

trägt man in 8–10 Theile concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung ein. Man erhält erst eine intensiv rothe Lösung, die beim Erwärmen unter Gasentwicklung in gelbbraun umschlägt. Aus dieser Lösung isolirt man die in guter Ausbeute entstehende 1-Amido-4-oxyanthrachinon-2-sulfosäure wie unter 6 angegeben. Sie liefert Chinizarin grün und lässt sich nochmals mit Hydroxylamin kuppeln. (Siehe unter 5).

0.2393 g Stbst.: 7.2 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{14}H_8O_6NSKa$ . Ber, N 3.92. Gef N 3.33.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### 429. Martin Freund und Alfred Schander:

##### Thiosemicarbazid als Reagens auf Aldehyde und Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Vor Kurzem, haben C. Neuberg und W. Neimann<sup>1)</sup> »Ueber eine Methode zur Isolirung von Aldehyden und Ketonen«, berichtet. Bezugnehmend hierauf möchten wir erwähnen, dass, als wir uns vor 6 Jahren mit dem Thiosemicarbazid beschäftigten<sup>2)</sup>, die bequeme von uns aufgefundene Darstellungsweise dieses Körpers auch die Frage nahe legte, ob sich derselbe an Stelle des schwerer zugänglichen Semicarbazides, zur Charakterisirung und Isolirung von Aldehyden und Ketonen eigne.

Ein Vortheil, dem Semicarbazid gegenüber, wäre auch darin zu erblicken gewesen, dass z. B. beim Herausholen von Aldehyden und Ketonen aus einem Reaktionsgemisch die Entstehung eines Thiosemicarbazons schon durch die qualitative Prüfung auf Schwefel sich beweisen liesse.

Wir haben daher damals eine Anzahl von Aldehyden und Ketonen auf ihr Verhalten gegen Thiosemicarbazid geprüft<sup>3)</sup> und gefunden, dass dieselben damit leicht in Reaction treten. Die Thiosemicarbazone zeigten sich löslich sowohl in concentrirten Säuren wie auch in Alkalien.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wurden sie leicht in ihre Componenten gespalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2049 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2500 u. 2506 [1896].

<sup>3)</sup> Die betreffenden Versuche sind beschrieben in der Dissertation von O. A. Schander: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiosemicarbazid und über das Thiourazol. Berlin 1896.

Acetaldehyd-Thiosemicarbazon,  $\text{CH}_3\text{.CH:N.NH.CS.NH}_2$ .

Uebergiesst man 1 g Thiosemicarbazid mit 1 g Acetaldehyd, so tritt nach kurzer Zeit eine Reaction ein. Durch die Reactionswärme beginnt der Aldehyd zu sieden, sodass Kühlung nothwendig wird. Zuletzt erhält man eine klare Lösung, aus der beim Verdunsten des überschüssigen Aldehyds sich weisse Krystalle vom Schmp.  $146^\circ$  abscheiden. Zur Analyse wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1492 g Sbst.: 45.4 ccm N ( $16^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 35.89. Gef. N 35.48.

Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Citral-Thiosemicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{.CH:N.NH.CS.NH}_2$ .

1 g Thiosemicarbazid wird in Essigsäure gelöst und 1.75 g Citral zugesetzt. Bei ruhigem Stehen scheiden sich nach 24 Stunden weisse Flocken ab. Schneller erhält man das Condensationsproduct, wenn man die Lösung durchschüttelt.

Nach dem Absaugen der Krystalle lässt sich das überschüssige, ihnen anhaftende Citral durch Waschen mit Ligroïn entfernen.

Schmp.  $107-108^\circ$ .

0.1056 g Sbst.: 17.8 ccm N ( $21^\circ$ , 754 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 18.66. Gef. N 19.02.

Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Toluol, Ligroïn.

Benzaldehyd-Thiosemicarbazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:N.NH.CS.NH}_2$ .

Zu einer wässrigen Lösung von 1 g Thiosemicarbazidchlorhydrat wird eine alkoholische Lösung von 1 g Benzaldehyd gegossen und schnell durchgeschüttelt. Sofort scheidet sich das Carbazon als gelblichweisse Krystallmasse aus. Zur Entfernung etwa anhaftenden Aldehydes wird auf dem Filter mit Benzol oder Ligroïn gewaschen. Schmp.  $160^\circ$  ( $155^\circ$  sintern). Zur Analyse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1952 g Sbst.: 40.4 ccm N ( $19^\circ$ , 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 23.46. Gef. N 23.44.

Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff.

## o-Oxybenzaldehyd-Thiosemicarbazon,

$(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH:N.NH.CS.NH}_2$ .

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Salicylaldehyd wird eine wässrige Lösung von 1 g Thiosemicarbazidchlorhydrat zugetropft. Sofort scheiden sich gelblich gefärbte Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser weiss werden. Sie sintern bei  $215^\circ$  und sind bei  $231^\circ$  geschmolzen.

0.244 g Sbst.: 45 ccm N ( $17^\circ$ , 763 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O.S}$ . Ber. N 21.53. Gef. N 21.49.

Unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Xylol.

*p*-Oxybenzaldehyd-Thiosemicarbazon,  
 $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ .

1 g dieses Aldehyds wird in verdünntem Alkohol gelöst und dazu in kleinen Portionen eine wässrige Lösung von 1 g Thiosemicarbazidchlorhydrat gegossen. Sofort scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der aus heissem Methyl- oder Aethyl-Alkohol in feinen, filzigen Nadeln erhalten werden konnte. Den etwa anhaftenden überschüssigen Aldehyd entfernt man durch Waschen mit Aether. Das Carbazon färbt sich bei 215° braun und schmilzt bei 224°.

0.226 g Sbst.: 43.1 ccm N (20°, 758 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}$ . Ber. N 21.53. Gef. N 21.76.

Unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform.

Zimmtaldehyd-Thiosemicarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_7\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ .

Schüttelt man eine alkoholische Lösung von 1 g Zimmtaldehyd mit einer wässrigen Lösung von 0.7 g Thiosemicarbazid resp. 1 g Chlorhydrat, so scheiden sich sofort gelbe Flocken ab. Sie sind in absolutem Alkohol löslich und werden daraus durch Zusatz von Wasser krystallinisch abgeschieden. Aus Aether umkrystallisirt, erhält man sie als weisse, bei 123° schmelzende Krystalle.

0.209 g Sbst.: 35.5 ccm N (13°, 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 20.48. Gef. N 20.07.

Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform, Xylol, Schwefelkohlenstoff.

Vanillin-Thiosemicarbazon,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ .

1 g Vanillin, in verdünntem Alkohol gelöst, wurde mit einer wässrigen Lösung von 0.5 g Thiosemicarbazid gut gemischt. Setzt man nun einen Tropfen Eisessig hinzu, so färbt sich die Lösung gelb, und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln. Sie sintern bei 194° und sind bei 196–197° geschmolzen.

0.1976 g Sbst.: 32.4 ccm N (18°, 758 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$  Ber. N 18.66. Gef. N 18.88.

Löslich in Wasser, Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, sehr leicht in Aceton. Schwer löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroin.

Aceton-Thiosemicarbazon,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ .

1 g Thiosemicarbazid wird mit 1 g Aceton übergossen. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet; es tritt bald Lösung ein. Nach dem Erkalten scheiden sich weisse Krystalle ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser vermehrt wird. Zur Analyse wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Der Körper sintert bei 174° und ist bei 179° geschmolzen.

0.1751 g Sbst.: 48.2 ccm N (17°, 754 mm).

$C_4H_9N_3S$ . Ber. N 32.06. Gef. N 32.34.

Schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Acetessigester-Thiosemicarbazon,  $(C_5H_{10}O_2):N.NH.CS.NH_2$ .

Eine Lösung von 1 g Thiosemicarbazid-Chlorhydrat wird mit 1 g Acetessigester (1 Mol.) einige Male durchgeschüttelt. Die abgeschiedene und abgesaugte weisse Krystallmasse kommt, in heissem Wasser gelöst, zunächst als Oel heraus, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Das Product schmilzt bei 97° zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch fest wird.

0.1737 g Sbst.: 0.625 g  $CO_2$ , 0.1040 g  $H_2O$ . — 0.1484 g Sbst.: 27.4 ccm N (24°, 759 mm).

$C_7H_{13}O_2N_3S$ . Ber. C 41.33, H 6.40, N 20.69.

Gef. » 41.60, » 6.65, » 20.67.

Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Succinylbernsteinsäureester-Bis-thiosemicarbazon,  
 $(C_{12}H_{16}O_4):(N.NH.CS.NH_2)_2$ .

Das Gemisch der alkoholischen Lösungen von 1 g Succinylbernsteinsäureester (1 Mol.) und 0.8 g Thiosemicarbazid (2 Mol.) wurde mehrere Tage in geschlossenem Gefäss stehen gelassen. Es schied sich nach und nach eine gelbe Krystallmasse aus, welche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich war.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, färbt sie sich bei 250° braun und ist bei 275° noch nicht geschmolzen. Zur Analyse wurde nach einander mit Alkohol, Eisessig und Wasser ausgekocht.

0.2122 g Sbst.: 37.6 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{14}H_{22}O_4N_6S$ . Ber. N 20.59. Gef. N 20.61.

Die Analyse ergibt, dass beide Ketogruppen des Esters fixirt werden.

Der Körper ist in absolutem Alkohol wenig löslich, in geringen Spuren in Benzol, Amylalkohol; nicht oder wenigstens sehr schwer löst er sich in Wasser, verdünntem Alkohol, Aether, Chloroform etc.

Diketohexamethylen-Bis-thiosemicarbazon,  
 $C_6H_8:(N.NH.CS.NH_2)_2$ .

Eine Lösung von 1 g Diketohexamethylen in Wasser wurde mit einer Lösung von 0.8 g Thiosemicarbazid resp. 1 g Chlorhydrat versetzt. Es tritt momentan die Abscheidung einer weissen, krystallinischen Masse ein, welche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Sie schmilzt zwischen 210—215° unter Schwärzung.

0.1580 g Sbst.: 43.6 ccm N (15°, 756 mm).

$C_8H_{14}N_6S_2$ . Ber. N 32.55. Gef. N 32.15.

Thiosemicarbazid ist also mit den beiden Ketogruppen in Reaction getreten. Der Versuch, nur eine Ketogruppe zu fixiren, führte immer zur Entstehung des zweifach substituirten Carbazons.

#### 430. Guiseppe Plancher: Ueber einige Condensationsproducte der Pyrrole.

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Vor einigen Jahren wurde im hiesigen Laboratorium durch Reduction des  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrols mit Zinkstaub und Essigsäure eine Base von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{17}N$  erhalten, welche offenbar ihre Entstehung nicht einer einfachen Hydrirung, sondern einem gleichzeitig verlaufenden Condensationsvorgang verdankt.

Das erneuerte Interesse, welches den Pyrrolkörpern gegenwärtig zukommt, hat mich bestimmt, die Untersuchung dieser Base wieder aufzunehmen, namentlich im Hinblick auf die Beziehungen, welche zwischen derartigen, durch Condensation entstandenen Pyrrolderivaten und eigenen Naturproducten zu bestehen scheinen.

Ich habe zunächst die von Zanetti und Cimatti aufgestellte Formel genannter Base durch die Darstellung des Jodhydrates erhärtet. Dieses Salz, aus der freien Base in ätherischer Lösung mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Prismen, die bei 270° noch nicht schmelzen.

0.2001 g Sbst.: 0.3493 g  $CO_2$ , 0.1106 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}NJ$ . Ber. C 47.52, H 5.99.

Gef. » 47.61, » 6.18.

Der Vorgang, der zur Bildung der Base führt, lässt sich so auffassen, dass zunächst das Dimethylpyrrol durch die Wirkung des Zinkacetates hydrolysirt wird und sich das entstandene Acetonylacetone mit dem noch unangegriffenen Dimethylpyrrol zur Verbindung  $C_{12}H_{15}N$  condensirt; diese Letztere wird alsdann zur Base  $C_{12}H_{17}N$  reducirt.

Beim  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, das Condensationsproduct  $C_{12}H_{15}N$  zu fassen; eine derartige Verbindung habe ich hingegen aus dem unsymmetrischen  $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol erhalten.

Zur Darstellung derselben kocht man Letzteres in 90-procentiger Essigsäure drei Tage lang mit Zinkstaub; hierauf wird die Säure im Vacuum abgetrieben und der Rückstand nach vorheriger Uebersättigung mit Kali mit Wasserdampf destillirt. Es geht neben etwas unan-