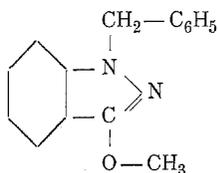
Ein Versuch, das Methylprodukt durch Übertreiben mit Wasserdampf zu reinigen, zeigte folgendes: Ein geringer Teil der Verbindung ging mit den Wasserdämpfen über; der Hauptteil hatte sich im heißen Wasser gelöst und krystallisierte nach dem Erkalten in seidenartigen, langen, weißen Fäden aus. Ein ähnliches Verhalten hat Hans Meyer¹ beim Chelidamsäurediäthylester beobachtet. Die genannte wasserfreie Verbindung erstarrte selbst beim Abkühlen auf -20° noch nicht; erst beim Übergießen des Sirups mit Wasser krystallisierte die Masse bereits nach kurzem Umrühren mit einem Molekül Wasser. Auch das von mir erhaltene α -Benzyl- β -Methylbenzopyrazolon krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser. Bei der Abgabe des Krystallwassers zeigte diese Methylverbindung dasselbe Bild wie der bereits erwähnte Chelidamsäurediäthylester. J. U. Lerch² hat die Beobachtung gemacht, daß die Krystalle des Chelidamsäurediäthylesters beim Trocknen im Vakuum zuerst weich und gummiartig

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 204 (1903).

² Ebenda, 5, 388 (1884).

werden; nach längerem Trocknen verlieren sie wieder das gummiartige Aussehen und werden fest, weiß, emailartig.

Die Methoxylbestimmung mußte über das mögliche Vorliegen einer tautomeren Form



Aufschluß geben. Es zeigte sich nun, daß hierbei nur eine geringe Menge Jodsilber abgeschieden wurde, was mit den von Guido Goldschmiedt¹ bezüglich des Verhaltens von Alkyl am Stickstoff gemachten Beobachtungen übereinstimmt; keinesfalls hatte man es aber mit einem Sauerstoffmethyläther zu tun.

Die hierauf nach Herzig und Meyer ausgeführte Methylimidbestimmung lieferte ein überraschendes Resultat; es wurde viel mehr Jodsilber erhalten als der vorhandenen Methylmenge entsprach. Da es ausgeschlossen war, daß das α -Benzylbenzopyrazolon ein Dimethylprodukt liefern konnte und die dargestellte Verbindung rein zur Analyse verwendet worden war, lag die Annahme nahe, daß das Benzyl in Form von Benzyljodid abgespalten und trotz seines hohen Siedepunktes durch den Methylimidapparat bis in die alkoholische Silbernitratlösung gelangt war, woselbst es das Plus an Jodsilber hervorgerufen hatte. Für diese Annahme sprach auch der charakteristische, zu Tränen reizende Geruch der Benzylhalogenverbindungen, welcher im ganzen Apparat stark wahrnehmbar war. Einen weiteren Beweis lieferte auch eine mit dem nicht methylierten α -Benzylbenzopyrazolon ausgeführte Alkyl-am-Stickstoffbestimmung. Diese Verbindung ergab ungefähr 33% ihres Benzylgehaltes in Form von Jodsilber. Dieser Umstand, daß bei benzylhaltigen Substanzen bei Vornahme der Methylimidbestimmungen Benzyljodid bis in die Silberlösung gelangen kann, wäre somit in Zukunft in Betracht zu ziehen, da dies sonst zu Irrtümern leicht Anlaß geben könnte.

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 849 (1906).

Die Verbrennung, die mit der lufttrockenen (krystallwasserhaltigen) Substanz ausgeführt wurde, lieferte folgende Zahlen:

0·1808 g Substanz gaben 0·4682 g CO₂ und 0·1046 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ ON ₂ ·CH ₃ +H ₂ O
C	70·6	70·3
H	6·5	6·2

Zur Bestimmung des Wassers wurde das lufttrockene α -Benzyl- β -Methylbenzopyrazolon im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es gibt sein ganzes Wasser ab; wie schon oben erwähnt zerfließt es hierbei anfangs, erstarrt aber dann wieder allmählich.

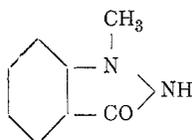
0·2738 g lufttrockener Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure an Gewicht 0·0185 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ ON ₂ ·CH ₃ +H ₂ O
H ₂ O	6·8	7·0

Das α -Benzyl- β -Methylbenzopyrazolon ist in Äther, Benzol, Chloroform gut löslich, fast unlöslich in Petroläther; die wässrigen Lösungen fluoreszieren blauviolett. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; er liegt zwischen 75 und 80°, während die Substanz schon um 65° herum zu erweichen beginnt.

α -Methylbenzopyrazolon.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde analog wie bei der Gewinnung des α -Benzylbenzopyrazolons vorgegangen. Zu dem Zwecke wurden wieder äquimolekulare Mengen an Harnstoff und *as*-Methylphenylhydrazin, wobei man mit Vorteil einen geringen Überschuß an Harnstoff verwendete, zuerst auf 170 bis 180° und hierauf bis auf 270 bis 280° im

Ölbad erhitzt. Die Schmelze geriet in lebhaftes Sieden; starke Ammoniakentwicklung war bemerkbar. Nachdem man 3 bis 4 Minuten die Temperatur von 280° beibehalten hat, läßt man die Schmelze allmählich erkalten. Dann nimmt man mit warmem Äther auf, um das α -Methylbenzopyrazolon in Lösung zu bringen. Durch weitere Reinigung, die darin besteht, daß man den Körper in heißem Benzol löst und dann mit Petroläther ausfällt oder auch aus heißem Wasser umkrystallisiert, wird das α -Methylbenzopyrazolon rein vom Schmelzpunkt $153\frac{1}{4}^{\circ}$ erhalten.

- I. $0\cdot1760\text{ g}$ Substanz (bei 100° getrocknet) gaben $0\cdot4172\text{ g}$ CO_2 und $0\cdot0874\text{ g}$ H_2O .
 II. $0\cdot1632\text{ g}$ Substanz lieferten $27\cdot6\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei $t = 20^{\circ}$ und $b = 749\text{ mm}$.

In 100 Teilen:

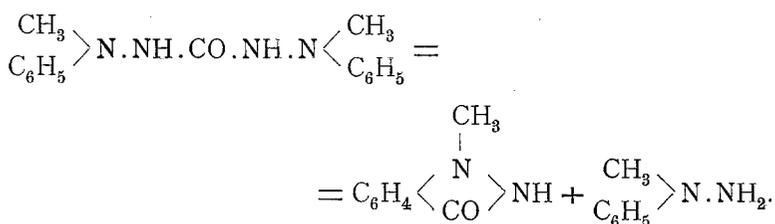
	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2$
	I	II	
C	64·6	—	64·8
H	5·6	—	5·4
N	—	19·2	18·9

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann
(Siedemethode) in Chloroform, $K = 36\cdot6$.

Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunkts-erhöhung	Molekulargewicht	
				gefunden	berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2$
1	$0\cdot0981\text{ g}$	$36\cdot4\text{ g}$	0·070	141	148
2	$0\cdot0949\text{ g}$	$36\cdot4\text{ g}$	0·060	149	

Ebenso wie das α -Benzylbenzopyrazolon auch durch Erhitzen von 1 Molekül Harnstoff mit 2 Molekülen *as*-Benzylphenylhydrazin, beziehungsweise von Dibenzoldiphenylcarbazon entsteht, bildet sich auch das α -Methylbenzopyrazolon, wenn man Dimethyldiphenylcarbazon auf 270 bis 280° erhitzt. Hierbei färbt sich das geschmolzene Dimethyldiphenylcarbazon etwas dunkler und beginnt zu sieden.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit warmem Äther aufgenommen und der aus dem Lösungsmittel auskristallisierende Körper durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt. Er schmolz bei 153°; der Mischungsschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat lag ebenfalls bei 153°. Bei dieser Entstehungsweise dürfte sich die Reaktion nach folgender Gleichung vollziehen:



Die Ausbeute beträgt ungefähr 45% der Theorie (bezogen auf äquimolekulare Mengen der reagierenden Bestandteile).

Das α -Methylbenzopyrazolon ist in Alkohol, Benzol, Essigsäure, Pyridin, Nitrobenzol, warmem Äther, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Wasser löslich, unlöslich in Petroläther. Derselbe vermag die Substanz aus ihren Essigester-, Benzol- und Toluollösungen zu fällen.

Nachdem ich nun das Tatsachenmaterial angeführt habe, möchte ich auch über die Art und Weise der Konstitutionsermittlung der durch Einwirkung der sekundären *as*-Hydrazine auf Harnstoff bei 270 bis 280° entstandenen Substanzen Aufschluß geben und für die von mir aufgestellte Struktur den Beweis erbringen.

Die Analyse des Benzylderivates hatte die Molekularformel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ ergeben. Es lag nun die Möglichkeit vor, daß sich eine Verbindung von der Struktur

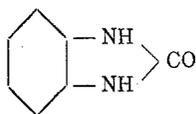
$$\text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} - \text{N} - \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$$

gebildet haben könnte. Dieser Formel widersprach aber der hohe Schmelzpunkt, ferner die Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien; außerdem konnte auch ein derartiger Körper kein Acetyl-, Benzoyl- oder Methylderivat liefern.

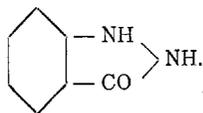
Pinner¹ hatte bereits beim Phenylsemicarbazid die Beobachtung gemacht, daß dasselbe bei längerem Erhitzen Ammoniak abgibt, wobei zwei Moleküle des Phenylsemicarbazids unter Ringschluß zusammentreten. Für diesen Körper, der noch auf andere Weise von Heller,² Rupe und Labhardt³ dargestellt worden ist, hat M. Busch⁴ die Konstitution eines 1-Phenyl-4-anilidourazols aufgestellt.

Es fragte sich nun, ob dem aus Benzylphenylsemicarbazid entstandenen Körper eine derartige Struktur zugeschrieben werden konnte. Diese Frage mußte aber verneinend beantwortet werden, da es unmöglich ist, daß ein sekundäres *as*-Hydrazin ein Anilidourazol bilden kann. Gegen diese Konstitution sprachen vor allem aber auch die Molekulargewichtsbestimmungen, welche zeigten, daß kein Doppelmolekül vorlag.

Da dieser Körper aus dem Benzylphenylsemicarbazid durch Abspaltung von Ammoniak entstanden war, blieben noch zwei Möglichkeiten. Entweder war er ein Abkömmling des *o*-Phenylharnstoffs



oder ein Derivat des inneren Anhydrids der *o*-Hydrazinobenzoessäure, des Benzopyrazolons



War das erstere der Fall, so mußte das Methylderivat des Benzyl-*o*-Phenylharnstoffs, wegen der Symmetrie der Formel, identisch sein mit dem Benzylderivat des Methyl-*o*-Phenylharnstoffs. Um dies festzustellen, wurde der

¹ Berl. Ber., 21, 1219 und 2330 (1888).

² Ann. d. Ch., 263, 282 (1891).

³ Berl. Ber., 32, 16 (1899).

⁴ Vgl. Chem. Zentralbl., 1901/I. 933.

aus dem *as*-Methylphenylhydrazin entstandene Körper benzyliert; auf diese Weise resultierte ein Öl, welches auch in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aceton nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, während das Methylderivat des aus dem *as*-Benzylphenylhydrazin gewonnenen Körpers Krystalle geliefert hatte; auch Impfen des Öls mit denselben blieb erfolglos. Ferner war diese Formel auch deswegen auszuschließen, da ein Monomethylphenylharnstoff bereits von Pinnow und Saemann¹ dargestellt worden war, der bei 192° schmolz, also einen um 38° höheren Schmelzpunkt und auch andere Löslichkeitsverhältnisse zeigte, als sie der von mir erhaltene Körper aufwies.

Es blieb also noch die zweite Möglichkeit, daß die Substanz ein Abkömmling des Benzopyrazolons (*o*-Hydrazinobenzoesäureanhydrid) sei. Es wurde nun nach den Angaben Emil Fischer's² durch Diazotierung und nachherige Reduktion der Anthranilsäure die *o*-Hydrazinobenzoesäure und dann durch Erhitzen³ derselben das Benzopyrazolon dargestellt. Dasselbe wurde in Methylalkohol gelöst, hierauf mit einem Molekül frisch bereiteten Natriummethylates und einem Molekül Benzylchlorid 2 bis 2½ Stunden auf dem Wasserbade mit angesetztem Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde ein Teil des Methylalkohols abdestilliert und aus der Lösung durch Ausfällen mit Wasser ein durch Verunreinigungen noch braun gefärbter Körper erhalten. Derselbe wurde durch Umkrystallisieren aus warmem Äther und des weiteren durch Lösen in heißem Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Er schmolz bei 167°; der Mischungsschmelzpunkt mit dem in der Benzylphenylhydrazinharnstoffschmelze bei 270° entstandenen Körper (Schmelzpunkt 167/8°) lag bei 167°; die beiden Substanzen waren also identisch. Die Ausbeute des so erhaltenen α -Benzylbenzopyrazolons betrug ungefähr 35% der Theorie.

0.1269 g Substanz gaben 14.4 cm³ feuchten Stickstoff bei $t = 18^\circ$ und $b = 740$ mm.

¹ Berl. Ber., 32, 2189 (1899).

² Berl. Ber., 13, 680 (1880).

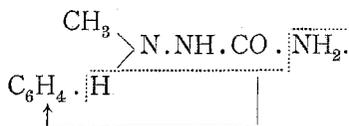
³ Ann. d. Ch., 212, 333 (1862)

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$
N	12·8	12·5

Um auch auf analoge Weise das α -Methylbenzopyrazolon zu erhalten, wurde ein Molekül des Benzopyrazolons in einem Molekül Kalilauge gelöst und hierauf allmählich ein Molekül Dimethylsulfat unter Schütteln hinzugefügt. Es schieden sich kleine Öltröpfchen ab, welche dann durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Chloroform entfernt wurden; es war dies das Dimethylbenzopyrazolon. Hierauf wurde die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; es ging das Monomethylprodukt in Lösung. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem Äther und heißem Wasser wurde es gereinigt; der Schmelzpunkt stieg bis 151° ; der Mischungsschmelzpunkt mit dem bei $153/4^\circ$ schmelzenden durch Erhitzen von *as*-Methylphenylhydrazin und Harnstoff auf 270 bis 280° erhaltenen Körper lag bei $152/3^\circ$. Auch der mikroskopische Vergleich der beiden Präparate, die beim Auskrystallisieren aus Äther breite quadratische Tafeln zeigten, bestätigte ihre Identität. Die Ausbeute des auf diese Weise dargestellten α -Methylbenzopyrazolons war sehr gering.

Es hatte sich also auf folgende Weise beim Erhitzen des Methylphenylsemicarbazids das α -Methylbenzopyrazolon gebildet:



Zusammenfassung.

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von *as*-Benzylphenylhydrazin und Harnstoff auf 170 bis 180° erhält man das bei $139/40^\circ$ schmelzende Benzylphenylsemicarbazid, welches beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid Diacetylbenzylphenylhydrazin (Schmelzpunkt 128°) liefert. Das Benzylphenylsemicarbazid konnte auch

noch nach der Fischer'schen und nach der Jaffé'schen Methode dargestellt werden.

Bei Anwendung von zwei Molekülen der Base und einem Molekül Harnstoff resultiert bei 170 bis 180° Dibenzyl-diphenylcarbazon, beziehungsweise Dimethyldiphenylcarbazon. Das erstere schmilzt bei 169°, das letztere, welches schon früher von Cazeneuve und Moreau auf andere Weise erhalten worden war, bei 149/50°.

Erhitzt man Harnstoff mit einem sekundären *as*-Hydrazin auf 270 bis 280°, so erhält man, unabhängig von den angewendeten Mengenverhältnissen der reagierenden Bestandteile, α -substituierte Benzopyrazolone (innere Anhydride der *o*-Hydrazinbenzoesäure) in einer Ausbeute von 45 bis 50% der Theorie. Auf diese Weise wurden das bei 167/8° schmelzende α -Benzylbenzopyrazolon mit seinen Derivaten (salzsaures Salz, Pikrat, Acetyl-, Benzoyl- und Methylprodukt) und das α -Methylbenzopyrazolon (Schmelzpunkt 153/4°) dargestellt. Die Struktur dieser Substanzen konnte durch ihre synthetischen Bildungsweisen bewiesen werden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Guido Goldschmiedt und Dr. Hans Meyer, nicht nur für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sondern auch für das während meiner Studienzeit mir entgegengebrachte Wohlwollen den herzlichsten Dank auszusprechen.
