

Die Anwesenheit eines Wassergehaltes in der Substanz schien uns auffallend; wir erhitzten deshalb den obigen Körper 2—3 Stunden lang auf 100° und beobachteten hierbei einen Gewichtsverlust von 9.08 pCt., was in der That zu der obigen Formel stimmt, denn 1 Mol. Wasser in derselben berechnet sich als 9.09 pCt.

f) Schlussfolgerungen.

Nach den Resultaten der beschriebenen Versuche glauben wir, dass beim Einwirken von Formaldehyd und Salmiak auf Acetophenon ein Mol. Acetophenon 2 Mol.  $\text{CH}_2\text{OH}$  aufnimmt, ein anderes Molekül Acetophenon dagegen nimmt nur 1 Mol.  $\text{CH}_2\text{OH}$  auf, und die beiden Complexe addiren sich zu der Substanz, welche wir Tri-Methylol-Bis-Acetophenon genannt haben. Das Carbonyl des Acetophenons nimmt bei der Reaction keinen Wasserstoff auf, und diese Differenz von den früher beschriebenen Resultaten der Formaldehydsynthesen mag darauf beruhen, dass nicht Kalk oder Baryt, sondern Salmiak, also ein als Säure wirkender Stoff, als Condensationsmittel angewandt worden ist.

Beim Kochen mit Wasser zerlegt sich das Mono-Methylol-Acetophenon unter Bildung von Phenyl-Vinyl-Keton, und das Di-Methylol-Acetophenon bleibt zurück, es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser aus.

Zu weiteren Versuchen reichte unser Material einstweilen nicht; wir denken jedoch, die Versuche fortzusetzen, die bisher erhaltenen Resultate zu controlliren, und zu prüfen, ob es nicht möglich ist, alle 3 Wasserstoffatome des im Acetophenon vorhandenen Methyls durch Methylol zu ersetzen.

254. M. Busch und Aug. Walter: Ueber Benzaldehydphenylhydrazon-N-carbonsäurechlorid.

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

(Eingegangen am 22. April 1903.)

Die nachfolgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, aus Benzaldehydphenylhydrazon durch Addition von Phenylcyanat das Semicarbazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CO.NH.C}_6\text{H}_5\text{).N:CH.C}_6\text{H}_5$ , zu gewinnen und von diesem durch Abspaltung von Benzaldehyd zu dem noch unbekanntem  $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CO.NH.C}_6\text{H}_5\text{).NH}_2$ , zu gelangen. Da nach einigen orientirenden Vorversuchen die erst erwähnte Reaction nicht durchführbar schien, suchten wir unser Ziel auf einem kleinen Umwege zu erreichen und liessen zu dem Zweck

zunächst Phosgen auf Benzaldehydphenylhydrazon einwirken; dabei entsteht — der beim Phenylcarbazinsäureester gemachten Erfahrung<sup>1)</sup> entsprechend — das Chlorid  $C_6H_5.N(COCl).N:CH.C_6H_5$ , und zwar erhält man dasselbe als schön krystallisirenden Körper in vorzüglicher Ausbeute.

30 g Benzaldehydphenylhydrazon wurden in ca. 300 ccm Benzol gelöst, 15 g Pyridin hinzugefügt und die Flüssigkeit allmählich in 120 g 20-procentiger Phosgentoluollösung unter Kühlung eingegossen; hierauf erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss und schüttelt nach dem Erkalten zur Entfernung des entstandenen Pyridinchlorhydrats wiederholt mit Wasser durch. Nachdem die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet ist, wird das Benzol abdestillirt und schliesslich das Toluol in offener Schale auf dem Wasserbade zur Verdunstung gebracht. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird aus Benzol-Gasolin umkrystallisirt. Die Ausbeute, welche wesentlich von der Qualität der Phosgenlösung abhängt, beträgt 36—37 g.

Das Chlorid bildet lebhaft glänzende, längliche Blättchen, bei langsamem Auskrystallisiren wasserhelle, vierkantige, flache Stäbchen mit zugespitzten Enden. Schmp. 101—102°. Löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Wasser. Die Verbindung ist recht beständiger Natur; mit Alkohol reagirt sie erst bei Siedetemperatur sehr langsam unter Abspaltung von Salzsäure, während bei Gegenwart von Ammoniak und Aminbasen leicht Umsetzung erfolgt.

0.1766 g Sbst.: 0.0968 g AgCl. — 0.1543 g Sbst.: 14.6 ccm N (9°, 731 mm).

$C_{14}H_{11}ON_2Cl$ . Ber. N 10.83, Cl 13.73.

Gef. » 10.93, • 13.53<sup>2)</sup>.

#### Benzaldehyd-2-phenylsemicarbazon,



aus Benzaldehydphenylhydrazoncarbonsäurechlorid und Ammoniak. Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorids mit wässrigem Ammoniak, so erfolgt bald Reaction unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit. Auf Zugabe von Wasser krystallisirt das Amid in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln aus, die unter dem Mikroskop als vierseitige Stäbchen erscheinen. Schmp. 154°. Leicht löslich in Al-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 460 [1900].

<sup>2)</sup> Die Analyse verdanken wir Hrn. Dr. E. Lingenbrink, der auch das Chlorid vor längerer Zeit zuerst dargestellt hat.

kohol und warmem Benzol, erheblich schwerer in Aether, sehr leicht in Chloroform und Eisessig.

0.253 g Sbst.: 39.2 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{14}H_{13}ON_3$ . Ber. N 17.57. Gef. N 17.66.

Aus der vorliegenden Benzalverbindung kann man nun durch hydrolytische Spaltung zu dem wiederholt vergeblich gesuchten<sup>1)</sup>

2-Phenylsemicarbazid,  $C_6H_5.N(CO.NH_2).NH_2$ ,

gelangen. 4 g Semicarbazon wurden mit 50 ccm 20-procentiger Schwefelsäure und dem gleichen Volumen Alkohol eine Stunde unter Rückfluss gekocht und alsdann der abgespaltene Benzaldehyd durch Wasserdampf abgetrieben, wobei ein harziges Product zur Abscheidung kommt. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit in der Kälte gestanden hat, wird filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Auszug hinterlässt beim Abdestilliren ein gelbliches, in der Kälte bald erstarrendes Oel, das aus Benzol in silberglänzenden, flachen Nadeln krystallisirt; aus Alkohol erhält man mehr derbe, wasserhelle Nadeln. Schmp. 118–119°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, in Benzol erst in der Siedehitze löslich, sehr schwer löslich in Aether. Ausbeute: 0.8 g.

0.1403 g Sbst.: 33.8 ccm N (13°, 735 mm).

$C_7H_9ON_3$ . Ber. N 27.81. Gef. N 27.53.

Das 2-Phenylsemicarbazid tritt mit Benzaldehyd sofort wieder in Reaction unter Wärmeentbindung und Abspaltung von Wasser; mit Mineralsäuren bildet es beständige Salze. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das

Chlorhydrat,  $C_7H_9ON_3.HCl$ , auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure sofort in kleinen, derben, farblosen Blättern aus, die bei 185–186° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

0.189 g Sbst.: 0.146 g AgCl.

$C_7H_9ON_3.HCl$ . Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 19.27.

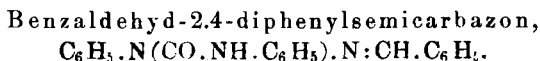
2-Phenylsemicarbazid unterscheidet sich von dem schon lange bekannten Isomeren, dem 1-Phenylsemicarbazid<sup>2)</sup>,  $C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$ , wie die Formel erwarten lässt, durch stärkere Basicität (das Chlorhydrat der letztgenannten Verbindung dissociirt in Wasser), ferner durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid, von dem es nicht oxydirt wird; 1-Phenylsemicarbazid giebt die Bülow'sche Reaction, das Isomere nicht.

<sup>1)</sup> Vergl. Rupe und Laßhardt, diese Berichte 33, 233 [1900]; ferner Busch und Heinrichs, diese Berichte 34, 2331 [1901].

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 113.

Gleich den 2.4-Dialkylsemicarbaziden (vergl. die folgende Abhandlung) vermag 2-Phenylsemicarbazid sich in sein Isomeres umzuwandeln, und zwar beginnt die Umlagerung bei der Schmelztemperatur, wie sich durch die Bülow'sche Reaction erkennen liess. Aus einer  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $160^{\circ}$  erhitzten Probe konnten wir auch das Isomere isoliren. Bei genannter Temperatur hatte allerdings nebenher eine anderweitige Umwandlung (wahrscheinlich Urazolbildung<sup>1)</sup>) stattgefunden, wie der Geruch nach Phenylhydrazin und die Anwesenheit eines alkalilöslichen Productes in der Schmelze anzeigten.

Mit Anilin liefert Benzaldehydphenylhydrazon-carbonsäurechlorid



Man bringt das Chlorid in alkoholischer Lösung mit Anilin (2 Mol.) zusammen, wobei die Flüssigkeit sich erwärmt und bald die Abscheidung des Semicarbazons beginnt. Die Verbindung bildet farblose Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $173^{\circ}$  schmelzen; von Alkohol werden sie erst in der Wärme reichlich aufgenommen. Sie sind leicht löslich in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, schwer in Aether.

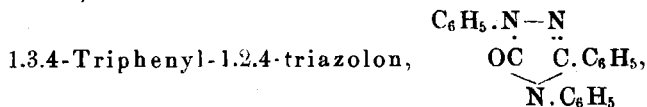
0.1795 g Sbst.: 0.499 g  $\text{CO}_2$ , 0.0885 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2237 g Sbst.: 27 ccm N ( $20^{\circ}$ , 741 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}\text{N}_3$ . Ber. C 76.19, H 5.39, N 13.36.

Gef. » 75.82, » 5.47, » 13.45.

Wie eingangs erwähnt, fielen unsere ersten Versuche, das vorstehende Semicarbazon aus Benzaldehydphenylhydrazon und Phenylcyanat zu erhalten, negativ aus. Erst als wir die Agentien einige Zeit bei Siedetemperatur des Cyanats erhitzten — Temperatur des Bades  $170^{\circ}$  —, trat die erwartete Reaction ein; die krystallinisch erstarrende Schmelze lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Semicarbazon mit den angegebenen Eigenschaften. Das so gewonnene Product war schwach rosa gefärbt.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid in der Wärme lässt sich Benzaldehyddiphenylsemicarbazon nach dem Vorgange von G. Young und E. Witham<sup>2)</sup> in



überführen. 1 g Semicarbazon wurde mit 0.6 g Eisenchlorid und 10 ccm Alkohol eine Stunde im Rohr auf  $125\text{--}130^{\circ}$  erhitzt. Nach

<sup>1)</sup> Vergl. Pinner, diese Berichte 21, 1220 [1881].

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1900, I, 878.

dem Erkalten war der Rohrinhalt zu einem Brei von in Büscheln angeordneten Nadelchen erstarrt; dieselben sind schwer löslich in Alkohol, leichter in warmem Benzol und sehr leicht in Chloroform; von Aether wurden sie kaum aufgenommen. Schmp. 215—216°.

0.1351 g Sbst.: 16.4 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{20}H_{15}ON_3$ . Ber. N 13.42. Gef. N 13.30.

Die mannigfachen Versuche, aus dem Semicarbazon durch hydrolytische Spaltung mittels Mineralsäure das 2.4-Diphenylsemicarbazid zu gewinnen, ergaben, dass der Aldehyd nur sehr schwer abzuspalten ist; kocht man längere Zeit mit der Säure oder geht man mit der Temperatur über eine gewisse Grenze hinaus, so fällt gleichzeitig auch das gewünschte Semicarbazid der spaltenden Wirkung der Säure anheim. Thatsächlich ist es uns aber bei der unten angegebenen Arbeitsweise gelungen, das Semicarbazid zu isoliren, allerdings in so geringer Menge, dass wir uns damit begnügen mussten, nothdürftig die Eigenschaften des Körpers festzustellen.

2.4-Diphenylsemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot N \cdot NH_2$   
 $CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

1 g Benzaldehyddiphenylsemicarbazon wird in ca. 50 ccm Alkohol gelöst und mit 25 ccm 20-procentiger Schwefelsäure 1½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wird der Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben, wobei der größte Theil der Benzalverbindung wieder unverändert zur Abscheidung kommt. Aus der nach dem Abkühlen filtrirten Flüssigkeit fallen beim Neutralisiren in geringer Menge flimmernde Blättchen aus, die sich als das gesuchte Semicarbazid erwiesen. Ausbeute 0.03—0.04 g.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden Blättern, die bei 165° schmelzen; er wird von Alkohol nicht gerade leicht aufgenommen, er ist ferner löslich in Aether und Benzol, leicht in Eisessig und Chloroform.

0.1287 g Sbst.: 21.7 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{13}H_{13}ON_3$ . Ber. N 18.54. Gef. N 18.73.

Das 2.4-Diphenylsemicarbazid unterscheidet sich von seinem Isomeren, der längst bekannten 1.4-Verbindung, zunächst wesentlich durch seinen ausgesprochen basischen Charakter; es wird von verdünnten Mineralsäuren gelöst. Ferner haben wir auch bereits constatiren können, dass es bei Schmelztemperatur in sein Isomeres umgelagert wird (vergl. die nachfolgende Abhandlung).

Benzal-2.5-diphenylcarbazid,  $C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$   
 $CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$

aus Benzaldehydphenylhydrazon-carbonsäurechlorid und Phenylhydrazin. Das Chlorid wird in alkoholischer Lösung mit dem Hydrazin (2 Mol.)

zusammengebracht; die Lösung erwärmt sich dabei stark und nach kurzer Zeit beginnt das Reactionsproduct auszukrystallisiren. Diese Benzalverbindung stellt feine, biegsame, seidenglänzende Nadeln dar, die bei 206—207<sup>o</sup> schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Aether.

0.168 g Sbst.: 25.8 ccm N (22<sup>o</sup>, 732 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. N 16.97. Gef. N 16.73.

Der Ueberführung der Benzalverbindung in das entsprechende Carbazid stellen sich auch hier die oben erörterten Schwierigkeiten entgegen.

### 255. M. Busch und Rob. Frey: Ueber 2.4-Dialkylsemicarbazide und deren intramolekulare Umlagerung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. April 1903.)

Nachdem die bei Dialkylthiosemicarbaziden auftretende Isomerieerscheinung neuerdings<sup>1)</sup> dahin aufgeklärt werden konnte, dass sich in diesen Verbindungen unter gewissen Bedingungen eine Wanderung des Senfölestes vom  $\alpha$ - zum  $\beta$ -Stickstoff vollzieht, warf sich die Frage auf, ob eine derartige intramolekulare Umlagerung nicht auch bei anderen Säureabkömmlingen der Hydrazine zu finden sei. Es lag nahe, nach dieser Richtung hin zunächst die nicht geschwefelten Semicarbazide zu studiren. Während nun Senföle sowohl an den  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Stickstoff der primären Hydrazine treten, d. h. je nach den Bedingungen der Reaction direct die isomeren Thiosemicarbazide R.N(CS.NH.R).NH<sub>2</sub> oder R.NH.NH.CS.NH.R entstehen, hat man bei der Vereinigung eines Isocyanats mit einem primären Hydrazin bisher nie die Bildung von Isomeren beobachtet. Das Isocyanat tritt stets an die freie Aminogruppe, denn die resultirenden Semicarbazide entsprechen in ihrem ganzen Verhalten der ihnen von ihrem Entdecker<sup>2)</sup> beigelegten Formel R.NH.NH.CO.NH.R<sup>3)</sup>.

Nachdem wir uns nochmals durch specielle Versuche überzeugt hatten, dass Phenylhydrazin und Phenylecyanat ausschliesslich zu dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 320 [1901].

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 109.

<sup>3)</sup> Nur Methylhydrazin bildet nach G. Young und Oates (vergl. Chem. Centr.-Bl. 1901, I, 1170) 2 Methylsemicarbazid; diese Beobachtung steht im Einklang mit noch nicht veröffentlichten Untersuchungen aus dem hiesigen Institut, nach welchen sowohl Methyl- wie Benzyl-Hydrazin Senföle nur am  $\alpha$ -Stickstoff anlagern.