

zusammengebracht; die Lösung erwärmt sich dabei stark und nach kurzer Zeit beginnt das Reactionsproduct auszukristallisiren. 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.CO.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>.

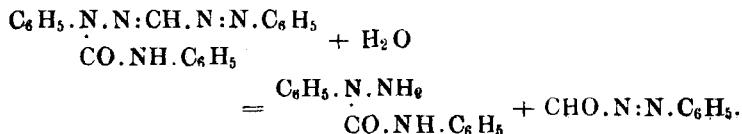
Nachdem wir uns nochmals durch specielle Versuche überzeugt hatten, dass Phenylhydrazin und Phenylecyanat ausschliesslich zu dem

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

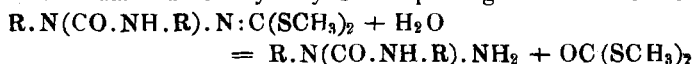
<sup>2)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 109.

<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.

längst bekannten 1.4-Diphenylsemicarbazid zusammentreten auch unter Einhaltung der Bedingungen, die bei Senfölen zu 2.4-Verbindungen führen, war es zum Studium der aufgeworfenen Frage erforderlich, zunächst einen Weg zur Darstellung von 2.4-Dialkylsemicarbaziden ausfindig zu machen. Die bereits mitgetheilte Bildungsweise (vergl. die vorangehende Abhandlung) kann aus dem l. c. angeführten Grunde für eine nähere Untersuchung der fraglichen Verbindungen nicht in Betracht kommen. Es sind nun zwei Methoden bekannt, die zu  $\alpha$ -acylierten Monalkylhydrazinen führen; die eine, von Widman<sup>1)</sup> aufgefunden, beruht auf der partiellen Verseifung von  $\alpha, \beta$ -Diacylhydrazinen, die andere verdanken wir v. Pechmann und Runge<sup>2)</sup>, die bei der reducirenden Spaltung von Acetylformazywasserstoffen zu  $\alpha$ -Acetylarylhydrazinen gelangten. Wir haben ebenfalls diese Wege beschritten und sind auf beiden zum gewünschten Ziel gelangt; so konnten wir einerseits aus 1-Acetyl-2.4-diphenylsemicarbazid,  $C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).NH.CO.CH_3$ , die Acetylgruppe entfernen, andererseits entsteht aus Formazywasserstoff und Phenylcyanat Carbonylidiformazywasserstoff, der bei der Aufspaltung mittels verdünnter Schwefelsäure (die Gegenwart eines reducirenden Agens ist hier nicht erforderlich) ebenfalls das 2.4-Diphenylsemicarbazid lieferte:



Da bei den vorbezeichneten Verfahren entweder schlechte Ausbeuten an Semicarbazid erhalten werden, oder aber bei manchen Derivaten der Bereitung der Ausgangsmaterialien sich Schwierigkeiten in den Weg stellen, so haben wir noch eine dritte Methode zur Darstellung von 2.4-Dialkylsemicarbaziden ausgearbeitet, die uns bisher in allen Fällen gute Dienste geleistet hat. Wir nahmen dabei zum Ausgangspunkt die leicht zu beschaffenden Dithiocarbaminsäuremethylester,  $R.NH.NH.CS.S.CH_3$ , die sich mit Isocyanaten zu Semicarbazidderivaten,  $R.N(CO.NH.R).NH.CS.S.CH_3$ , vereinigen und durch Methylierung in die Semicarbazone,  $R.N(CO.NH.R).N:C(SCH_3)_2$ , übergeführt werden können<sup>3)</sup>; aus Letzteren erhält man dann durch hydrolytische Spaltung nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2946 [1894]; vergl. auch Rupe und Labhardt das. 33, 246 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1695 [1894].

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte 34, 1119 [1901].

die Semicarbazide in meist guter Ausbeute. Obgleich dieser Weg etwas umständlicher ist, so führt er, da die angedeuteten Prozesse sich leicht und glatt vollziehen, doch meist besser zum Ziel<sup>1)</sup>.

Die 2.4-Dialkylsemicarbazide zeichnen sich gegenüber den entsprechenden geschwefelten Verbindungen durch eine erheblich grössere Stabilität aus, wie schon aus der Darstellungsweise — Beständigkeit gegen kochende, verdünnte Mineralsäuren — hervorgeht. Beim Schmelzen, zuweilen erst bei höheren Temperaturen, werden sie zu den 1.4-Verbindungen isomerisirt; es vollzieht sich hier, wenn auch erheblich schwerer, also thatsächlich ein Umlagerungsprocess analog dem der 2.4-Thiosemicarbazide. Wie in der Reihe der Thioverbindungen besitzen die 2.4-Dialkylsemicarbazide einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Isomeren; in einem Falle konnten wir allerdings auch das umgekehrte Verhältniss constatiren. Im Uebrigen zeigen die neuen Verbindungen ein Verhalten, welches über ihre Natur als asymmetrisch disubstituirte Hydrazine keinen Zweifel lässt.

Die eingangs angedeutete Frage, ob auch bei anderen Acylderivaten der primären Hydrazine die  $\alpha$ -Verbindungen labil seien, d. h.  $\alpha$ -ständiger Säurerest stets die Neigung besitze, an den  $\beta$ -Stickstoff überzutreten, scheint, soweit einige mit  $\alpha$ -Acetylphenylhydrazin angestellte Versuche ein Urtheil erlauben, verneint werden zu müssen. Die genannte Acetylverbindung (Schmp. 124°) erlitt bei längerem Erhitzen selbst bis auf 180° keine Veränderung; wir betrachten die Versuche jedoch nicht als abgeschlossen.

2.4-Diphenylsemicarbazid,  $C_6H_5.N(NH_2).CO.NH.C_6H_5$ .

I. Darstellung aus Carbanilido-formazywasserstoff,  
 $C_6H_5.N.N:CH.N:N.C_6H_5$   
 $CO.NH.C_6H_5$

Zur Bereitung dieses Harnstoffes löst man Formazywasserstoff<sup>2)</sup> (5 g) in absolutem Aether und fügt die äquimolekulare Menge Phenylcyanat (2.7 g) hinzu; sofort scheidet sich das Additionsproduct schön krystallinisch aus. Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, bildet es gelbrothe Nadeln, die bei 178° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol und ziemlich schwer in Aether. Der Körper besitzt schwach saure Natur, von verdünnter Natronlauge wird er mit dunkelrother Farbe aufgenommen. Ausbeute gut.

<sup>1)</sup> Auf dem gleichen Wege wurden gelegentlich auch  $\alpha$ -Acetyl- und  $\alpha$  Benzoyl-Phenylhydrazin erhalten (Journ für prakt. Chem. [2] 61, 342).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3186 [1892].

0.177 g Sbst.: 32.6 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{20}H_{17}ON_5$ . Ber. N 20.40. Gef. N 20.80.

Behufs Spaltung zum Semicarbazid werden 5 g Carbanilidoformazylwasserstoff mit 50 ccm 20-procentiger Schwefelsäure und 100 ccm Alkohol 25 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die Formazylverbindung geht langsam in Lösung, während die rothe Flüssigkeit gegen Ende der Operation hell rothgelb wird. Man destillirt jetzt den Alkohol etwa zur Hälfte ab, verdünnt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser und neutralisirt mit Ammoniak, jedoch mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit noch eben sauer bleibt; dabei fällt das 2.4-Diphenylsemicarbazid in Blättchen aus. Ausbeute 2.5 g.

II. Darstellung aus 1-Acetyl-2.4-diphenylsemicarbazid,  $C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).NH.COCH_3$ . Diese Acetylverbindung ist schon von M. Freund und E. König<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin und Isocyanphenylchlorid, etwas später von Th. Vahle<sup>2)</sup> aus dem gleichen Hydrazid mittels Phenylcyanat erhalten worden. Wir haben die letztere Darstellungsmethode gewählt mit der Modification, dass wir in Benzollösung arbeiteten. 5 g  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin wurden in 100 g über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und noch heiss 4 g Phenylcyanat zugegeben; beim Erkalten schied sich dann das Acetyldiphenylsemicarbazid fast quantitativ in reiner krystallisirter Form aus. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, schmolz die Substanz (schön seidenglänzende, wasserhelle, in Büscheln zusammenstehende Nadeln) bei 184° ohne Zersetzung. Vahle giebt den Schmp. 175—178° an, Freund und König fanden ihn bei 181°.

Zur Verseifung wurde die Acetylverbindung (4 g) mit einer aus gleichen Theilen Alkohol und 20-procentiger Schwefelsäure bestehenden Mischung (100 ccm) eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht, der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und die abgekühlte Lösung mit verdünntem Ammoniak nahezu neutralisirt, wobei das 2.4-Diphenylsemicarbazid in der oben angegebenen Form zur Abscheidung kommt. Die Ausbeute beträgt ca.  $\frac{1}{3}$  der berechneten Menge.

III. Spaltung des Dithiokohlensäuredimethylester-2.4-diphenylsemicarbazons,  $C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).N:C(S.CH_3)_2$ . Das Semicarbazon entsteht leicht und glatt bei der Methylierung des 2.4-Diphenylsemicarbazid-1-dithiocarbazinsäuremethylesters<sup>3)</sup>,  $C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).NH.CS.S.CH_3$ , der bei Gegenwart von Aetzalkali

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2872 [1893].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1515 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 319 [1901]. Behufs Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden Phenylthiocarbazinsäuremethylesters bedient man sich unter Umgehung der Isolirung des phenylthiocarbazinsäuren Kaliums am besten des folgenden Verfahrens, das auch bei den homologen Estern gute Resultate liefert: 10 g Phenylhydrazin werden in 80 ccm Alkohol ge-

unter Salzbildung in die Hydrazoneform<sup>1)</sup> umgelagert wird. 4 g Ester werden in 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 8 g alkoholischen Kalis (1:10) gelöst und 2 g Jodmethyl hinzugefügt. Die Reaction setzt sofort unter Erwärmung der Flüssigkeit und Abscheidung von Jodkalium ein. Nach einiger Zeit giebt man Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, worauf der Dimethylester in weissen Prismen vollständig rein auskrystallisirt. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 105°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien. Das Semicarbazon besitzt schwach basische Natur; es wird von concentrirter Salzsäure aufgenommen, auf Zusatz von Wasser aber wieder gefällt.

0.211 g Subst.: 25.2 ccm N (23°, 735 mm).

$C_{16}H_{17}ON_3S_2$ . Ber. N 12.69. Gef. N 13.01.

Die Aufspaltung des Semicarbazons wurde auch hier wieder mittels verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz der zur Lösung erforderlichen Menge Alkohol erreicht; sie vollzieht sich innerhalb einer halben Stunde unter gleichzeitigem Zerfall des entstehenden Dithiokohlensäureesters in Kohlensäure und Methylmercaptan. Das Semicarbazid konnte, wie in den früheren Fällen, durch Neutralisation der Flüssigkeit mit verdünntem, wässrigem Ammoniak isolirt werden. Die Ausbeute ist gut; es wurden ca. 90 pCt. der berechneten Menge an Rohproduct erhalten.

Das 2.4-Diphenylsemicarbazid, welches bereits bei anderer Gelegenheit in geringer Menge erhalten wurde<sup>2)</sup>, krystallisirt aus Alkohol in derben, wasserhellen Blättern, die bei 165.5° zu einem farblosen Oel schmelzen und die l. c. angegebene Löslichkeit besitzen. Das Semicarbazid ist schwach basischer Natur, seine Salze werden durch Wasser zerlegt.

Das Chlorhydrat,  $C_{13}H_{13}ON_3.HCl$ , wird aus der salzsauren, alkoholischen Lösung der Base durch Aether in zu Warzen vereinigten,

löst, 10 g Schwefelkohlenstoff und gleich darauf 5½ g Aetzkali (gelöst in wenig Wasser) unter Kühlung hinzugegeben; alsdann fügt man die berechnete Menge Jodmethyl (13.2 g) hinzu, worauf sofort die Abcheidung von Jodkalium beginnt, das man durch etwas Wasser wieder in Lösung bringt. In der Kälte krystallisirt nun der Ester in glänzenden Nadeln aus, die durch Waschen mit wenig 50-procentigem Alkohol vollkommen rein und weiss erhalten werden. Ausbeute 12 g. — Diese Arbeitsweise hat u. a. den Vorzug, dass auf 1 Mol. Ester nur 1 Mol. des meist werthvollen Hydrazins erforderlich ist. Vielleicht lässt sich auch bei der Darstellung der Dithiocarbaminsäureester Aetzkali mit Vortheil in die Reaction einführen (vergl. J. von Braun, diese Berichte 35, 3368 [1902]).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1119 [1901].

<sup>2)</sup> Vergl. die vorhergehende Abhandlung von Busch und Walter.



dem Wasserbade erwärmt. Die in einer Schale auf dem Wasserbade eingeeigte Reaktionsflüssigkeit hinterliess ein weisses, krystallinisches Product, das aus Alkohol in schmalen Blättchen ausfiel, die bei 163° schmolzen und sich mit dem oben genannten Urazol identisch erwiesen.

Mit Phenylsenföl tritt 2.4-Diphenylsemicarbazid zu einem Diharnstoff der Form 
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{---} \text{CO.NH.C}_6\text{H}_5 \quad \text{CS.NH.C}_6\text{H}_5 \quad (1\text{-Carbanilido-1.4-diphenylthiosemicarbazid})$$
 zusammen. Eine alkoholische Lösung von äquimolekularen Mengen der Componenten wurde 20 Minuten lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der Lösung fiel das Reactionsproduct in weissen Nadelchen aus; aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen dieselben bei 170°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aether, leicht in Eisessig.

0.169 g Sbst : 0.110 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.169 g Sbst.: 23.7 ccm N (21°, 739 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>S. Ber. N 15.47, S 8.84.

Gef. » 15.52, » 8.93.

Das vorliegende Carbazid scheint keine grosse Neigung zu besitzen, sich durch Abspalten von Anilin, Schwefelwasserstoff oder Wasser zu einer Ringmolekel zu verdichten. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, der etwas Alkohol hinzugefügt war, löste sich die Substanz auf, nach dem Erkalten fielen derbe Nadeln vom Schmp. 190° aus, die sich jedoch als das Chlorhydrat des unveränderten Thiosemicarbazids erwiesen.

Umlagerung in 1.4-Diphenylsemicarbazid: Wird 2.4-Diphenylsemicarbazid ½ Stunde lang bei einer Temperatur von 170—175° im Schmelzfluss erhalten, so lagert es sich vollständig in die 1.4-Verbindung um, die aus der alkoholischen Lösung der Schmelze in Nadeln oder Prismen vom Schmp. 176° auskrystallisirt. Im Gegensatz zu seinem Isomeren tritt 1.4-Diphenylsemicarbazid mit Benzal-

und bei 122—123° unter Zersetzung schmolzen. Löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether. Mit Anilin vereinigt sich das Product unter Erwärmen zu 1-Acetyl-2.4-diphenylsemicarbazid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(COCH<sub>3</sub>).NH.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (s. oben). Demnach dürfte in dem fraglichen Körper das Chlorhydrat eines neuen Isocyanats der Form C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(COCH<sub>3</sub>).N:CO vorliegen; allerdings ist auch die dem Carbazinsäurechlorid entsprechende Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(COCH<sub>3</sub>).NH.CO.Cl nicht ganz auszuschliessen. Nach dem Verhalten des Körpers dürfte der ersten Auffassung der Vorzug zu geben sein. In analysenreinem Zustande haben wir den Körper übrigens nicht in Händen gehabt; eine Stickstoffbestimmung ergab 13.98 statt 13.18 pCt. N, weshalb anzunehmen ist, dass die Substanz noch etwas salzsaures Acetylhydrazin beigemischt enthält.

dehyd auch selbst bei einer Temperatur von 170—180° nicht in Reaction; salpetrige Säure liefert wie beim Aethylphenylsemicarbazid<sup>1)</sup> ein Nitrosamin, bezw. beim Erwärmen die schönen orangerothenen Blätter des Phenylazocarbonilids<sup>2)</sup>. Am einfachsten sind die isomeren Semicarbazide durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid zu unterscheiden, indem die 1.4-Verbindungen zu den roth gefärbten Azoverbindungen oxydirt werden, die Isomeren aber bei gewöhnlicher Temperatur intact bleiben; die 1.4-Derivate geben die Bülow'sche Reaction, die anderen nicht.

Vahle<sup>3)</sup> hat bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1.4-Diphenylsemicarbazid eine Acetylverbindung erhalten, für welche er den Schmp. 183° angiebt, der also annähernd mit demjenigen zusammenfällt, den wir bei dem 1-Acetyl-2.4-diphenylsemicarbazid gefunden haben. Wir haben deshalb den Vahle'schen Versuch wiederholt und dabei ein Product bekommen, das, aus Alkohol krystallisirt, zunächst keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte; dagegen erhielten wir aus Essigester feine, verfilzte Nadelchen, die bei 192° schmolzen. Da derselbe Körper, wie wir fanden, auch aus  $\alpha$ -Acetylphenylhydrazin,  $C_6H_5.N(COCH_3).NH_2$ , und Phenylcyanat resultirt, so ist dessen Constitution als 1-Acetyl-1.4-diphenylsemicarbazid,  $C_6H_5.N(COCH_3).NH.CO.NH.C_6H_5$ , die auch Vahle angenommen hat, sichergestellt.

Schliesslich sei noch der Versuch angeführt, das 2.4-Diphenylsemicarbazid analog dem 2.4-Diphenylthiosemicarbazid durch Einhaltung einer niedrigen Temperatur direct aus Phenylhydrazin und Phenylcyanat zu gewinnen. Wir liessen zu dem Zweck in eine unter 10° abgekühlte, ätherische Lösung von Phenylhydrazin langsam eine gleiche, ebenfalls gekühlte Lösung des Cyanats (äquimol. Menge) einfließen; die unter dieser Bedingung sich ziemlich langsam vollziehende Reaction führte jedoch wieder zur 1.4-Verbindung, die vollkommen rein und einheitlich zur Ausscheidung kam. Wie übrigens gelegentlich<sup>4)</sup> schon bemerkt wurde, liegt der Schmelzpunkt des reinen 1.4-Diphenylsemicarbazids etwas höher als in der Literatur angegeben, nämlich bei 176°.

2-Orthotolyl-4-phenylsemicarbazid,  
 $C_7H_7.N(CO.NH.C_6H_5).NH_2$ .

Für die Synthese dieses Semicarbazids haben wir den Weg über das Tolyldiazon des Dithiokohlensäuredimethylesters gewählt. Als

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 110.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1691 [1896].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1516 [1894].

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 67, 263.



wir nämlich den Diorthotolylformazyllwasserstoff darzustellen versuchten, bekamen wir ein rothes Oel, von dessen Verwendung zu dem gedachten Zweck wir absahen, um so mehr, als dasselbe auch beim Zusammenbringen mit Phenylcyanat kein festes Product lieferte.

Der nach der oben angegebenen Methode aus Tolyldiazin bereitete *o*-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester [grosse, wasserhelle Nadeln (aus Alkohol), die bei 148° schmelzen] vereinigt sich mit Phenylcyanat zum

2-Orthotolyl-4-phenylsemicarbazid-1-dithiocarbonsäuremethylester,  $C_7H_7.N(CO.NH.C_6H_5).NH.CS.S.CH_3$ . Die Componenten wurden in Benzollösung kurze Zeit erwärmt und das Reactionsproduct durch Zusatz von Gasolin zur Krystallisation gebracht; es schieden sich zu grossen Warzen vereinigte Nadeln ab. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Alkohol und schwer in Aether.

0.207 g Sbst.: 0.292 g  $BaSO_4$ .

$C_{16}N_{17}ON_3S_2$ . Ber. S 19.34. Gef. S 19.37.

Durch Methylierung in alkalisch-alkoholischer Lösung mittels Jodmethyl resultirt bei gewöhnlicher Temperatur glatt.

Dithiokohlensäuredimethylester-tolylphenylsemicarbazon,  $C_7H_7.N(CO.NH.C_6H_5).N:C(SCH_3)_2$ , das durch Wasser zunächst ölig gefällt wird. Das Oel krystallisirt aus verdünntem Alkohol-Aether in weissen Nadeln, die bei 98° schmelzen und von den gebräuchlichen Solventien leicht aufgenommen werden.

0.126 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{17}H_{19}ON_3S_2$ . Ber. N 12.18. Gef. N 12.30.

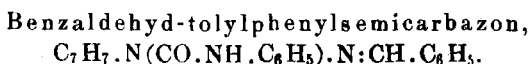
Zur Spaltung des vorliegenden Semicarbazons genügte  $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ( $\frac{1}{2}$  Th. 20-procentige Säure,  $\frac{1}{2}$  Th. Alkohol); das

2-Orthotolyl-4-phenylsemicarbazid wurde beim Neutralisiren der Lösung krystallinisch abgeschieden. Es kann aus Alkohol-Aether oder Benzol-Gasolin umkrystallisirt werden und bildet dann flache Nadeln oder Blättchen; aus Alkohol schiessen nach längerem Stehen gut ausgebildete, derbe Nadeln oder Säulen an. Schmp. 136°. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Eisessig, ebenso vermöge der basischen Natur in verdünnten Mineralsäuren.

0.110 g Sbst.: 0.281 g  $CO_2$ , 0.0625 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{15}ON_3$ . Ber. C 69.70, H 6.22.  
Gef. » 69.67, » 6.31.

Das Semicarbazid condensirt sich mit Benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur schnell zum

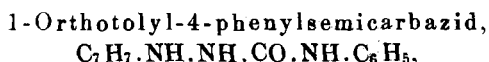


Die Benzalverbindung krystallisirt nicht gerade leicht, sonderlich, wenn die Schmelze überschüssigen Aldehyd enthielt. Aus verdünntem Alkohol-Aether erhielten wir weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $118^{\circ}$  lag. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren tritt sofort der Geruch nach Benzaldehyd auf.

0.123 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 731 mm).

$C_{21}H_{19}ON_3$ . Ber. N 12.76. Gef. N 12.75.

2-Orthotolyl-4-phenylsemicarbazid erleidet im geschmolzenen Zustande keinerlei Veränderung; selbst als die Temperatur des Bades längere Zeit auf  $150^{\circ}$  gehalten wurde, war noch keine Isomerisation zu constatiren. Bei höherer Temperatur verschmiert die Substanz sehr stark, jedoch gelang es schliesslich, aus einer Portion, die eine Stunde im geschlossenen Gefäss auf  $175^{\circ}$  erhitzt worden war, durch Behandeln der Schmelze mit Salzsäure und Umkrystallisiren des nicht basischen Antheils aus verdünntem Alkohol in geringer Menge feine Krystallnadelchen zu isoliren, die ihrem Verhalten nach identisch waren mit dem



aus *o*-Tolylhydrazin und Phenylcyanat. Die 1.4-Verbindung bildet feine, weisse, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol), Schmp.  $142^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in Chloroform. Gleich der entsprechenden Diphenylverbindung liefert dieses Semicarbazid mit salpetriger Säure ein

Nitrosamin,  $C_7H_7 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Man fügt zu der mit Salzsäure (2 Mol.) angesäuerten, alkoholischen Lösung des Semicarbazids bei guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit; auf vorsichtigen Zusatz von Wasser wird das Reactionsproduct gleich in weissen Nadelchen zur Abscheidung gebracht, die durch Waschen mit wenig Aether vollkommen rein erhalten werden. Die Substanz giebt die Liebermann'sche Reaction; beim Liegen an der Luft färbt sie sich röthlich, schneller beim Erwärmen. Die Färbung (Uebergang in die unten beschriebene Azoverbindung) macht sich gegen  $70^{\circ}$  bemerkbar; bei  $116^{\circ}$  schmilzt der Körper zu einem rothen Oel, das sich bei

132° zersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

0.129 g Subst.: 24.2 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$ . Ber. N 20.74. Gef. N 20.59.

Die alkoholische Lösung des Nitrosamins färbt sich beim Erwärmen roth, indem salpetrige Säure abgespalten wird und diese dann das intermediär zurückgebildete Semicarbazid zum

*o*-Tolylazocarbonanilid,  $C_7H_7.N:N.CO.NH.C_6H_5$ , oxydirt; dieses kann andererseits auch direct aus dem Semicarbazid durch Oxydation mittels Eisenchlorid gewonnen werden. Aus der mit einem Ueberschuss letztgenannten Oxydationsmittels versetzten alkoholischen Lösung des Semicarbazids krystallisirt die Azoverbindung in schönen, dunkelrothen Nadeln aus, die bei 132—133° unter Aufschäumen schmelzen.

0.164 g Subst.: 0.422 g  $CO_2$ , 0.084 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{13}ON_3$ . Ber. C 70.29, H 5.44.

Gef. » 70.18, » 5.69.

#### 2-Metatolyl-4-phenylsemicarbazid,

$C_7H_7.N(CO.NH.C_6H_5).NH_2$ .

Da bei einem Versuch, den Dimetatolylformazylwasserstoff zu bereiten, ein braunes Harz von unerquicklichen Eigenschaften erhalten wurde, haben wir für den Aufbau des vorstehenden Semicarbazids wieder den bei der Orthotolyl-Verbindung genommenen Weg eingeschlagen. Wir beschränken uns im Folgenden auf kurze Wiedergabe der Eigenschaften der auf dem gedachten Wege sich ergebenden Zwischenproducte, deren Darstellung analog wie bei den oben beschriebenen Isomeren ohne Schwierigkeit erfolgte.

#### Metatolyl-dithiocarbazinsäure-methylester,

$C_7H_7.NH.NH.CS.S.CH_3$ .

Der Ester wird aus der alkoholischen Reactionsflüssigkeit durch Wasser leicht ölig gefällt; aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in wasserhellen Nadeln oder Blättchen, die bei 111° schmelzen und sich bald röthlich, bei längerem Liegen dunkel bis schwarz färben. Mit Phenylcyanat entsteht der

Metatolylphenylsemicarbazid-dithiokohlensäuremethylester,  $C_7H_7.N(CO.NH.C_6H_5).NH.CS.S.CH_3$ , der aus der Benzollösung auf Zusatz von Gasolin in farblosen Nadeln vom Schmp. 152° anschießt und beim Methylieren das

Dithiokohlensäuredimethylester-tolylphenylsemicarbazon,  $C_7H_7.N(CO.NH.C_6H_5).N:C(SCH_3)_2$ , liefert schöne weisse Nadeln aus Alkohol, die in den gebräuchlichen organischen Solventien sich leicht lösen. Schmp.  $127^\circ$ . Das aus diesem Semicarbazon bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure sich ergebende

2-Metatolyl-4-phenylsemicarbazid setzt sich aus verdünntem Alkohol-Aether in zu Warzen vereinigten Nadeln ab, die bei  $112^\circ$  schmelzen und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Gasolin, leicht aufgenommen werden, ebenso von Mineralsäuren unter Salzbildung.

0.095 g Sbst.: 14.6 ccm N ( $18^\circ$ , 750 mm).

$C_{14}H_{15}ON_3$ . Ber. N 17.43. Gef. N 17.52.

Die Umlagerung zum isomeren

1-Metatolyl-4-phenylsemicarbazid erfolgte bei 20 Minuten langem Erhitzen im Schwefelsäurebade auf  $160^\circ$ . Aus der alkoholischen Lösung der Schmelze schossen weisse Nadelchen an, die bei  $159^\circ$  schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem aus Metatolylhydrazin und Phenylcyanat resultirenden Semicarbazid, von dem wir zum Vergleich eine Probe dargestellt hatten. Die 1.4-Verbindung ist schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol; in der Wärme wird sie von Alkohol wie von Benzol reichlich aufgenommen, ferner sehr leicht von Aceton, Chloroform und Eisessig.

2-Paratolyl-4-phenylsemicarbazid,

$C_7H_7.N(CO.NH.C_6H_5).NH_2$ .

Für den Aufbau dieses Semicarbazids konnten wir wieder die Formazylverbindung zu Hilfe nehmen. Der analog dem Formazylwasserstoff nach v. Pechmann's Vorschrift darzustellende

Diparatolyl-formazylwasserstoff,  $C_7H_7.NH.N:CH.N:N.C_7H_7$ , bildet, aus Benzol-Gasolin krystallisirt, metallisch glänzende, rothbraune, zu Warzen vereinigte Nadeln, die bei  $105^\circ$  unter Blasenwerfen zu einem rothen Oel schmelzen. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich auf Zusatz der berechneten Menge Phenylcyanat die

Carbanilidverbindung,  $C_7H_7.N.N:CH.N:N.C_7H_7$   
 $CO.NH.C_6H_5$ , nach

längerem Stehen in kleinen, gelben Nadeln ab. Löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in warmem Benzol, ziemlich schwer in Aether. Die Substanz schmilzt bei  $184-185^\circ$  unter Aufschäumen.

0.220 g Sbst.: 37.7 ccm N ( $19^\circ$ , 730 mm).

$C_{22}H_{21}ON_5$ . Ber. N 18.87. Gef. N 18.90.

Behufs Spaltung wurden 4 g des Harnstoffs mit 80 ccm Alkohol und 40 ccm 20-procentiger Schwefelsäure gekocht, bis die rothe Lösung gelb geworden, wozu etwa eine halbe Stunde erforderlich ist. Nachdem alsdann der Alkohol zum grösseren Theil abdestillirt war, wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, von einer geringen Abscheidung abfiltrirt und mit Ammoniak nahezu neutralisirt, wobei das

2-*p*-Tolyl-4-phenylsemicarbazid in Blättchen ausfällt. Es krystallisirt aus Alkohol in dünnen, grossen, farblosen Blättern, die in reinem Zustand bei 184—185° schmelzen, von Alkohol und Benzol in der Wärme ziemlich reichlich, von Chloroform und Eisessig leicht aufgenommen werden. Wie bei den oben beschriebenen 2,4-Verbindungen ist basischer Charakter vorhanden.

0.203 g Sbst.: 0.5183 g CO<sub>2</sub>, 0.1185 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 69.73, H 6.22.  
 Gef. » 69.63, » 6.48.

Aus der mit alkoholischer Salzsäure versetzten Lösung der Base in Alkohol wird durch Aether das Chlorhydrat in weissen Nadelchen zur Abscheidung gebracht; in Wasser dissociirt es und schmilzt bei 170° unter Zersetzung.

0.173 g Sbst.: 0.089 g AgCl.  
 C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>.HCl. Ber. Cl 12.79. Gef. Cl 12.72.

Unter dem Einfluss der salpetrigen Säure wird das Semicarbazid in Paratolylphenylharnstoff, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.NH.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, übergeführt. Die Base wurde in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure gelöst, die entsprechende Menge Natriumnitritlösung eingetropft und das Reactionsproduct durch Wasser gefällt. Der Harnstoff krystallisirte aus Alkohol in langen, flachen Nadeln, deren Schmelzpunkt wie Paal und Vanvolxem<sup>1)</sup> bei 212° fanden.

Lässt man das Semicarbazid mit Benzaldehyd einige Zeit stehen oder erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, so erfolgt Condensation zum

Benzaldehyd-2-tolyl-4-phenylsemicarbazon,  
 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.N(CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).N:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 176—177°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol, schwer in Aether.

0.1645 g Sbst.: 19.3 ccm N (25°, 738 mm).  
 C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 12.76. Gef. N 12.70.

Bei den Versuchen, das 2-Paratolyl-4-phenylsemicarbazid in die 1,4-Verbindung umzulagern, ergaben sich insofern Schwierigkeiten, als bei der hohen Schmelztemperatur in geringer Menge ein Nebenproduct

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2426 [1894].

entsteht, das beim Umkrystallisiren der Schmelze nicht entfernt wurde und dessen Anwesenheit sich zunächst nur durch den wechselnden, unscharfen Schmelzpunkt kund that, während die erhaltenen, schön ausgebildeten, glänzenden Nadeln ganz den Eindruck einer einheitlichen Substanz machten. Schliesslich sind wir auf folgendem Wege zum Ziele gelangt.

Das Semicarbazid wird unter möglichstem Luftabschluss  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf Schmelztemperatur erhitzt und die nach Toluidin riechende Schmelze einmal aus Alkohol krystallisirt. Die dabei resultirenden, glänzenden Nadeln schmolzen zwischen  $155^{\circ}$  und  $160^{\circ}$ ; dieselben lösten sich ziemlich leicht in kaltem Essigester bis auf einen geringen Rückstand, von dem abgossen wurde. Man lässt die Lösung verdunsten und wiederholt die Behandlung mit Essigester, wobei wiederum ein geringer Theil ungelöst bleibt. Jetzt erhielt man beim Verdunsten des Lösungsmittels ein Product, das aus Alkohol in grossen, lebhaft glänzenden, wasserhellen Nadeln krystallisirt, die scharf bei  $171^{\circ}$  schmolzen und sich als reines

1-Paratolyl-4-phenylsemicarbazid,  $C_7H_7.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$ , erwiesen. Zum Vergleich wurde Letzteres in bekannter Weise aus *p*-Tolylhydrazin und Phenylcyanat synthetisirt. Abgesehen von der mangelnden Basicität unterscheidet es sich von dem Isomeren durch etwas geringere Löslichkeit in den angeführten Lösungsmitteln.

0.234 g Sbst.: 36.9 ccm N ( $18^{\circ}$ , 740 mm).

$C_{14}H_{15}ON_3$ . Ber. N 17.43. Gef. N 17.72.

Dass bei den Paratolylphenylsemicarbaziden der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Verbindung höher liegt als jener der  $\beta$ -Verbindung, ist insofern bemerkenswerth, als dies Verhältniss bisher bei keinem Semicarbazid, auch nicht in der grossen Reihe der geschwefelten Abkömmlinge<sup>1)</sup>, beobachtet worden ist.

Erhält man das 1.4-Tolylphenylsemicarbazid einige Zeit bei einer Temperatur von  $180^{\circ}$  im Schmelzfluss, so resultirt wie bei der 2.4-Verbindung ein Gemenge zweier Körper; neben unverändertem Semicarbazid ist ein in Essigester schwer lösliches Product vorhanden. Letzteres bildet weisse Krystallkörner, die bei  $195^{\circ}$  erweichen und bei  $198^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen; ihre Menge reichte jedoch zu einer Analyse nicht hin.

Durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Eisenchlorid ist das letzt beschriebene Semicarbazid deutlich als 1.4-Verbindung charakterisirt; unter der Einwirkung letztgenannten Oxydationsmittels bildet sich

<sup>1)</sup> Vergl. Marckwald, diese Berichte 32, 1083 [1899].

Paratolylazocarbonanilid,  $C_7H_7.N:N.CO.NH.C_6H_5$ , das aus der alkoholischen Reactionsflüssigkeit in hellrothen Nadeln sich absetzt; es schmilzt bei  $129^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.126 g Sbst.: 19.8 ccm N ( $22^{\circ}$ , 744 mm).

$C_{14}H_{13}ON_3$ . Ber. N 17.57. Gef. N 17.41.

Um zu prüfen, ob intramolekulare Umlagerung auch bei einem 2.4-Semicarbazid mit aliphatischem Substituenten eintritt, haben wir noch das

2-Phenyl-4-äthylsemicarbazid,  $C_6H_5.N(CO.NH.C_2H_5).NH_2$ , zur Untersuchung herangezogen, und zwar erhielten wir dieses Derivat wiederum am besten aus dem Semicarbazon der Dithiokohlensäure. Auf diesem Wege ergaben sich in bekannter Weise folgende Zwischenproducte:

2-Phenyl-4-äthylsemicarbazid-1-dithiocarbazinsäuremethylester,  $C_6H_5.N(CO.NH.C_2H_5).NH.CS.S.CH_3$ , aus Phenyl-dithiocarbazinsäureester und Aethylisocyanat. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol-Aether in farblosen Prismen, die bei  $120^{\circ}$  erweichen und bei  $122^{\circ}$  schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether sowie in verdünnter Natronlauge.

0.2095 g Sbst.: 29.6 ccm N ( $22^{\circ}$ , 744 mm).

$C_{11}H_{15}ON_3S_2$ . Ber. N 15.61. Gef. N 15.66.

Beim Methylieren in alkalisch-alkoholischer Lösung resultirt das Dithiokohlensäuredimethylester-Phenyläthylsemicarbazon,  $C_6H_5.N(CO.NH.C_2H_5).N:C(SCH_3)_2$ . Prismen vom Schmp.  $106^{\circ}$  (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von Gasolin.

0.216 g Sbst.: 28.6 ccm N ( $20^{\circ}$ , 743 mm).

$C_{12}H_{17}ON_3S_2$ . Ber. N 14.84. Gef. N 14.80.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (auf 2 g Sbst. wurden 20 ccm 20-procentiger Säure und 20 ccm Alkohol genommen) wird das Semicarbazon unter Entweichen von Mercaptan in bekannter Weise gespalten; der Process ist in längstens  $\frac{1}{2}$  Stunde beendet. Beim Neutralisiren der vom Alkohol befreiten Lösung findet keine Fällung statt, weshalb die Flüssigkeit wiederholt mit Aether extrahirt wurde. Der Auszug hinterliess beim Abdestilliren des Lösungsmittels ein Oel, das aus gut gekühlter, verdünnter alkoholischer Lösung das

2-Phenyl-4-äthylsemicarbazid in schönen, farblosen Blättern oder Täfelchen vom Schmp.  $88^{\circ}$  lieferte. Aus der noch reichlich Substanz enthaltenden Mutterlauge wird der Rest durch Zugabe von concentrirter Natronlauge, in der die Base ganz unlöslich ist, zur Krystallisation gebracht. Der Körper wird von Lösungsmitteln sehr leicht auf-

genommen, auch von kaltem Wasser in erheblicher Menge; aus concentrirter Gasolinlösung fällt er bei Eiskühlung in silberglänzenden, länglichen, flimmernden Blättchen an.

Bei der Stickstoffbestimmung erhielten wir zunächst nur etwa  $\frac{1}{3}$  der berechneten Menge Stickstoff, da aller Wahrscheinlichkeit nach die Substanz sich mit dem warmen Kohlensäurestrom (aus Magnesit) theilweise verflüchtigt hatte. Auch ein zweiter Versuch, bei dem Kohlensäure aus einem Kipp'schen Apparat zur Luftverdrängung verwandt wurde, ergab nur 19.4 anstatt 23.46 pCt. Stickstoff. Ueber die angegebene Zusammensetzung der Verbindung kann jedoch ein Zweifel nicht bestehen, da mit *m*-Nitrobenzaldehyd glatt Condensation zum

*m*-Nitrobenzaldehyd-phenyläthylsemicarbazon,  $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , stattfindet, das bei der Analyse die erwarteten Zahlen lieferte. Werden äquimolekulare Mengen der Componenten mit wenig Alkohol einige Minuten im Wasserbade erwärmt, Wasser bis zur Trübung und alsdann Aether bis zum Klarwerden der Flüssigkeit hinzugefügt, so krystallisirt die Benzalverbindung bald vollkommen rein in fast farblosen, glänzenden Nadeln aus. Schmp. 153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

0.160 g. Sbst.: 25.2 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_4$ . Ber. N 17.94. Gef. N 17.90.

Das 1-Phenyl-4-äthylsemicarbazid erleidet auch bei längerem Erhitzen im Wasserbade, also 12° über dem Schmelzpunkt, keine Veränderung; erst durch Steigern der Temperatur auf 165—170° konnte der Platzwechsel des Cyanatrestes innerhalb der Molekel erzwungen werden. Aber selbst nach einstündigem Erhitzen bei genannter Temperatur war die Umlagerung noch keine vollkommene. Die Schmelze lieferte uns aus alkoholischer Lösung Blättchen, die unscharf zwischen 130° und 140° schmolzen und aus einem Gemenge beider Isomeren bestanden. Beim Behandeln mit siedendem Gasolin, worin die  $\alpha$ -Verbindung im Gegensatz zum Isomeren leicht löslich ist, ergab sich ein Rückstand, der aus Alkohol wiederum in glänzenden Blättchen ausfiel. Letztere schmolzen jetzt jedoch scharf bei 151° und erwiesen sich als

1-Phenyl-4-äthylsemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ , denn derselbe Körper<sup>1)</sup> entsteht bei der Addition von Aethylisocyanat an Phenylhydrazin. Die  $\beta$ -Verbindung ist im Uebrigen erheblich schwerer löslich als das Isomere. Im Gegensatz zu den 1.4-Diarylssemicarbaziden zeigt das vorliegende Derivat noch deutlich basische Eigenschaften; es bildet, wie schon Fischer beobachtet hat, ein unbeständiges Chlorhydrat.

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 109.



Es sei noch erwähnt, dass 2-Phenyl-4-äthylsemicarbazid mit Hilfe der eingangs angegebenen anderen Methoden, die wir als die schneller zum Ziele führenden zunächst anwenden wollten, nicht gewonnen werden konnte, da einerseits die Vereinigung von Aethylisocyanat und Formazywasserstoff sich nicht glatt vollzog, und andererseits das aus dem Isocyanat und  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin resultirende Acetylphenyläthylsemicarbazid sich als ein auffallend unbeständiger Körper erwies. Aethylisocyanat addirte sich an das Hydrazid erst bei längerem Erhitzen in Benzollösung; durch Gasolin wurde aus der Lösung ein Product in kleinen Nadeln gefällt, die bei  $92^{\circ}$  schmolzen und deren Stickstoffgehalt dem erwarteten Acetylsemicarbazid entsprach.

0.201 g Sbst.: 34.6 ccm N ( $19^{\circ}$ , 730 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N_3$ . Ber. N 19.00. Gef. N 18.99.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ging die hydrolytische Spaltung direct bis zum Phenylhydrazin, ja wir fanden, dass schon beim Erwärmen in Wasser der Cyanatrest sich loslöste und Acetylhydrazin zurückgebildet wurde. Ob die lockere Bindung des Aethylisocyanats vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass Letzteres sich im Gegensatz zum Phenylcyanat an den  $\beta$ -Stickstoff angelagert hat, also ein Semicarbazid der Form  $C_6H_5.NH.N(CO.CH_3).CO.NH_2.C_2H_5$  entstanden ist? Wir haben diese Frage vorerst offen lassen müssen.

Ansesichts der grösseren Stabilität des 2-Orthotolyl-4-phenylsemicarbazids war es wünschenswerth, noch weitere orthosubstituirte 2-Arylsemicarbazide kennen zu lernen, da hier möglicher Weise ein Beitrag zn dem interessanten Kapitel der sterischen Beeinflussung gewonnen werden konnte. Unsere ersten diesbezüglichen Versuche, welche die Darstellung des *o*-Nitrodiphenylsemicarbazids,  $NO_2.C_6H_4.N(CO.NH.C_6H_5).NH_2$ , bezweckten, führten uns zwar nicht zu dem gesteckten Ziel, sie zeigten uns aber den Einfluss des Orthosubstituenten bei einer anderen Reaction<sup>1)</sup>. Als wir nämlich *o*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid unter den von v. Pechmann angegebenen Bedingungen auf Malonsäure einwirken liessen, entstand als Hauptproduct der Reaction nicht die erwartete Formazyverbindung, sondern das

Orthonitrophenylhydrazon der Glyoxylsäure,  $NO_2.C_6H_4.NH.N:CH.COOH$ . Das Hydrazon fällt aus der Reactionsflüssigkeit unter lebhafter Gasentwicklung (Kohlensäure) sofort in Gestalt eines intensiv gelben, amorphen Productes aus; zur Reinigung wurde es mit verdünntem Ammoniak behandelt, Ungelöstes abfiltrirt, mit

<sup>1)</sup> Inzwischen habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Wolbring das nähere Studium der hier obwaltenden Verhältnisse aufgenommen. Busch.

Säure gefällt und der sehr voluminöse Niederschlag nach dem Trocknen auf Thon aus Alkohol krystallisirt. Die so gewonnene Säure bildet bräunlich gelbe Nadelchen, die bei 202° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, Aceton und Eisessig.

0.1265 g Sbst.: 0.214 g CO<sub>2</sub>, 0.0425 g H<sub>2</sub>O. — 0.197 g Sbst.: 35.9 ccm N (23°, 735 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 45.93, H 3.35, N 20.10.

Gef. » 46.13, » 3.73, » 19.88.

Ueber die weitere Untersuchung der Säure soll demnächst berichtet werden.

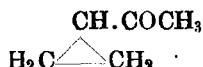
## 256. Kurt Scheda: Ueber Trihydromethylenfurfuranoxim und sein Salzsäure-Additionsproduct.

[Mittheilung aus dem 1. chemischen Institut der Universität Berlin.]<sup>†</sup>

(Eingegangen am 17. März 1903.)

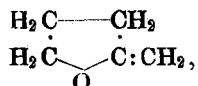
### Theoretischer Theil.

W. H. Perkin jun. ist durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigester zu einem Ester der Acetyltrimethylencarbonsäure<sup>1)</sup> gelangt. Aus der durch Verseifung daraus entstandenen reinen Säure stellte er dann das Acetyltrimethylen<sup>2)</sup> dar, dem er folgende Formel giebt:



Es gelang ihm ferner, ein Oxim<sup>3)</sup> (Schmp. 50—51°) dieser Verbindung zu erhalten.

Interessant war es nun — die Anregung ging von Hrn. Prof. Dr. Harries aus — festzustellen, ob das  $\alpha$ -Methylen-tetrahydrofuran ( $\triangleright$ Trihydromethylenfurfuran $\leftarrow$ ) von Lipp<sup>4)</sup>:



mit dem Perkin'schen Acetyltrimethylen thatsächlich identisch ist, wie dieser Forscher annimmt. In diesem Falle müsste sich auch aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2136 [1883].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1440 [1884].

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 59, 865; siehe auch Beilstein I, 1082 (3. Aufl.).

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 1196 [1889].