

347. M. Busch, E. Opfermann und H. Walther:  
 Ueber die Anlagerung von Alkylisocyanaten und Senfölen  
 an primäre Hydrazine.

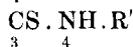
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen].

(Eingegangen am 2. Juni 1904.)

Durch die Untersuchung von Busch und Holzmann<sup>1)</sup> ist s. Z. der Beweis erbracht worden, dass bei der Vereinigung von Senfölen mit primären Hydrazinen das Senföl je nach den Bedingungen der Reaction an das eine oder andere Stickstoffatom des Hydrazins treten kann, und dass die von Marckwald<sup>2)</sup> entdeckte Isomerisation der labilen, sogenannt.  $\alpha$ -Thiosemicarbazide in die stabilen  $\beta$ -Verbindungen auf einer Wanderung des Senfölestes vom  $\alpha$ - zum  $\beta$ -Stickstoff beruht.

An der Hand eines umfangreichen Beobachtungsmaterials hat Marckwald<sup>3)</sup> für die Wechselwirkung zwischen Senfölen und Hydrazinen folgende Regeln aufgestellt: Phenylhydrazin vereinigt sich mit Senfölen stets zu labilen — von Marckwald s. Z. als »Anti-Formen« aufgefassten — Thiosemicarbaziden, die sich durch Erhitzen oder durch Kochen mit Spuren von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung zur stabilen (*Syn.*) Form umlagern; ist die *o*- oder *m*-Stellung im Phenylhydrazin besetzt, so entstehen nur die stabilen Thiosemicarbazide. Von der Natur des Senföls ist die Fähigkeit zur Bildung isomerer Thiosemicarbazide völlig unabhängig.

Uebertragen wir unsere heutige Auffassung auf das Resultat der Marckwald'schen Untersuchung, so ergibt sich, dass im allgemeinen entgegen der früher herrschenden Annahme Senföle sich an den  $\alpha$ -Stickstoff des Phenylhydrazins und seiner *p*-substituirten Derivate anlagern — vorausgesetzt, dass man die Reaction bei niedriger Temperatur sich vollziehen lässt; dagegen nehmen *o*- und *m*-substituirte Arylhydrazine Senföle am  $\beta$ -Stickstoff auf. Im ersteren Falle entstehen also 2,4-Dialkylthiosemicarbazide,  $R \cdot \overset{2}{N} - \overset{1}{NH}_2$ , im letzteren



1,4 Verbindungen  $R \cdot \overset{1}{NH} \cdot \overset{2}{NH} \cdot \overset{3}{CS} \cdot \overset{4}{NH} \cdot R'$ .

Die Ausnahmestellung der *o*-Verbindungen könnte man wohl auf sterische Beeinflussung des  $\alpha$ -Stickstoffs durch den *o*-Substituenten zurückführen, dagegen muss das abweichende Verhalten der *m*-Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 322 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3098 [1892].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 1081 [1899].

bindungen einigermaassen befremden, jedenfalls steht ein derartiger Einfluss von *m*-Substituenten vereinzelt da<sup>1)</sup>.

Während sämmtliche  $\alpha$ -Thiosemicarbazide unter den oben angegebenen Bedingungen in die  $\beta$ -Verbindungen verwandelt werden können, erhielten Marckwald und Sedlacek<sup>2)</sup> aus Methylhydrazin und Phenylsenföl ein Semicarbazid, das seinem Verhalten nach ein Derivat der  $\alpha$ -Reihe zu sein schien, sich jedoch mit keinen Mitteln in ein Isomeres überführen liess. Gelegentlich der Erörterung eines interessanten Tautomeriefalles bei gewissen Urazolen habe ich nun bereits angeführt<sup>3)</sup>, dass in der fraglichen Verbindung das 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ , also ein Repräsentant der sonst so labilen  $\alpha$ -Reihe, vorliege. In Folgendem wird u. a. die experimentelle Begründung dieser Anschauung nachgeholt.

Bei der Bedeutung, welche die in Frage stehende Reaction für die Chemie der Hydrazine besitzt, war es zunächst wünschenswerth, ein allgemeineres Urtheil über das Verhalten der weniger leicht zugänglichen primären Alphyhydrazine zu bekommen. Von Thiosemicarbaziden der Alphyhydrazine ist bisher mit Ausnahme der von Marckwald und Sedlacek l. c. beschriebenen nur noch ein Derivat von Curtius<sup>4)</sup> aus Benzylhydrazin und Phenylsenföl dargestellt und diesem — in Uebereinstimmung mit der damals geltenden Anschauung — ohne weiteres die Formel eines 1-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazids,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , zaertheilt worden.

Die nachstehende Untersuchung lehrt nun, das Methyl- wie Benzyl-Hydrazin Senföle ausschliesslich am  $\alpha$ -Stickstoff aufnehmen, gleichgültig, ob die Reactionstemperatur durch Abkühlung gemässigt wird oder nicht; die resultirenden 2.4-Verbindungen lassen sich der Regel nach auch nicht in 1.4 Derivate umlagern. Diese Gesetzmässigkeit trifft aber nicht nur für die Anlagerung von Senfölen, sondern ebenso für die von Alkylisocyanaten zu; auch Letztere bilden 2-Alphyl-4-alkylsemicarbazide,  $\text{Alph} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}) \cdot \text{NH}_2$ , hier um so auffallender, als aus Phenylhydrazin und Phenylisocyanat auch bei niedriger Temperatur nur das längst bekannte 1.4-Diphenylsemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht<sup>5)</sup>. Benzhydrazid endlich lagert Phenylisocyanat wie Phenylsenföl nur am  $\beta$ -Stickstoff an.

<sup>1)</sup> Wie einige Vorversuche mit *m*-Tolyhydrazin zeigten, ist auch die Marckwald'sche Regel mindestens einzuschränken; inzwischen hat Hr. Reinhardt im hiesigen Institut die genauere Durchforschung des Gebiets unternommen. B.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2920 [1896].      <sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 973 [1902].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 97 [1900].

<sup>5)</sup> Vergl. diese Berichte 36, 1362 [1903].

Ueberblickt man das Resultat der bisher durchgeführten Untersuchung, so ergibt sich die Regel, dass für Senföle entgegen der geltenden Annahme das alkylirte Stickstoffatom des Hydrazins den Angriffspunkt bildet. Abgesehen von der besonderen sterischen Wirkung eines *o*-substituirtten Aryls wird aber die  $\alpha$ -Stellung auch durch negativen Charakter des Alkyls ungünstig beeinflusst, was sich einerseits daran zu erkennen giebt, dass bei den von Arylhydrazinen derivirenden Thiosemicarbaziden der Senfölest mehr oder weniger leicht zum  $\beta$ -Stickstoff wandert, während andererseits bei Acylhydrazinen die sonst begünstigte Position überhaupt nicht mehr aufgesucht wird.

Zur Unterscheidung der Isomeren kann entweder nach Marckwald die Phosgen-Reaction dienen — Bildung der alkalilöslichen Thiourazole bei den 2.4-Verbindungen, der alkalilöslichen Thiobiazole bei den Isomeren oder — wohl einfacher und angenehmer in der Ausführung — das Verhalten gegen Benzaldehyd, mit dem die 2.4-Derivate sich meist direct, immer aber beim Erwärmen im Wasserbade unter Wasserabspaltung vereinigen, während die Isomeren unter dieser Bedingung keine Condensation eingehen.

### Experimentelles.

#### Methyl-hydrazin und Methyl-senföl

sind bereits von Marckwald und Sedlaczek<sup>1)</sup> in Aether auf einander zur Einwirkung gebracht worden; wir liessen die Anlagerungsreaction in erwärmter, alkoholischer Lösung vor sich gehen, erhielten aber auch in diesem Falle ein Product, das sich mit dem von genannten Forschern beschriebenen Dimethyl-thiosemicarbazid identisch erwies. Beim Verdunsten der alkoholischen Reactionsflüssigkeit blieben derbe Krystalle zurück, die nach dem Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol — es fielen derbe, farblose Blätter aus — bei 137—138° schmolzen und die von Marckwald und Sedlaczek angegebene Löslichkeit besaßen.

Durch sein Verhalten gegen Aldehyde, mit denen er sich sofort unter Wasseraustritt vereinigt, giebt sich der Körper als 2.4-Dimethyl-thiosemicarbazid,  $\text{CH}_3\text{.N}(\text{CS.NH.CH}_3\text{).NH}_2$ , zu erkennen<sup>2)</sup>. Eine Umlagerung in das Isomere,  $\text{CH}_3\text{.NH.NH.CS.NH.CH}_3$ , liess sich nicht bewerkstelligen, trotzdem wir die Substanz län-

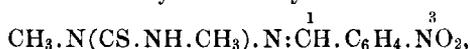
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2920 [1896].

<sup>2)</sup> Zweifellos ist auch die von Marckwald und Sedlaczek beschriebene Verbindung aus Methylhydrazin und Aethylsenföl als 2-Methyl-4-äthyl-thiosemicarbazid anzusprechen.

gere Zeit 30<sup>0</sup> über ihre Schmelztemperatur erhitzten; da gegen 170<sup>0</sup> das Auftreten intensiv riechender Dämpfe beginnende Zersetzung an zeigte, so war weiteren Versuchen ein Ziel gesetzt.

Besonders charakteristisch für das Dimethylthiosemicarbazid ist das schwer lösliche

*m*-Nitrobenzaldehyd-dimethylthiosemicarbazon,



das selbst aus verdünnteren Lösungen des Semicarbazids auf Zusatz von *m*-Nitrobenzaldehyd (gelöst in Alkohol) alsbald in glänzenden, gelben Nadelchen auskrystallisirt; dieselben schmelzen bei 227—228<sup>0</sup> und sind in den gebräuchlichen Solventien schwer löslich.

0.1609 g Sbst.: 31.2 ccm N (14<sup>0</sup>, 736 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. N 22.22. Gef. N 22.08.

Methylhydrazin und Allylsenföl

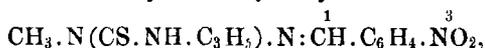
vereinigen sich in erwärmter, alkoholischer Lösung zum 2-Methyl-4-allyl-thiosemicarbazid, CH<sub>3</sub>·N(CS·NH·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)·NH<sub>2</sub>, das bei starker Concentration der Lösung zur Abscheidung kommt. Aus Aether-Gasolin gewinnt man es in schönen, grossen, wasserhellen Platten, die bei 57<sup>0</sup> schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether und Benzol, weniger in Gasolin.

0.137 g Sbst.: 36.4 ccm N (20<sup>0</sup>, 733 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. N 28.96. Gef. N 29.29.

Das vorliegende Semicarbazid veränderte sich bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt (bis 130<sup>0</sup>) nicht, eine Isomerisation zur 1.4-Verbindung konnte also auch hier nicht beobachtet werden. Mit *m*-Nitrobenzaldehyd erfolgt Condensation zum

*m*-Nitrobenzaldehyd-methylallylthiosemicarbazon,



das aus Alkohol in schön gelben Nadeln vom Schmp. 132<sup>0</sup> krystallisirt; es ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, weniger in Aether.

0.1347 g Sbst.: 24.6 ccm N (19<sup>0</sup>, 736 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. N 20.14. Gef. N 20.32.

2-Methyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,



Das Einwirkungsproduct von Phenylsenföl auf Methylhydrazin, bereits von v. Brünig<sup>1)</sup> beschrieben, wurde späterhin von Marck-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 253, 11 [1889].

wald und Sedlaczek l. c. näher untersucht und seinem Verhalten nach der Reihe der labilen Thiosemicarbazide (damals als Antiformen angesehenen) zugestellt; eine Ueberführung in das Isomere (sogen. Synform) war jedoch, wie bereits erwähnt, hier zum ersten Male nicht möglich. Die nachfolgenden Versuche bringen nun eindeutig den Nachweis, dass dem vorliegenden Semicarbazid nur die durch obige Formel wiedergegebene Constitution zukommen kann.

Zur Darstellung des Methylphenylthiosemicarbazids wurde Methylhydrazinsulfat in wenig Wasser mit der entsprechenden Menge Pottasche versetzt, das gebildete Kaliumsulfat durch absoluten Alkohol gefällt und alsdann die äquimol. Menge Senföl hinzugefügt, worauf das Semicarbazid bald auszukrystallisiren begann. Wird die Substanz mit Benzaldehyd im Wasserbade gelinde erwärmt, so giebt sich der Eintritt der Condensation bald durch Abscheidung von Wasser zu erkennen. Die Masse erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus alkoholischer Lösung in weissen, glänzenden Nadeln anschießt. Der Körper stellt das

Benzaldehyd-methylphenylthiosemicarbazon,  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , dar. Es schmilzt bei  $132^\circ$ , löst sich ziemlich leicht in warmem Alkohol; es ist ferner löslich in Aether und Benzol, kaum in Gasolin und wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in seine Componenten gespalten.

0.130 g Sbst.: 18.4 ccm N ( $20^\circ$ , 744 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 15.61. Gef. N 15.84.

Methyläther,  $\text{CH}_3\cdot\text{N}\cdot\text{NH}_2$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}\cdot\text{SCH}_3$ . Fein gepulvertes Methylphenylthiosemicarbazid wird mit der für 1 Molekül berechneten Menge 10-procentigen, alkoholischen Kalis übergossen und dann allmählich Jodmethyl in geringem Ueberschuss hinzugegeben, wobei bald Lösung erfolgt. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Thioäther als gelbes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Während der ätherische Auszug Quecksüberoxyd nicht verändert, geht beim Erhitzen der alkoholischen Lösung eine Zersetzung des Aethers unter Stickstoffentwicklung vor sich.

Wird der Methyläther in verdünnter Natronlauge fein suspendirt und mit Benzolsulfochlorid kräftig durchgeschüttelt, so geht er zum grössten Theil in Lösung. Nachdem das überschüssige Chlorid durch Erwärmen zerstört und die Flüssigkeit filtrirt war, fiel beim Ansäuern das gebildete Sulfon in weissen, nadelförmigen Krystallen vom Schmp.  $93-94^\circ$  aus. Seinem Verhalten nach leitet sich das Sulfon also von einer primären Aminbase ab; ihm kommt die Formel

$\text{CH}_3\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}\cdot\text{SCH}_3$ , zu.

0.1995 g Sbst.: 0.275 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 19.1. Gef. S 18.9.

Ein weiterer Beweis für die angegebene Constitution des Methyläthers liegt in seinem Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, der sich ausserordentlich leicht addirt unter Bildung der betr. Dithio-

carbazinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ , bezw. deren Salz mit dem

stark basischen Methyläther. Das Salz setzt sich aus der ätherischen Lösung der Base auf Zugabe von Schwefelkohlenstoff als weisses Krystallpulver vom Schmp. 163° ab.

0.1588 g Sbst.: 0.323 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. Ber. S 27.47. Gef. S 27.93.

Uebergiesst man den Methyläther des Methylphenylthiosemicarbazids mit Benzaldehyd, so tritt sofort Reaction ein unter Erwärmung der Masse und Abscheidung von Wasser; zugleich entweicht aber auch Methylmercaptan. Thatsächlich erwies sich das Condensationsproduct, das aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 108° krystallisirte, als schwefelfrei und identisch mit dem unten beschriebenen Benzaldehyd-methylphenylsemicarbazid, CH<sub>3</sub> · N · N : CH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

CO · NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Gasolin.

0.1162 g Sbst.: 17.8 ccm N (22.5°, 730 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 16.60. Gef. N 16.61.

Dass der vorliegende Condensationsprocess eine hydrolytische Spaltung unter Austritt von Mercaptan im Gefolge hat, ist um so auffallender, als die Thiomethangruppe hier ziemlich fest gebunden erscheint und z. B. beim Erwärmen mit Natronlauge kaum eine Mercaptanbildung zu bemerken ist. Uebrigens war in der alkoholischen Mutterlauge der oben genannten Benzalverbindung in sehr geringer Menge ein zweiter schwefelhaltiger Körper enthalten, der sich in gelblichen, derben Krystallen vom Schmp. 69° abschied und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd abspaltete; in diesem dürfte deshalb das normale Condensationsproduct des Methyläthers,



vorliegen. Die isolirbare Quantität reichte leider zu einer Analyse nicht aus.

#### Methyl-hydrazin und Aethyl-isocyanat.

Die Agentien wurden in ätherischer Lösung zusammengebracht. Da eine Probe der Flüssigkeit beim Verdunsten ein nicht erstarren-

des Oel zurückliess, wurde das Reactionsproduct durch alkoholische Salzsäure in Form des Chlorhydrats zur Abscheidung gebracht. Das Salz fiel als bald strahlig krystallinisch erstarrendes Oel nieder und wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 154—155<sup>o</sup> gewonnen.

Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme und charakterisirt sich auch durch ihr Verhalten gegen Aldehyde als 2-Methyl-4-äthyl-semicarbazid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ ; zur Analyse wurde das Chlorhydrat verwandt.

0.1208 g Sbst.: 29.9 ccm N (20<sup>o</sup>, 734 mm).

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl}$ . Ber. N 27.36. Gef. N 27.31.

Fügt man zur wässrigen Lösung des Methyläthylsemicarbazidchlorhydrats unter Zusatz von Natriumacetat *m*-Nitrobenzaldehyd (in Alkohol), so wird *m*-Nitrobenzaldehyd-methyläthylsemicarbazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , bald in gelben Blättchen abgeschieden. Aus Benzol krystallisirt es in zu Büscheln vereinigten, gelben Nadeln, die bei 142—143<sup>o</sup> schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Aether.

0.1608 g Sbst.: 32 ccm N (19<sup>o</sup>, 740 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$ . Ber. N 22.40. Gef. N 22.26.

#### Methyl-hydrazin und Phenyl-isocyanat.

Versetzt man Methylhydrazin, in reichlich Aether gelöst, mit Phenylisocyanat, so geht unter lebhafter Reaction die Vereinigung vor sich, während ein weisser krystallinischer Körper zur Abscheidung kommt. Das ätherische Filtrat liefert nach Zusatz von Gasolin beim Verdunsten des Aethers das entstandene 2-Methyl-4-phenyl-semicarbazid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ , in schönen, wasserhellen, derben Krystallen vom Schmp. 93—94<sup>o</sup>. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwer in Aether und sehr schwer in Gasolin.

0.1337 g Sbst.: 31.1 ccm N (19<sup>o</sup>, 725 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3$ . Ber. N 25.45. Gef. N 25.47.

Das zuerst ausgeschiedene Product erwies sich als ein Gemenge des Semicarbazids mit einem hochschmelzenden Körper, der durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol leicht von Ersterem zu trennen war und aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 204<sup>o</sup> krystallisirte. Nach den beim Benzylhydrazin gemachten Erfahrungen dürfte die Verbindung durch Addition von 2 Mol. Isocyanat an Methylhydrazin entstanden sein, also der Diharnstoff  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  vorliegen.

Methylphenylsemicarbazid vereinigt sich sofort mit Benzaldehyd unter Austritt von Wasser; das resultirende Benzaldehyd-

methyl-phenyl-semicarbazon,  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , schießt aus verdünntem Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln an, die bei  $108^\circ$  schmelzen. Dieselbe Benzalverbindung entsteht aus Benzaldehyd und dem Methyläther des 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazids (siehe oben).

0.1384 g Sbst.: 21.2 ccm N ( $20^\circ$ , 735 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_3$ . Ber. N 16.6. Gef. N 16.89.

2-Benzyl-semicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{NH}_2$ .

Curtius<sup>1)</sup> hat die aus salzsaurem Benzylhydrazin und Kaliumcyanat entstehende Verbindung als 1-Benzylsemicarbazid aufgefasst, es kommt ihr jedoch die oben verzeichnete Formel zu. Das nach Curtius' Angaben dargestellte Semicarbazid zeigte den angeführten unscharfen Schmelzpunkt; aus 20 procentigem Alkohol erhielten wir es in glänzenden, flachen Nadeln, die bei  $127-128^\circ$  schmolzen und sich ganz wie ein unsymmetrisches, disubstituiertes Hydrazin verhielten: die Substanz zeigt stark basische Eigenschaften, löst sich spielend in verdünnter Salzsäure und selbst in Essigsäure; Fehling'sche Lösung wird erst in der Wärme reducirt, und mit Benzaldehyd tritt leicht Condensation ein zum Benzaldehyd-Benzylsemicarbazon  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Diese Benzalverbindung wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden, langgestreckten Blättchen gewonnen, die bei  $153-154^\circ$  schmolzen. In Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich, weniger leicht in Aether.

0.1334 g Sbst.: 20 ccm N ( $18^\circ$ , 733 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_3$ . Ber. N 16.60. Gef. N 16.71.

#### Benzyl-hydrazin und Aethyl-isocyanat

lieferten, in ätherischer Lösung zusammengebracht, ein dickflüssiges, farbloses Oel, das beim Abdestilliren des Aethers, nachdem ein in geringer Menge abgeschiedenes, krystallinisches Product abfiltrirt war, zurückblieb. Da es uns wesentlich darauf ankam, festzustellen, ob ein  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Semicarbazid entstanden war, haben wir das Reactionsproduct nur auf sein Verhalten gegen Aldehyd geprüft. Die mit Benzaldehyd sofort eintretende Condensation — die Mischung trübt sich unter Erwärmung und Ausscheidung von Wasser — zeigt, dass die primäre Aminogruppe des Hydrazins in dem Anlagerungsproduct erhalten geblieben ist, demselben also die Constitution eines 2-Benzyl-4-äthylsemicarbazids,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH}_2$ , zukommen muss. — Das aus der ätherischen Reactionsflüssigkeit zunächst ausfallende

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 97 [1900].

Product ist aller Wahrscheinlichkeit nach der D i h a r n s t o f f  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ , aus dem Semicarbazid durch Addition einer weiteren Molekel Aethylisocyanat entstanden; der Körper wurde aus Benzol in kleinen, glänzenden Prismen vom Schmp.  $146^\circ$  gewonnen, seine Menge reichte jedoch zur Analyse nicht hin.

Mit *m*-Nitrobenzaldehyd vereinigt sich Benzyläthylsemicarbazid zum *m*-Nitrobenzaldehyd-benzyläthylsemicarbazon,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , das sich ohne Schwierigkeit krystallisirt erhalten liess. Aus Alkohol scheidet es sich in hellgelben Plättchen ab, die bei  $106^\circ$  schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether und sehr leicht in Benzol lösen.

0.1569 g Subst.: 23.8 cem N ( $16.5^\circ$ , 737 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N_4$ . Ber. N 17.17. Gef. N 17.11.

#### Benzyl-hydrazin und Phenyl-isocyanat.

Fügt man zur ätherischen Lösung des Hydrazins Phenylisocyanat, so fällt unter lebhafter Erwärmung der Flüssigkeit sofort ein weisses, krystallinisches Product (A) nieder, während aus dem Filtrat ein zweiter Körper (B) als Hauptproduct der Reaction in glänzenden Nadeln zur Abscheidung kommt. Die Substanz A krystallisirt aus Alkohol in zu Warzen vereinigten Nadeln, deren Schmp. bei  $222^\circ$  liegt; sie löst sich in warmem Alkohol ziemlich leicht, sehr leicht in Chloroform, schwer in Aether und kaum in Ligroin. Die Verbindung ist der Analyse zufolge durch Anlagerung von 2 Mol. Phenylisocyanat an das Hydrazin entstanden; sie besitzt demnach die Zusammensetzung eines Diharnstoffs der Form  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; thatsächlich entsteht sie auch aus dem unten beschriebenen Semicarbazid durch Addition eines Moleküls Phenylisocyanat.

0.1316 g Subst.: 18.3 cem N ( $16^\circ$ , 736 mm).

$C_{21}H_{20}O_2N_4$ . Ber. N 15.55. Gef. N 15.69.

Der Körper B erwies sich als



Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Semicarbazid glasglänzende, farblose, spiessige Krystalle. Schmp.  $109$ – $110^\circ$ . Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Aether. In Uebereinstimmung mit der angegebenen Constitution zeigt die Verbindung deutlich basische Eigenschaften; sie löst sich in concentrirter Salzsäure, beim Verdünnen mit Wasser tritt Dissociation ein; Fehling'sche Lösung wird erst in der Wärme reducirt im Gegensatz zu

den 1.4-Dialkylsemicarbaziden, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt werden. Bei Gegenwart von Aldehyden erfolgt Condensation.

0.1371 g Sbst.: 21.7 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{14}H_{15}ON_3$ . Ber. N 17.42. Gef. N 17.69.

Mit Benzaldehyd vereinigt sich Benzylphenylsemicarbazid bereits bei gewöhnlicher Temperatur zum

Benzaldehyd-benzylphenylsemicarbazon,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

Das Gemisch äquimolekularer Mengen Semicarbazid und Aldehyd löst sich zu einem klaren Oel, trübt sich aber bald durch Abscheidung von Wasser und erstarrt darauf sofort krystallinisch. Aus Alkohol schießt die Benzalverbindung in farblosen Nadeln an, die bei 152° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether.

0.1501 g Sbst.: 17.4 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{21}H_{19}ON_3$ . Ber. N 12.76. Gef. N 12.92.

Benzyl-hydrazin und Methyl-senföl  
 treten unter lebhafter Erwärmung zum

2-Benzyl-4-methyl-thiosemicarbazid,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH_2$ ,

zusammen; das ölige Reactionsproduct erstarrt bald und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Man erhält es auf diese Weise in wasserhellen Platten; aus Benzollösung bilden sich mehr rhomboëderähnliche Krystalle. Schmp. 129°. Lässt man übrigens die Bildung des Semicarbazids in ätherischer Lösung vor sich gehen, so fällt die Verbindung gleich vollkommen rein in weissen Blättchen aus. Die Substanz wird von Alkohol, warmem Benzol und Chloroform leicht aufgenommen, schwer von Aether, kaum von Gasolin.

0.1112 g Sbst.: 22.1 ccm N (22°, 732 mm).

$C_9H_{13}N_3S$  Ber. N 21.53. Gef. N 21.65.

Die Versuche, eine Isomerisation des Benzylmethylthiosemicarbazids zur 1.4 Verbindung herbeizuführen, führten zu keinem positiven Resultat; selbst bei längerem Erhitzen der Substanz auf 150° war keine Veränderung zu constatiren. Mit Benzaldehyd tritt, ohne dass Wärmezufuhr erforderlich ist, Condensation ein zum

Benzaldehyd-methylbenzylthiosemicarbazon,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in zu Drusen vereinigten, feinen weissen Nadelchen, die von den gebräunlichen Solventien leicht aufgenommen werden. Schmp. 147°.

0.0913 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{16}H_{17}N_3S$ . Ber. N 14.84. Gef. N 14.82.

Analog wie beim Methylenföhl verläuft die Anlagerung von Allylsenföhl an Benzylhydrazin, es resultirt

2-Benzyl-4-allyl-thiosemicarbazid,

$C_6H_5.CH_2.N(CS.NH.C_3H_5).NH_2$ .

Am besten arbeitet man auch hier in ätherischer Lösung, die nach Zusatz von etwas Gasolin bei langsamem Verdunsten das Semicarbazid in schönen, grossen, glasglänzenden Prismen liefert. Schmp. 61°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Gasolin.

0.1717 g Sbst.: 28.5 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{11}H_{15}N_3S$ . Ber. N 19.00. Gef. N 18.89.

Das Semicarbazid ist basischer Natur; aus ätherischer Lösung wird auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat in flachen Nadelchen (Schmp. 119°) zur Abscheidung gebracht. Durch Wasser wird das Salz zerlegt, wobei die Base als bald erstarrendes Oel zurückbleibt. — Eine Umlagerung zur isomeren 1.4-Verbindung liess sich nicht durchführen. — Das durch Condensation mit Benzaldehyd entstehende

Benzaldehyd-benzylallylthiosemicarbazon,

$C_7H_7.N(CS.NH.C_3H_5).N:CH.C_6H_5$ ,

scheidet sich aus Aether-Gasolin langsam in weissen, derben Kryställchen ab. Schmp. 106—107°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr leicht in Chloroform.

0.1663 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{18}H_{19}N_3S$ . Ber. N 13.59. Gef. N 13.77.

Aus Benzylhydrazin und Phenylsenföhl bildet sich, entgegen der Annahme von Curtius<sup>1)</sup>,

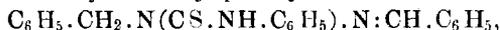
2-Benzyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,

$C_6H_5.CH_2.N(CS.NH.C_6H_5).NH_2$ ,

gleichgültig, ob man für eine Erniedrigung der Reactionstemperatur Sorge trägt oder nicht. Wir liessen die Agentien in Alkohol aufeinander einwirken und erhielten das Semicarbazid so in langgestreckten, an den Enden zugespitzten, silberglänzenden Blättchen, die, vollkommen rein, bei 123° schmelzen und zweifellos mit dem von Curtius erhaltenen Körper identisch sind. Kurze Zeit mit Benzaldehyd im Wasserbade erwärmt, liefert das Semicarbazid,

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 97 [1900].

## Benzaldehyd-benzylphenylthiosemicarbazon,

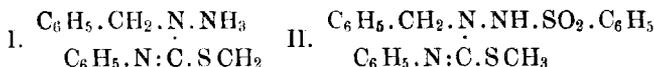


das aus Alkohol in farblosen Säulen gewonnen werden kann; es löst sich in Alkohol und Benzol erst in der Wärme in grösserer Menge, kaum in Aether und schmilzt bei 132°.

0.2064 g Subst.: 22.7 ccm N (19°, 736 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 12.17. Gef. N 12.23.

Der Methyläther (I), gewonnen durch Behandeln der alkoholisch-alkalischen Lösung des Benzylphenylthiosemicarbazids mit

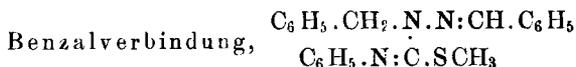


Jodmethyl, stellt ein gelbbraunes Oel dar, das sich durch sein Verhalten gegen Benzolsulfochlorid als primäres Amin charakterisirt. Das aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ausfallende Sulfon (II) krystallisirt aus Alkohol in schönen farblosen Prismen vom Schmp. 126°.

0.125 g Subst.: 11.8 ccm N (25°, 740 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. N 10.21. Gef. N 10.24.

Mit Benzaldehyd condensirt sich der Methyläther unter lebhafter Erwärmung zur entsprechenden



Das Condensationsproduct schießt aus Alkohol in schwefelgelben, feinen Nadeln an, die bei 104° schmelzen, sich leicht in Benzol und Aether, weniger leicht in Alkohol lösen.

0.1756 g Subst.: 18.8 ccm N (22°, 745 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 11.69. Gef. N 11.81.

2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid liess sich als einziges aus dieser Gruppe in sein Isomeres, das 1-Benzyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , verwandeln. Die Umlagerung erfolgte bei längerem Erhitzen ( $\frac{1}{2}$  Std.) auf 130°; die alkoholische Lösung der Schmelze lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 155°.

0.1442 g Subst.: 22.2 ccm N (25°, 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 16.37. Gef. N 16.70.

Beweisend für die angegebene Formel ist u. a. das Verhalten gegen Jodmethyl, das bei der Einwirkung auf die alkalisch-alkoholische Lösung des neuen Körpers zu einem Methyläther (gelbes Oel) führt, der durch Quecksilberoxyd bereits in der Kälte zu dem entsprechenden Azokörper oxydirt wird. Dem Thioäther muss deshalb die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  zukommen.

## Das Product der Einwirkung von

## Phenyl-senföl auf Benzhydrazid

ist bereits von Marckwald und Bott<sup>1)</sup> untersucht und als 1-Benzoyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,  $C_6H_5.CO.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$ , angesprochen worden; seine Neigung zu innerer Condensation unter Bildung von Biazol- und Triazol-Abkömmlingen spricht schon zur Genüge für die angenommene Formel, ausserdem zeigt sich die Verbindung, wie wir constatiren konnten, bei Temperaturen bis  $100^\circ$  indifferent gegen Benzaldehyd. Der Versuch, das isomere 2-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid durch Einhalten einer niedrigen Temperatur bei der Reaction zu gewinnen, führte zu keinem positiven Resultat; wir liessen zu dem Zweck das Senföl in eine auf  $0^\circ$  abgekühlte alkoholische Lösung von Benzhydrazid einfliessen; die beständig auf  $0^\circ$  gehaltene Flüssigkeit erstarrte nach längerem Stehen zu einem steifen Brei feiner, verfilzter Nadeln, die den von Marckwald und Bott angegebenen Schmp.  $162^\circ$  zeigten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir bei nicht zu concentrirter Lösung schön ausgebildete, wasserhelle Nadeln, die etwas höher, bei  $166-167^\circ$  schmolzen.

## Benzhydrazid und Phenyl-isocyanat.

Benzhydrazid, in kaltem Benzol fein suspendirt, wurde mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat auf der Schüttelmaschine behandelt. Nach ca  $\frac{1}{2}$  Stunde war das Hydrazid vollkommen umgewandelt, die breiige Masse wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt; dabei resultirten wasserhelle, glänzende, derbe Blätter, die bei  $210^\circ$  schmolzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Eisessig, fast unlöslich in Aether und Benzol.

Der Körper giebt sich durch sein ganzes Verhalten als 1-Benzoyl-4-phenyl-semicarbazid,  $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.NH.C_6H_5$ , zu erkennen; er zeigt keine basischen, dagegen schwach saure Eigenschaften, indem vermuthlich das Wasserstoffatom des die Benzoylgruppe tragenden Stickstoffs durch Alkali ersetzbar ist. Das Semicarbazid löst sich in verdünnt-alkoholischer Suspension auf Zusatz von etwas Natronlauge leicht, beim Verdünnen mit Wasser erfolgt keine Ausscheidung, sondern erst beim Ansäuern. Benzaldehyd giebt kein Condensationsproduct; weder Eisenchlorid noch Fehling'sche Lösung (Bildung eines Kupfersalzes) oxydiren den Körper, eine Beobachtung, die mehr für die tautomere Form  $C_6H_5.C(OH):N.NH.CO.NH.C_6H_5$  zu sprechen scheint.

0.1324 g Sbst.: 19.4 ccm N ( $15^\circ$ , 735 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_2$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.58.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2914 [1896].

Im Folgenden seien noch einige Versuche über Semicarbazid-Abkömmlinge des Phenylhydrazins angeführt.

Wie Busch und Holzmann<sup>1)</sup> angegeben haben, unterscheidet sich das 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid von seinem Isomeren u. a. auch durch seine Basicität, ein Unterscheidungsmerkmal, das allgemein bei den isomeren Semicarbaziden vorhanden ist. Das Chlorhydrat des 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazids lässt sich auch ohne Schwierigkeit isoliren, indem man zur ätherischen Lösung der Base vorsichtig concentrirte, alkoholische Salzsäure tropfen lässt, wobei das Salz als weisser Niederschlag ausfällt, der sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk derber, wasserheller Krystalle zu erkennen giebt. Das Chlorhydrat schmilzt bei 157°; durch Wasser wird es zerlegt. Bei einem Ueberschuss des Reagens geht das in Alkohol sehr leicht lösliche Salz wieder in Lösung, bezw. es kommt nicht zur Abscheidung.



2-Phenyl-4-methyl-thiosemicarbazid,  $C_6H_5.N(CS.NH.CH_3).NH_2$ . Diese Verbindung ist zuerst von Dixon<sup>2)</sup> aus Phenylhydrazin und Methylsenföl erhalten und als 1,4-Verbindung angesehen worden; Marekwald<sup>3)</sup> erkannte, dass sie das labile Isomere vorstellte und sprach sie deshalb als Antiform an. Obwohl es nach der Untersuchung von Busch und Holzmann kaum einem Zweifel unterliegen konnte, dass es sich auch bei dem vorliegenden Semicarbazid, als der labilen Form, um eine 2,4-Verbindung handelt, so haben wir den Harnstoff doch nochmals dargestellt, wesentlich um das Verhalten seines Methyläthers gegen Benzaldehyd zu prüfen.

Das 2-Phenyl-4-methylsemicarbazid, dessen Schmelzpunkt wir wie Marekwald bei 91° fanden, liefert, mit alkoholischer Salzsäure übergossen, ein Chlorhydrat als farbloses Krystallpulver, das bei 177° schmilzt. Mit Benzaldehyd bildet sich bei Wasserbadtemperatur das Semicarbazon  $C_6H_5.N(CS.NH.CH_3).N:CH.C_6H_5$ ; spröde, farblose, flache Nadeln vom Schmp. 151–152°.

0.1687 g Sbst.: 23.3 ccm N (13°, 742 mm).



Der Methyläther,  $C_6H_5.N(NH_2).C(SCH_3).N.CH_3$ , als röthliches Oel erhalten, reagirt ausserordentlich leicht mit Benzaldehyd, wobei Mercaptan entweicht, also dieselbe Erscheinung sich zeigt wie beim Methyläther des 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazids (siehe oben). Das Mercaptan entspringt jedoch hier einer Nebenreaction, denn das Haupt-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 320 [1901].    <sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 1890, I, 261.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3107 [1902].

product des Condensationsprocesses war die normale Benzyliden-  
 verbindung  $C_6H_5 \cdot N:N:CH \cdot C_6H_5$  ; aus Alkohol-Aether setzt sie sich  
 $CH_3 \cdot N:C \cdot SCH_3$  in farblosen, derben Krystallen vom Schmp. 136—137° ab.

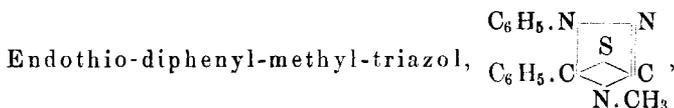
0.1106 g Sbst.: 15.3 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{16}H_{17}N_3S$ . Ber. N 14.84. Gef. N 15.20.

In der alkoholischen Mutterlauge blieb noch ein öliges Product zurück, aus dem ein krystallinischer Körper nicht zu gewinnen war.

Die Umlagerung in 1-Phenyl-4-methyl-thiosemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ , wurde nach dem Vorgange Marckwald's durch Erhitzen des Isomeren auf 130° bewirkt; die aus der alkoholischen Lösung der Schmelze sich absetzenden, etwas röthlich gefärbten, glänzenden, flachen Nadeln zeigten einen etwas höheren Schmelzpunkt als den von Marckwald angegebenen (163—164°), nämlich 170°.

Analog dem 1.4-Diphenylthiosemicarbazid<sup>1)</sup> vermag auch dieses Derivat sich bei höherer Temperatur mit Benzaldehyd unter Austritt von je einem Molekül Wasser und Wasserstoff zum

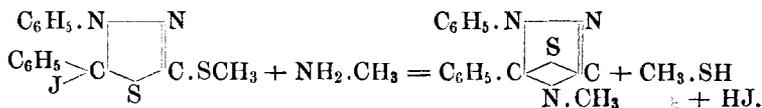


zu vereinigen. Man erhitzt das Semicarbazid mit überschüssigem Benzaldehyd allmählich bis auf 170°, löst das entstandene Oel in warmem Alkohol und lässt unter Zusatz von etwas Aether erkalten. Die abgeschiedene gelbliche Krystallmasse wird aus Chloroform-Alkohol in grossen, glänzenden, bernsteingelben Platten erhalten, die an der Luft verwittern. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in Chloroform. Schmp. 242—243°.

0.1128 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 729 mm).

$C_{15}H_{13}N_3S$ . Ber. N 15.73. Gef. N 15.65.

Dieselbe Verbindung erhält man andererseits aus Diphenyljodthio-  
 biazolinthiomethan<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Methylamin



<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 332 [1901].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 222 [1903].

Die vorstehende Reaction tritt sofort ein, wenn man eine alkoholische Suspension des Jodids mit Methylamin (33-procentige, wässrige Lösung) versetzt; die Flüssigkeit wird vorübergehend klar und scheidet dann die Endthioverbindung in glänzenden, gelben Krystallen aus.

348. M. Busch und Erich Opfermann: Ueber Um-  
lagerungen in der Urazolreihe. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 2. Juni 1904.)

Bei den aus Phosgen und 2.4-Dialkylthiosemicarbaziden entstehenden Triazolabkömmlingen tritt, wie vor einiger Zeit dargelegt wurde<sup>1)</sup>, eine eigenartige Tautomerie zu Tage, die in den Formeln:



zum Ausdruck kommt. Gleichzeitig liess sich zeigen, dass den s. Zt. von Marckwald und Sedlaczek<sup>2)</sup> aus Methylphenylthiosemicarbazid<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von Phosgen erhaltenen beiden isomeren Verbindungen die desmotropen Formen:



zu Grunde liegen, die sich auch gegenseitig in einander umwandeln liessen. Gelegentlich des weiteren Studiums der isomeren Thiosemicarbazide (vergl. die voranstehende Abhandlung) ist diese interessante

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 973 [1902].

<sup>2)</sup> Nach der letzten Mittheilung Acree's »Ueber die Constitution des Phenylurazols« (diese Berichte 36, 3139 [1903]) wäre die Enolformel zu bevorzugen. Auf die Bemerkungen Acree's über meine letzte, die Urazole betreffende Abhandlung (diese Berichte 35, 1562 [1902]), möchte ich übrigens bei dieser Gelegenheit erwidern, dass ich die Diketoformel des Phenylurazols durchaus nicht als bewiesen angesehen habe. In der erwähnten kurzen Mittheilung habe ich vielmehr meine Zweifel an der damals von Acree aufgestellten und inzwischen auch verlassenen Formel geäußert und sodann ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich um einen Tautomeriefall handle, der hier fünf verschiedene Möglichkeiten lasse.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2920 [1896].

<sup>4)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.