

## 461. W. Marckwald: Ueber stereoisomere Thiosemicarbazide,

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

## I. Theoretischer Theil.

Die Anregung zu der im nachfolgenden beschriebenen Untersuchung verdanke ich einer zufälligen Beobachtung, die Hr. Dr. L. Marckwald bei der Bestimmung des Schmelzpunktes eines selbst dargestellten Präparates von Diphenylthiosemicarbazid machte. Die Substanz zeigte nicht scharf den von E. Fischer<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt 177°, sondern sie sinterte bei 139° deutlich zusammen, schmolz aber erst bei 176° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Erscheinung wurde um so salianter, je schneller man die Temperatur im Schmelzpunktbestimmungsapparat steigen liess. Wenn man endlich das mit der Substanz beschickte Capillarröhrchen in auf ca. 140° erhitzte Schwefelsäure eintauchte, so sah man den festen Körper sich klar verflüssigen, um nach wenigen Sekunden wieder zu einer festen weissen Masse zu erstarren, die nunmehr bei 176° schmolz. Da Hr. Dr. L. Marckwald durch äussere Umstände verhindert war, die beschriebene Erscheinung eingehender zu verfolgen, so habe ich dieselbe näher studirt. Einen Theil der im Folgenden mitgetheilten experimentellen Untersuchungen hat Hr. stud. P. Wolff ausgeführt.

Man erhält das niedrig schmelzende Diphenylthiosemicarbazid, das ich zunächst als die  $\alpha$ -Verbindung bezeichnen werde, wenn man äquimoleculare Mengen von Phenylsenföhl und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung vermischt und besonders bei Anwendung grösserer Mengen für Abkühlung sorgt. Die auskrystallisirte Substanz zeigt dann stets das oben beschriebene Verhalten und behält dasselbe auch nach dem Umkrystallisiren aus beliebigen Lösungsmitteln bei. Wird diese Verbindung nun geschmolzen und die Schmelze nach dem Erkalten umkrystallisirt, so zeigt sie sich in die höher schmelzende  $\beta$ -Verbindung verwandelt, welche nicht mehr unter 176° zusammensintert, sondern erst bei dieser Temperatur scharf schmilzt. Auch das  $\beta$ -Diphenylthiosemicarbazid behält beim Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln seine Eigenschaften unverändert bei. Man kann die Umwandlung der äusserst labilen  $\alpha$ -Verbindung in die stabile  $\beta$ -Verbindung auch noch auf einem anderen Wege erreichen. Während nämlich beide Verbindungen aus der Lösung in heissem, wässrigem Alkali beim Erkalten unverändert auskrystallisiren, genügt eine äusserst geringe Menge Salzsäure, zur siedend heissen, alkoholischen Lösung der  $\alpha$ -Verbindung gefügt, um dieselbe in das Isomere

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 122.

zu verwandeln. Dieselbe Umwandlung erreicht man, wenn auch langsam und nur theilweise, durch stundenlanges Kochen der alkoholischen Lösung. Ein Mittel, die  $\beta$ -Verbindung in die  $\alpha$ -Verbindung umzuwandeln, konnte bisher nicht aufgefunden werden.

Die der vorbeschriebenen entsprechende Erscheinung wiederholt sich im Wesentlichen bei allen bisher darauf hin geprüften Thiosemicarbaziden, welche aus aliphatischen oder aromatischen Senfölen und Phenyl- bezw. *p*-Tolylhydrazin erhalten wurden. Aus den weiter unten beschriebenen Einzelheiten sei hier nur hervorgehoben, dass der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden  $\alpha$ -Verbindung bisweilen so niedrig liegen kann, dass die Schmelztemperatur zur Umwandlung der Verbindung in die isomere nicht ausreicht. In diesem Falle erzielt man diese Ueberführung durch höheres Erhitzen, oder, wie in allen Fällen, durch Salzsäure. Die niedriger schmelzende Verbindung hat sich bisher stets als die labile erwiesen.

Zur Entscheidung der Frage, ob diese Isomerieerscheinung sich auf die Thiosemicarbazide beschränke, oder eine allgemeine Eigenschaft gewisser Thioharnstoffe sei, wurden feste und aromatische, sowie fett-aromatische Thioharnstoffe in dieser Richtung untersucht, ohne dass es gelang, hierbei irgend eine analoge Erscheinung zu beobachten. So wurde z. B. durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Methylsenföl und Anilin einerseits, und von Phenylsenföl und Methylamin andererseits ein und derselbe, auf ersterem Wege bereits von Gebhardt<sup>1)</sup> dargestellte Körper erhalten. Derselbe schmilzt bei 113° und sein Schmelzpunkt wird weder durch Erhitzen der Substanz noch durch Behandeln derselben mit Salzsäure verändert.

Eine, wenn auch geringe, Differenz in den Schmelzpunktsangaben liegt beim symmetrischen Phenyl-*p*-Tolylthioharnstoff vor. Staats<sup>2)</sup> hat diesen Körper aus *p*-Tolylsenföl und Anilin dargestellt und den Schmelzpunkt bei 136—137° angegeben, während Gebhardt<sup>3)</sup>, der Phenylsenföl und *p*-Toluidin auf einander wirken liess, den Schmelzpunkt seines Productes bei 141° fand. Meine eigene Untersuchung ergab indessen, dass die Angabe von Staats irrthümlich ist, und dass man auf beiden Wegen die gleiche Substanz erhält, deren Schmelzpunkt ich bei 142° beobachtete. Auch hier erwiesen sich alle Versuche, durch Schmelzen oder durch Behandeln mit Salzsäure eine Umwandlung der Verbindung in eine isomere zu erzielen, als vergeblich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 3038.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 137.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 3035.

Nach diesen Resultaten scheinen die Thiosemicarbazide allein aus der Klasse der Thioharnstoffe in zwei isomeren Formen auftreten zu können.

Die Gewinnung der entsprechenden Isomeren in der Gruppe der Thiocarbazine ist dadurch verschlossen, dass diese Verbindungen sich nur unter Anwendung höherer Temperaturen darstellen lassen, wodurch die Entstehung der labilen Modificationen verhindert werden dürfte.

Dass es sich übrigens bei den in redestehenden Isomeren in der That um Verbindungen von gleicher Moleculargrösse handelt, wurde durch Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Gefriermethode für ein Paar der isomeren Verbindungen erwiesen, und zwar wurden der relativen Leichtlöslichkeit wegen, wie aus dem experimentellen Theil zu ersehen, für diese Versuche die beiden Methylphenylthiosemicarbazide benutzt.

Im Uebrigen ist bisher die Untersuchung über die Natur dieser Isomerie im Wesentlichen auf die beiden Diphenylthiosemicarbazide beschränkt worden. Durch Darstellung von unter sich verschiedenen Derivaten aus diesen beiden Verbindungen liess sich zunächst feststellen, dass man es mit einer chemischen und nicht nur mit einer physikalischen Isomerie zu thun hatte. Wie alle Thioharnstoffe mit Jodmethyl leicht Additionsproducte bilden, die als die jodwasserstoff-

sauren Salze von Basen der Form  $\text{CH}_3\text{SC} \begin{array}{l} \diagup \text{NR} \\ \diagdown \text{NHR} \end{array}$  aufzufassen sind,

so reagiren auch die beiden Diphenylthiosemicarbazide leicht mit Jodmethyl unter Bildung von Salzen analoger Zusammensetzung, deren Schmelzpunkte sich in demselben Sinne unterscheiden, wie die Muttersubstanzen.

Diese beiden Salze, von denen übrigens das niedriger schmelzende sich weder durch Erhitzen noch durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in das isomere überführen lässt, zeigen in ihrem Verhalten gegen Alkali völlige Analogie mit den bekannten Jodmethylaten der Thioharnstoffe. Beide spalten unter der Einwirkung der Alkalien leicht Methylmercaptan ab, woraus sich ergibt, dass beiden Salzen Basen von der Formel  $\text{CH}_3\text{SC}:(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3)$  zu Grunde liegen.

Bevor wir den aus dieser Beobachtung sich ergebenden Schluss auf die Constitution der beiden Carbazine ziehen, wird eine Betrachtung der für diese sich ergebenden Möglichkeiten am Platz sein. Schon das bisher geschilderte Verhalten der isomeren Körper macht es sehr wahrscheinlich, dass man es nicht mit einer eigentlichen Structurisomerie zu thun hat. Bereits früher sind einzelne Derivate des Phenylhydrazins von Fehrlin und Krause<sup>1)</sup> und von Hantzsch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1574 u. 3617.

und Kraft<sup>1)</sup> in zwei isomeren Formen erhalten worden, welche, der Klasse der Hydrazone angehörend, nach Analogie mit den entsprechenden Oximen höchst wahrscheinlich als raumisomer aufzufassen sind. Im Folgenden wird der Nachweis für das Vorliegen einer Stereoisomerie in unserem Falle geliefert werden. Zuvor aber müssen alle Strukturformeln erörtert werden, die etwa zur Erklärung der hier in Frage kommenden Isomerien herangezogen werden können.

Wenn man dem einen Diphenylthiocarbazid die von Fischer angenommene Formel  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NHC_6H_5$  zuschrieb, so konnte für das andere die Formel  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot N \cdot C_6H_5$  in Frage kommen.



Diese Formel wird indessen, abgesehen davon, dass bei einer derartigen Strukturverschiedenheit der leichte Uebergang der einen Verbindung in die andere schwer verständlich erscheint, dadurch widerlegt, dass eine Verbindung von dieser Constitution stark basische Eigenschaften zeigen müsste, die beiden Carbaziden völlig abgehen. Dementsprechend vermögen sie auch mit Essigsäureanhydrid nicht zu reagiren. Endlich beweist das im experimentellen Theil näher geschilderte Verhalten des Hydrazobenzols gegen Phenylsenfö, mit welchem es sich in der Kälte überhaupt nicht, in der Hitze nur sehr langsam verbindet, wie wenig reactionsfähig die in den Hydrazinen kaum basische Gruppe —  $NHC_6H_5$  gegen Senföle ist, so dass auch dadurch eine Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenylsenfö im Sinne der zweiten Formel ausgeschlossen erscheint.

Viel näher lag bei der leichten Ueberführbarkeit des einen Diphenylthiosemicarbazids in das andere die Annahme, dass beiden Körpern die gewöhnlich als tautomer angenommenen Formeln  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NHC_6H_5$  und  $C_6H_5NH \cdot C(SH) : N \cdot NHC_6H_5$  entsprächen. Das oben geschilderte Verhalten der Isomeren gegen Jodmethyl zeigte indessen, dass beide Körper ein durch die Methylgruppe ersetzbares Wasserstoffatom an Schwefel gebunden enthalten.

Diese Forderung wird durch die beiden Formeln  $C_6H_5N : C(SH) \cdot NH \cdot NHC_6H_5$  und  $C_6H_5NH \cdot C(SH) : N \cdot NHC_6H_5$  erfüllt, welche vielleicht die Strukturverschiedenheit der beiden Carbazide darstellen konnten. In diesem Falle sollte man erwarten, dass man beim Ersatz der Hydrosulfürgruppe durch die Anilgruppe zwei verschiedene substituirt

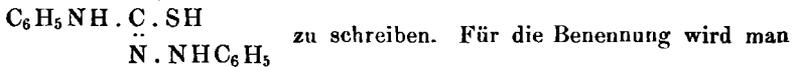
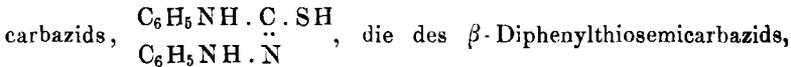
Guandine entsprechend den Formeln  $C_6H_5NHC \begin{matrix} \diagup N C_6H_5 \\ \diagdown N NHC_6H_5 \end{matrix}$   
 und  $C_6H_5NH \cdot C \begin{matrix} \diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown N \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$  erhielte. Nun wird aber in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3525.

folgenden Abhandlung: »Ueber das Diphenylanilguanidin« gezeigt werden, dass man bei der Einwirkung von Anilin und Bleioxyd auf die beiden Diphenylthiosemicarbazide ein und dasselbe Guanidinderivat erhält, welchem eine der beiden obigen Formeln zukommen muss.

Auch das Verhalten der beiden Isomeren gegen alkoholisches Kali spricht gegen die Annahme, dass in einem derselben der Atomcomplex —  $\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  enthalten sei. Sie erleiden nämlich beim Kochen mit diesem Reagens keinerlei Veränderung, während man nach dem Verhalten des Diphenylthiocarbazids<sup>1)</sup> und anderer Verbindungen in denen jene Atomgruppierung angenommen werden muss, erwarten sollte, dass hierbei eine Umwandlung der Hydrazogruppe in die Azogruppe unter Farbstoffbildung stattfände.

Wenn sich im Vorstehenden alle Structurformeln, die zur Erklärung der Isomerie der Thiosemicarbazide herangezogen werden können, als unzulänglich erwiesen haben und durch andere alsbald zu besprechende Thatsachen eine weitere Widerlegung erfahren werden, so soll nunmehr gezeigt werden, dass diese Isomerie auf der räumlichen Lagerung der Atome allein beruht. Es lässt sich nämlich experimentell erweisen, dass in den beiden Diphenylthiocarbaziden die Bindungsverhältnisse der Atome durch die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^{**} \cdot \text{C}(\text{SH})^{***} : \text{N} \cdot \text{NH}^* \text{C}_6\text{H}_5$  zum Ausdruck gebracht werden, dass aber in der  $\alpha$ -Verbindung das durch \* bezeichnete Wasserstoffatom demjenigen mit dem Index \*\*, in der  $\beta$ -Verbindung demjenigen mit dem Index \*\*\* räumlich näher steht, Ich will mich, um diese Thatsache zum Ausdruck zu bringen, der Hantzsch'schen Schreibweise und Nomenclatur bedienen, ohne mich damit für die Theorie dieses Forschers zur Erklärung der vorliegenden Raumisomerie entscheiden zu wollen. Danach ist die Formel des  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazids,

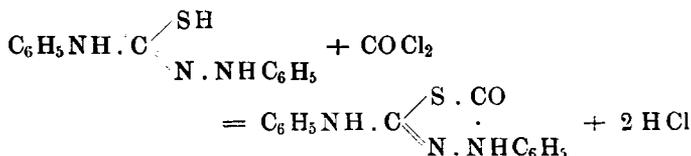


$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  die allen Verbindungen dieser Klasse gemeinschaftliche Hydrosulfürgruppe am geeignetsten zum Richtpunkt nehmen, und daher die erstere Verbindung und ihre Homologen als Anti-, die letztere dagegen mit der dazu gehörenden Klasse als Syn-Verbindungen bezeichnen.

Das Studium der Einwirkung von Phosgen auf die beiden Diphenylthiosemicarbazide führte zur Aufklärung dieser Verhältnisse. Durch Uebergiessen des »Fischer'schen Diphenylthiosemicarbazids« mit einer Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol und mehrstündiges

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 119.

Stehenlassen in der Kälte hat Freund <sup>1)</sup> das Phenylanilidothiobiazolon erhalten, welches sich nach der Gleichung:

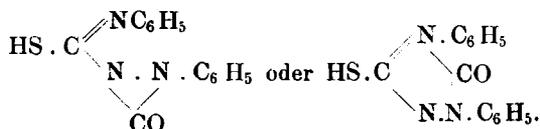


bildet. Bringt man nun die beiden Isomeren in der von Freund vorgeschriebenen Weise mit Phosgen in Reaction, so wird aus der  $\beta$ -Verbindung glatt das erwähnte Thiobiazolon erhalten, aus der  $\alpha$ -Verbindung ebenfalls in vorwiegender Menge neben sehr geringen Mengen eines Nebenproductes von völlig anderen Eigenschaften. Da nun die  $\alpha$ -Verbindung schon durch geringe Mengen Salzsäure in die  $\beta$ -Verbindung übergeführt wird, Chlorwasserstoff aber, sowie die ersten Tropfen der Phosgenlösung zu dem Thiosemicarbazid gefügt werden, reichlich gebildet wird, so lag die Annahme nahe, dass der grösste Theil der  $\alpha$ -Verbindung bereits in die isomere umgewandelt wird bevor die Hauptmenge des Phosgens, das nur langsam zur Vermeidung starker Erhitzung eingetragen werden darf, in Reaction getreten ist. Man durfte daher eine bessere Ausbeute an dem erwähnten Nebenproduct erwarten, wenn man die  $\alpha$ -Verbindung in überschüssige Phosgenlösung eintrug, anstatt umgekehrt zu verfahren. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung, denn man erhielt in diesem Falle etwa die Hälfte des angewandten  $\alpha$ -Diphenylthiobiazolons in Form der neuen Verbindung, während die andere Hälfte wiederum in den Freund'schen Körper übergeführt wurde. Dagegen liefert die  $\beta$ -Verbindung auch beim Eintragen in die Phosgenlösung glatt das Thiobiazolon.

Die neue Verbindung nun erwies sich durch Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen als isomer mit dem Phenylanilthiabiazon. Sie besitzt saure Eigenschaften, denn sie löst sich in Alkalien und selbst in kohleensauren Alkalien in der Kälte auf und bildet mit vielen Schwermetallen unlösliche Salze, während das Thiobiazolon völlig indifferent gegen Basen, wie Säuren ist. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die neue Verbindung noch die Hydrosulfürgruppe unverändert enthält und dies wird dadurch bewiesen, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf diesen Körper das Jodhydrat einer um eine Methylgruppe reichereren, basischen Verbindung erhalten wird, welche die Methylgruppe an Schwefel gebunden enthält. Dieselbe spaltet nämlich beim Kochen mit Alkalien Methylmercaptan ab. Hiernach können für das Product der Einwirkung von Phosgen auf  $\alpha$ -Di-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2456; XXIII, 2821; XXIV, 4178.

phenylthiocarbazid nur noch zwei Formeln in Betracht kommen, nämlich:



Die erstere Formel ist abgesehen von den obigen Auseinandersetzungen auch deshalb unwahrscheinlich, weil die oben citirten Untersuchungen Freund's ergeben haben, dass Phosgen auf Derivate des Phenylhydrazins selbst dann nicht unter Bildung des Complexes

—  $\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   $\begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \\ \quad \quad \quad \searrow \text{CO} \end{array}$  einwirkt, wenn es, wie im Falle des Dianilthio-

biazolons  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \cdot \text{CO} \\ \searrow \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  keine Gelegenheit zu einer Einwirkung im anderen Sinne hat.

Diese Formel wird aber völlig dadurch widerlegt, dass es, wie im experimentellen Theil näher ausgeführt ist, gelingt, den Schwefel durch Oxydationsmittel aus der Verbindung zu eliminiren und so eine durchaus beständige, sehr schwach basische Verbindung

zu erhalten, welche nach der Formel  $\text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \searrow \text{CO} \end{array}$  oder

$\text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{CO} \\ \quad \quad \quad \searrow \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  constituirt sein muss. Die angeführten Eigen-

schaften beweisen aber, dass die erstere Formel für die in Rede stehende Verbindung nicht in Frage kommen kann. Dieselbe müsste dann als Amidin eine ausgesprochene Base, vor Allem aber gegen Wasser, Alkalien u. s. w. äusserst unbeständig sein, während das Gegentheil davon der Fall ist. Umgekehrt stehen die Eigenschaften der Verbindung mit der zweiten Formel durchaus in Einklang, so dass also diese Verbindung unter Zugrundelegung der Hantzsch'schen Nomenklatur als Diphenylimidobiazolon zu bezeichnen ist. Demnach stellt die diese Verbindung liefernde Schwefelverbindung das

Diphenylimidobiazolonyl- $\mu$ -mercaptan  $\text{HS} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{CO} \\ \quad \quad \quad \searrow \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

dar.

Wenn sich nun ein Körper von dieser Constitution nur aus dem  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid bildet, die  $\beta$ -Verbindung dagegen glatt

das Phenylanilthioiazolon  $C_6H_5NH \cdot \overset{\text{S}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \\ \cdot\cdot \end{array} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot C_6H_5$  liefert, so ist

damit der Nachweis erbracht, dass erstere Verbindung das Antidiphenylthiosemicarbazid  $HS \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot NH \cdot C_6H_5$ , letztere dagegen das

Syndiphenylthiosemicarbazid  $C_6H_5NH \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot SH$  darstellt. Man

ersieht aus diesen Formeln leicht, dass die beiden Verbindungen zwar zwei verschiedene Jodmethylate, nicht aber zwei verschiedene Diphenylanilguanidine liefern konnten; denn ersetzt man in beiden Formeln die Hydrosulfürgruppe durch die Anilgruppe, so entsteht dasselbe Formelbild.

Im Vorstehenden habe ich gezeigt, dass die beiden Diphenylthiosemicarbazide als raumisomer aufgefasst werden müssen. Es bleibt mir noch die Frage zu erörtern, wie die beiden zur Erklärung der Stereoisomerie der Oxime und Hydrazone aufgestellten Theorien von Hantzsch und Werner einerseits und von V. Meyer und Auwers andererseits sich zu dieser neuen Stereoisomerie stellen. Indem ich beide Theorien als bekannt voraussetze, erinnere ich nur daran, dass nach der erstgenannten Hypothese unsere Isomerie im wesentlichen auf der räumlichen Lagerung der am Stickstoff haftenden Anilgruppe, nach der letztgenannten dagegen auf der räumlichen Lage des typischen Wasserstoffatoms dieser Gruppe beruhen müsste. Während also die Hantzsch'sche Theorie in den früher von mir benutzten Formeln zum Ausdruck gelangt, wird die Meyer'sche

$C_6H_5NHC \cdot SH$   $C_6H_5NH \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot SH$   
 durch die Formeln  $\begin{array}{c} \text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \\ \cdot\cdot \\ \text{N} \cdot C_6H_5 \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{H} \\ \cdot\cdot \\ \text{N} \cdot C_6H_5 \end{array}$

wiedergegeben.

Die bisher mitgetheilten Thatsachen werden durch die eine wie durch die andere Hypothese gleich gut erklärt. Indessen sollte man nach der Hantzsch'schen Theorie erwarten, dass ebenso wie die Thiosemicarbazide auch die übrigen Thiobarnstoffe in zwei isomeren Formen auftreten würden, dies ist indessen, wie oben gezeigt wurde, nicht der Fall, und diese Thatsache erregt dieselben Bedenken gegen diese Hypothese wie das von V. Meyer betonte Fehlen isomerer Aldehyd- und Ketonderivate der primären Basen. Eine weitere Aufklärung in dieser Richtung liess sich durch das Studium der aus asymmetrisch substituirten Phenylhydrazinen entstehenden Thiosemicarbazide erwarten. Nach der Hantzsch'schen Theorie müssten zwei Körper



Ber. für $C_{13}H_{13}N_3S$	Gefunden
S 13.17	13.46 pCt.

$\beta$ -Diphenylthiosemicarbazid. Schwerer löslich in allen Lösungsmitteln als die  $\alpha$ -Verbindung. Schmp.  $176^\circ$ .

Ber. für $C_{13}H_{13}N_3S$	Gefunden
S 13.17	13.32 pCt.

E. Fischer<sup>1)</sup> giebt als Schmelzpunkt des Diphenylthiosemicarbazids  $177^\circ$  an.

$\alpha$ -Phenyl-*p*-tolylthiosemicarbazid  $C_7H_7NH \cdot C(SH) : NNHC_6H_5$  aus *p*-Tolylsenföl und Phenylhydrazin. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Benzol, leichter in den heissen Lösungsmitteln. Sintert gegen  $150^\circ$  zusammen, indem es in die  $\beta$ -Verbindung übergeht.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
N 16.34	16.82 pCt.

$\beta$ -Phenyl-*p*-tolylthiosemicarbazid. Sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Aceton und Alkohol auch in der Hitze. Schmelzpunkt  $176^\circ$ .

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
S 12.45	12.10 pCt.

$\alpha$ -*p*-Tolylphenylthiosemicarbazid  $C_6H_5NH \cdot C(SH) : NNHC_7H_7$  aus Phenylsenföl und *p*-Tolylhydrazin. Schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Schmelzpunkt  $123^\circ$ . Geht beim Schmelzpunkt in die  $\beta$ -Verbindung über.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
S 12.45	12.95 pCt.

$\beta$ -*p*-Tolylphenylthiosemicarbazid. Schwerer löslich als die isomere Verbindung. Schmelzpunkt  $175^\circ$ .

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
S 12.45	12.57 pCt.

$\alpha$ -Phenylmethylthiosemicarbazid,  $CH_3NH \cdot C(SH) : N \cdot NHC_6H_5$  aus Methylsenföl und Phenylhydrazin. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Chloroform, sehr leicht in den heissen Lösungsmitteln, etwas löslich in heissem Wasser. Schmelzpunkt  $90-91^\circ$ . Geht beim Schmelzpunkt nicht in die  $\beta$ -Verbindung über, wohl aber beim Erhitzen auf etwa  $130^\circ$ . Dieser Körper ist schon früher von Dixon<sup>2)</sup> erhalten worden, der den Schmelzpunkt bei  $88-89^\circ$  fand.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 122.

<sup>2)</sup> Dixon, Chem. Soc. 1890, I, 261.

Ber. für $C_8H_{11}N_3S$	Gefunden
N 23.20	23.41 pCt

$\beta$ -Phenylmethylthiosemicarbazid. Ziemlich leicht löslich in kaltem Aceton und Eisessig, weniger in Alkohol und Benzol, leicht in den heissen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt  $163-164^\circ$ .

Ber. für $C_8H_{11}N_3S$	Gefunden
N 23.20	23.54 pCt.

Von den beiden letzteren Verbindungen wurde das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode durch Gefrierpunkts-erniedrigung bestimmt.

I.  $\alpha$ -Phenylmethylthiosemicarbazid. Angewandtes Lösungsmittel 22.95 g Eisessig. Erstarrungspunkt  $3.568^\circ$  (nach der willkürlichen Skala eines in hundertstel Grade getheilten Beckmann'schen Thermometers).

Mittel der gefundenen Moleculargew. 202
Berechnetes Moleculargew. 181

II.  $\beta$ -Phenylmethylthiosemicarbazid.

Mittel der gefundenen Moleculargew. 192
Berechnetes Moleculargew. 181

Einwirkung von Jodmethyl auf die beiden Diphenylthiosemicarbazide.

Wird das  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid in heissem Aceton gelöst und mit Jodmethyl im Ueberschuss versetzt, so geht die Vereinigung nach mehrstündigem Stehen vor sich. Verdunstet man nunmehr das Aceton schnell, so hinterbleibt ein Syrup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Lässt man aber die Lösung in einem enghalsigen offenen Gefäss stehen, so dass sie sehr langsam abdampft, so scheiden sich nach einigen Tagen grosse, schwach gelbliche, zu Warzen vereinigte Krystalle ab. Dieselben sind in kaltem Alkohol wenig, in heissem und in Aceton leicht, in Benzol sehr schwer löslich. In Wasser lösen sie sich beim Kochen unter geringer Zersetzung auf. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmelzen die rein weissen Nadeln bei  $164^\circ$ . Die Jodbestimmung bewies, dass die

erwartete Verbindung  $C_6H_5NHC \begin{matrix} \diagup NNHC_6H_5 \\ \diagdown SCH_3 \end{matrix}$ . HJ vorlag.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_3SJ$	Gefunden
J 32.98	32.54 pCt.

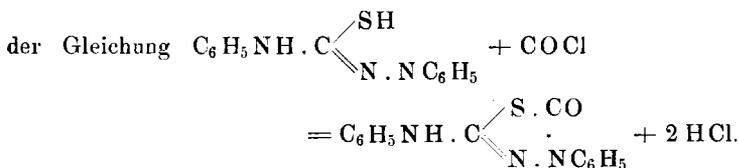
$\beta$ -Diphenylthiosemicarbazid vereinigt sich unter gleichen Bedingungen mit Jodmethyl, doch ist das entstehende Salz noch schwerer und unvollkommener zur Krystallisation zu bringen. Es wird in weissen, bei 245<sup>0</sup> schmelzenden Krystallen erhalten, die in denselben Lösungsmitteln wie die  $\alpha$ -Verbindung, jedoch erheblich schwerer löslich sind.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> SJ	Gefunden
J 32.98	32.62 pCt.

Es wurde vergeblich versucht, die  $\alpha$ -Verbindung durch Schmelzen oder durch Kochen der alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure in die isomere Verbindung überzuführen. Aus beiden Körpern lässt sich leicht durch Erhitzen mit Alkali, ja schon durch Kochen mit Wasser Mercaptan abspalten. Die aus den Salzen abgeschiedenen Basen wurden als dickflüssige, nicht krystallisierende Oele erhalten, die nicht weiter untersucht wurden.

#### Einwirkung von Phosgen auf die Diphenylthiosemicarbazide.

Wird  $\beta$ -Diphenylthiosemicarbazid mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluollösung stehen gelassen, so erhält man glatt das a. a. O. von Freund beschriebene Phenylanilidothiobiazolon nach



Die einzige Abweichung, die dieser Körper von der dort gegebenen Beschreibung zeigt, ist seine Beständigkeit gegen alkalische Bleilösung. Er wird durch dieselbe nicht, wie Freund angiebt, entschwefelt, und dürfte die gegentheilige Beobachtung an einem Präparat gemacht sein, das nicht ganz frei von Diphenylthiosemicarbazid war.

Uebergiesst man  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid mit Phosgenlösung, so tritt in gleicher Weise, wie bei der  $\beta$ -Verbindung, Reaction ein, die sich durch starke Erhitzung bemerkbar macht. Nach mehrstündigem Stehen lässt sich aus dem Reactionsproduct, nachdem das überschüssige Phosgen und das Toluol verdunstet ist, durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol in reichlichen Mengen ebenfalls das Phenylanilidothiobiazolon gewinnen. Wenn man aber das rohe Reactionsproduct mit Ammoniak oder Sodalösung auszieht, so

gehen geringe Mengen einer anderen Verbindung in Lösung, welche durch Säuren in weissen Flocken ausgefällt wird. Man erhält diesen Körper in reichlicher Ausbeute bis zur Hälfte des Gewichtes des angewandten Thiosemicarbazids, wenn man in überschüssige Phosgenlösung das  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid unter guter Kühlung einträgt und alsdann wiederum einige Stunden stehen lässt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Phosgens und des Toluols zieht man den Rückstand unter starkem Durchschütteln mit wässrigem Ammoniak aus und filtrirt von dem ungelösten Phenylanilidothiobiazolon ab. Das Filtrat erstarrt beim Ansäuern mit Salzsäure zu einem weissen Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so weisse, bei  $219-221^{\circ}$  schmelzende Krystalle, die sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wenig, in Eisessig etwas mehr, in heissem Alkohol und Eisessig sehr leicht lösen. Die neue Verbindung ist, wie die folgenden Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen zeigen, mit dem Phenylanilidothiobiazolon isomer.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3OS$		Gefunden		
C	62.45	62.72	—	— pCt.
H	4.09	4.43	—	— »
N	15.61	—	15.89	— »
S	11.90	—	—	12.05 »
O	5.95	—	—	— »

Mittel der gefundenen Moleculargew. 280.5  
 Berechnetes Moleculargew. . . . . 269.

Aus den Erörterungen des theoretischen Theiles ergibt sich, dass die Verbindung nach der Formel  $HS \cdot C \cdot N \cdot C_6H_5$  constituirte ist

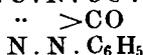


und dass sie demnach als Diphenylimidobiazolonyl- $\mu$ -mercaptan bezeichnet werden kann. Auf den sauren Charakter der Verbindung ist schon hingewiesen. Ihre Lösung in Ammoniak giebt nach Verdunsten der überschüssigen Base mit den Lösungen vieler Schwermetallsalze unlösliche, selbst gegen verdünnte Mineralsäuren beständige Niederschläge. So entsteht mit Bleiacetat eine hellgelbe, krystallinische, mit Kupfersulfat eine schmutzig grüne, amorphe, mit Quecksilberchlorid zuerst eine goldgelbe, amorphe, bald aber hellgelb und krystallinisch werdende, mit Quecksilberoxydulnitrat eine schmutzig graue, amorphe Fällung. Das Silbersalz wird durch Silbernitrat als weisse, amorphe, schwammige Masse gefällt, die sich am Licht schnell violett färbt und

so hartnäckig Silbernitrat einschliesst, dass es zur völligen Reinigung wiederholt mit Wasser ausgekocht werden muss.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_3OSAg$	Gefunden
Ag 28.72	29.45 pCt.

Wird das Mercaptan in Chloroform- oder Alkohollösung mit Jodmethyl einen Tag lang stehen gelassen, so scheiden sich gelbliche Krystalle ab, die beim Waschen mit Aether rein weiss werden. Sie sind in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Alkohol leichter, in heissem Wasser sehr leicht, in Aether und Chloroform sehr wenig löslich und schmelzen bei 155—156°. Der Körper stellt, wie zu erwarten, das jodwasserstoffsäure Salz des Diphenylimidobiazolonyl- $\mu$ -methylsulfid,  $CH_3S.C.N.CO.C_6H_5$ , dar, ist aber



nicht nach der Formel  $C_{15}H_{13}N_3OS.HJ$ , sondern nach der Formel  $2(C_{15}H_{13}N_3OS).HJ$  zusammengesetzt, wie die folgenden Jodbestimmungen, von denen die erste mit aus Wasser umkrystallisirter Substanz die zweite mit dem Rohproduct ausgeführt wurde, beweisen.

Ber. für $2(C_{15}H_{13}N_3OS)HJ$	Gefunden
J 18.30	18.20 18.50 pCt.

Die Base wird aus der wässerigen Lösung des Jodids durch starke Pottaschelösung in Form feiner, weisser Nadelchen abgeschieden, die durch Alkali besonders in der Hitze unter Abspaltung von Methylmercaptan zersetzt werden. Sie ist in kaltem Wasser etwas, in heissem Wasser sehr löslich; ebenso verhält sie sich gegen Benzol, während sie sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig auch in der Kälte leicht auflöst. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt sie bei 185°.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3OS$	Gefunden
C 63.60	63.63 — — pCt.
H 4.59	4.80 — — »
N 14.84	— 15.16 — »
S 11.31	— — 11.01 »
O 5.66	— — — »

Wegen der auffallenden Zusammensetzung des Jodids und des alsbald zu beschreibenden Platinsalzes wurde die Formel der Base durch Moleculargewichtsbestimmungen in Benzol- und Eisessiglösung sichergestellt.

Mittel der gefundenen Mol.-Gew. 298.

Berechnetes Mol.-Gew. 283.

Die Base löst sich in Mineralsäuren auf, doch sind die Salze meist ziemlich schwer löslich. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, das in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich ist und aus der heissen, wässrigen Lösung langsam in orangerothern, bei 186° unter Zersetzung schmelzenden Prismen herauskommt. Auch dieses Salz besitzt nicht die normale Zusammensetzung, sondern ist nach der Formel  $4(C_{15}H_{13}N_3OS) \cdot H_2PtH_2PtCl_6$  zusammengesetzt.

Ber. für $4(C_{15}H_{13}N_3OS) \cdot H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 12.62	12.80 pCt.

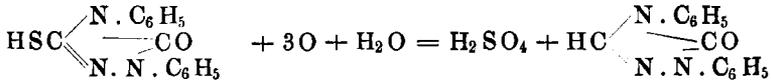
Wie im theoretischen Theil auseinander gesetzt ist, war es für die Erkenntniss der Constitution der vorliegenden Verbindungen von Wichtigkeit aus dem Diphenylimidobiazolonyl- $\mu$ -mercaptan den Schwefel zu eliminiren. Nun hatte ich schon früher gelegentlich der Untersuchung der  $\mu$ -Mercaptane der Imidazolreihe beobachtet, dass die

Verbindungen, welche den Atomcomplex  $HS \cdot C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$  enthalten, mit

verdünnter Salpetersäure in der Regel so reagiren, dass sich neben Schwefelsäure der Atomcomplex  $HC \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$  bildet. Versuche, diese Re-

action auf das in Rede stehende Mercaptan anzuwenden, zeigten indessen, dass schon beim Eintragen desselben in kalte, verdünnte Salpetersäure Nitrirung eintritt, die sich durch intensive Gelbfärbung der eingetragenen Substanz zu erkennen giebt. Erwärmt man nunmehr, so tritt eine heftige Reaction ein, indem sich Schwefelsäure bildet, daneben aber ein schmieriges Product, das zu weiterer Untersuchung nicht einlud. Die Oxydation musste daher mit einem anderen Mittel versucht werden, und es erwies sich Wasserstoffsperoxyd als geeignet. Löst man das Mercaptan in überschüssiger Sodalösung auf und versetzt mit wenig mehr als der berechneten Menge Wasserstoffsperoxydlösung, so tritt allmählich eine geringe Erwärmung ein, während sich feine, hellgelbe Nadeln abscheiden. Die Reaction ist nach etwa einstündigem Stehen beendet, wenn das Filtrat mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr giebt. Man filtrirt dann ab und kann im Filtrat die Schwefelsäure nachweisen. Die auf dem Filter bleibenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt, und so in Form weisser Nadelchen erhalten, die bei 249° schmelzen und sich in Wasser nicht, in Aether, Benzol und Alkohol in der Kälte wenig, in

der Hitze etwas leichter, in Eisessig auch in der Kälte sehr leicht lösen. Die Analysen des Körpers, sowie die Moleculargewichtsbestimmung bewiesen, dass er sich nach der Gleichung



gebildet hatte.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden	
C	70.88	70.66	— pCt.
H	4.64	4.53	— »
N	17.72	—	18.10 »
O	6.75		

Mittel der gefundenen Mol.-Gew. 258

Berechnetes Mol.-Gew. 237

Diese Verbindung, die als Diphenylimidobiazolon zu bezeichnen ist, bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert; in wässrigen Mineralsäuren löst sie sich beim Erhitzen auf, kommt aber beim Erkalten unverändert heraus, besitzt also nur äusserst schwach basische Eigenschaften.

#### Thiosemicarbazide aus substituirten Phenylhydrazinen.

Aus oben angegebenen Gründen wurden einige Thiosemicarbazide aus substituirten Phenylhydrazinen und Senfölen dargestellt und festgestellt, dass sich bei ihnen keine Isomerien zeigten, dass sie sich weder beim Schmelzen noch bei der Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure veränderten. Diese Körper seien im Folgenden kurz beschrieben.

Triphenylthiosemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , bildet sich bei mehrtägigem Stehen in der Kälte oder bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung von Phenylsenföl und *as*-Diphenylhydrazin. Es ist schwer löslich in Aether, Alkohol und kaltem Eisessig, leicht löslich in heissem Eisessig. Es schmilzt bei  $181^\circ$  und zersetzt sich beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt, so dass sich nur kleine Mengen durch vorsichtiges Schmelzen im Paraffinbade unzersetzt verflüssigen lassen.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$	Gefunden
S	10.03	10.21 pCt.

X. Diphenylmethylthiosemicarbazid,  $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , bildet sich aus Methylsenföl und *as*-Diphenylhydrazin unter den gleichen Bedingungen wie der vorbeschriebene Körper. Es ist in

Aether, kaltem Alkohol und Eisessig schwer, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in heissem Eisessig leicht löslich und schmilzt bei 203–204°, in grösseren Mengen ebenfalls unter Zersetzung.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
S 12.45	12.33 pCt.

Diphenylallylthiosemicarbazid,  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot N(C_6H_5)C_3H_5$ , entsteht bei kurzem Stehen von Phenylsenföl und *as*-Allylphenylhydrazin in der Kälte. Dasselbe ist bereits von Michaelis und Claessen<sup>1)</sup> beschrieben worden, welche den Schmelzpunkt bei 103° fanden, während ich 108° beobachtete. Dieser Körper wurde erheblich über seinen Schmelzpunkt bis auf 160° erhitzt, doch fand auch hier keine Umwandlung in eine isomere Verbindung statt.

Ber. für $C_{16}H_{17}N_3S$	Gefunden
S 11.31	11.52 pCt.

Diphenylmethylthiosemicarbazid,  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot N \cdot (CH_3)C_6H_5$ , ist bereits von E. Fischer<sup>2)</sup> aus Phenylsenföl und *as*-Methylphenylhydrazin erhalten worden. Nach mehrstündigem Stehen der alkoholischen Lösung der Komponenten in der Kälte krystallisirt es aus und zeigt sofort scharf den von Fischer angegebenen Schmelzpunkt von 154°.

Dimethylphenylthiosemicarbazid,  $CH_3NH \cdot CS \cdot NH \cdot N \cdot (CH_3)C_6H_5$ , bildet sich beim Vermengen der alkoholischen Lösungen von Methylsenföl und *as*-Methylphenylhydrazin nach mehrstündigem Stehen in der Kälte oder kurzem Kochen. Es krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die in kaltem Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Eisessig leichter, in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig sehr leicht löslich sind und bei 162.5° schmelzen.

Ber. für $C_9H_{13}N_3S$	Gefunden
S 16.41	16.32 pCt.

Dimethylphenylthiosemicarbazid,  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot N \cdot (CH_3) \cdot NHC_6H_5$ , entsteht, wenn man Phenylsenföl und *s*-Methylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung zusammenbringt, wobei sich die Lösung sehr stark erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisirt beim Reiben der Gefässwände die neue Verbindung in weissen Nadelchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 175° schmelzen. Der Körper ist in kaltem Alkohol und Aether schwer, in Benzol etwas leichter, in heissem Alkohol und Benzol sehr leicht löslich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2237.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 166.

Dass ihm die angegebene und nicht die isomere Formel  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot N \cdot (C_6H_5) \cdot NHCH_3$  zukommt folgt aus der Heftigkeit, mit welcher sich das *s*-Methylphenylhydrazin mit dem Senföl verbindet, da, wie bereits erwähnt worden ist und alsbald näher beschrieben werden wird, das Hydrazobenzol sich nur sehr träge mit Phenylsenföl vereinigt.

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
S 12.45	12.18 pCt.

Obwohl Hydrazobenzol keine basischen Eigenschaften zeigt, so vermag es doch mit Phenylsenföl unter Bildung eines Thioharnstoffs zu reagiren. Aber die Bildung dieser Verbindung von der Formel  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot N \cdot (C_6H_5) \cdot NHC_6H_5$ , die man als symmetrisches Triphenylthiosemicarbazid bezeichnen kann, vollzieht sich in der Kälte überhaupt nicht und beim Kochen der alkoholischen Lösung der Componenten erst nach mehreren Stunden vollständig.

Die neue Verbindung ist in Alkohol und Aether auch in der Hitze schwer, in siedendem Benzol, Toluol und Eisessig aber ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 173—174°. Sie verwandelt sich weder beim Schmelzen, noch beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure.

Ber. für $C_{19}H_{17}N_3S$	Gefunden
S 10.03	10.40 pCt.
N 13.17	13.57 »

Zum Beweise dafür, dass diese Verbindung nicht etwa ein Benzidinderivat der Formel  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHC_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2$  darstelle, wurde sie mit der äquimolekularen Menge Phenylsenföl in alkoholischer Lösung gekocht. Es hätte sich dann der aus Benzidin und Phenylsenföl leicht entstehende Thioharnstoff <sup>1)</sup>  $C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$   
 $C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$  bilden müssen, während thatsächlich keine Einwirkung stattfand.

Ich beabsichtige die Untersuchung der Thiosemicarbazide fortzusetzen und dieselbe auch auf ähnlich constituirte Hydrazinderivate auszudehnen.

<sup>1)</sup> Vergl. Schiff, diese Berichte XI, 833.