

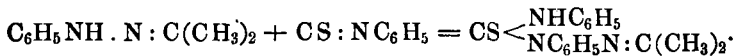
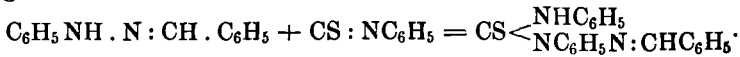
285. Th. Vahle: Ueber einige Derivate des α -Diphenylsemicarbazides und des α -Diphenylsulfosemicarbazides.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

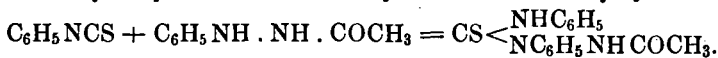
(Eingegangen am 15. Juni.)

Durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenylhydrazin erhielt E. Fischer¹⁾ eine Verbindung von der Formel $C_6H_5NH \cdot NHCSNHC_6H_5$, welche er als Diphenylsulfosemicarbazid bezeichnete. Mit dieser ist ein zweites Sulfosemicarbazid isomer, von der Constitution $CS \left\langle \begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5NH_2 \end{array} \right.$, welches im Nachfolgenden als α -Diphenylsulfosemicarbazid bezeichnet und von dem ersten als β -Verbindung, entsprechend dem Schema $\overset{\beta}{NH_2} \cdot \overset{\alpha}{NH} \cdot CS \cdot NH_2$ unterschieden werden soll. Diese α -Verbindung ist noch nicht bekannt; es ist mir aber gelungen, Derivate derselben zu erhalten und zwar bevor noch G. Pulvermacher²⁾ das entsprechende Thiosemicarbazid, $CS \left\langle \begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ NHNH_2 \end{array} \right.$, beschrieben hatte³⁾.

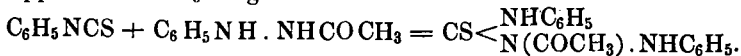
Das Benzaldehyd- und das Acetonderivat des α -Diphenylsulfosemicarbazides entstehen durch Addition von Phenylsenföl zu den entsprechenden Phenylhydrazonen beim Erhitzen der Componenten im zugeschmolzenen Rohr.



Säurederivate dieses α -Diphenylsulfosemicarbazides sowie des α -Diphenylsemicarbazides entstehen durch Addition von Phenylsenföl oder Phenylisocyanat zu den Säurehydraziden des Phenylhydrazins:



Die Constitution dieser Verbindungen ist allerdings nicht sicher festgestellt; möglicherweise sind dieselben auch Derivate des β -Diphenylsemi- oder sulfosemicarbazides, indem das Wasserstoffatom der Gruppe $NHCOCH_3$ reagirt:



Doch ist die erstere Formel wahrscheinlicher, da die Acetylgruppe stärker elektronegativer ist wie die Phenylgruppe.

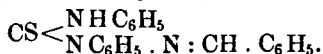
1) Ann. d. Chem. 190, 122.

2) Diese Berichte 26, 2812 und 27, 613.

3) Die nachfolgende Abhandlung ist ein Auszug der Inauguraldissertation des Verfassers: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat und Phenylsenföl auf β -Säurehydrazide und Hydrazone, Rostock 1893. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimenteller Theil.

Benzylidenhydrazondiphenylsulfosemicarbazid,



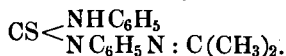
Erhitzt man moleculare Mengen von Benzylidenphenylhydrazon und Phenylsenföf im geschlossenen Rohr 12—14 Stunden lang auf 175—180°, so erhält man ein Oel von hellgelber bis hellbrauner Farbe, welches in absolutem Alkohol gelöst, nach einiger Zeit Krystalle liefert, die nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Die Analyse lieferte auf obige Formeln stimmende Zahlen:

Ber. Procente: N 12.69, S 9.67.

Gef. » » 12.44, » 9.88.

Das Benzylidenhydrazon des α -Diphenylsulfosemicarbazides bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 182° schmelzen und in Aceton und Alkohol leicht, etwas schwerer in Eisessig und Benzol löslich sind. Fehling's Lösung wird erst bei lebhaftem Kochen mit der Verbindung reducirt. Ammoniakalische Silberlösung ist in der Kälte ohne Wirkung; in der Wärme erfolgt Bildung von Schwefelsilber. Die Verbindung ist sowohl in concentrirter Salzsäure als auch in verdünnter Natronlauge unlöslich.

Acetonderivat des α -Diphenylsulfosemicarbazides,

Die Verbindung wird entsprechend der vorhergehenden durch 20—24 stündiges Erhitzen molecularer Mengen von Phenylsenföf und Acetonphenylhydrazon im Wasserbade erhalten. Das gebildete dunkelbraune Oel wird in Alkohol gelöst und die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.84, H 6.00, N 14.84, S 11.31.

Gef. » » 68.18, » 6.52, » 14.60, » 11.19, 11.42.

Das Acetonderivat des α -Diphenylsulfosemicarbazides bildet weisse, dicke Nadeln, welche bei 160° schmelzen und in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig leicht löslich sind. Fehling's Lösung wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme ein. Ammoniakalische Silberlösung ist in der Kälte ebenfalls ohne Wirkung, in der Wärme findet Abscheidung von Schwefelsilber statt. Verdünnte Natronlauge wirkt nicht ein, concentrirte Salzsäure löst die Verbindung in der Wärme ziemlich leicht und aus dieser Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser die unveränderte Substanz nicht, auf Zusatz von viel Wasser allmählich, auf Zusatz von Alkali sofort völlig wieder ausgeschieden. Die Verbindung ist also wie das Acetonphenylhydrazon eine schwache Base. Eine Abspaltung des Acetonrestes, bezw. die Bildung des freien α -Diphenylsulfosemicarbazides gelang bis jetzt nicht.

Säurederivate des α -Diphenylsemi- und -sulfosemi-
carbazides.

Primäre und secundäre Amine verbinden sich bekanntlich mit Phenylisocyanat sowohl wie mit Phenylsenföl leicht zu substituirten Harnstoffen und auch die Acetylverbindungen der primären Amine sind hierzu noch befähigt, indem z. B. Phenylisocyanat sich mit Acetanilid nach Kühn¹⁾ zu Diphenylacetylharnstoff $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N. C}_2\text{H}_5\text{O. C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ vereinigt, während Benzanilid in ganz anderer Weise mit dem Phenylisocyanat reagirt.²⁾ Es schien mir nicht uninteressant, das Verhalten der genannten Substanzen gegen Säurehydrazide festzustellen, zumal nach früheren Versuchen von Michaelis und Burmeister³⁾ mit dem Malonsäureesterphenylhydrazid so wohlcharakterisirte Verbindungen zu erwarten waren. In der That ergab sich, dass sich die Hydrazide der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure, Phenylessigsäure, Zimmtsäure leicht mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl verbinden, während bei den Hydraziden der mehrbasischen Säuren: Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure entsprechende Verbindungen nicht zu erhalten waren.

Die Constitution der gut, meist in Nadeln krystallisirenden Körper ist, wie schon in der Einleitung angegeben, wahrscheinlich die, dass das Wasserstoffatom der Gruppe $\text{NH C}_6\text{H}_5$ des Hydrazides mit dem Phenylisocyanat oder dem Phenylsenföl zu dem Rest $\text{CS NH C}_6\text{H}_5$ zusammengetreten ist und so Säurederivate des α -Diphenylsemi- oder -sulfosemicarbazides entstanden sind.

Acetyl- α -Diphenylsemicarbazid, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{N C}_6\text{H}_5 \text{ NH C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Zur Darstellung dieser (sowie der meisten entsprechenden Verbindungen) erhitzt man 1 g des Hydrazides mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat im Reagensglas vorsichtig bis zur völligen Verflüssigung und setzt das Erwärmen so lange fort, bis der Geruch nach dem Cyanat fast verschwunden ist. Es hinterbleibt dann eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer farblosen, glasähnlichen Masse erstarrt. Aus der Lösung derselben in heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung beim Erkalten leicht aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein und farblos erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 15.61,
Gef. » » 15.74, 15.87.

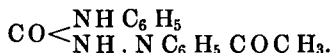
Das Acetyl- α -Diphenylsemicarbazid bildet kleine, weisse Nadeln, welche bei 175—176° schmelzen und in Alkohol, heissem Benzol und

1) Diese Berichte 8, 1181. 2) Diese Berichte 18, 1476.

3) Diese Berichte 24, 1800.

Chloroform leicht, in Aether schwer und in Petroläther nicht löslich sind. Fehling's Lösung wird in der Kälte nicht, in der Wärme sofort unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt.

Durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Essigsäureanhydrid auf das (aus Phenylisocyanat und Phenylhydrazin erhaltene) Diphenylsemicarbazid, $C_6H_5NH.NH.CO.NH.C_6H_5$, entstehen allmählich farblose Krystalle, deren Menge durch Zusatz von Wasser und Erwärmen (zur Zerstörung des Anhydrids) erheblich vermehrt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen diese bei 183° und ergaben sich als Monacetyl- β -Diphenylsemicarbazid, wahrscheinlich von der Constitution

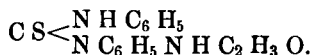


Analyse: Ber. Procente: N 15.61.

Gef. » » 15.33, 15.87.

Durch Acetylierung des β -Diphenylsemicarbazides erhält man also eine Acetylverbindung, die mit dem Einwirkungsproduct des Phenylcyanates auf Acetylphenylhydrazin nicht identisch ist.

Acetyl- α -Diphenylsulfosemicarbazid,



Die Verbindung wird am besten durch 12—14stündiges Erhitzen von Acetylphenylhydrazid (etwa je 3 g) mit der berechneten Menge Phenylsenföl im geschlossenen Rohr auf 175 — 180° erhalten. Das Reactionsproduct ist eine glasähnliche, gelbbraune Masse, welche durch Lösen in heissem Alkohol fast farblose Krystalle liefert. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich Druck, indem ein unangenehm riechendes Gas entwich.

Analyse: Ber. Proc.: N 14.74, S 11.23.

Gef, » » 14.94, » 11.62.

Das Acetyl- α -Diphenylsulfosemicarbazid bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 131 — 132° schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die vorhergehende Verbindung zeigen. Die Verbindung ist unlöslich in verdünnter Natronlauge.

Formyl- α -Diphenylsemicarbazid, $CO \begin{array}{l} \text{NHC}_6H_5 \\ \text{NC}_6H_5NH.CO. \end{array}$

Das Formylphenylhydrazid wurde nach der von F. Just¹⁾ angegebenen Methode durch Erhitzen von Phenylhydrazin und Formamid im Oelbad auf 130° dargestellt. Die Einwirkung des Phenylisocyanats auf diese Verbindung geschah wie bei dem Acetylderivat angegeben.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1201.

Das Formyl- α -Diphenylsemicarbazid bildet kleine farblose Nadeln, welche bei 171—172° schmelzen und sich ganz ähnlich wie die entsprechende Acetylverbindung verhalten.

Analyse: Berechnet Procente: N 16.47.
Gef. » • 16.61.

Die entsprechende Schwefelverbindung, das

Formyl- α -Diphenylsulfosemicarbazid, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \text{NHCOH} \end{matrix}$, wird durch Erhitzen des Formylphenylhydrazides mit Phenylsenföl im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhalten. Das Reactionsproduct ist ein mit Krystallen durchsetztes Oel und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Berechnet Procente: N 15.50, S 11.81.
Gef. » » 15.91, » 12.15.

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, die bei 128—129° schmelzen.

Butyryl- α -Diphenylsemi- und -sulfosemicarbazid.

Das Butyrylphenylhydrazid ist zuerst von Michaelis und Schmidt¹⁾ beim Studium der Einwirkung von Butyrylchlorid auf Natriumphenylhydrazin dargestellt worden. Ich erhielt es bequemer durch allmählichen Zusatz von 1 Mol. Butyrylchlorid zu einer stark verdünnten ätherischen Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin, wobei sich sofort 1 Mol. salzsaures Phenylhydrazin ausscheidet, während das Hydrazid in Aether gelöst bleibt. Man filtrirt, verdunstet den Aether und krystallisirt das zurückbleibende bald krystallinisch erstarrende Oel aus heissem Wasser um. Das so erhaltene Butyrylphenylhydrazid bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 103 — 104° schmelzen²⁾ und in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich sind. Fehling's Lösung wird in der Wärme sofort, in der Kälte nach einiger Zeit reducirt.

Analyse. Ber. Procente: N 15.73.
Gef. » » 15.78.

Das Butyryl- α -Diphenylsemicarbazid, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \text{NHCO C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$, wird mittelst dieses Hydrazides wie oben angegeben erhalten und bildet bei 155° schmelzende kleine Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: N 14.14.
Gef. » » 14.00.

¹⁾ Ann. d. Chem. 252, 308.

²⁾ Der Schmelzpunkt des mittelst Natriumphenylhydrazins erhaltenen Butyrylphenylhydrazids wurde früher zu 113—114° gefunden. (Ann. d. Chem. 252, 308).

Die entsprechende Schwefelverbindung, das Butyryl- α -Diphenylsulfosemicarbazid schmilzt bei 117—118°.

Analyse: Ber. Procente: N 13.42 S 10.22.
Gef. » » 13.76, 13.95, » 10.54.

Benzoyl- α -Diphenylsemicarbazid, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \text{ NH CO C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$

Diese unter Anwendung des bei 168° schmelzenden Benzoylphenylhydrazins besonders leicht zu erhaltende Verbindung wird wie die Acetylverbindung dargestellt und bildet bei 156° schmelzende, feine Nadeln, welche in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht, etwas schwerer in Aether und Eisessig, in Petroläther nicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 72.51, H 5.13, N 12.69.
Gef. « » 72.62, « 5.31, » 12.91.

Phenylacetyl- α -Diphenylsemi- und sulfosemicarbazid.

Das von mir gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Phenyllessigsäurechlorid auf Natriumphenylhydrazin erhaltene Phenylacetylphenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHNHC}_6\text{H}_5$, schmolz bei 173 bis 174°, während Giovanni ¹⁾ den Schmelzpunkt bei 175—176° fand, Fischer und Bülow ²⁾ denselben zu 168° angeben. Das Phenyl-

acetyl- α -Diphenylsemicarbazid, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \text{ NH CO CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$, wird in gewohnter Weise leicht in guter Ausbeute erhalten und bildet bei 144° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 73.04, H 5.50.
Gef. » » 72.84, » 5.65.

Das Phenylacetyl- α -Diphenylsulfosemicarbazid,

$\text{CS} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \text{ NH CO CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$

schmilzt bei 125—126°.

Analyse: Ber. Procente: N 11.64, S 8.87.
Gef. » » 11.82, » 9.22.

Cinnamyl- α -Diphenylsemicarbazid,

$\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \text{ NH} \cdot \text{CO CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$

Das nach den Angaben von Knorr ³⁾ dargestellte bei 183° schmelzende Zimmtsäurephenylhydrazid wurde mit einem geringen Ueberschuss von Phenylisocyanat sieben Stunden lang auf 155° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und das erhaltene Product, ein mit Krystallen durchsetztes Oel, aus Alkohol krystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 23, Ref. 336.

²⁾ Ann. d. Chem. 263.

³⁾ Diese Berichte 20, 1108.

Das so erhaltene Cinnamyl- α -Diphenylsemicarbazid bildet kleine, nadelförmige Krystalle, welche bei 218° — 219° schmelzen und in Alkohol mässig, in Chloroform sehr schwer, in Petroläther unlöslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 73.95, H 5.32.
Gef. » » 74.13, » 5.45.

Zuletzt führe ich noch an, dass auch die Acetylverbindungen secundärer Hydrazine sich mit Phenylisocyanat vereinigen. Ich untersuchte zu diesem Zweck das Verhalten des von Philips dargestellten Acetylbenzylphenylhydrazins, $C_6H_5N C_7H_7NHCOCH_2$, zu der genannten Verbindung und erhielt so das Acetylbenzylidiphenylsemicarbazid, $CO \left\langle \begin{array}{l} NH C_6H_5 \\ N CO CH_3 \end{array} \right. . N C_6H_5 . C_7H_7$, das bei 145° schmelzende kleine Nadeln bildet.

Analyse: Ber. Procente: N 11.7.
Gef. » » 12.01, 11.85.

Die Verbindung unterscheidet sich von den beschriebenen Derivaten des α -Diphenylsemicarbazides dadurch, dass Fehling's Lösung von derselben weder in der Kälte noch in der Wärme verändert wird.

Rostock, den 16. Mai 1894.

286. Arthur Lachman und Johannes Thiele: Ueber einige Nitramine der Harnstoffgruppe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Aus den glänzenden Arbeiten Franchimont's, denen wir die Kenntniss fast aller bis jetzt beschriebenen Nitramine verdanken, könnte man schliessen, dass die Nitramine gerade der einfachsten Säureamide, wie des Harnstoffs und Urethans nicht existenzfähig seien. Wenigstens erhielt Franchimont durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harnstoffnitrat statt des zu erwartenden Nitroharnstoffs nur seine Zersetzungsproducte, N_2O , CO_2 , NH_3 ¹⁾, und ähnlich verlief die Reaction der Salpetersäure auf Urethan ²⁾ und Acetamid ³⁾. Trotzdem lassen sich derartige Amide äusserst leicht nitriren, wenn man den von Franchimont angewendeten Salpetersäureüberschuss vermeidet und mit möglichst theoretischen Mengen Salpetersäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung arbeitet. Bilden die zu nitrirenden Verbindungen Nitrate, so löst man dieselben direct in concentrirter Schwefelsäure, andernfalls löst man die zu nitrirende Substanz in der

¹⁾ Rec. trav. chim. 2, 96; 3, 219. ²⁾ l. c. 2, 96, 340. ³⁾ l. c. 2. 95.