

die beginnende Chinhydronbildung an der gelbroten Farbe zu erkennen ist.

Es steht zu erwarten, daß eine solche Chinhydronbildung sich auch bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen und bei anderen Körpern vom Typ der Chinone — auch aliphatischen Diketonen — verwirklichen lassen wird.

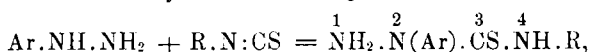
Ich bitte die Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

### 668. M. Busch: Zur Kenntnis der Funktion der beiden Stickstoffatome in den primären Hydrazinen.

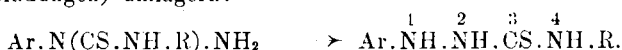
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. November 1909)

Durch eine Untersuchung von Holzmann und mir<sup>1)</sup> ist seinerzeit festgestellt worden, daß bei der Einwirkung von Senfölen auf primäre Arylhydrazine entgegen der früheren Anschauung das  $\alpha$ -Stickstoffatom des Hydrazins die Angriffsstelle bildet,



die resultierenden 2,4-Dialkyl-thiosemicarbazide (sogen.  $\alpha$ -Verbindungen) sich aber meist leicht unter Wanderung des Senfölestes zum  $\beta$ -Stickstoff in die stabilen 1,4-Dialkyl-thiosemicarbazide ( $\beta$ -Verbindungen) umlagern:



Alphylhydrazine zeigen, wie ich dann in Gemeinschaft mit Opfermann und Walter<sup>2)</sup> berichtet habe, dasselbe Verhalten gegen Senföle, eine Tatsache, die kürzlich von A. Michaelis<sup>3)</sup> nochmals konstatiert worden ist, aber die hier entstehenden  $\alpha$ -Thiosemicarbazide erweisen sich als stabil, eine Umlagerung in dem oben dargelegten Sinne ließ sich mit keinen Mitteln durchführen.

Etwas anders fanden wir die Verhältnisse bei dem Aufbau von Semicarbaziden; hier wurden 2,4-Verbindungen,  $\text{Ar.N}(\text{CO.NH.R}).\text{NH}_2$  niemals direkt aus primären Arylhydrazinen erhalten, sondern nur Alphylhydrazine lagern Alkyl-isocyanat am  $\alpha$ -Stickstoff an. Die auf Umwegen erhältlichen 2-Aryl-4-alkylsemicarbazide können jedoch,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 320 [1901].    <sup>2)</sup> ebenda **37**, 2318 [1904]

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 3285 [1908].

wenn auch weniger leicht wie die entsprechenden geschwefelten Derivate, in die 1.4-Verbindungen ( $\beta$ ) umgelagert werden<sup>1)</sup>, während die 2-Alphyl-derivate ( $\alpha$ ), Alph. N(CO.NH.R).NH<sub>2</sub>, wiederum dieselbe Beständigkeit wie die geschwefelten Abkömmlinge der Fettreihe zeigen.

Nun hat W. Marckwald<sup>2)</sup>, der die Isomerie der Thiosemicarbazide zuerst studierte und als Stereoisomerie glaubte deuten zu sollen, auf Grund eines umfangreichen Untersuchungsmaterials als Regel aufgestellt, daß bei kernsubstituierten Arylhydrazinen nur *para*-Derivate die labilen  $\alpha$ -Thiosemicarbazide liefern, während bei Substitution in *ortho*- oder *meta*-Stellung ausschließlich die stabilen  $\beta$ -Verbindungen entstehen. Die Gleichartigkeit im Verhalten der *o*- und *m*-Derivate im Gegensatz zu den *p*-Verbindungen mußte befremden, und ich konnte bereits gelegentlich darauf hinweisen<sup>3)</sup>, daß die Marckwaldsche Regel mindestens eine Einschränkung erfahren müsse.

Auf meine Veranlassung hat Hr. J. Reinhardt (vgl. die folgende Abhandlung) das Gebiet der Thiosemicarbazide nochmals eingehend durchforscht, um die prinzipiell wichtige Frage<sup>4)</sup> zu beantworten, ob in dem vorliegenden Falle wirklich eine Analogie in dem Verhalten der *ortho*- und *meta*-substituierten Arylhydrazine gegenüber den *para*-Derivaten besteht. Diese Untersuchung läßt nun keinen Zweifel darüber, daß die Marckwaldsche Gesetzmäßigkeit nicht existiert. Mit ganz wenigen Ausnahmen, die aber keine bestimmte Folgerung erlauben und vielleicht nur auf experimentelle Schwierigkeiten in der Isolierung der betreffenden Verbindungen zurückzuführen sind, konnten bei allen substituierten Arylhydrazinen Senföle an den  $\alpha$ -Stickstoff des Hydrazins treten. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß in manchen Fällen die  $\alpha$ -Thiosemicarbazide sich nur bei einiger Vorsicht fassen lassen, obwohl hier die Umlagerung in die stabile  $\beta$ -Verbindung nicht einmal leicht vor sich geht; die einmal isolierten  $\alpha$ -Verbindungen zeigten sich vielmehr in Lösungen recht beständig und konnten erst durch Erhitzen über den Schmelzpunkt umgelagert werden. Auf den erst erwähnten Umstand ist es zurückzuführen, daß Marckwalds Schüler bei ihren Arbeiten die  $\alpha$ -Verbindungen vielfach übersehen haben.

Zur Gewinnung der  $\alpha$ -Thiosemicarbazide hat man vor allen Dingen Sorge zu tragen, daß Hydrazin und Senföle bei niedriger Temperatur zusammengebracht werden, jedoch hatten wir selbst bei 0° und darunter nicht immer einen sicheren Erfolg, indem auch unter dieser Bedingung zuweilen die  $\beta$ -Verbindung oder ein Gemisch beider Isomeren ausfiel.

<sup>1)</sup> Busch und Frey, diese Berichte **36**, 1362 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 1081 [1899].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 2319 [1904].

<sup>4)</sup> Vgl. Auwers, Ann. d. Chem. **365**, 278.

Ob dabei die  $\alpha$ -Verbindung stets intermediär entsteht, läßt sich nicht entscheiden, ist aber angesichts der vollkommenen Beständigkeit der letzteren bei niedrigen Temperaturen nicht anzunehmen.

Die wünschenswerte Aufklärung über das Verhalten der beiden Aminogruppen der primären Hydrazine bringen uns die bisher vorliegenden Untersuchungen in vollkommener Weise leider noch nicht. Will man den Grad der Basizität mit der Reaktionsfähigkeit der beiden Stickstoffatome gegenüber Senfölen und Alkylisocyanaten in Zusammenhang bringen, so erlangt man dadurch zwar eine befriedigende Erklärung in der Reihe der Alkylhydrazine, wo der — aller Wahrscheinlichkeit nach — basischere  $\alpha$ -Stickstoff stets die Angriffsstelle bildet. Wie steht es aber bei den Arylhydrazinen, wo Isocyanate am  $\beta$ -, Senföle aber am weniger basischen  $\alpha$ -Stickstoff aufgenommen werden?

Auch hinsichtlich der Umlagerung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Semicarbazide<sup>1)</sup> sind die Verhältnisse noch nicht mit genügender Klarheit zu durchschauen. Zwar findet man, daß bei den 2-Arylthiosemicarbaziden die Abwanderung des Senföls zur basischeren Aminogruppe meist leicht vor sich geht, jedoch haftet gerade bei denjenigen Hydrazinen, deren  $\alpha$ -Stickstoff sich nur ungern mit Senföl zu vereinigen scheint, der einmal aufgenommene Komplex besonders fest und dies in Fällen, wo die Basizität dieses Stickstoffatoms durch Substitution im benachbarten Benzolkern noch stärker abgeschwächt erscheinen muß.

In dem Bemühen, mehr Einblick in die vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen, habe ich neuerdings einige Versuche ausgeführt, deren Ergebnis für die Lösung der schwebenden Frage von Bedeutung ist. Wie bereits erwähnt, erhält man aus Hydrazin und Senföl in Alkohol bei niedriger Temperatur  $\alpha$ -Thiosemicarbazid, bei höherer Temperatur oder bei direktem Zusammenbringen der Komponenten die  $\beta$ -Verbindung. Der Unterschied in diesen Reaktionsbedingungen liegt in Bezug auf das Hydrazin darin, daß die alkoholische Lösung bei niedriger Temperatur das Amin durch Assoziation in größerer oder geringerer Menge als Ammoniumbase,  $R.NH.NH_3.OH$ , enthalten wird, während mit Zunahme der Temperatur das Gleichgewicht sich zuungunsten der letzteren ändert, die Base dann ebenso wie ohne Solvens als freies Diamin in Reaktion tritt.

War die sich hieraus ergebende Folgerung, daß der fünfwertige, als gesättigter Stickstoff die Additionsfähigkeit mehr oder weniger verloren hat, begründet, so durfte in den Salzen des Hydrazins nur

<sup>1)</sup> Auwers (Ann. d. Chem. **364**, 147) hat kürzlich die Umlagerung der Semicarbazide mit der verschiedenen Basizität der beiden Hydrazinstickstoffatome in Zusammenhang gebracht.

der  $\alpha$ -Stickstoff reagieren, während in nicht dissoziierenden, wasserfreien Lösungsmitteln wesentlich der  $\beta$ -Stickstoff die Angriffsstelle bilden sollte. Tatsächlich lehrte das Experiment, daß diese Voraussetzungen zutreffen:

1. In ameisensaurer oder essigsaurer alkoholischer Lösung entsteht auch selbst bei höherer Temperatur aus Phenylhydrazin und Phenylsenföl vorwiegend  $\alpha$ -Diphenyl-thiosemicarbazid, ebenso bei Gegenwart von Salzsäure, jedoch wird durch Mineralsäure der Verlauf der Reaktion zeitlich und quantitativ stark beeinträchtigt.

2. Bringt man dagegen Hydrazin und Senföl in absolutem Äther oder Benzol zusammen, so besteht, auch selbst wenn man die Reaktion bei niedriger Temperatur sich vollziehen läßt, das anfallende Produkt in überwiegender Menge (ca. 70 %) aus  $\beta$ -Diphenyl-thiosemicarbazid.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Phenylisocyanat. In Äther oder Benzol entsteht ausschließlich  $\beta$ -Diphenyl-semicarbazid, in essigsaurer oder salzsaurer alkoholischer Lösung erhält man dagegen  $\alpha$ -Diphenyl-semicarbazid, das bisher auf direktem Wege nicht zugänglich war. Allerdings gibt sich hier insofern ein Unterschied gegenüber dem Verhalten des Phenylsenföls zu erkennen, als nur etwa 25 % an  $\alpha$ -Verbindung resultiert, und bei Abwesenheit von Säure wird in Alkohol (wie in Äther oder Benzol)  $\alpha$ -Semicarbazid höchstens in Spuren gebildet. Phenylisocyanat, das sich vom Phenylsenföl wesentlich durch eine viel höhere Reaktionsfähigkeit unterscheidet, zeigt also eine viel größere Tendenz, an den  $\beta$ -Stickstoff zu treten, wie sein geschwefeltes Analogon, ohne daß sich einstweilen eine plausible Deutung hierfür geben läßt.

Ist der  $\beta$ -Stickstoff im Phenylhydrazin acyliert, so legt sich Isocyanat an diesen nicht mehr: aus  $\alpha, \beta$ -Acetylphenylhydrazin entsteht Acetyl- $\alpha$ -diphenylsemicarbazid<sup>1)</sup>; hier ist also der den Benzolrest tragende Stickstoff der basischere, additionsfähigere, wie sich aus dem Vergleich von Anilin und Acetamid schon vermuten ließ.

Bei Alkylhydrazinen wird durch die Gegenwart von Säuren der Verlauf der Reaktion aber nicht geändert: Methylhydrazinsulfat wie Benzylhydrazinchlorhydrat lieferten mit Phenylsenföl auch in stark essigsaurer, alkoholischer Lösung nur die bekannten  $\alpha$ -Verbindungen; danach sollte man schließen, daß auch bei den Alkylhydrazinen die Salzbildung am  $\beta$ -Stickstoff erfolgt. Die Versuche sollen übrigens noch unter anderen Bedingungen näher verfolgt werden.

<sup>1)</sup> Vergl. Busch und Frey, diese Berichte **36**, 1365 [1903].

Beim Hydrazin,  $N_2H_4$ , ist der Einfluß von Säure wieder unverkennbar. Während Hydrazinhydrat als solches oder in Lösung sofort 2 Mol. Phenylsenföf aufnimmt, wofern man nicht mit bestimmten Vorsichtsmaßregeln vorgeht<sup>1)</sup>, entsteht in salzsaurer, alkoholischer Lösung das 4-Phenylthiosemicarbazid in überwiegender Menge. Für die Darstellung des genannten Carbazids ist der angedeutete Weg allerdings nicht zu empfehlen, da die Säure außerordentlich hemmend auf den Verlauf der Reaktion wirkt.

### Experimentelles.

#### Phenylhydrazin und Phenylsenföf.

1. In Alkohol. Bringt man die Komponenten in Alkohol unter Zusatz von Eisessig (ca. 2 Teile Alkohol und 1 Teil Eisessig) bei Temperaturen bis zu  $10^\circ$  zusammen, so krystallisiert reines  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid aus; die  $\beta$ -Verbindung entsteht hier nur in minimaler Menge.

Die schützende Wirkung, welche die Essigsäure auch selbst bei höheren Temperaturen auf den  $\beta$ -Stickstoff ausübt, kommt in den beiden folgenden Versuchen prägnant zum Ausdruck.

a) 5 g Phenylhydrazin wurden in einer Mischung von 40 ccm Alkohol und 20 ccm Eisessig auf  $50^\circ$  erwärmt und 6 g Phenylsenföf (1 Mol.) hinzugefügt, wobei die Temperatur auf  $55^\circ$  stieg. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem festen Brei von glänzenden Krystallblättern, denen, wie sich bei näherer Prüfung herausstellte, auch Nadeln ( $\beta$ -Verbindung) beigemischt waren. Gemenge = 9 g. Behufs Trennung der Isomeren wurde das Produkt mit gewöhnlichem Alkohol nach Zusatz von überschüssiger-alkoholischer Salzsäure unter gelinder Erwärmung digeriert, wobei die basische  $\alpha$ -Verbindung in Lösung geht, während das Isomere in glänzenden Nadeln zurückbleibt. Aus dem Filtrat erhält man die  $\alpha$ -Verbindung auf Zugabe von Natriumacetat-Lösung und Verdünnen mit Wasser in den bekannten glänzenden Blättern.

Ausbeute: 5.8 g  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid,

» : 3.2 »  $\beta$ - » .

b) Gegenprobe ohne Eisessig. Der Prozeß verläuft energischer, die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit stieg von  $50^\circ$  auf nahezu  $60^\circ$ . Zunächst krystallisierten ausschließlich die glänzenden Nadeln der  $\beta$ -Verbindung aus, beim Erkalten der Lösung auch Blätter. Getrennt wie oben, indem die Reaktionsflüssigkeit direkt mit alkoholi-

<sup>1)</sup> Vergl. Pulvermacher, diese Berichte **27**, 615 [1894].

scher Salzsäure versetzt wurde, wobei die Blätter ( $\alpha$ -Verbindung) alsbald in Lösung gehen.

Ausbeute: 2.5 g  $\alpha$ -Verbindung,  
» : 7.2 »  $\beta$ - »

Die vorliegenden Versuche zeigen u. a., daß  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid nicht so empfindlich gegen Salzsäure ist, wie früher angenommen wurde. In siedender alkoholischer Salzsäure findet zwar eine Spaltung der Molekel in Hydrazin und Senföl statt, gleichzeitig erfolgt auch in geringem Betrage Umlagerung in die  $\beta$ -Verbindung, die sich ihrerseits erheblich beständiger gegen Salzsäure erweist. Bei einiger Vorsicht kann man dagegen die  $\alpha$ -Verbindung in salzsäurehaltigem Alkohol ohne Bedenken aufnehmen. Auch gelingt es ohne Mühe, das

Chlorhydrat des  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazids, von dem bisher Salze noch nicht erhalten wurden, vollkommen rein in gut krystallisierter Form darzustellen, indem man die Base in warmem Benzol löst, nach dem Erkalten  $\frac{1}{4}$  Vol. absoluten Alkohol und alsdann alkoholische Salzsäure im Überschuß hinzufügt. Das Salz beginnt in kleinen Drusen auszukrystallisieren, die unter dem Mikroskop als Anhäufungen von derben, blättrigen Kryställchen erscheinen; es erweicht über  $160^{\circ}$  und schmilzt gegen  $170^{\circ}$  unter Blasenwerfen. In Alkohol ist das Salz leicht löslich, durch Wasser wird es sofort zerlegt.

0.2676 g Subst.: 0.1351 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_3S, HCl$ . Ber. Cl 12.70. Gef. Cl 12.49.

2. Phenylhydrazin und Phenylsenföl in Äther. 4 g Hydrazin wurden in ätherischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Senföl (5 g) zusammengebracht und dabei Sorge getragen, daß die Temperatur der Flüssigkeit  $0^{\circ}$  nicht überstieg.

Nach einigen Minuten war die Flüssigkeit zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Behufs Trennung der Isomeren wurde das Reaktionsprodukt (8 g), wie oben angegeben, mit salzsäurehaltigem Alkohol (3 Teile gewöhnlicher Alkohol und 1 Teil alkoholische Salzsäure) unter gelindem Erwärmen kräftig durchgeschüttelt.

Ausbeute: 2.4 g  $\alpha$ -Verbindung,  
» : 5.6 »  $\beta$ - »

Bei dieser Gelegenheit sei noch hervorgehoben, daß in siedendem Benzol die Umlagerung der  $\alpha$ -Verbindung nicht oder nur in ganz geringem Maße erfolgt.

## Phenylhydrazin und Phenylisocyanat.

In Alkohol entsteht wie in Äther oder Benzol auch bei 0° ausschließlich  $\beta$ -Diphenyl-semicarbazid, anders bei Gegenwart von Säure.

3 g Phenylhydrazin wurden in einer Mischung aus ca. 25 ccm Alkohol und 20 ccm Eisessig gelöst, die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt und 3.3 g Phenylisocyanat (1 Mol.) in 3—4 Portionen eingegossen. Nach kurzer Zeit war der Geruch des Isocyanats verschwunden und das schwer lösliche  $\beta$ -Diphenylsemicarbazid fast vollkommen auskristallisiert. Die Flüssigkeit wurde nun mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens an 10-prozentiger Salzsäure versetzt, die ungelöst bleibende  $\beta$ -Verbindung abgesaugt und dem Filtrat Wasser und soviel Sodalösung hinzugefügt, daß die Reaktion noch schwach sauer blieb. Dabei kommt dann das  $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid in Blättchen zur Abscheidung. Dem Produkt haften noch Spuren der  $\beta$ -Verbindung an, die beim nochmaligen Behandeln mit kaltem, salzsäurehaltigem Alkohol ungelöst zurückbleiben.

Ausbeute: 1.4 g  $\alpha$ -Verbindung,

» : 4.0 »  $\beta$ - » .

### 669. M. Busch und Johannes Reinhardt: Über die Anlagerung von Senfölen an kernsubstituierte Arylhydrazine.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. November 1909.)

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung dargelegten Gründen sind zunächst *meta*-substituierte Arylhydrazine (*m*-Tolyl-, *m*-Chlorphenyl-, *m*-Bromphenyl- sowie  $\beta$ -Naphthylhydrazin), dann einige *ortho*-Derivate (*o*-Tolyl-, *o*-Anisyl- und  $\alpha$ -Naphthylhydrazin) auf ihr Verhalten gegen Senföle geprüft worden. Brachte man die Komponenten in Alkohol bei niedriger Temperatur oder namentlich bei Gegenwart von Essigsäure zusammen, so wurde das Senföl der Regel nach an  $\alpha$ -Stickstoff aufgenommen, und es resultierten 2.4-Thiosemicarbazide, R.N(CS.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).NH<sub>2</sub> ( $\alpha$ -Verbindungen); in einigen Fällen konnte auch die gleichzeitige Bildung der isomeren 1.4-Derivate, R.NH.NH.CS.NH.R ( $\beta$ -Verbindung), beobachtet werden.

Die meisten der neu gewonnenen  $\alpha$ -Verbindungen unterscheiden sich vom  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid durch eine größere Beständigkeit, indem die Umlagerung in die höher schmelzende  $\beta$ -Verbindung erheblich schwerer eintritt; man kann sie gewöhnlich ohne Gefahr