

N_8O_{12} , Procenle C 36.29, H 2.42, N 22.58; Gef. C 36.26, H 2.72, N 22.95.

Ferner möchte ich daran erinnern, dass nur die Analyse für die Reinheit der zuletzt genannten Substanz bürgt, da wegen vorher beginnender Zersetzung der Schmelzpunkt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden gefunden wird.

Bezüglich der Nitrosoreaction verweise ich auf meine obigen Ausführungen.

Dass man endlich die hoch nitrirten aromatischen secundären Amine durch Salpetrigsäuregas in Salpetersäure von 1.34 spec. Gew. in Nitrosamine überführen kann, habe ich niemals bestritten noch als neu von mir beobachtet hingestellt. Für mich handelte es sich vielmehr darum, *p*-substituirte Dialkylaniline in *o*-nitrirte Producte überzuführen. Für Nitrosirungen möchte ich aber vorziehen, statt in Salpetersäure die Substanz in Eisessig zu lösen.

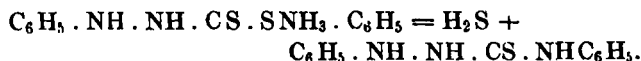
152. M. Busch und Herm. Ridder: Eine neue Darstellungsweise von Thiosemicarbaziden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Die in den letzten Jahren so vielfach studirten Thiosemicarbazide gewinnt man bekanntlich nach der von dem Entdecker der Hydrazine angegebenen Methode, welche auf der Wechselwirkung zwischen Senfölen und Rhodanammonium einerseits und Hydrazinen bezw. deren Salzen andererseits beruht.

Wie der Eine von uns in einer früheren Mittheilung¹⁾ bereits kurz erwähnt hat, kann man das Diphenylthiosemicarbazid auch auf einfache Weise aus Anilin und Phenylsulfocarbazinsäure erhalten, indem das phenylsulfocarbazinsäure Anilin beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Entweichen von Schwefelwasserstoff in das genannte Carbazid übergeht, entsprechend der Gleichung:



Der Verlauf des Processes gestaltet sich also ganz analog wie beim phenylsulfocarbazinsäuren Phenylhydrazin, welches, wie E. Fischer²⁾ gezeigt hat, durch Erhitzen in Diphenylthiocarbazid übergeführt wird.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1686. ²⁾ Ann. d. Chem. 190, 118.

Um den practischen Werth dieser Reaction für die Darstellung von Thiosemicarbaziden zu prüfen, haben wir die Untersuchung auf eine Reihe anderer Aminbasen ausgedehnt; das Ergebniss dieser Versuche sei in Folgendem kurz dargelegt.

Während die Phenylsulfo-carbazinsäure mit primären aromatischen Aminen in der eben erörterten Weise reagirt, konnten bei Anwendung von Ammoniak und primären aliphatischen Aminen keine nennenswerthen Mengen der entsprechenden Carbazide gewonnen werden. Der Process verläuft jedoch auch bei den erstgenannten Basen keineswegs glatt in der oben angegebenen Richtung, so dass die Ausbeute an Carbazid 20–25 pCt. der theoretischen nicht übersteigt. Sofern es sich um Darstellung grösserer Mengen der 1.4-disubstituirten Thiosemicarbazide handelt, wird deshalb die-er Weg, trotzdem er wegen Umgehung der immerhin langwierigen Bereitung der Senföle relativ schnell zum Ziele führt, kaum in Betracht zu ziehen sein.

Dagegen bietet die Methode in Ausdehnung auf secundäre Amine den einzig möglichen Weg zur Synthese von 4-Dialkylthiosemicarbaziden ($\text{RNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NR}_2$), die naturgemäss mit Hilfe der Senföltreaction nicht zu gewinnen sind. Die Reaction vollzieht sich auch hier nur zum geringen Theil im Sinne der eingangs angeführten Gleichung, beim Dibenzylamin konnte allerdings eine Ausbeute von über 50 pCt. der berechneten Menge erzielt werden. Die Kenntniss dieser 1-Alphyl-4-dialkyl- (bezw. alkylalphyl-) thiosemicarbazide dürfte hie und da von Werth sein, wo es sich um die Aufklärung der vielfach complicirten Reactionen der Thiosemicarbazide handelt (vgl. in dieser Beziehung die folgende Abhandlung).

Obwohl auch bei den vorliegenden trisubstituirten Derivaten die Existenz zweier isomerer Formen im Sinne der von W. Marckwald¹⁾ bei den Thiosemicarbaziden constatirten Stereoisomerie denkbar ist, so konnte doch immer nur eine Form beobachtet werden, was dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die Bildung der in Rede stehenden Verbindungen bei höherer Temperatur, d. h. unter einer Bedingung erfolgt, bei welcher den Marckwald'schen Untersuchungen zufolge nur eine und zwar die stabile Form existenzfähig ist.

Experimentelles.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Phenylsulfo-carbazinsäure wurde aus dem Kaliumsalz, welches leicht vollkommen rein zu erhalten ist, hergestellt. Es erwies sich zweckmässig, dieses Salz an Stelle des direct aus Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin entstehen-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3098.

den phenylsulfocarbazinsäuren Phenylhydrazins zu verwenden, da letzteres ein weniger reines und leichter zersetzliches Product liefert. Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst, die Säure durch Salzsäure gefällt, und die glänzende, weisse Masse möglichst schnell abgesaugt und auf Thon getrocknet. Da das Präparat ziemlich unbeständig ist — die Säure geht durch Spaltung zum Theil in phenylsulfocarbazinsäures Phenylhydrazin über, z. Th. erleidet sie eine tiefergreifende Zersetzung unter Schwarzfärbung — so wurden die zu den einzelnen Versuchen erforderlichen Mengen jedes Mal frisch bereitet.

Phenylsulfocarbazinsäure und Ammoniak.

Wie bereits eingangs angedeutet, hatten unsere Bemühungen, das 1-Phenylthiosemicarbazid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, aus Ammoniak und der Carbazinsäure zu gewinnen, nicht den gewünschten Erfolg. Die Versuche wurden zunächst mit dem Ammoniumsalz, $C_6H_5 \cdot NHNH \cdot CSSNH_4$, angestellt. Man erhält dasselbe beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Sulfocarbazinsäure als schneeweisse, glänzende Krystallmasse. Die Reindarstellung dieses Salzes begegnet insofern Schwierigkeiten, als sich auch in der ätherischen Lösung der Säure bald eine Spaltung in Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin zu vollziehen beginnt, wodurch wieder phenylsulfocarbazinsäures Phenylhydrazin ausgeschieden wird. Um das Salz rein zu erhalten, muss man deshalb in die frisch bereitete, nöthigenfalls schnell filtrirte Lösung der Säure sofort Ammoniak in kräftigem Strome einleiten. Das Ammoniumsalz löst sich ausserordentlich leicht in Alkohol und Wasser; es schmilzt bei 117.5° .

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}N_3S_2$.

Procente: N 20.89.

Gef. » • 20.83.

Beim Erhitzen des Salzes auf 120° entweichen reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Der Rückstand bestand der Hauptsache nach aus Schwefel, daneben konnte durch Extraction mit Alkohol ein weisses, krystallinisches Product isolirt werden, dessen Menge jedoch zu einer Untersuchung nicht hinreichte; dem Schmp. (172°) nach zu urtheilen, ist der Körper nicht identisch mit Phenylthiosemicarbazid. Offenbar müssen sich bei dem Process neben Schwefelwasserstoff noch andere Producte verflüchtigen, die wir jedoch einstweilen unberücksichtigt liessen, da es uns bei dem vorliegenden Versuch nur darauf ankam, zu prüfen, ob sich Phenylthiosemicarbazid unter den Reactionsproducten befinde.

Wir haben dann noch einige weitere Versuche in der Weise angestellt, dass wir die Phenylsulfocarbazinsäure mit alkoholischem Ammoniak in der Wärme behandelten. Hierbei konnte ebenfalls die Bildung von Phenylthiosemicarbazid nicht beobachtet werden, dagegen

entstand u. A. ein Körper, der durch Aussehen, Löslichkeit und Verhalten beim Erhitzen — er färbte sich gegen 135° grün und schmolz bei 150° — als Diphenylthiocarbazid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, erkannt wurde.

Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich in der Weise erklären, dass durch eine partielle Spaltung der Carbazinsäure in Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin sich wieder phenylsulfo-carbazinsäures Phenylhydrazin gebildet, aus welchem dann beim Erhitzen, wie bereits oben erwähnt, Diphenylthiocarbazid resultirt. Versuche mit Methyl-, Aethyl- sowie Diäthyl-Amin lieferten bezüglich der Bildung der betreffenden Semicarbazide ähnliche negative Resultate, wie diejenigen mit Ammoniak.

Phenylsulfo-carbazinsäure und Anilin.

Die Carbazinsäure wird mit einem Ueberschuss an Anilin — zweckmässig in einem Erlenmeyer-Kolben — übergossen, wobei die Masse unter Erwärmung zu einem festen Krystallkuchen von phenylsulfo-carbazinsäurem Anilin erstarrt. Man erhitzt alsdann im Oelbad auf 110° , bis keine Schwefelwasserstoff-Entwicklung mehr bemerkbar ist. Die Schmelze wird darauf zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Essigsäure behandelt und der halb-feste, missfarbige Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Wir erhielten auf diese Weise glänzende, farblose Nadelchen, die sich durch ihr Aussehen, Schmp. 176° und ihr ganzes Verhalten als identisch erwiesen mit 1-4-Diphenylthiosemicarbazid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$.

Nach dem gleichen Verfahren gewinnt man aus

Phenylsulfo-carbazinsäure und *o*-Toluidin

das 1-Phenyl-4-orthotolylthiosemicarbazid, $C_6H_5NHNHCSNH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Dasselbe bildet weisse, feine Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 153° liegt. Löslichkeit ähnlich wie beim Diphenylderivat.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$.

Procente: N 16.35.

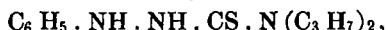
Gef. « » 16.85.

Zum Vergleich wurde das Product aus *o*-Tolylsenföl und Phenylhydrazin herangezogen; das erhaltene Semicarbazid wurde behufs Ueberführung in die stabile Form aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise ein Körper erhalten mit ganz denselben Eigenschaften, wie der oben genannte.

Die Einwirkung der secundären Amine, auch des Piperidins auf die Phenylsulfo-carbazinsäure vollzieht sich in derselben Weise wie beim Anilin, so dass bei der Darstellung der im Folgenden beschriebenen 1-Phenyl-4-dialkylthiosemicarbazide im Wesentlichen das oben

angegebene Verfahren beibehalten werden konnte. Da bei Anwendung von molekularen Mengen Base und Säure die Flüssigkeitsmenge der Base zu gering ist, um eine gleichmässige Vertheilung mit der ziemlich voluminösen Sulfo-carbazinsäure zu ermöglichen, so wurden die Basen entsprechend mit Aether verdünnt. Die Masse, welche sich in möglichst dünner Schicht im Gefässe befinden soll, wurde alsdann erhitzt, bis sich die Entwicklung von Schwefelwasserstoff kundgibt; der Eintritt der Reaction ist meist von schwachem Aufschäumen begleitet. Man hält dann die Temperatur — meist wenig über 100° — so lange constant, als noch Schwefelwasserstoff entweicht.

1-Phenyl-4-dipropylthiosemicarbazid,



aus Phenylsulfo-carbazinsäure und Dipropylamin. Die beim Erhitzen der Componenten entstandene Masse wurde mit verdünnter Essigsäure durchgeschüttelt, um überschüssige Base zu entfernen, und das zähflüssige, gelbe Product darauf mit Aether aufgenommen. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende, feste Rückstand enthielt reichliche Mengen Schwefel, die beim Auslaugen mit Alkohol zurückblieben. Beim Verdunsten des Alkohols hatten sich die Wandungen des Gefässes mit einer glänzenden Krystallmasse überzogen, die sich jedoch als nicht einheitlich erwies. Die bei weitem grösste Menge wurde von siedendem Lignoïn aufgenommen, der Rückstand war so gering, dass wir auf eine Untersuchung desselben verzichteten. Die aus der ziemlich stark eingeengten Lignoïnlösung anschliessenden Krystalle wurden durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen rein erhalten und bildeten so glänzende, weisse, feine Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 104° liegt. Der Körper wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, weniger von niedrig siedendem Lignoïn; er ist unlöslich in Wasser. Die Ausbeute ist gering. Die Zahlen der Analyse stimmen mit den für das Phenyl-dipropylthiosemicarbazid berechneten überein.

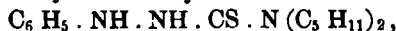
Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$.

Procente: N 16.73.
Gef. » » 16.80.

Wie schon die Abscheidung von Schwefel erkennen lässt, gehen neben der Bildung des Semicarbazids andere Reactionen einher, die zur Zersetzung der Sulfo-carbazinsäure und möglicherweise auch eines Theils des entstandenen Semicarbazids führen, nach Analogie mit ähnlichen Processen¹⁾ wahrscheinlich unter Abspaltung von Anilin, Benzol, Stickstoff u. a.

¹⁾ Vergl. z. B. Skinner und Ruhemann, diese Berichte 20, 3374.

1-Phenyl-4-diamylthiosemicarbazid,



aus Phenylsulfocarbazinsäure und Diamylamin. Die Isolirung dieses Semicarbazids bot weniger Schwierigkeit, als bei der Dipropylverbindung. Der alkoholische Auszug der zunächst wiederum mit Essigsäure behandelten Schmelze lieferte gleich ein krystallinisches Product, welches sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als vollkommen rein erwies. Feine, weisse Nadeln, die bei 99—100° schmelzen. Der in Alkohol unlösliche Theil der Reactionsmasse bestand ausschliesslich aus Schwefel.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}$.

Procente: N 13.68.

Gef. » » 13.36.

1-Phenyl-4-dibenzylthiosemicarbazid,



Das beim Erhitzen von Dibenzylamin mit Phenylsulfocarbazinsäure resultirende Product wurde zur Entfernung von unveränderter Base und dunkel gefärbten Bestandtheilen mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und der krystallinische Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt; durch Wiederholen dieser Operation gewinnt man das Semicarbazid in glasglänzenden, farblosen Krystallen, die sich unter dem Mikroskop als durchsichtige, wohl ausgebildete Säulen zu erkennen geben. Die Substanz löst sich in siedendem Alkohol, Benzol, Eisessig; von Chloroform wird sie sehr leicht aufgenommen, schwer von Aether und Ligroin, in Wasser ist sie unlöslich. Schmelzpunkt 139°.

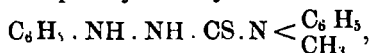
Die Ausbeute ist befriedigend; sie betrug über 50 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$.

Procente: N 12.10.

Gef. « » 11.99.

1-Phenyl-4-phenylmethylthiosemicarbazid,



wird aus Monomethylanilin und Phenylsulfocarbazinsäure in ähnlicher Weise wie das vorige Semicarbazid gewonnen. Dieses Derivat bildet farblose, glänzende, flache Nadeln, die bei 142° schmelzen; sie sind leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in Benzol und schwer in Aether. Beim Schmelzen entsteht unter Blasenwerfen ein gelbes Oel, welches sich bei weiterem Erhitzen grünlich färbt und dann wieder gelb wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$.

Procente: H 5.84, C 65.37, N 16.34.

Gef. » » 6.17, » 65.09, » 16.76.

1-Phenyl-4-piperidylthiosemicarbazid,
 $C_6H_5NH.NH.CS.NC_3H_{10}$,

aus Piperidin und Phenylsulfocarbazinsäure. Der Process vollzieht sich wie beim Dipropyl- und Diamyl-Amin unter reichlicher Abscheidung von Schwefel, der, wie dort, leicht von dem Semicarbazid getrennt werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt der neue Körper weisse, flache Nadelchen dar, die von den gebräuchlichen Solventien ziemlich leicht aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N_3S$.

Procente: N 17.87.

Gef. » » 17.88.

**153. M. Busch und Herm. Ridder: Ueber die Einwirkung
 von Aldehyden auf Thiosemicarbazide.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Da die Sulfocarbazinsäuren so leicht mit Aldehyden in Reaction treten, wobei nach den Untersuchungen von Busch¹⁾ Derivate des Thiobiazolins entstehen, war es von Interesse, das Verhalten der Aldehyde gegen andere Säurederivate der Hydrazine kennen zu lernen; zu dem Zweck haben wir zunächst das Studium der sich von den oben genannten Säuren ableitenden Säureamide, der Thiosemicarbazide, nach der angedeuteten Richtung hin aufgenommen. Es liegt in dieser Beziehung bisher eine Beobachtung vor, die Pulvermacher²⁾ gelegentlich seiner Arbeiten über die 4-Alkylthiosemicarbazide, $NH_2.NH.CSNHR$, gemacht hat. Pulvermacher fand, dass diese Carbazide sich mit aromatischen Aldehyden zu Benzylidenverbindungen, $R'CH:N.NHCSNHR$, vereinigen; es tritt also hier eine analoge Reaction wie bei den Sulfocarbazinsäuren nicht ein, wenigstens nicht unter den von Pulvermacher gewählten Bedingungen.

Wir sind nun bei unseren Versuchen zunächst von dem leicht erhältlichen Diphenylthiosemicarbazid ausgegangen, bei welchem die Bildung einer Benzylidenverbindung naturgemäss von vornherein ausgeschlossen ist. Dabei zeigte sich nun, dass das genannte Carbazid mit Aldehyden weder in Lösung noch beim directen Erhitzen reagirt, dass jedoch eine Condensation bereits bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wenn man die Componenten bei Gegenwart von Salzsäure in

¹⁾ Diese Berichte 28, 2635, sowie einige noch nicht veröffentl. Arbeiten.

²⁾ Diese Berichte 27, 613.