

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.)

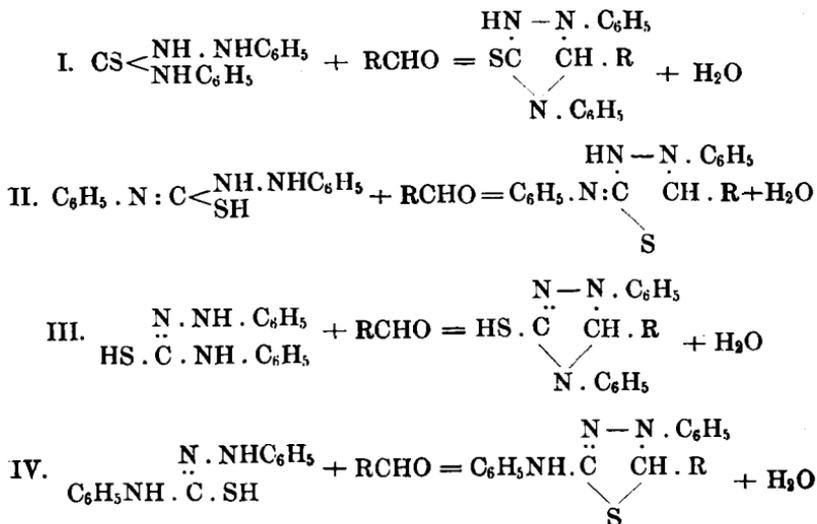
Da die Sulfocarbazinsäuren so leicht mit Aldehyden in Reaction treten, wobei nach den Untersuchungen von Busch¹⁾ Derivate des Thiobiazolins entstehen, war es von Interesse, das Verhalten der Aldehyde gegen andere Säurederivate der Hydrazine kennen zu lernen; zu dem Zweck haben wir zunächst das Studium 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

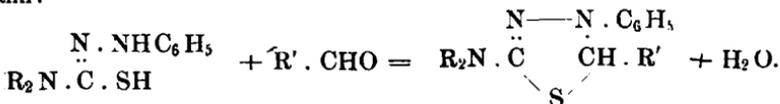
¹⁾ Diese Berichte 28, 2635, sowie einige noch nicht veröffentl. Arbeiten.

²⁾ Diese Berichte 27, 613.

alkoholischer Lösung auf einander einwirken lässt. Es resultiren basische Verbindung bezw. deren Chlorhydrate, indem unter Austritt von Wasser eine Vereinigung von je einem Molekül Aldehyd und Thiosemicarbazid stattfindet. Was die Constitution dieser Condensationsproducte anbetrifft, so sind eine Reihe von Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, die sich daraus ergaben, dass das Diphenylthiosemicarbazid in verschiedenen tautomeren bezw. stereoisomeren Formen in Reaction treten kann, wie folgende Gleichungen veranschaulichen mögen:



Von diesen ist Formel III zunächst auszuschliessen, da die neue Verbindung alkalilöslich ist, also kein Mercaptan sein kann. Eine Entscheidung zwischen den drei übrigen Constitutionsformeln musste sich mit Hilfe der in der vorigen Abhandlung beschriebenen 4-Dialkylthiosemicarbazide treffen lassen, insofern eine derartige Verbindung, wie leicht ersichtlich, nur in folgender Weise eine Condensation mit Aldehyden eingehen, d. h. nur nach Gleichung IV reagiren kann:



Der Versuch lehrte, dass diese Thiosemicarbazide sich tatsächlich gegenüber Aldehyden ganz analog dem 1.4-Diphenylderivat verhalten. Nach diesem Befunde kann man daher mit Sicherheit annehmen, dass die in Frage stehenden Verbindungen gemäss Formel IV constituirt, dass sie Alkylaminoderivate des Thiobiazolins sind.

körnigen Product überzogen, welches zum grössten Theil aus dem schwer löslichen Körper besteht. Die beiden Substanzen lassen sich leicht auf mechanischem Wege trennen. Die auf diese Weise erhaltenen halbkugeligen Gebilde erwiesen sich als reines Anilidodiphenylthiobiazolin.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3S$.

Procente: H 5.14, C 72.50, N 12.68.

Gef. » » 5.03, » 72.10, » 12.24.

Die Base, welche bei $105-106^{\circ}$ schmilzt, wird von Aether und Benzol mit schön dunkelrother Farbe aufgenommen; die alkoholische Lösung ist mehr orangeroth. Erwärmt man letztere, so verschwindet nach wenigen Augenblicken die rothe Farbe, nach längerem Stehen fällt dann der wiederholt erwähnte, schwer lösliche Körper in missfarbig-gelben, festen, runden Körnern aus, die erst über 280° und zwar unter Zersetzung schmelzen. Dasselbe Product kann man natürlich auch direct aus dem Chlorhydrat des Thiobiazolins gewinnen, und zwar indem man die alkoholische Lösung des Salzes in der Wärme mit Ammoniak versetzt. Die Substanz wird nur von siedendem Amylalkohol in grösserer Menge aufgenommen, scheidet sich aber aus dieser Lösung als feines, amorphes Mehl ab. Eine Elementaranalyse deutet auf die Formel $C_{20}H_{15}N_3S$ hin.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_3S$.

Procente: H 4.56, C 72.95,

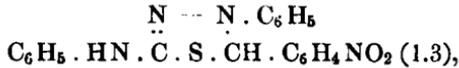
Gef. » » 4.63, » 73.16.

Weitere Untersuchungen, die durch den Schluss des Semesters eine Unterbrechung erfuhren, sollen Aufklärung bringen, ob die in der Einleitung ausgesprochene Vermuthung bezüglich der Constitution der in Frage stehenden Verbindung zutrifft. —

Im Folgenden beschreiben wir noch einige Condensationsproducte, die wir bei der Einwirkung von *m*-Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd und Acetaldehyd auf Diphenylthiosemicarbazid, sowie von *m*-Nitrobenzaldehyd auf Phenyläthylthiosemicarbazid erhalten haben. Die Reaction ging in allen diesen Fällen unter den oben angegebenen Bedingungen leicht und glatt von statten. Da es bisher nicht möglich war, die betr. Basen in reinem Zustande zu isoliren, so müssen wir uns einstweilen auf die Wiedergabe der Eigenschaften der bei dem Process zunächst resultirenden Chlorhydrate beschränken. Wesentlich verschieden von den übrigen verhält sich das aus Acetaldehyd entstehende Derivat des Diphenylthiosemicarbazids. Während die mit aromatischen Aldehyden resultirenden Chlorhydrate mit Alkali ähnliche, gefärbte Producte liefern, wie das Anilidodiphenylthiobiazolinchlorhydrat, wird das in Frage stehende Salz unter dem Einfluss der genannten Agentien in seine Componenten gespalten; dieser Process

vollzieht sich selbst schon bei der in Wasser erfolgenden Dissociation des Salzes, die zugehörige Base dürfte demnach überhaupt nicht existenzfähig sein. Diese Erscheinung erinnert übrigens an die Thiobiazolinsulfhydrate, die ebenfalls durch Alkali leicht in derselben Weise gespalten werden ¹⁾.

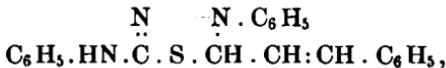
Anilidophenyl-*m*-nitrophenylthiobiazolin,



aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Diphenylthiosemicarbazid. Das Chlorhydrat bildet intensiv gelbe, feine Nadelchen, die sich in Aussehen und Eigenschaften nicht wesentlich von dem nicht nitrirten Derivat unterscheiden. Schmp. 203°. Die Base wurde aus Aether bisher immer nur in Form eines rothen Oels erhalten; in alkoholischer Lösung, die orangeroth gefärbt, ist sie gleich dem Anilidodiphenylthiobiazolin sehr unbeständig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$.
 Procente: N 13.57.
 Gef. » » 13.76.

Anilidophenylcinnamenylthiobiazolin,



aus Zimmtaldehyd und Diphenylthiosemicarbazid bildet in Form seines salzsauren Salzes tiefgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 235° zusammensintern und bei 246° schmelzen. Die alkoholische Lösung bekommt auf Zusatz von Ammoniak eine schöne intensiv weinrothe Farbe, während der ätherische Auszug der Base violetroth ist; derselbe hinterlässt beim Verdunsten eine dunkel gefärbte, amorphe Masse.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl}$.
 Procente: N 10.67.
 Gef. » » 10.77.

Anilidophenylmethylthiobiazolinchlorhydrat,



Veretzt man das in alkoholischer Salzsäure fein suspendirte Diphenylthiosemicarbazid mit Acetaldehyd im Ueberschuss, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs grün, dann bläulich, gleichzeitig geht

¹⁾ Diese Berichte 28, 2637.

das Carbazid bald in Lösung; auf Zugabe von absolutem Aether krystallisirt nach längerem Stehen das oben genannte Salz in glasglänzenden, wasserhellen, länglichen, dünnen Täfelchen mit rechtwinklig begrenzten Endflächen aus. Schmelzpunkt 147°. Wie bereits erwähnt, wird diese Verbindung sehr leicht wieder in ihre Componenten zerlegt; verdünnt man z. B. die alkoholische Lösung des Salzes mit Wasser, so macht sich bereits in der Kälte der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar, bei weiterem Zusatz von Wasser fällt dann ein weisses krystallinisches Product aus, das mit Diphenylthiosemicarbazid identificirt werden konnte.

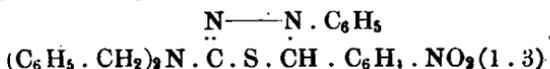
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3S \cdot HCl$.

Procente: Cl 11.62, H 5.23, C 58.92.

Gef. » » 11.69, » 5.72, » 58.86.

Aus den eingangs erörterten Gründen haben wir schliesslich noch einige Versuche mit dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen Phenylidibenzylthiosemicarbazid angestellt; die Einwirkung sowohl von Acetaldehyd wie von Benzaldehyd gestaltete sich in ganz derselben Weise wie beim Diphenylthiosemicarbazid; es treten zunächst die charakteristischen Färbungen der sauren alkoholischen Flüssigkeit ein, während das Carbazid gelöst wird, jedoch fielen die entstandenen Salze ölig aus; dagegen bekamen wir bei Anwendung von *m*-Nitrobenzaldehyd ohne Mühe aus der gelben Reactionsflüssigkeit ein krystallinisches Product, das Chlorhydrat des

Dibenzylaminophenylnitrophenylthiobiazolin,



Dasselbe bildet fast farblose, dünne Blättchen. Das sehr leicht dissociirende Salz wird von warmem Alkohol leicht aufgenommen, nicht von Wasser; es sintert gegen 100° zusammen und schmilzt bei 108° zu einem gelbrothen Oel; wie die bald eintretende Gelbfärbung erkennen lässt, geht in der Wärme eine Zerlegung in Base und Säure vor sich. Die Base, deren Lösungen gelb bis orange sind, konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{24}N_4O_2S \cdot HCl$.

Procente: H 4.84, C 65.05, N 10.84, Cl 6.87.

Gef. » » 5.33, » 64.74, » 10.82, » 6.66.