

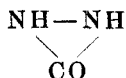
459. Martin Freund und Felix Kuh:

Ueber die Constitution der sogenannten Carbizine.

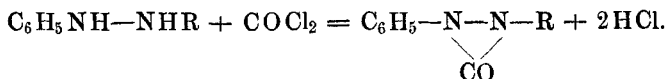
[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

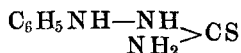
Vor einigen Jahren ist der Eine von uns in Gemeinschaft mit Goldsmith¹⁾ durch die Einwirkung von Phosgen auf die Säurederivate des Phenylhydrazins zu einer Reihe schön krystallisirter Verbindungen gelangt, welche damals als Derivate des hypothetischen Carbizins



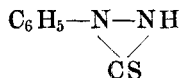
aufgefasst wurden, indem man die Reaction sich im Sinne folgender Gleichung verlaufend dachte:



Aehnlich constituirte schwefelhaltige Substanzen hatte früher bereits E. Fischer²⁾ beschrieben. Durch Erhitzen von Phenylsulfosemicarbazid



mit Salzsäure erhielt derselbe unter Abspaltung von Chlorammonium eine secundäre Base, für welche sich durch Analyse und Dampfdichtebestimmung die Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ ergab. Fischer ertheilte dieser Verbindung, welche sich leicht methylieren und acetylieren liess, die Constitution



und stellte den Namen Phenylsulfocarbizin für diesen Körper auf. Dem Acetyl- resp. Benzoylderivat gab er hiermit folgende Formeln:



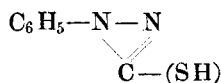
Nachdem Freund und Goldsmith die Einwirkung von Phosgen auf die Phenylhydrazide studirt hatten, schien es ihnen von Interesse, zu prüfen, ob auch das Thiophosgen in ähnlichem Sinne reagirt. Sie fanden dabei, dass in der Wirkungsweise beider Substanzen vollstän-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2456.

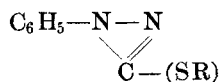
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 326.

dige Uebereinstimmung herrscht. — Aber die Erwartung, dass die aus der Reaction von Thiophosgen auf Acetyl- resp. Benzoylphenylhydrazin hervorgehenden Verbindungen sich mit den von Fischer beschriebenen Körpern identisch erweisen würden, erfüllte sich nicht¹⁾; die Körper zeigten sich isomer.

Zur Erklärung dieser Isomerie konnte man annehmen, dass dem Phenylsulfocarbizin Fischer's die Formel

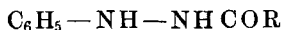


und den Derivaten die Formel

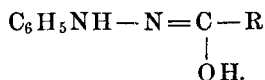


zukomme.

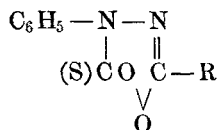
Bei den vielen in letzter Zeit bekannt gewordenen Fällen von Tautomerie²⁾ war aber auch die Annahme zu prüfen, ob nicht die Säurederivate des Phenylhydrazins in zwei verschiedenen Formen reagiren könnten.



und



Die letztere Form würde bei der Einwirkung von Phosgen resp. Thiophosgen zu einem Fünfring führen:



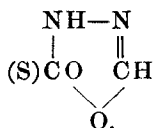
womit die oben erwähnte Isomerie gleichfalls ihre Erklärung fände.

Wir haben es daher unternommen, Anhaltspunkte für eine derartige Auffassung zu suchen, und es hat sich — wie wir schon im Voraus bemerken möchten — dabei mit grösster Wahrscheinlichkeit ergeben, dass die früher von Freund und Goldsmith vertretene Auffassung zu verwerfen ist und den aus den Hydraziden und

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2467.

²⁾ C. Laar, diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730. V. Meyer, P. Jacobson, diese Berichte XX, 1732. Hantzsch, Hermann, diese Berichte XX, 2801. Goldschmidt, diese Berichte XX, 420. Jourdan, diese Berichte XVIII, 1444. Förster, diese Berichte XXI, 1857. Tafel und Enoch, diese Berichte XXIII, 103.

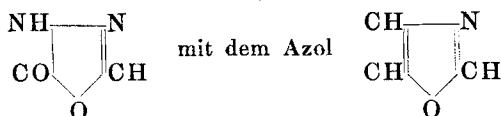
Phosgen resp. Thiophosgen entstehenden Verbindungen folgender Typus zu Grunde liegt:



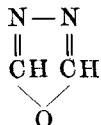
Dieser Wechsel in der Auffassung der Constitution hatte den Namenswechsel zur natürlichen Folge; es mögen daher einige Bemerkungen über die Nomenclatur hier eingeschoben werden.

Vor einiger Zeit hat Hantzsch¹⁾ für diejenigen stickstoffhaltigen Ringe, in denen eine (CH)₂ Gruppe durch ein zweiwerthiges Element ersetzt ist, den Namen »Azol« eingeführt.

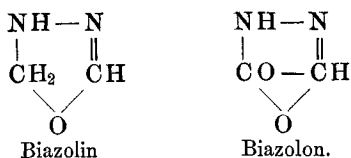
Vergleicht man die hier in Frage kommende, typische Verbindung



so springt die Aehnlichkeit beider sofort in's Auge. Führt man für die Verbindung

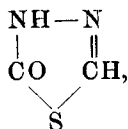


den Namen Biazol ein, welcher das Vorhandensein eines zweiten für die Methingruppe eingetretenen Stickstoffatoms ausdrückt, so ergeben sich, gemäss der in anderen Körperklassen durchgeführten Nomenclatur die Namen Biazolin und Biazolon für die Formen:



Ein grosser Theil der weiter unten beschriebenen Substanzen leitet sich von der letzterwähnten Form ab.

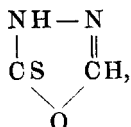
Ist in derselben das Ringsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, so derivirt das Thiobiazolon:



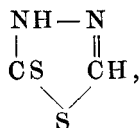
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 1.

welches gleichfalls als Stammform einer Reihe von Verbindungen von Interesse ist.

Durch Substitution des Ketonsauerstoffs entsteht das isomere ψ -Thiobiazolon,



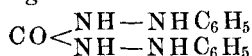
ein Typus, welchem viele der mittelst Thiophosgens gewonnenen Körper angehören. Zum Schluss sei noch des Dithiobiazolons gedacht:¹⁾



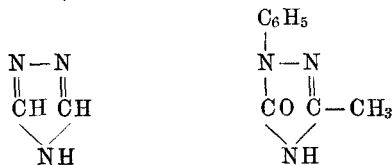
von welchem sich auch einige der weiter unten beschriebenen Verbindungen ableiten.

I. Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf die Diphenylcarbazine.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Einwirkung von Phosgen auf die Hydrazide und Carbazine die Carbonylgruppe substituierend für den Wasserstoff zweier benachbarter Imidgruppen eintritt, oder ob dabei unter Vermittlung von Sauerstoff resp. Schwefel die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes zu Stande kommt, erschien es von grösster Wichtigkeit, das Verhalten des Chlorkohlenoxyds gegen die Diphenylcarbazine zu untersuchen. Von diesen Körpern sind bis jetzt zwei bekannt; das eigentliche Diphenylcarbazid, welches Skinner und Ruhemann²⁾ zuerst dargestellt haben:



¹⁾ Die Widman'schen Vorschläge sind hierbei nicht berücksichtigt worden, weil sich dieselben keinen Eingang in die Chemie zu verschaffen scheinen. Ferner sei darauf hingewiesen, dass die vorstehende Bezeichnungsweise eine Analogie in der Nomenclatur findet, welche Andreocci (diese Berichte XXII, Ref. 737) für die von ihm entdeckten Körper eingeführt hat.



Pyrrodiazol Methylphenylpyrrodiazolon.

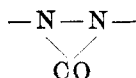
Wir haben den Ausdruck »Biazol« an Stelle von »Diazol« gewählt, um bei den geschwefelten Verbindungen den Gleichklang zu vermeiden.

²⁾ Journ. of the Chem. Society 1888, 552.

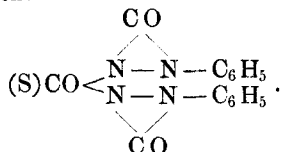
und der entsprechende, von E. Fischer¹⁾ gefundene Sulfokörper



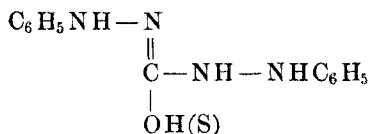
Wenn es jetzt gelang, in einen solchen Körper zwei Carbonylgruppen einzuführen, so war mit Sicherheit entschieden, dass in den Carbizinen der Atomcomplex



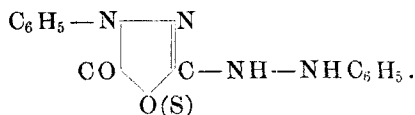
vorhanden ist. Man hätte dann zu Verbindungen folgender Zusammensetzung gelangen müssen:



Andererseits machte der Eintritt nur einer Carbonylgruppe es wahrscheinlich, dass das angewendete Carbazid in seiner tautomeren Form



reagirt habe und dem entstehenden Körper somit folgende Constitution zuzuschreiben sei:



Einwirkung von Phosgen auf Diphenylsulfocarbazid.

Das Diphenylsulfocarbazid wurde in der von E. Fischer²⁾ angegebenen Weise dargestellt. Nachdem man durch vorsichtiges Einträufeln von Schwefelkohlenstoff in eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin das phenylsulfocarbazinsäure Phenylhydrazin von der Zusammensetzung $\text{CS}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)_2$ erhalten hatte, wurde der Körper in einer geräumigen Porzellanschale in dünnen Schichten ausgebreitet und auf dem Oelbade langsam bis auf 110° erhitzt. Ueber die Schale wurde ein weiter Trichter gedeckt, durch dessen Rohr man einen raschen Strom von Kohlensäure zur Entfernung der Zersetzungsgase

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 118.

²⁾ loc. cit.

fiessen liess. Auf diese Weise gelang es, Mengen von 10 g mit recht befriedigender Ausbeute zu verschmelzen. Sobald deutlicher Ammoniakgeruch auftrat, wurde der Process unterbrochen und die grünliche Schmelze mit absolutem Alkohol zerrieben. Hierbei schied sich das Diphenylsulfocarbazid in fast völliger Reinheit ab.

Phenylazophenylthiobiazolon.

Das Carbazid wurde nun der Einwirkung von Phosgen ausgesetzt. Portionen von 2—3 g wurden mit etwas Benzol angerührt und in einem weithalsigen, etwa 200 ccm fassenden Stöpselgefäss mit einem grossen Ueberschuss einer 20 procentigen Phosgenlösung in Toluol übergossen. Die Menge des Phosgens wurde stets so gross genommen, dass auch bei der Annahme, zwei Moleküle Phosgen träten mit einem Molekül des Carbazids in Verbindung, noch ein Ueberschuss vorhanden war. Gleich nach dem Zusatz trat die Reaction ein; der Gefässinhalt färbte sich stark dunkel und es wurde deutlich eine Erwärmung wahrgenommen. Zur Vollendung der Reaction blieb das Gemenge etwa 12 Stunden stehen; dann wurde das Gefäss geöffnet und unter dem reichlich ausströmenden Phosgengas auch Salzsäure in bedeutender Menge constatirt. Hierauf wurde filtrirt und das Filtrat in der Kälte langsam verdunstet. Auf dem Filter blieb eine harzige Masse zurück, aus der auf keine Weise und durch kein Lösungsmittel ein krystallinischer Körper isolirt werden konnte. Dagegen schied sich aus dem Filtrat eine nicht unbeträchtliche Menge eines festen braungelben Körpers ab, auch noch untermischt mit viel verharzter Substanz. Behandelt man diese Masse mit verdünntem heissem Alkohol, so fallen beim Erkalten grosse Mengen prachtvoller, goldgelber Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel und durch Aufstreichen auf eine poröse Thonplatte leicht gereinigt wurden. Unter dem Mikroskop stellten sich diese Krystalle als Aggregate von astförmig gruppirten Nadeln dar. Der Körper schmilzt glatt bei 140° ; er ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ist er schwer löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Elementaranalyse¹⁾ ergab folgende Zahlen:

I. 0.2134 g ergaben 0.4609 Kohlensäure und 0.0885 Wasser.

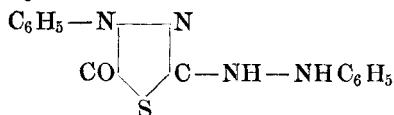
II. 0.2202 g ergaben 0.479 Kohlensäure und 0.838 Wasser.

	Berechnet für	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{14}H_{12}N_4OS$	$C_{14}H_{10}N_4OS$	I.	II.
C	59.19	59.57	59.41	59.38 pCt.
H	4.22	4.114	4.28	4.19 »

Aus diesen Zahlen geht unzweifelhaft hervor, dass in die Verbindung nur eine Carbonylgruppe eingetreten ist.

¹⁾ Sämmtliche Verbrennungen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

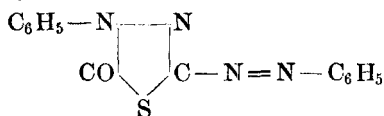
Man musste zunächst also dem Körper die Constitution des Phenylhydrazophenylthiobiazolons zuschreiben:



Nun liess aber die gelbe Farbe des Körpers, sowie der Umstand, dass die Analysenzahlen des Kohlenstoffs besser auf die um zwei Wasserstoffe ärmere Azoverbindung stimmen, die Vermuthung zu, dass man es mit dieser zu thun habe, dass also bei der Einwirkung des Phosgens gleichzeitig eine Oxydation stattgefunden habe.

Um diesen Punkt aufzuklären, wurde es versucht, den erhaltenen Körper zu reduciren.

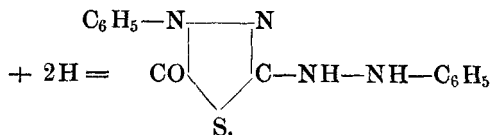
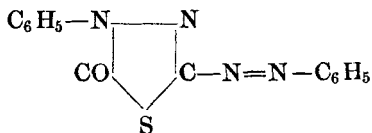
Wir wollen vorwegnehmen, dass der Versuch in bejahendem Sinne ausfiel, dass wir also der gelben Verbindung die Constitution des Phenylazophenylthiobiazolons zu ertheilen haben:



Verhalten des Azokörpers gegen Reductionsmittel.

Gegen schwache Reductionsmittel zeigt sich der gelbe Körper ausserordentlich empfindlich. Eine kleine Menge der Substanz wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst und in die Lösung etwa 10 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Anfangs dunkelgelbe Lösung nahm hierbei eine immer heller werdende Färbung an. Aus dem beim Verdunsten des Alkohols erhaltenen Rückstande wurde zunächst das Schwefelammonium durch Waschen mit Wasser entfernt; es gelang darauf leicht, durch Aufnehmen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben eine schöne, weisse Verbindung zu erhalten. Dieselbe stellt kleine, verfilzte Nadeln dar, welche bei 124° schmelzen und noch weit löslicher in Alkohol und Aether sind, als der vorhergehende Körper.

Aus der Bildungsweise konnte man schliessen, dass man das Phenylhydrazophenylthiobiazolon vor sich habe:



Diese Annahme wurde von der Analyse unterstützt:
 0.2055 g Substanz ergaben 0.445 g Kohlensäure und 0.0785 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_4SO$	Gefunden
C	59.11	58.98 pCt.
H	4.22	4.24 »

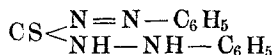
Auf jede Weise wurde es nun versucht, diese Verbindung noch weiter mit Phosgen in Reaction treten zu lassen. Es gelang jedoch durchaus nicht, noch eine Carbonylgruppe einzuführen. Bei gelinder Einwirkung unter starker Kühlung blieb der Körper theilweise unverändert, theilweise wurde er in die gelbe Azoverbindung verwandelt, beim Stehenlassen in gewöhnlicher Temperatur ging er vollständig in den Azokörper über; beim Erwärmen verharzte die ganze Masse.

Die Ueberführung der Hydrazo- in die Azoverbindung geht auch sonst sehr leicht durch schwache Oxydationsmittel vor sich. In einem Reagenzglase wurde etwa 1 g der Hydrazoverbindung in kaltem Alkohol gelöst, einige Tropfen wässriger Eisenchloridlösung hinzugefügt und das Gemisch kurze Zeit schwach erwärmt. Darauf fällt bereits die in Alkohol schwerer lösliche Azoverbindung aus; kenntlich an ihrer gelben Farbe liess sie sich leicht durch den Schmelzpunkt identificiren.

Wir versuchten auch Thiophosgen auf Diphenylsulfocarbazid einwirken zu lassen, um so zu den Dithiobiazolonen zu gelangen, erhielten aber so wenig einladende Schmieren, dass die Untersuchung nicht fortgesetzt wurde. Es gelang aber, dieselben Verbindungen auf einem andern, unten beschriebenen Wege zu erhalten.

Einwirkung von $COCl_2$ und $CSCl_2$ auf den Fischer'schen Farbstoff.

Das Diphenylsulfocarbazid besitzt, wie Fischer festgestellt hat, die Eigenschaft, sich sehr leicht zu einem Farbstoff zu oxydiren, dem die Zusammensetzung

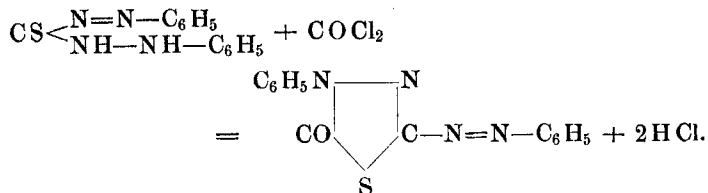


zugeschrieben wird.

Diesen blauen Farbstoff stellten wir nach der von seinem Entdecker angegebenen Methode dar. Zu diesem Zweck wurde das Carbazid eine Viertelstunde lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht, dann über Glaswolle abfiltrirt und der Farbstoff im Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Durch mehrfaches Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säure, schliesslich durch Lösen in warmem Chloroform und Ausfällen mit Alkohol wurde der Körper gereinigt.

Besitzt dieser Farbstoff in der That die Formel, welche ihm Fischer gegeben hat, so musste aus ihm durch Einwirken von

Phosgen derselbe Körper entstehen, den wir vorhin aus dem Sulfo-carbazid erhalten hatten; das Phenylazophenylthiobiazolon:



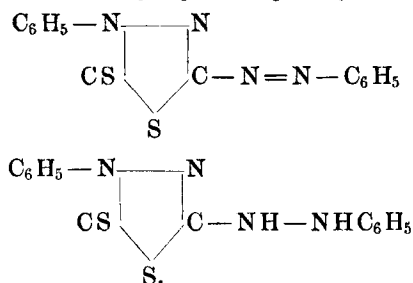
Der Versuch hat dies bestätigt. 5 g des Farbstoffs wurden in möglichst wenig Benzol gelöst und ein Ueberschuss von Phosgen in Toluol hinzugegossen. Sofort machte die tief dunkelblaue Färbung einer rothgelben Platz. Zur Vollendung der Reaction blieb das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen, worauf abfiltrirt und eingedampft wurde.

Aus der Lösung schied sich dann der gelbe Azokörper ab, der durch seinen Schmelzpunkt und seine leichte Reducirbarkeit als Phenylazophenylthiobiazolon erkannt wurde. Eine Elementaranalyse bestätigte das Ergebniss:

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}$	Gefunden
C 59.57	59.28 pCt.
H 4.114	4.35 »

Da nun Thiophosgen ebenso leicht auf den Farbstoff einwirkt, so war hiermit eine Möglichkeit geboten, die Dithiokörper darzustellen, die sich auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Sulfocarbazid und Thiophosgen so schwer erhältlich gezeigt hatten.

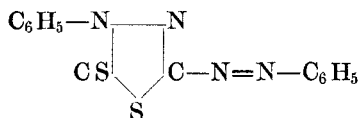
Phenylazo- und Phenylhydrazophenylldithiobiazolon.



Schüttelt man eine Benzollösung des Farbstoffs mit einigen Tropfen Thiophosgen, so beginnt auch hier sofort die Rothfärbung sich bemerklich zu machen. Die Einwirkung ist ausserordentlich heftig und wird zweckmässig durch Abkühlen mit Eiswasser gemildert. Ebenso darf auch das Thiophosgen nur vorsichtig und tropfenweise zugesetzt werden, bis die rothe Farbe beim Umschütteln nicht mehr

verschwindet. Dann wurde der Inhalt in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade verdunstet. Sogleich schiessen in grosser Menge — die Ausbeute ist unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln quantitativ — prachtvoll dunkelrothe Krystallmassen an, die sich durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigen lassen. Der Körper schmilzt zwischen 160 und 165° unter theilweiser Zersetzung; er ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Benzol und Ligroïn.

Die Analyse stimmte auf das gesuchte Phenylazophenyldithiobiazolon



- I. 0.2145 g Substanz gaben 0.4415 g Kohlensäure und 0.0688 g Wasser.
 II. 0.4245 g Substanz gaben 0.6615 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$		Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	56.37	56.18	—	»
H	3.35	3.52	—	»
S	21.47	—	21.22	»

Die Eigenschaften eines Farbstoffs zeigt dieser Körper nicht mehr; Reduktionsmittel führen ihn in die entsprechende Hydrazoverbindung über.

Verhalten des Phenylazophenyldithiobiazolons bei der Reduction.

Kleine Mengen des zu reducirenden Körpers werden in Alkohol gelöst und einige Tropfen alkoholischen Ammoniaks hinzugefügt. Leitet man hierauf Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich heller; die Reduction geht hier bedeutend langsamer als bei dem entsprechenden Monothiobiazolon vor sich. Nach einer Stunde ist die Einwirkung beendigt; man dampft ein und beseitigt das Schwefelammonium durch Waschen mit Wasser. Die neue Verbindung, das Phenylhydrazophenyldithiobiazolon, stellt sich in deutlichen Blättchen dar, die etwas braun gefärbt sind. Sie lösen sich schwer in Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Ligroïn. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 142°; die Differenz der Schmelzpunkte zwischen dem Azo- und Hydrazokörper ist also für die Mono- und Dithioverbindungen nahezu dieselbe.

Bei der Sicherheit, mit der nach Analogie auf die Constitution dieses Körpers geschlossen werden konnte, wurde nur eine Schwefelbestimmung ausgeführt:

0.355 g Substanz gaben 0.5415 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_4S_2$
S 21.33

Gefunden
20.98 pCt.

Durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid zu der alkoholischen Lösung oder beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd wird der Körper wieder glatt in die Azoverbindung zurückverwandelt.

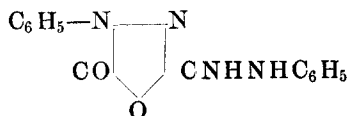
Verhalten von Diphenylcarbазid gegen $COCl_2$ und $CSCl_2$.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der von Skinner und Ruhemann ¹⁾ angegebenen Methode dargestellt. 20 g Phenylhydrazin wurden mit der entsprechenden Menge Urethan 5—6 Stunden lang über kleiner Flamme erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung nachliess. Die resultirende zähflüssige Masse wurde ausgegossen und mit viel Aether versetzt. Bald darauf erstarrte dann das Ganze zu einem Brei von Krystallen, die den angegebenen Schmelzpunkt 151° und die Farbreactionen mit Ammoniak und Eisenchlorid zeigten.

Phenylhydrazophenylbiazolon.

Phosgen wirkt in der Kälte oder bei blosser Erwärmung nicht auf das Carbазid ein. Auch nach tagelangem Stehen mit Phosgen konnte das Ausgangsmaterial unverändert aufgefunden werden, obwohl sich Einiges verharzt hatte. Wenn man aber den Körper im Einschlussrohr 1—2 Stunden auf 100° erhitzte, so entwichen beim Oeffnen der Röhren reichliche Dämpfe von Salzsäuregas, und es fand sich neben viel harzigen Producten ein weisser krystallinischer Körper vor, der sich aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiren liess und bei 180 — 181° schmolz.

Er ist in Benzol und Toluol unlöslich, in Aether und Chloroform löslich; die eigenthümlichen Farbreactionen des Ausgangsmaterials zeigt derselbe nicht mehr. Aus der Analyse ging hervor, dass man es mit dem Phenylhydrazophenylbiazolon



zu thun hatte.

I. 0.2245 g gaben 0.514 g Kohlensäure und 0.088 g Wasser.

II. 0.225 g gaben 40.1 ccm Stickstoff bei 19° und 762 mm.

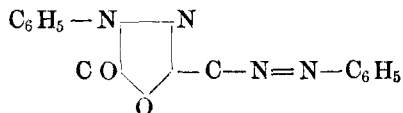
Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	62.68	62.45	—
H	4.46	4.37	—
N	20.89	—	20.81
			pCt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1888, 552

Durch einen Oxydationsversuch, der weiter unten beschrieben ist, wurde bewiesen, dass wirklich auch der Hydrazokörper vorlag. Der Umstand nun, dass gerade dieser erhalten wurde, dass in ihm also die —NH—NH— Gruppe intact geblieben war, verdient besondere Aufmerksamkeit. Trotz der erhöhten Temperatur und des erhöhten Drucks, trotz des grossen Ueberschusses von Phosgen war hier dennoch keine weitere Substitution eingetreten, ein deutlicher Fingerzeig, dass die —NH—NH— Gruppe überhaupt keinen Angriffspunkt für das Chlorkohlenoxyd bildet.

Phenylazophenylbiazolon.

Löst man die vorhergehende Verbindung in Alkohol auf und fügt unter geringem Erwärmen tropfenweise Eisenchloridlösung hinzu, so tritt alsbald eine deutliche Gelbfärbung der Lösung auf. Die Reaction ist nach wenigen Minuten beendet. Die Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdampfen einen Rückstand, der aus überschüssigem Eisenchlorid und der gesuchten, neuen Verbindung besteht. Durch Waschen mit heissem Wasser, in dem das Biazolon so gut wie unlöslich ist, lässt sich das Eisenchlorid rasch entfernen; man nimmt darauf den Rückstand mit wenig heissem Alkohl auf und setzt einige Tropfen kalten Wassers hinzu. Sofort krystallisirt die neue Verbindung in schönen, gelben Krystallblättchen aus. Dieselben werden von kaltem Alkohol wenig, leichter von heissem, sehr leicht von Aether und Chloroform gelöst. Der Körper schmilzt zwischen 198 und 200° . Die Analyse gab gut stimmende Zahlen auf die Verbindung:



0.1985 g gaben 0.459 g Kohlensäure und 0.0683 g Wasser.

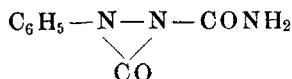
	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	63.15	63.04 pCt.
H	3.75	3.82 »

Verhalten des Phenylhydrazophenylbiazolons gegen starke Reduktionsmittel (Zinn und Salzsäure).

Lässt man auf das Phenylhydrazophenylbiazolon starke Reduktionsmittel einwirken, so tritt eine Spaltung ein. Zu einem Gemenge von Zinn und Salzsäure, das am Rückflusskühler erwärmt wurde, liess man eine alkoholische Lösung des Hydrazokörpers allmählich hinzufließen; das Ganze wurde darauf 3—4 Stunden stark gekocht. Dann wurde der Kolbeninhalt filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Kaltes mit etwas Salzsäure versetztes Wasser nahm einen Theil des Verdampfungsrückstandes auf, während eine weisse, krystallinische Masse ungelöst zurückblieb.

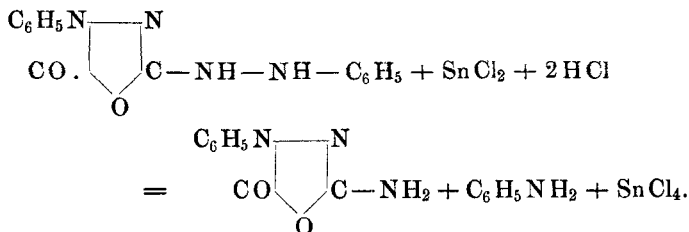
Nachdem aus dieser Lösung die Zinnsalze durch Schwefelwasserstoff ausgefällt waren, liess sich im Filtrat leicht salzsaures Anilin an der Abscheidung des Anilins durch Natronlauge und durch die Chlorkalkreaction nachweisen. Der weisse krystallinische, in Wasser unlösliche Rückstand wurde mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt und zeigte darauf den Schmelzpunkt 166—167° und die Eigenschaften des von Freund und Goldsmith ¹⁾ dargestellten Phenylcarbazinecarbonsäureamids, dem die Entdecker die Formel



gegeben haben.

Diese Umsetzung beansprucht deswegen ein besonderes Interesse, weil sie mit Sicherheit einen Schluss zulässt auf die Constitution analogie der in dieser Arbeit geschilderten Verbindungen und der Körper, welche früher von Freund und Goldsmith dargestellt und als Carbazine bezeichnet wurden.

Denn die bei der Reduction sich abspielende Reaction kann nur in folgendem Sinne verlaufen sein:



Es wird also angebracht sein, die oben erwähnte Verbindung als ein Amidophenylbiazolon aufzufassen, und im Anschluss hieran kann man alle Körper dieser Gruppe als Biazolonderivate betrachten (s. Schlusstabelle).

Phenylazophenyl- ψ -thiobiazolon.

Thiophosgen wirkt auf das Carbazid nur schwierig ein. Bei zu niedriger Temperatur tritt gar keine Reaction ein, bei zu erhöhter wird der ganze Körper offenbar zerstört. Am glattesten vollzieht sich die Umsetzung bei einer Temperatur von etwa 45°. Portionen von 8 g wurden möglichst fein zertheilt, mit etwa 20 ccm Benzol übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2456.

wurde tropfenweise und unter sorgsamem Umschütteln die berechnete Menge Thiophosgen hinzugefügt, wobei jeder einfallende Tropfen sofort eine dunkle Färbung verursachte. Nachdem die ganze Menge hinzugegossen war, blieb das Gemisch noch etwa 2 Stunden in mässiger Wärme stehen. Darauf wurde von den trotz aller Vorsicht entstandenen harzigen Producten abfiltrirt und das Filtrat in der Kälte langsam verdunstet. Es blieb eine teigartige Masse zurück, aus der absoluter Alkohol einen krystallinischen Körper aufnahm.

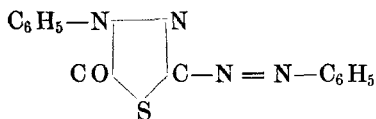
Derselbe liess sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig reinigen und stellte dann gelbrothe, büschelförmig geordnete Krystalle dar, die bei 170° unter theilweiser Zersetzung schmolzen.

Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser leicht löslich, schwerer nur in Eisessig und Aceton. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

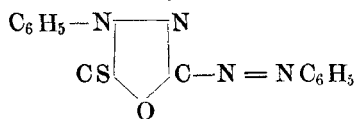
- I. 0.1995 g gaben 0.4342 g Kohlensäure und 0.0685 g Wasser.
 II. 0.2105 g gaben 35.9 ccm Stickstoff bei 18° und 760 mm.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_4SO$		Gefunden	
		I.	II.
C	59.57	59.36	— pCt.
H	4.11	4.32	— »
N	19.71	—	19.60 »

Der Körper ist also dem Phenylazophenylthiobiazolon isomer; die Constitution beider Verbindungen stellt sich folgendermaassen dar:



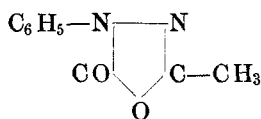
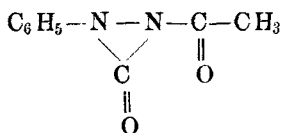
Phenylazophenylthiobiazolon

Phenylazophenyl- ψ -thiobiazolon

Ein Reductionsversuch unterblieb aus Mangel an Material.

II. Derivate des »Acetylphenylcarbizins«.

Vergleicht man die beiden Formen der Constitution, zwischen denen der Entscheid zu treffen ist, bei einem einfachen Vertreter dieser Körperklasse, bei der bisher den Namen des Acetylphenylcarbizins tragenden Verbindung:

Phenylmethylbiazolon
(neue Formel)Acetylphenylcarbizin
(ältere Formel)

so sieht man einen wesentlichen Unterschied darin, dass in der älteren Formel zwei doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome vor-

kommen, während die neuere Formel des Biazolons nur ein solches Atom zeigt, das andere hingegen in den Ring eingeschlossen enthält.

Doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome können verhältnissmässig leicht gegen Chlor ausgetauscht werden, während dies bei Sauerstoffatomen, die an der Ringbildung betheiligt sind, nicht der Fall ist.

Das Verhalten der sogenannten Carbazine gegen Phosphorchlorid musste daher einen Schluss auf die Constitution derselben zulassen. War die alte Auffassung die richtige, so stand zu erwarten, dass beide Sauerstoffatome substituiert werden würden; es musste dann ein Körper mit vier Chloratomen entstehen.

Erstreckte sich aber die Substitution nur auf ein Sauerstoffatom und liess sich ausserdem nachweisen, dass dies das Sauerstoffatom der »Kohlenoxyd«-Gruppe ist, so war für die Auffassung der Körper als Biazole eine neue Stütze gewonnen. Zur Anstellung dieser Versuche wurde das durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete »Acetylphenylcarbizin« gewählt.

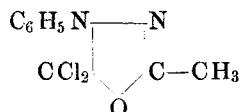
Phenylmethyldichlorbiazolin.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials erfolgte nach den Angaben von Freund und Goldsmith. Acetylphenylhydrazin, aus Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid gewonnen, wurde in Mengen von 15–20 g in Selterflaschen mit überschüssiger Phosgenlösung eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt wurde filtrirt und die Lösung verdunstet, worauf sich der Körper in reichlicher Ausbeute abschied.

Die so gewonnene Verbindung vom Schmp. 93–94° wurde mit Phosphorpentachlorid in den verschiedensten Mengenverhältnissen zusammengebracht. Zunächst ging man von der Annahme aus, es würden zwei Sauerstoffatome gegen vier Chloratome in Reaction treten und wandte eine dementsprechende Menge Phosphorpentachlorid an. Diese Versuche wurden stets im Schiessrohr bei einer Temperatur von 150° unternommen. Stets aber fand sich beim Oeffnen der Röhren noch unzersetzt Phosphorpentachlorid vor; es war unmöglich, aus dem allerdings schwer zu behandelnden Rückstande einen charakterisirten Körper zu gewinnen.

Ganz anders gestaltet sich der Versuch, wenn man nur ein Molekül des Phosphorpentachlorids anwendet. 2–3 g der zu chlorirenden ganz trockenen Substanz wurden in ein weites Einschlussrohr gebracht, darüber eine genau äquivalente Menge Phosphorpentachlorid geschüttet und einige Tropfen Phosphoroxychlorid hinzugefügt, um eine bessere Mischung zu ermöglichen. Die Röhren wurden möglichst rasch geschlossen und alsdann auf etwa 150°, nie aber höher erhitzt. Die Einwirkung wurde so lange fortgesetzt, bis der ganze Röhreninhalt

flüssig geworden war, was meist nach 6—8 Stunden eintrat. Die Röhren wurden geöffnet — Druck war nur wenig zu spüren —, die tiefdunkle Flüssigkeit rasch in einen trockenen Kolben gebracht und der Destillation unter vermindertem Luftdruck unterworfen. Bei 200 mm Druck und etwa 60° ging das gesammte Phosphoroxychlorid über. Der Kolbeninhalt erstarrte sogleich zu einer dunklen, sammtglänzenden Masse. Dieselbe wurde fein zerrieben und mit ganz absolutem Alkohol ausgezogen; durch häufiges Umkrystallisiren des Rückstandes aus wasserfreiem Aether liessen sich hieraus kleine weisse Nadeln, die sternförmig um einander gruppirt waren, erhalten. Dieselben hatten den Schmelzpunkt 120—122°, sie sind in Aether etwas schwer löslich, leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Ligroin. Der Körper gab eine deutliche Chlorreaction. Die Analyse zeigte, dass nur zwei Chloratome eingetreten seien; dass das Ketosauerstoffatom substituirt worden, geht unzweifelhaft aus den weiter unten beschriebenen Versuchen hervor. Es ist hiermit ein neuer Beweis für die Hinfälligkeit der früher angenommenen Formeln erbracht. Das »Phenylacetylcarbizin« ist daher in der Folge als »Phenylmethylbiazolon« zu bezeichnen, und dem neuen Körper kommt bei Zugrundelegung dieser Auffassung die Formel



und der Name Phenylmethyldichlorbiazolin zu. Die Chlorbestimmung wurde nach Carius ausgeführt:

- I. 0.184 g gaben 0.310 g Kohlensäure, 0.0577 g Wasser.
 II. 0.3555 g gaben 0.140 g Chlorsilber.
 III. 0.3125 g gaben 0.1235 g Chlorsilber.

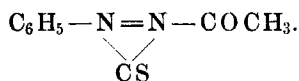
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{OCl}_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	46.75	46.52	—	— pCt.
H	3.46	3.49	—	— „
Cl	30.73	—	29.64	29.54 „

Die bei diesem Process erhaltene Ausbeute kann nicht sehr befriedigend genannt werden; sie beträgt im günstigsten Falle 10 pCt. der berechneten Menge, so dass man von 2.5 g 0.3 des Chlorids erhält. Wie zu erwarten stand, geht der Körper mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in das ursprüngliche Biazolon über; dies geschieht in der Kälte nur sehr langsam, rascher beim Erwärmen und am schnellsten beim Kochen mit verdünnter Säure.

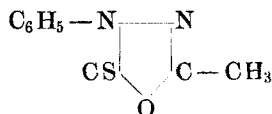
Auch sonst sind die beiden Chloratome äusserst beweglich; sie lassen sich gegen Schwefel, gegen die Imidgruppe und gegen Wasserstoff austauschen.

Verhalten des Dichlorbiazolin's gegen Schwefelwasserstoff.

Bei der Einführung von Schwefel in das Phenylmethyldichlorbiazolin wurde ungefähr das Verfahren beobachtet, welches Gabriel zur Darstellung des Thiobenzamids angewendet hat. In eine mit etwas Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Chlorids wurde 5—6 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich danach roch. Darauf wurde das Ganze in einer verschlossenen Selterflasche auf 100° erhitzt. Nach etwa 1½ Stunden liess man erkalten und den Inhalt auf dem Wasserbade verdunsten. Als bald schied sich etwas Chlorammonium ab, das durch kaltes Wasser entfernt wurde. Als der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde, liessen sich prachtvolle Säulen vom Schmelzpunkt 72° erhalten. Hieraus und aus den übrigen Eigenschaften des Körpers, der deutlich auf Schwefel reagierte, ging evident hervor, dass sich dieselbe Verbindung gebildet hatte, welche Freund und Goldsmith durch Einwirkung von Thio-phosgen auf Acetylphenylhydrazin gewonnen und der damals die Constitution gegeben worden war:



Nach der jetzt zur Geltung kommenden Auffassung hat man also dem Körper die Formel zu geben:



und ihn als Phenylmethyl- ψ -thiobiazolon zu bezeichnen.

Nachdem aus dem vorigen Versuch, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylmethylbiazolon, hervorgegangen war, dass nur ein Sauerstoffatom gegen Chlor ausgetauscht wird, folgt aus diesem Versuch auch, welches Atom ersetzt worden ist, nämlich der aus dem Phosgen stammende Sauerstoff. Da nun der sonst verhältnissmässig bewegliche Sauerstoff der Acetylgruppe nicht mehr in Reaction zu bringen ist, so darf man den Schluss ziehen, dass er nicht mehr Acetylsauerstoff ist, sondern dass ihn die Stellung in einem Ringe seiner Beweglichkeit beraubt hat.

Versuche mit Schwefelphosphor.

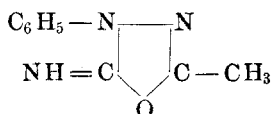
Es waren auch Versuche angestellt worden, das Phenylmethyl- ψ -thiobiazolon direct aus dem Phenylmethylbiazolon durch Erwärmen mit Phosphorpentasulfid zu erhalten. Sie blieben ergebnisslos. Erwärmete man vorsichtig auf dem Wasserbade, so trat keine Einwirkung ein; auch nach sehr langem Stehenlassen wurde unverändertes Ausgangsmaterial nachgewiesen. Bei stärkerem Erhitzen aber destillirte

sehr bald ein gelbes Oel über, das durch den Geruch als Phenylsenföl erkannt wurde. Dasselbe wurde dadurch identificirt, dass es sich mit Anilin in Phenylsulfoharnstoff überführen liess (Schmelzpunkt 154°).

Einwirkung von Ammoniak auf Phenylmethyldichlorbiazolin.

Ebenso leicht gelang die Einführung der Imidgruppe in das Phenylmethyldichlorbiazolin. 2 g des Körpers wurden mit ganz wasserfreiem alkoholischen Ammoniak 3—4 Stunden lang im Einschlussrohr auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt, eine durch abgeschiedenen Salmiak getrübte Flüssigkeit, wurde verdunstet und die organische Substanz mittelst Aether extrahirt.

Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, das nach etwa 12 stündigem Stehen im evacuirten Exsiccator zu einer Krystallmasse erstarrt war. Durch absoluten Alkohol wurde der Körper gereinigt und stellte dann kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 112° dar. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin leicht löslich; sie ist gegen Wasser überaus empfindlich, indem sie sich leicht in das sauerstoffhaltige Biazolon zurückverwandelt. Die Substanz ist als ein Phenylmethylimidobiazol zu bezeichnen und erhält demnach die Formel:



I. 0.2205 g gaben 0.4965 g Kohlensäure und 0.1055 g Wasser.

II. 0.1885 g gaben 38.4 ccm Stickstoff bei 19° C. und 761 mm.

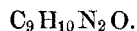
	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.71	61.45	— pCt.
H	5.14	5.32	— »
N	24.0	—	23.31 »

Versuche, durch Einwirkung von Ammoniak Imid für Sauerstoff in das Molekül des Phenylmethylbiazolons einzuführen, hatten keinen Erfolg. Es wurde mit alkoholischem Ammoniak und auch mit Chlorzinkammoniak bis auf 24 Stunden im Einschlussrohr erhitzt, ohne dass auch nur der Beginn einer Reaction zu constataren gewesen wäre.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Phenylmethyldichlorbiazolin; Phenylmethylbiazolin.

Schliesslich ist es auch möglich, das Sauerstoffatom des Phenylmethylbiazolons durch zwei Wasserstoffatome zu ersetzen. 2 g des Phenylmethyldichlorbiazolons wurden in absolutem Alkohol gelöst und

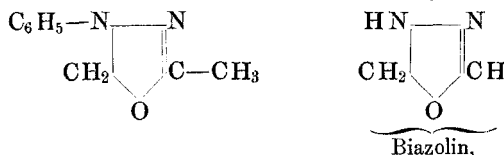
vorsichtig in kleinen Mengen zu einem bereits erwärmten Gemisch von ganz concentrirter Salzsäure und Zinn hinzugefügt. Nach einer halben Stunde wurde die Reaction unterbrochen, der Kolbeninhalt wurde filtrirt, das in Lösung befindliche Zinnsalz durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand schien zunächst nur aus zurückgebildetem Biazolon zu bestehen; behandelte man ihn aber mit kaltem verdünntem Alkohol, in dem das Biazolon sehr schwer löslich ist, so ging eine Substanz in Lösung, die sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel in deutlichen, schwach gelblich gefärbten Blättchen darstellte. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 140° und hatten nach der Kohlenwasserstoffbestimmung die Formel



0.1985 g Substanz gaben 0.4862 g Kohlensäure und 0.1148 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	66.66	66.82 pCt.
H	6.17	6.43 »

Es hatte sich also das Phenylmethylbiazolin gebildet:



das von den bis jetzt dargestellten Verbindungen dem eigentlichen Biazol am nächsten steht. Die Ausbeute war jedoch leider so gering, dass eine Untersuchung der weiteren Eigenschaften dieses interessanten Körpers nicht stattfinden konnte. Es scheint jedoch, dass derselbe gegen Alkalien beständig ist. Der Hauptfehler der Darstellung liegt in der Gegenwart von Wasser, wodurch stets ein grosser Theil des Bichlorids in die Oxyverbindung verwandelt wird.

Man kann diesem Uebelstande abhelfen, wenn man mit starker, alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub oder mit siedendem Alkohol und Natrium reducirt. Wir haben uns an kleinen Proben überzeugt, dass beide Wege zum Ziel führen und wahrscheinlich mit besserer Ausbeute. Den Versuch im Grossen zu wiederholen, verbot für jetzt der Mangel an dem nicht ganz leicht zu gewinnenden Ausgangsmaterial.

III.

Die neue Auffassung der Klasse von Körpern, welche durch Einwirkung von Phosgen auf Säurederivate oder Harnstoffe der Hydrazine entstehen, geht von der Idee aus, dass das Sauerstoff- resp. Schwefelatom sich an einer Ringbildung betheiligte. Diese Vorstellung ist nur dann möglich, wenn man annimmt, dass im Augenblicke des

Einwirkens von Phosgen eins der Hydrazinimidwasserstoffatome und zwar natürlich das nächststehende an das Sauerstoff- oder Schwefelatom herantritt. Ist dem in der That so, so dürfen Körper, welche zwar die —NH—NH— Gruppe, aber keinen Sauerstoff oder Schwefel enthalten, mit Phosgen entweder gar nicht, oder doch nicht in derselben Weise reagiren, wie dies bei den Hydraziden und Carbaziden beobachtet worden ist. Die in Folgendem mitgetheilten Resultate sind eine Vervollständigung der Versuche, welche zuerst angestellt wurden, um auf die Phenylhydrazophenylbiazalone noch ein zweites Molekül Phosgen wirken zu lassen. Zur Untersuchung kamen Parahydrazotoluol, Paradichlorhydrazobenzol und die von Fries dargestellten Phenylhydrazinderivate des Cyanurchlorids.

Die Anwendung von Hydrazobenzol war von vornherein ausgeschlossen, weil es sich unter dem Einfluss von Phosgen sofort in Benzidin umlagert.

p-Dichlorhydrazobenzol.

Die Darstellung dieses Körpers lehnt sich an eine nicht publicirte Arbeit von A. Rosenheim an. Das Verfahren von Calm und Heumann¹⁾ zeigte sich nämlich einer Modification bedürftig. Digerirte man Chlornitrobenzol (Schmelzpunkt 85°) mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge, so wurde das Ausgangsmaterial wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nur theilweise und auch dann nur in den entsprechenden Azoxykörper (Schmelzpunkt 155°) verwandelt. Die Masse ballte sich zu festen Klumpen zusammen, in denen sich der Körper unverändert erhielt. Löst man jedoch den Nitrokörper in Alkohol und wendet alkoholische Kalilauge an, so ist die Ausbeute nahezu quantitativ. Käufliches *p*-Dichlorazobenzol wurde mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler digerirt und ganz allmählich im Verlauf von 1—2 Stunden ein Ueberschuss von Zinkstaub eingetragen. Als dann wurde die Digestion ca. 36 Stunden fortgesetzt, bis die anfänglich tiefrothe Lösung wieder heller wurde. Das Reactionsproduct wurde in wässriges Schwefelammonium eingetragen; dann wurde filtrirt und der auf dem Filter bleibende Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Alkohol behandelt. Als zu der alkoholischen Lösung vorsichtig Wasser gefügt wurde, schied sich der Hydrazokörper in schönen Blättern ab und konnte leicht durch Umkrystallisiren aus schwefelammoniumhaltigem Alkohol gereinigt werden.

Einwirkung von COCl_2 auf *p*-Dichlorhydrazobenzol.

Die Einwirkung von Phosgen auf diese Körper wurde stets unter vier verschiedenen Bedingungen versucht; zunächst unter Abkühlung durch

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1181.

ein Kältegemisch, dann bei gewöhnlicher Temperatur, indem die Zeit der Einwirkung bald abgekürzt, bald auf Tage verlängert wurde, drittens unter vorsichtigem Erwärmen an einem durch eine Quecksilbersäule abgesperrten Rückflusskühler; die Temperatur schwankte in diesem Fall zwischen 40 und 50°. Endlich wurden die beiden Substanzen im Schiessrohr eingeschlossen und 1–2 Stunden auf 100° erhitzt. Es wurde auch Phosgenlösung verschiedenster Concentration benutzt und das Hinzufügen bald plötzlich, bald tropfenweise vorgenommen.

Je nach der Einwirkungsart des Phosgens trat entweder überhaupt keine Reaction ein, oder der Körper wurde gänzlich zerstört. Löste man kleine Mengen des *p*-Dichlorhydrazobenzols in Toluol auf und fügte einige Tropfen Phosgen unter guter Abkühlung des Gefässes hinzu, so färbte sich die Flüssigkeit sofort dunkler. Ein Theil der Substanz verharzte auch und lieferte nachher ein Oel, aus dem sich kein einheitlicher Körper gewinnen liess. Die klare Flüssigkeit wurde abgossen und hinterliess beim Verdunsten ausschliesslich *p*-Dichlorazobenzol, das durch seinen Schmelzpunkt (183.5) als solches erkannt wurde. Um den störenden Einfluss der Luft zu vermeiden, wurde auch ein Versuch in einer Atmosphäre von Kohlensäure unternommen; das Resultat war, dass sich trotz der mehrstündigen Gegenwart von Phosgen im Kolben noch Dichlorhydrazobenzol vorfand. Auch bei den im Schiessrohr angestellten Versuchen war eine Verbindung nicht zu erzielen; der grösste Theil des Hydrazobenzols wurde gänzlich zerstört; man gewann mit heissem Alkohol allerdings etwas krystallinische Substanz, die neben den gelben Nadeln des Dichlorazobenzols noch eine sehr geringe Menge eines weissen Körpers enthielt. Derselbe war in Alkohol leichter löslich, als das Chlorazobenzol und konnte auf diese Weise getrennt werden. Er vereinigte sich aber mit Salzsäure leicht zu einem Salz, aus dem er durch Natronlauge wieder abgeschieden wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 68.5°; es war also beim Erhitzen mit Phosgen wahrscheinlich etwas *p*-Chloranilin (Schmp. 70) entstanden.

Parahydrazotoluol.

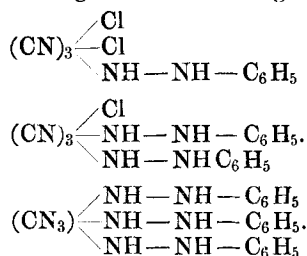
Diese Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten. Eine alkoholische Lösung von Paranitrotoluol wurde mit einem starken Ueberschuss von Natriumamalgam auf dem Wasserbade digerirt. Durch einen raschen Strom von Kohlensäure wurde der Sauerstoff der Luft entfernt. Das weitere Verfahren war analog der Herstellung des vorigen Körpers; das Hydrazotoluol wurde hierbei in völliger Reinheit, aber in schlechterer Ausbeute erhalten.

COCl_2 und Hydrazotoluol.

Fügte man zu der Lösung dieses Körpers in Benzol einige Tropfen Phosgenlösung, so trat sofort ein Farbenumschlag und eine deutlich fühlbare Erwärmung ein. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt und die Zeit der Einwirkung bisweilen auf wenige Minuten verkürzt. Trotzdem auch unter starker Abkühlung gearbeitet wurde, blieb doch immer beim Verdunsten der Benzollösung ein schmieriges Oel zurück, aus dem sich mit den verschiedensten Lösungsmitteln stets nur die orangegelben Krystalle von Azotoluol (Schmp. 143) gewinnen liessen. Phosgen hatte also auch hier nicht substituierend einwirken können.

Die Fries'schen Körper und COCl_2 .

Gegen die bisherigen Versuchsreihen lässt sich einwenden, dass die äusserst leichte Oxydirbarkeit aller Substanzen einen sicheren Schluss darauf nicht zulasse, ob in der $-\text{NH}-\text{NH}-$ Gruppe ein Angriffspunkt für Chlorkohlenoxyd läge oder nicht. Es wurden daher auch die schönen und beständigen Verbindungen herangezogen, welche H. H. Fries¹⁾ aus Cyanurchlorid und Phenylhydrazin erhalten hat. Die Herstellung des Cyanurchlorids geschah nach der dort angegebenen verbesserten Methode von Claesson. Durch Vereinigung der Lösung mit Phenylhydrazin unter den verschiedenen Reactionsbedingungen wurden darauf die drei möglichen Verbindungen erhalten:



In diesen Verbindungen nun, vor Allem in der letzten, dem tertiären Anilylmelamin, musste sich für das Phosgen eine grosse Fülle von Möglichkeiten der Substitution bieten, wenn dasselbe überhaupt befähigt war, durch seine Carbonylgruppe die Bindung zwischen zwei benachbarten Stickstoffatomen herzustellen.

Unter den verschiedensten Reactionsbedingungen wurde das Phosgen mit jedem der drei Körper zusammengebracht, aber immer vergeblich. Eine Schwierigkeit besteht allerdings darin, dass es nicht möglich ist, die Endproducte durch den Schmelzpunkt zu identificiren, denn die Körper schmelzen nicht bei bestimmter Temperatur. Indessen war bei der Einwirkung des Phosgens auf die beiden ersten Verbindungen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2055.

klar, dass keine Reaction stattgefunden hatte. So wenig Phosgen und einen so grossen Ueberschuss des Körpers man auch anwandte, es war doch noch beim Oeffnen des Gefässes deutlich die Anwesenheit von Phosgen zu constatiren. Eine Abspaltung von Salzsäure, die auf eine Reaction gedeutet hätte, war niemals wahrzunehmen. Bei dem Anilylmelamin schien zuerst eine Einwirkung stattgefunden zu haben. In der Kälte sowohl wie bei vorsichtigem Erhitzen trat eine Erwärmung und Dunkelfärbung der Lösung auf. Die Reactionsproducte wurden von harzigen Bestandtheilen befreit, sorgfältig gereinigt und durchanalysirt. Die erhaltenen Zahlen bewiesen die Abwesenheit von Sauerstoff; Phosgen hatte also auch hier nicht gewirkt.

Erhitzte man aber das Melamin mit Phosgen im Rohr auf 100°, so trat eine vollständige Zerstörung der Substanz ein.

Schluss.

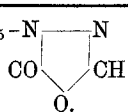
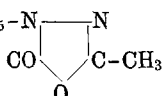
Aus drei Momenten ergibt es sich, dass die von Freund und Goldsmith gewonnenen und als Carbazine (resp. Sulfocarbazine) bezeichneten Verbindungen einen aus zwei Kohlenstoff-, zwei Stickstoff- und einem Sauerstoffatom (resp. Schwefelatom) gebildeten Ring enthalten:

1. Auf Diphenylcarbazine wirkt, wie es mit der neuen Auffassung im Einklang steht, nur ein Molekül Phosgen ein. Die alte Auffassung des Reactionsverlaufs liess erwarten, dass zwei Carbonylgruppen in das Molekül eintreten würden.

2. Das Verhalten des Acetylkörpers gegen Phosphorpentachlorid beweist, dass in demselben nur ein bewegliches Sauerstoffatom vorhanden ist. Die ältere Auffassung musste deren zwei annehmen.

3. Es verhalten sich Körper gegen Phosgen neutral, in denen keine Ringbildung möglich ist, die aber nach der früheren Annahme reagiren müssten.

Auch die bereits früher dargestellten Verbindungen dürfen wir mit Bezugnahme auf die bewiesene Analogie im Lichte der neuen Auffassung betrachten und in die Klasse der Biazolderivate einreihen. Die folgende Tabelle wird die Uebersicht erleichtern:

Alter Name	Alte Formel	Neuer Name	Neue Formel
Formyl-phenyl-carbizin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-CHO}$ $\quad \quad \quad \vee$ $\quad \quad \quad \text{CO}$	Phenyl-biazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$ 
Acetyl-phenyl-carbizin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-COCH}_3$ $\quad \quad \quad \vee$ $\quad \quad \quad \text{CO}$	Phenyl-methyl-biazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$ 

Alter Name	Alte Formel	Neuer Name	Neue Formel
Propionyl-phenyl-carbizin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-COC}_2\text{H}_5$ \searrow CO	Phenyl-äthyl-biazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C-C}_2\text{H}_5$ O.
Benzoyl-phenyl-carbizin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-COC}_6\text{H}_5$ \searrow CO	Diphenyl-biazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C-C}_6\text{H}_5$ O.
Oxalyl-diphenyl-dicarbizin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-CO-CO-N-N-C}_6\text{H}_5$ \searrow \searrow CO CO	Diphenyl-dibiazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C-C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{N-C}_6\text{H}_5$ O O.
Phenyl-carbizin-carbon-säureamid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-CONH}_2$ \searrow CO	Phenyl-amido-biazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C-NH}_2$ O.
Phenyl-carbizin-carbon-amid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-CONHC}_6\text{H}_5$ \searrow CO	Phenyl-anilido-biazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C-NHC}_6\text{H}_5$ O.
Phenyl-carbizin-thio-carbon-säureamid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-CSNH}_2$ \searrow CO	Phenyl-amido-thio-biazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C-NH}_2$ S.
Phenyl-carbizin-thio-carbon-anilid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-CS-NHC}_6\text{H}_5$ \searrow CO	Phenyl-anilidothiobiazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C-NH-C}_6\text{H}_5$ S.
Acetyl-phenyl-sulfo-carbizin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-COCH}_3$ \searrow CS	Phenyl-methyl- ψ -thio-biazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CS} \end{array} \text{C-CH}_3$ O.
Benzoyl-sulfocar-bizin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-N-COC}_6\text{H}_5$ \searrow CS	Diphenyl- ψ -thio-biazolon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CS} \end{array} \text{C-C}_6\text{H}_5$ O.