

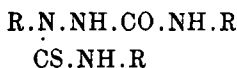
Diese Reaktion ist neuer Beweis für die leichte Aufspaltbarkeit des Pyridazinon-Ringes im Vergleich z. B. mit den Phenylpyrazolonen¹⁾. Die Phenylpyridazinoncarbonsäure bildet ebenso leicht ein Indolderivat, wie z. B. das Phenylhydrazon der Propionylameisensäure²⁾.

207. M. Busch und O. Limpach: Über einige Carbamid- derivate des Phenylhydrazins.

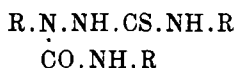
[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Mai 1911.)

Das Studium der Reaktionsprodukte aus Phenylthiobiazolonanil und Aminbasen³⁾ gab uns Veranlassung, das chemische Verhalten von Diharnstoffen der allgemeinen Form $\begin{matrix} \text{R.N.NH.CO(S).NH.R} \\ \text{CO(S).NH.R} \end{matrix}$ näher zu prüfen. Derartige Verbindungen lassen sich aus Semicarbaziden einerseits und Isocyanaten oder Senfölen andererseits aufbauen. Zunächst waren für uns von Interesse Derivate der Form (I):



die man ohne Mühe aus α -Thiosemicarbaziden, R.N(CS.NH.R).NH_2 und Isocyanat gewinnen kann, während die Isomeren (II):



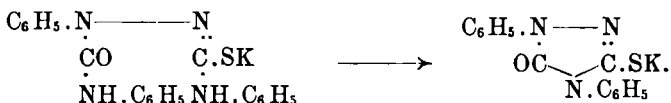
analog aus α -Semicarbaziden und Senfölen oder — wenn auch weniger leicht — aus β -Thiosemicarbaziden, R.NH.NH.CS.NH.R und Isocyanaten entstehen.

Als wesentlicher Unterschied zwischen beiden Isomeren fanden wir, daß der Senfölest am α -Stickstoff des Hydrazins (Form I), sofern dieses ein Arylhydrazin, außerordentlich locker gebunden ist, so daß er beim Schmelzen der Verbindung und partiell sogar in siedendem Alkohol schon abgegeben wird, während die β -Thiocarbamide (II) unter diesen Bedingungen vollkommen beständig sind. Durch diese lockere Bindung des Senföls am α -Stickstoff der primären Hydrazine ist bekanntlich auch die Isomerisation der α - zu den β -Thiosemicarbaziden bedingt.

¹⁾ Vergl. hierzu Curtius, B. 29, 778 [1896]. ²⁾ A. 246, 334 [1888].

³⁾ B. 44, 560 [1911].

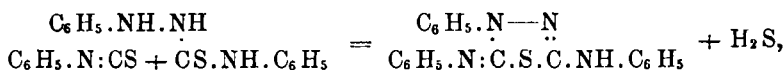
Ferner verhalten sich die in Frage stehenden, isomeren Diharnstoffe auch ganz verschieden gegen Alkali. Während I — die Untersuchung wurde wesentlich mit den phenylierten Abkömmlingen ausgeführt — durch alkoholisches Kali auch bei Siedetemperatur kaum verändert wird, erfährt II ziemlich glatt eine Ringkondensation unter Austritt von Anilin, wobei 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thiol resultiert:



Es mag auf den ersten Blick auffallen, daß von den beiden ganz analog gebauten Diharnstoffen nur der eine zur Ringkondensation neigt; die Frage läßt sich aber unschwer beantworten, wenn man berücksichtigt, daß die Thioharnstoffe in alkoholischem Kali als Thiolsalze vorhanden sind und auf diese Weise bei den α -Thiocarbamiden, hier

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{-----} \overset{\cdot\cdot}{\text{NH}}$
 $\text{K S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, die Möglichkeit zur Abspaltung von Anilin wegfällt.

Versucht man den zweifach geschwefelten Diharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot (\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, darzustellen, d. h. einen zweiten Senförest in das α -Diphenylthiosemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$, einzuführen, so erfolgt eine Einwirkung des Senföls erst bei Wasserbad-Temperatur; als Hauptprodukt entsteht hierbei aber β -Diphenyl-thiosemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Der Vorgang beruht nicht etwa auf der bekannten Isomerisation von α - zu β -Thiosemicarbazid, sondern es findet zunächst Addition des Senföls am b -Stickstoff statt, die bei der gegebenen Temperatur die gleichzeitige Abspaltung vom a -Stickstoff zur Folge hat. — Bringt man Phenylsenfö bei höherer Temperatur mit α - oder β -Diphenylthiosemicarbazid zusammen, so entsteht unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung Phenyl-anilino-thiobiazolon-anil,

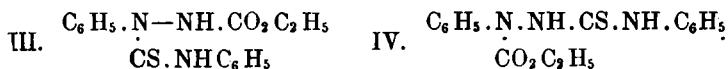


das auf anderen Wegen schon von Freund und König¹⁾, sowie von Busch und Holzmann²⁾ erhalten wurde.

Die lose Bindung von Senfö am α -Stickstoff des Phenylhydrazins zeigt sich auch in dem Harnstoff-Abkömmling des Phenyl-carbazin-

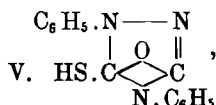
¹⁾ B. 26, 2873 [1893]. ²⁾ B. 34, 344 [1901].

säureesters (*sym.* Phenylhydrazino-ameisensäureester) Formel III, der als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf α -Diphenyl-thiosemicarbazid gewonnen wird, während nebenher infolge partieller Umlagerung des Semicarbazids auch das Isomere IV entsteht.

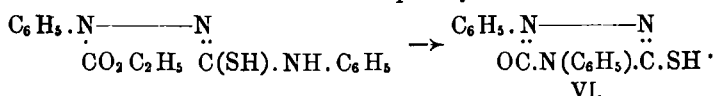


IV läßt sich in guter Ausbeute direkt aus β -Diphenylthiosemicarbazid und Chlorkohlensäureester darstellen.

Durch alkoholisches Kali werden beide Ester unter intermediärer Verseifung zu Triazol-Abkömmlingen kondensiert. Aus III entsteht, wie schon vor längerer Zeit Busch und Grohmann¹⁾, die die Verbindung aus dem Thiocarbonylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} (\text{CS} \cdot \text{Cl}) \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{H} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ und Anilin gewannen, gefunden haben, 1.4-Diphenyl-endoxydihydrotriazolthiol,



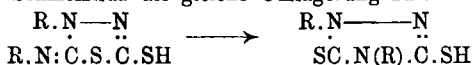
während IV das oben erwähnte 1.4-Diphenyl-triazolonthiol liefert:



Wie in unserer letzten Abhandlung²⁾ schon kurz erwähnt wurde, läßt sich Triazol V (stabile Säure vom Schmp. 220°) sehr leicht und schnell auch direkt aus Phenylcarbazinsäureester bereiten, indem man diesen mit Phenylsenföhl in alkoholischem Kali zusammenbringt. Auf-

¹⁾ B. 34, 2327 [1901.]

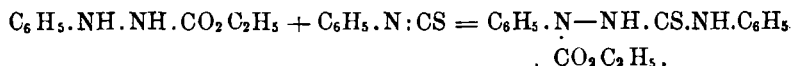
²⁾ B. 44, 568 [1911]. Hinsichtlich der in dieser Veröffentlichung behandelten Umwandlung der Thiobiazolone in Triazolthiole sei bei dieser Gelegenheit ergänzend bemerkt, daß auch bei den geschwefelten Abkömmlingen im Schmelzfluß die gleiche Umlagerung zu konstatieren ist:



Die Versuche wurden mit dem 1-*p*-Tolyl-5-anil-thiobiazolonthiol (B. 34, 316 [1901]) ausgeführt, da das 1-Phenylderivat bei Schmelztemperatur bereits eine partielle Zersetzung erleidet. Der kurze Zeit bei 175° gehaltene Schmelzfluß gab bei der Oxydation in Alkohol ein Disulfid, das im Gegensatz zu dem des Ausgangsmaterials basische Eigenschaften nicht mehr aufwies und sich identisch erwies mit 1-Tolyl-4-phenyl-thiotriazolondisulfid (B. 34, 315 [1901]) vom Schmp. 205°.

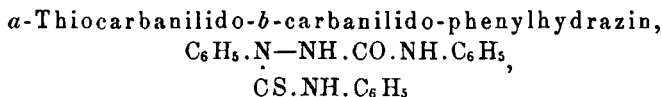
fallenderweise bildet sich dabei jedoch nebenher der β -Thiosemicarbazidcarbonsäureester (Formel IV), weshalb wir zunächst zur Annahme neigten, daß der in bekannter Weise aus Phenylhydrazin und Chlorkohlensäureester dargestellte Carbazinsäureester das asym. Isomere $C_6H_5.N(CO_2C_2H_5).NH_2$ enthalte. Nun bildet aber dieser asym. Ester, der durch eine Untersuchung von Rupe und Labhardt¹⁾ bekannt geworden ist, ein nicht erstarrendes Öl, und es erscheint ausgeschlossen, daß unser sorgfältigst gereinigtes Präparat von Carbazinsäureester nicht einheitlicher Natur war; auch ließen sich keine Anzeichen für die Gegenwart des Isomeren finden. Nach der Menge des entstandenen Thiosemicarbazidcarbonsäureesters IV müßte in dem bekannten Phenylcarbazinsäureester aber ca. 20 % an asym. Verbindung vorhanden sein. Übrigens haben wir den sym. Ester auch durch Reduktion des Phenylazocarbonsäureäthylesters, $C_6H_5.N:N.CO_2C_2H_5$, hergestellt und uns überzeugt, daß das erhaltene Hydrazoderivat sich in keiner Weise von dem bekannten Carbazinsäureester unterscheidet.

Es bleibt somit keine andere Erklärung übrig, als daß bei der fraglichen Reaktion die Carbäthoxylgruppe vom *b*- zum α -Stickstoff des Hydrazins wandert:



Jedenfalls verdient diese merkwürdige Umlagerung noch ein weiteres Studium; festgestellt haben wir einstweilen, daß in dem fertig gebildeten α -Thiosemicarbazid-carbonsäureester (Formel III) der fragliche Platzwechsel unter dem Einfluß von alkoholischem Kali sich nicht mehr vollzieht.

Experimentelles.



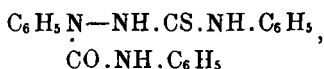
entsteht in guter Ausbeute aus α -Diphenylthiosemicarbazid und Phenylisocyanat in Benzollösung. Aus der Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit ein scheinbar einheitliches Produkt in weißen Nadeln ab, die bei 152–153° schmelzen. Der Schmelzpunkt erhält sich beim Umkrystallisieren aus Aceton unverändert, steigt aber auf 162–163°, wenn man den Körper aus siedendem absolutem Alkohol — längeres Kochen ist zu vermeiden — krystallisieren läßt.

¹⁾ B. 32, 11 [1899].

Wir glaubten anfangs, zwei verschiedene Formen des Harnstoffs in Händen zu haben, fanden jedoch, daß das zuerst erhaltene Produkt noch zwei andere Verbindungen enthält.

Löst man dieses nämlich unter gelindem Erwärmen in alkoholischem Kali (10-prozentig) und verdünnt dann mit reichlich Wasser, so fällt in sehr geringer Menge eine schwefelfreie Substanz aus, die in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 214–215° krystallisiert. Zu einer analytischen Untersuchung reichte die vorhandene Quantität nicht.

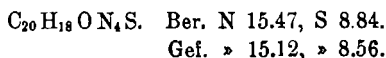
Aus dem Filtrat erhält man beim Ansäuern mit Essigsäure als Hauptprodukt den oben verzeichneten Diharnstoff, während aus der essigsäuren Lösung durch Salzsäure ein dritter Körper gefällt wird, der sich identisch erwies mit dem 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thiol vom Schmp. 135°, das aus dem isomeren Diharnstoff,



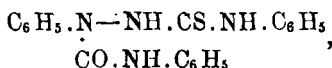
entsteht (siehe unten). Dieser Befund zeigt, daß bei der Reaktion zwischen α -Diphenylthiosemicarbazid und Phenylisocyanat ein geringer Teil des α -Semicarbazids in die β -Verbindung umgelagert wird, möglicherweise letztere auch schon in geringer Menge im Ausgangsmaterial enthalten ist.

Das α -Thiocarbanilido- b -carbanilidophenylhydrazin bildet in reinem Zustand weiße Nadeln vom Schmp. 164°, die sich kaum in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und sehr leicht in Eisessig und Aceton lösen. Beim Schmelzen der Substanz tritt sofort der Geruch nach Phenylsenföl auf, ebenso wird in siedendem Alkohol und besonders in Eisessig Senföl abgespalten. In alkoholischem Kali kann es längere Zeit gekocht werden, ohne daß ein wesentlicher Teil verändert wird.

0.1794 g Sbst.: 24.6 ccm N (16°, 720 mm). — 0.139 g Sbst.: 0.0867 g BaSO₄.



α -Carbanilido- b -thiocarbanilido-phenylhydrazin,



aus β -Diphenylthiosemicarbazid und Phenylisocyanat. Die Einwirkung verläuft hier wesentlich schwerer als bei der α -Verbindung, ist jedoch in siedendem Benzol nach einer Viertelstunde beendet. Beim Erkalten der Flüssigkeit schießt der Diharnstoff in weißen Nadelchen an.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man feine, verfilzte Nadeln, die vollkommen rein bei 178–179° schmelzen. Busch und

Frey¹⁾, welche die gleiche Verbindung aus α -Diphenylsemicarbazid und Phenylsenföl aufgebaut haben, fanden den Schmelzpunkt bei 170°. Eine noch vorhandene Probe dieses Präparates zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren jedoch auch den höheren Schmelzpunkt, so daß an der Identität beider nicht zu zweifeln ist (Mischprobe). Die Verbindung ist in siedendem Alkohol wie in Eisessig vollkommen beständig, gibt auch bei Schmelztemperatur kein Senföl ab.

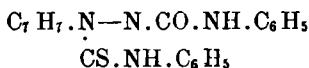
0.1631 g Sbst.: 22.2 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{20}H_{18}ON_4S$. Ber. N 15.47. Gef. N 15.48.

Wird α -Carbanilido- b -thiocarbanilido-phenylhydrazin mit alkoholischem Kali gelinde erwärmt, bis bei Wasserzusatz keine Trübung mehr erfolgt, alsdann die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Mineralsäuren angesäuert, so bildet sich ein weißer Niederschlag, der aus Alkohol die farblosen oder schwach gelblichen Nadeln des 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thiols²⁾ vom Schmp. 135° liefert. Die Identität mit letztgenanntem Mercaptan wurde ferner durch Überführung in das Disulfid vom Schmp. 197° sichergestellt.

Um zu prüfen, ob bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf α -Thiosemicarbazide wie bei α -Diphenylthiosemicarbazid stets ein Gemenge der Isomeren resultiert, haben wir noch die analogen Diharnstoff-Abkömmlinge von o - und p -Tolylhydrazin dargestellt. Die Versuche ergaben, daß hier im wesentlichen nur die α -Thioverbindung entsteht. Es seien hier kurz die Eigenschaften der Verbindungen niedergelegt; beide geben im Schmelzfluß, wie in siedendem Eisessig Phenylsenföl ab. Sie lösen sich sehr schwer in Benzol, etwas leichter in Alkohol, leicht in Aceton und Eisessig.

α -Thiocarbanilido- b -carbanilido- o -tolylhydrazin,



aus 2- o -Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid und Phenylisocyanat. Weiße Nadeln vom Schmp. 181°.

0.1793 g Sbst.: 24.4 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{21}H_{20}ON_4S$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.83.

α -Thiocarbanilido- b -carbanilido- p -tolylhydrazin,

aus 2- p -Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid und Phenylisocyanat, krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 174°.

0.1878 g Sbst.: 25.5 ccm N (14.5°, 715 mm).

$C_{21}H_{20}ON_4S$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.89.

¹⁾ B. 36, 1368 [1903]. ²⁾ B. 44, 580 [1911].

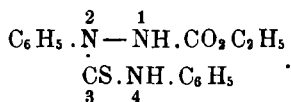
α -Diphenyl-thiosemicarbazid und Phenylsenföl.

Trotz der Gegenwart der primären Amidogruppe im α -Diphenyl-thiosemicarbazid wirkt Phenylsenföl auf dieses bei Zimmertemperatur nicht ein. Werden die Komponenten im Wasserbad direkt mit einander erhitzt, so resultiert ein Gemenge von α - und β -Thiosemicarbazid, während in Benzol bei einstündigem Sieden reines β -Thiosemicarbazid neben geringer Menge des unten beschriebenen Anilidothiobiazolonanils entstanden war.

Daß es sich hier nicht einfach um eine bei der Siedetemperatur des Benzols einsetzende Umlagerung handelt, zeigte ein Kontrollversuch, bei dem α -Diphenylthiosemicarbazid eine Stunde lang in Benzollösung gekocht wurde. Beim Erkalten krystallisierte ein Teil aus, der aus einem Gemenge von α - und β -Thiosemicarbazid bestand, während die in der Mutterlauge verbliebene Hälfte, die mit Petroläther abgeschieden wurde, sich als reines α -Semicarbazid erwies, so daß im Gegensatz zum ersten Versuch mit Phenylsenföl der größte Teil unverändert geblieben war.

Erhitzt man α -Diphenylthiosemicarbazid mit Phenylsenföl im Ölbad auf 140° , so erfolgt eine lebhafte Schwefelwasserstoff-Entwicklung; sobald diese beendet war, wurde die Schmelze in siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten der Lösung kamen farblose, flache Nadeln zur Abscheidung, die bei 156° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit 1-Phenyl-3-anilido-thiobiazolon-5-anil. Wie vor auszusehen war, entsteht dieselbe Verbindung unter den gleichen Bedingungen auch aus β -Diphenylthiosemicarbazid und Phenylsenföl.

2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-1-carbonsäureäthylester
(α -Thiocarbanilido-phenyl-carbazinsäureester),



Zu einer heißen Benzollösung von α -Diphenylthiosemicarbazid gibt man überschüssigen Chlorkohlensäureester und erhitzt noch etwa 10 Minuten unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert zunächst der unten beschriebene isomere Ester vom Schmp. 175° aus, der seine Entstehung einer partiellen Umlagerung des α -Diphenyl-thiosemicarbazids in die isomere β -Verbindung verdankt. Zur vollständigen Abscheidung dieses Nebenprodukts läßt man die Flüssigkeit noch einige Stunden stehen und saugt dann ab.

Aus dem Filtrat erhält man als Hauptprodukt beim Einengen den oben verzeichneten Ester, der aus Alkohol (bei längerem Sieden macht sich die

Abspaltung von Senföl bemerkbar) in Nadeln vom Schmp. 146° ausfällt, die gleiche Eigenschaften besitzen wie der von Busch und Grohmann¹⁾ aus dem Thiocarbonylchlorid des Phenylcarbazinsäureesters, $C_6H_5 \cdot N(US. Cl) \cdot NH \cdot CO_2 C_2H_5$, und Anilin gewonnene Ester, sich auch in Alkohol unter dem Einfluß von Ätzalkali leicht in Diphenyl-endoxy-dihydrotriazolthiol überführen läßt, das beim Ansäuern mit Salzsäure in den bekannten verfilzten Nadeln vom Schmp. 220° auskristallisiert.

Es sei übrigens bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß man bei der Darstellung des Endoxydihydrotriazoldisulfids²⁾, das zur Identifizierung der Thiolverbindung dienen kann, mit einiger Vorsicht zu Werke gehen muß, da die bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd so leicht erfolgende Elimination des Schwefels auch bereits durch Eisenchlorid eingeleitet wird.

1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-1-carbonsäureäthylester,
 $C_6H_5 \cdot N - NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$
 $CO_2 C_2H_5$

aus β -Diphenylthiosemicarbazid und Chlorkohlensäureester. Die Reaktion vollzieht sich erheblich schwerer als bei dem α -Diphenylthiosemicarbazid; man kocht die Komponenten in Benzollösung unter Rückfluß bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung, wozu ca. fünf Stunden erforderlich sind. Destilliert man alsdann das Benzol etwa zur Hälfte ab, so erfüllt sich die Flüssigkeit beim Erkalten mit einer weißen Krystallmasse. Ausbeute 75 % der berechneten Menge. Der Ester scheidet sich aus absolutem Alkohol in derben, blättrigen Krystallen vom Schmp. 175—176° ab. Er wird von absolutem Alkohol, Benzol und Chloroform bei Siedetemperatur in größerer Menge aufgenommen, leicht von Eisessig und Aceton, schwer von Äther und kaum von Petroläther.

0.1616 g Sbst.: 19.3 ccm N (18.5°, 739 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_3S$. Ber.: N 13.33. Gef. N 13.37.

Durch alkoholisches Kali wird der Ester sehr leicht zum 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thiol kondensiert, das aus der alkalischen Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure als weißer Niederschlag gefällt wird, aus Alkohol in derben, farblosen, bei 135° schmelzenden Nadeln anfällt und auch das Disulfid vom Schmp. 197° liefert (s. oben).

Phenylcarbazinsäureester und Phenylsenföl reagieren weder direkt, noch in Benzol oder Alkohol mit einander. Läßt man dagegen eine alkoholische Lösung von äquimolekularen Mengen der Komponenten unter Zusatz von alkoholischem Kali (6 g Ester, 5.7 g

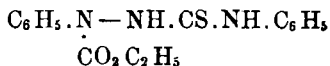
¹⁾ B. 34, 2327 [1901].

²⁾ B. 42, 4768 [1909].

Phenylsenöl in ca. 50 ccm Alkohol und 30 ccm 10-prozentiges alkoholisches Kali) einige Zeit stehen (2 Stunden) und versetzt dann mit reichlich Wasser, so erfährt die Flüssigkeit kaum eine Trübung. Durch Essigsäure wird ein gelbliches Öl abgeschieden, das über Nacht erstarrt (Produkt A), während Schwefelsäure aus dem Filtrat einen weißen Niederschlag fällt, der im wesentlichen aus dem Diphenylendoxy-triazolthiol besteht, das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein anfällt und den Schmp. 219—220° zeigt.

Produkt A besteht aus einem Gemenge zweier Körper: Durch Behandeln mit Äther wird ihm Phenyl-thiourethan, $C_6H_5.NH.CS.O.C_2H_5$, dessen Entstehung keiner weiteren Erklärung bedarf, entzogen, während ein weißes Krystallpulver zurückbleibt, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 175° krystallisiert und in dem der oben beschriebene

1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-1-carbonsäureester,



erkannt wurde. Ausbeute 2 g.

Das Auftreten dieses Esters bei vorstehender Reaktion mußte, wie eingangs erörtert, zunächst die Vermutung wachrufen, daß der angewandte Carbazinsäureester die isomere asymmetrische Verbindung beigemischt enthalte. Obwohl nun der letztgenannte Ester nach den Untersuchungen von Rupe und Labhardt¹⁾ ein nicht krystallisierendes Öl bildet und somit dessen Gegenwart in unserem schön krystallisierten Präparat wenig wahrscheinlich war, so haben wir doch das Verhalten des letzteren gegen salpetrige Säure geprüft. Bei Gegenwart der asymmetrischen Verbindung hätte unter Stickoxyd-Entwicklung Phenylurethan entstehen sollen. Es war jedoch eine Gasentwicklung nicht zu bemerken; es entstand ein gelbes Öl, das die Liebermannsche Reaktion gab und beim Erwärmen der Lösung sich rot färbte, indem das Nitrosamin hydrolytisch gespalten wurde und der ölige Phenylazocarbonsäureester entstand.

Diese Azoverbindung, die bereits früher von Widmann²⁾ durch Oxydation des Carbazinsäureesters mit Kaliumpermanganat erhalten wurde, ist, wie wir beobachteten, im Gegensatz zum Phenylcarbazinsäureester mit Wasserdampf flüchtig und kann infolgedessen leicht isoliert werden. Da sich weiterhin zeigte, daß der Azokörper ganz glatt wieder zur Hydrazoverbindung reduziert werden kann, so mußte dieser Weg zu einem Präparat führen, das vollkommen einheitlich,

¹⁾ B. 32, 11 [1899].

²⁾ B. 28, 1927 [1895].

d. h. frei von dem asymmetrischen Isomeren war. Um nun ein derart gewonnenes Produkt mit dem bekannten Carbazinsäureester vergleichen zu können, haben wir auf dem bezeichneten Wege eine größere Quantität des

Phenylazocarbonsäureäthylesters

dargestellt, wobei etwa vorhandener asymmetrischer Ester zerfallen bzw. in Phenylurethan übergehen mußte.

Zu dem Zweck wurde der Ester in stark verdünntem Alkohol gelöst, verdünnte Schwefelsäure und Nitrit in reichlichem Überschuß hinzugefügt und die Flüssigkeit nunmehr kurze Zeit auf 60—70° erwärmt. Behandelt man die Flüssigkeit jetzt mit Wasserdampf, so geht die Azoverbindung als rotes Öl über, das mit Äther aufgenommen wurde und schließlich durch Destillation im Vakuum gereinigt werden konnte; es ging unter 24 mm Druck bei 130—132° als schön rotes, auch in der Kälte nicht erstarrendes Öl über. Eine Stickstoffbestimmung bewies die Reinheit des erhaltenen Präparates:

0.170 g Sbst.: 24.1 ccm N (17°, 729 mm).

$C_9H_{10}O_2N_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.77.

Behufs Reduktion wurde die Azoverbindung in Alkohol gelöst, Eisessig hinzugefügt und nun bei einer Temperatur von etwa 20° Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten war. Nachdem das unveränderte Zink abfiltriert war, fiel auf Zusatz von Wasser der Carbazinsäureester gleich in flachen Nadelchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den gleichen Schmelzpunkt (83°) und auch im übrigen ganz das gleiche Verhalten wie der direkt aus Phenylhydrazin und Chlorkohlensäureester erhaltene Carbazinsäureester zeigten. Von den verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt des Esters können wir diejenige von O. Widmann (l. c.) als richtig bestätigen.

Der Phenylcarbazinsäureester bildet ein in Alkohol sehr leicht lösliches Chlorhydrat, das in zu Büscheln vereinigten Blättern anfällt, wenn man über die ätherische Lösung der Base gasförmige Salzsäure streichen läßt. Das Salz wird durch Wasser sofort zerlegt im Gegensatz zum Chlorhydrat des asymmetrischen Phenylcarbazinsäureesters (siehe unten), das sich in kaltem Wasser glatt löst. Es mußte somit der symmetrische Ester auch mit Hilfe des salzsauren Salzes gereinigt bzw. von seinem Isomeren befreit werden können, weshalb wir uns bei den ersten Versuchen auch dieses Verfahrens zur Reinigung des Esters bedienten; die aus dem Salz erhaltene Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in vollkommen farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 83° und lieferte beim Behandeln mit Senföl in alkoholisch-alkalischer Lösung die gleichen Produkte und zwar auch in gleichem Mengenverhältnis wie das Ausgangsmaterial.

Es dürfte demnach kein Zweifel bestehen, daß bei dem Prozeß tatsächlich die Carbäthoxylgruppe vom β - zum α -Stickstoff des Hydrazins wandert.

Der

as. Phenyl-hydrazino-ameisensäureäthylester,
 $C_6H_5.N(CO_2C_2H_5).NH_2$,

ist, wie oben erwähnt, zuerst von Rupe und Labhardt synthetisiert worden, indem sie Chlorkohlensäureester auf *symm.* Monoacetyl-phenylhydrazin zur Einwirkung brachten und aus der entstandenen Acetylverbindung, $C_6H_5.N(CO_2C_2H_5).NH.CO.CH_3$, die Acetylgruppe abspalteten. Da bei diesem Verfahren immerhin der Chlorkohlensäureester partiell am *b*-Stickstoff des Hydrazins angreifen konnte, haben wir, um diese Möglichkeit auszuschließen, für die Darstellung des symmetrischen Esters Benzyliden-phenylhydrazin als Ausgangsmaterial gewählt. Dies vereinigt sich in Benzol bei Gegenwart der äquimolekularen Menge Pyridin sehr leicht mit Chlorkohlensäureester. Das sofort ausfallende Pyridinchlorhydrat wird nach einiger Zeit abgesaugt und das Filtrat konzentriert, worauf der Benzyliden-phenylhydrazin- α -chlorkohlensäureester, $C_6H_5.N(CO_2C_2H_5).N:CH.C_6H_5$, auskristallisiert, der die von Rupe und Labhardt angegebenen Eigenschaften zeigte. Durch etwa zweistündiges Kochen der schwefelsauren, alkoholischen Lösung wird die Benzylidenverbindung ziemlich vollständig gespalten. Nachdem der Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben war, fiel aus der schwefelsauren Lösung beim Neutralisieren mit Soda der asymmetrische Phenylhydrazino-ameisensäureester als gelbes Öl aus; es wurde von Wasser in ziemlich erheblicher Menge, von den gebräuchlichen organischen Solvenzien sehr leicht aufgenommen, kam aber stets wieder ölig zur Abscheidung, wie auch Rupe und Labhardt bereits beobachtet haben. Die Ausbeute betrug etwa 75 %. Das ebenfalls von Rupe und Labhardt bereits dargestellte Chlorhydrat bekamen wir in glänzenden Nadeln vom Schmp. 157—158°. Die Base hielt sich im Exsiccator längere Zeit unverändert.

Im Gegensatz zum symmetrischen Isomeren vereinigt sich der Phenylhydrazino-ameisensäureester direkt und sehr leicht mit Phenylsenföl zum 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-1-carbonsäureäthylester (siehe oben), der sich aus der ätherischen Lösung der Komponenten bald in derben, blättrigen Krystallen vom Schmp. 176° absetzt.