

12. M. Busch: Konfigurationsbestimmung bei stereoisomeren Hydrazonen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

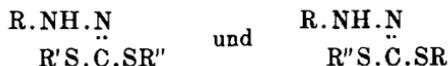
(Eingegangen am 3. Januar 1912.)

Die nähere Erforschung der Hydrazon-Isomerie, deren Endzweck, falls die Hantzsch-Wernersche Anschauung zu Recht besteht, die Bestimmung der Konfiguration der verschiedenen Formen eines Hydrazons sein mußte, scheiterte bisher an dem Umstand, daß die Hydrazone wenig zu chemischen Umsetzungen neigen; deshalb haftet auch der ausgedehnten Literatur über dies Gebiet eine gewisse Einförmigkeit an, wie Werner in seinem bekannten Lehrbuch der Stereochemie (S. 267) schon mit Recht hervorhebt. Die in den letzten Jahren im hiesigen Institut aufgenommenen Versuche¹⁾, den Hydrazonen neue Seiten abzugewinnen und an besonders geeignet erscheinenden Derivaten das gedachte Problem der Lösung näher zu bringen, führten zunächst nicht zu dem erstrebten Ziel, bis wir uns neuerdings schon vor längerer Zeit von mir aufgefundenen isomeren Hydrazonen von gemischten Dithio-kohlensäureestern²⁾ wieder zuwandten und hier nun eine überraschend einfache und klare Lösung der Frage fanden.

Bei den genannten Hydrazonen wurden die isomeren Paare zunächst auf dem Wege der Synthese gewonnen; führt man nämlich in die leicht erhältlichen Ester der Aryl-dithio-carbazinsäuren, $R.NH.NH.CS_2R'$, ein zweites Alkyl R'' ein, so wird dieses ebenfalls am Schwefel aufgenommen, indem die Molekel sich in die tautomere Hydrazonform einstellt:



Geht man bei dieser Synthese jedoch von dem Ester $R.NH.NH.CSSR''$ aus und alkyliert diesen mittels $Hal.R'$, so entsteht eine mit der ersten isomere Verbindung. Da die angegebene Konstitution der zweifach alkylierten Verbindungen seinerzeit sichergestellt werden konnte³⁾, so blieb für die auftretende Isomerie keine andere Erklärung, als solche auf sterischer Grundlage übrig, die in folgenden Formeln zum Ausdruck kommt:



¹⁾ Vergl. J. pr. [2] 83, 425. ²⁾ B. 34, 1119 [1901]; J. pr. [2] 84, 298.

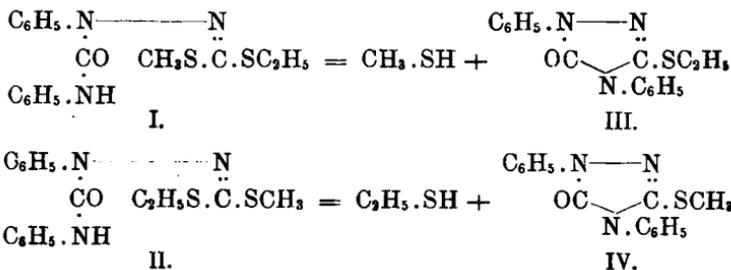
³⁾ J. pr. [2] 61, 336; B. 36, 1363 [1903].

Die Isomeren lassen sich leicht in einander umlagern, im Schmelzfluß entsteht ein Gemenge beider Formen, und nur in einigen wenigen Fällen gab sich eine als die begünstigte, stabile Form zu erkennen. Über die Konfiguration gibt die Synthese keinerlei Auskunft.

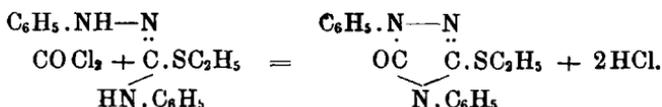
Neuere Versuche haben nun ergeben, daß die Dithio-carbazinsäureester (z. B. Methylester) sich mit Phenylcyanat vereinigen lassen und die hierbei resultierenden Semicarbazid-dithiocarbonsäureester analog den Carbazinsäureestern unter Umlagerung in die Hydrazonform ein zweites Alkyl (z. B. Äthyl) aufnehmen:



Wählt man dagegen den Äthylester der Carbazinsäure als Ausgangsmaterial, addiert Phenylcyanat und methyliert nun, so entsteht eine von der obigen verschiedene Verbindung (II). Beide Isomere, in ihren physikalischen Eigenschaften einander außerordentlich ähnlich, sind sehr empfindlich gegen Alkali, durch welches sofort die Abspaltung von Mercaptan eingeleitet wird. Diese Reaktion, bei beiden Isomeren unter den gleichen Bedingungen und gleichartig verlaufend, aber zu verschiedenen Endprodukten führend, gibt nun ein denkbar klares Bild von der Lagerung der beiden Thialkylgruppen in der Molekel und läßt keine andere Deutung als auf sterischer Grundlage mehr zu. Löst man nämlich die Verbindung I aus Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-methylester und Jodäthyl in alkoholischem Kali, so macht sich alsbald der Geruch nach Methyl-mercaptan bemerkbar, während der Rest der Molekel sich zum 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thioäthan (III) zusammenschließt. Das Isomere II jedoch, in gleicher Weise behandelt, spaltet Äthyl-mercaptan ab und liefert Diphenyl-triazolon-thio-methan (IV). Der Verlauf dieser beiden Kondensationsprozesse ist nur durch folgende Formelbilder wiederzugeben:



Die Konstitution der erhaltenen Triazolone ist durch anderweitige Synthesen hinlänglich sichergestellt. IV ist bereits bekannt¹⁾, während III auf analogen Wegen wie IV sowohl durch Äthyliren des Diphenyl-triazolon-thiols²⁾, wie auch in direkter Synthese aus dem Äthyläther des β -Diphenyl-thiosemicarbazids und Phosgen gewonnen werden kann:



Bei einem zweiten Paar von isomeren Semicarbazonen, das ich durch Einführen von *p*-Nitrobenzyl anstatt Äthyl gewann, trat der Unterschied zwischen den beiden Formen markanter sowohl in Bezug auf Krystallform, Farbe und Schmelzpunkt als auch Löslichkeit hervor, wodurch ich in die angenehme Lage versetzt wurde, auch die Umlagerung der einen Form in die andere verfolgen zu können. Es zeigte sich die gleiche Erscheinung wie bei den Hydrazonen der Dithiokohlensäureester, indem im Schmelzfluß sich ein Gleichgewicht mit schätzungsweise gleichen Mengen beider Formen bildete.

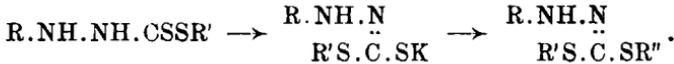
Hr. Prof. Stoermer in Rostock hatte die Liebenswürdigkeit, das Verhalten der beiden Isomeren unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen zu prüfen³⁾; er berichtet mir darüber, daß in ultraviolettem Licht die Umlagerung sich nur nach einer Richtung hin vollzieht: das niedrig schmelzende, gelbe Semicarbazon wird in das höher schmelzende, farblose umgewandelt, nicht umgekehrt. Die Versuche wurden in Benzollösung ausgeführt; ihr Ergebnis ist allerdings insofern nicht ganz einwandfrei, als bei der Belichtung nebenher ein braunes Öl entstand, das beim Verdunsten des Solvens zurückblieb und möglicherweise etwas von der niedrig schmelzenden Form gelöst enthielt. Diese unangenehme Nebenwirkung des ultravioletten Lichts ist insofern auffallend, als das Semicarbazon sich sonst durch eine relativ hohe Beständigkeit auszeichnet und z. B. stundenlanges Kochen in Alkohol ohne merkliche Zersetzung erträgt.

Unter dem Einfluß von Alkali entstand aus dem niedrig schmelzenden Semicarbazon des Dithiokohlensäure-methyl-*p*-nitrobenzylesters das bereits oben erwähnte Diphenyl-triazolon-thiomethan, während das Isomere den Nitrobenzyläther des Diphenyl-triazolon-thiols lieferte, und zwar war es auch hier wieder das zuerst eingeführte Radikal, welches in der geschwefelten Form abgespalten wurde. Danach begibt sich bei dem Aufbau der Hydrazone ent-

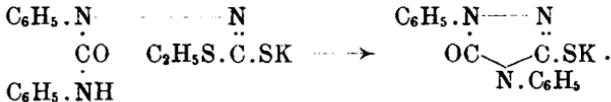
¹⁾ B. 34, 309, 342 [1901]. ²⁾ B. 44, 1578, 1580 [1911]

³⁾ Vergl. B. 42, 4865 [1909]; 44, 637 [1911].

gegen einer früher geäußerten Vermutung¹⁾ das erst eingeführte Alkyl in die Nachbarstellung zum Hydrazinrest; der Prozeß vollzieht sich also folgendermaßen:

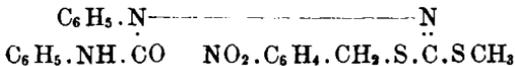


Tatsächlich dürfte in den Alkalisalzen die angegebene räumliche Anordnung schon festliegen, wie sich einerseits daraus schließen läßt, daß das Kaliumsalz des Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-äthylesters in siedender, alkalisch-alkoholischer Lösung unter Abspaltung von Äthylmercaptan zum Diphenyl-triazolon-thiol kondensiert wird:



Andererseits liefert die Alkylierung der Semicarbazid-dithiocarbonsäureester nur dann ein einigermaßen einheitliches Produkt, d. h. die entsprechend der obigen Darlegung zu erwartende Form, wenn das Kaliumsalz des Esters in absolutem Alkohol mit dem betreffenden Halogenalkyl in Reaktion tritt, während bei partieller Hydrolyse des Salzes, d. h. in wäßrig alkoholischer Lösung beide Stereoisomeren neben einander entstehen. Existiert eine begünstigte Form, so wird, wie inzwischen aufgenommene Versuche gezeigt haben, diese unter den letztgenannten Bedingungen fast ausschließlich gebildet.

Von den beiden Formen des Diphenyl-semicarbazon-dithiokohlensäure-methyl-*p*-nitrobenzylesters ist eine, wie bemerkt, vollkommen farblos, die andere gelb, eine Erscheinung, die wiederholt bei isomeren Hydrazonen beobachtet worden ist. Der farbigen Modifikation kommt nach ihrem chemischen Verhalten die Konfiguration



zu, *p*-Nitrobenzyl- und Semicarbazon-Rest liegen also benachbart, und damit findet die Auffassung, daß die Farbe mit der Anhäufung ungesättigter Atome — hier an bestimmter Stelle der Molekel — zusammenhängt, in diesem Falle eine interessante Bestätigung. Jedenfalls kann die Tatsache, daß von zwei Isomeren eines farblos, das

¹⁾ B. 34, 1120 [1901]. Die Formeln der bisher beschriebenen stereoisomeren Hydrazone von Dithiokohlensäureester sind also dahin abzuändern, daß das in die Carbazinsäure zuerst eingeführte Alkyl in die *syn*-Stellung zum Hydrazinrest rückt.

andere farbig auftritt, fortan nicht mehr gegen das Vorliegen von Stereoisomerie ins Feld geführt werden¹⁾.

Durch den Verlauf der oben dargelegten Ringkondensationen ist die Konfiguration der beiden Hydrazoneformen eindeutig bestimmt und damit zugleich der experimentelle Beweis für Stereoisomerie erbracht. So bedeutet das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung eine Bestätigung der van't Hoff'schen Lehre im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Anschauung auch auf dem Gebiet der Hydrazone.

Vor kurzem ist durch eine schöne Arbeit von M. O. Forster und A. Zimmerli²⁾ bei Hydrazone des Campherchinons der Beweis für Stereoisomerie indirekt durch möglichste Ausschaltung anderer Möglichkeiten geführt und gleichzeitig beim Semicarbazon des Campherchinons die Konfiguration der aufgefundenen beiden Formen dadurch festgestellt worden, daß eine derselben unter Austritt von Wasser Ringkondensation zu einem Oxy-triazin erfahren kann, weshalb diese als Synform angesprochen wird. Wenn sich gegen einen derartigen Schluß auch Einwände geltend machen ließen³⁾, so kann nach der jetzt gewonnenen Erkenntnis angesichts der weitgehenden Übereinstimmung im Verhalten der isomeren Campherchinon-hydrazone und der oben behandelten Verbindungen kein Zweifel sowohl hinsichtlich der sterischen Auffassung der Isomerie als auch der von Forster und Zimmerli aufgestellten Konfiguration mehr obwalten; tritt doch auch das Semicarbazon des Campherchinons farblos und farbig auf, und die letztgenannte Modifikation zeigt analog dem gelben Diphenyl-semicarbazone des Dithiokohlensäure-methyl-*p*-nitrobenzylesters das auf die Synform hindeutende chemische Verhalten. Die Resultate beider Untersuchungen stehen also im besten Einklang.

Experimentelles.

2,4-Diphenyl-semicarbazid-1-dithiocarbonsäure-äthylester,
 $C_6H_5 \cdot N \cdot NH \cdot CSSC_2H_5$
 $CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

Phenyl-dithiocarbaminsäure-äthylester⁴⁾ wird in wenig über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und zu der noch warmen Lösung die äquimolekulare Menge Phenylcyanat gegeben, worauf das Addi-

¹⁾ Vergl. Armstrong u. Robertson, Soc. 87, 1272 (C. 1905, II, 1339).

²⁾ Soc. 97, 2156—2177; C. 1911, I, 145, 1418. Hr. Dr. Zimmerli war so freundlich mich anlässlich meines Vortrags auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Karlsruhe unter Übersendung seiner Dissertation (Zürich 1911) auf diese von mir übersehene Untersuchung mit M. O. Forster aufmerksam zu machen.

³⁾ Vergl. in dieser Beziehung u. a. G. Schroeter, B. 44, 1207 [1911].

⁴⁾ Bezgl. der Darstellung vergl. B. 36, 1365 [1903] Fußnote.

tionsprodukt bald krystallinisch zur Abscheidung kommt. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, stellt der Ester Haufwerke von wasserhellen, derben Nadelchen dar, deren Schmelzpunkt bei 149—150° gefunden wurde. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Gasolin.

Der Ester zeigt ausgesprochen saure Natur, er wird von wäßrigen Ätzlauge n glatt aufgenommen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Zerfall in die Komponenten ein, wie an dem Auftreten des stechenden Cyanat-Geruchs zu erkennen ist, doch wird das Phenylcyanat beim Erkalten wieder gebunden; die Eigenschaft, oberhalb der Schmelztemperatur zu zerfallen, findet man bei den meisten dieser Semicarbazid-dithiocarbonsäureester.

0.1846 g Subst.: 0.3906 g CO₂, 0.089 g H₂O.

C₁₆H₁₇ON₃S₂. Ber. C 58.01, H 5.13.

Gef. » 57.70, » 5.35.

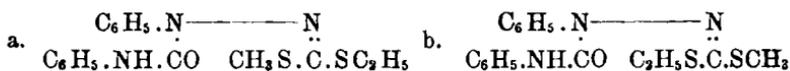
Wird der vorliegende Ester kurze Zeit mit alkoholischem Kali bis zum beginnenden Sieden erwärmt, so macht sich Mercaptan-Geruch bemerkbar, jedoch erhielt ich beim Ansäuern mit Essigsäure das Ausgangsmaterial größtenteils unverändert zurück. Die alkalisch-alkoholische Lösung wurde deshalb eine Stunde lang gekocht und die intensiv nach Mercaptan riechende Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wobei nur eine geringe Trübung erfolgte; beim Ansäuern mit Essigsäure fiel dagegen ein weißer Niederschlag (a) aus, und das Filtrat gab mit überschüssiger Schwefelsäure eine weitere Fällung. Aus letzterer wurden durch Umkrystallisieren mittels Alkohol schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 134° gewonnen, die sich als 1.4-Diphenyltriazolon-3-thiol¹⁾ zu erkennen gaben; die Identität wurde auch durch Überführung in das entsprechende Disulfid vom Schmp. 197° festgestellt.

Der durch Essigsäure gefällte Niederschlag (a) enthält ein nicht näher untersuchtes Spaltungsprodukt des Semicarbazid-carbonsäureesters, das mit Eisenchlorid eine schwarze Fällung gibt; der Semicarbazid-dithiocarbonsäureester selbst wird durch Eisenchlorid nicht angegriffen, zugleich ein Zeichen, daß ihm nicht etwa die tautomere

Hydrazonform,
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{SH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
, zukommt, in die er sich
$$\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 erst unter dem Einfluß von Alkali, d. h. bei der Salzbildung, einstellt.

¹⁾ B. 44, 1578 [1911].

**Diphenyl-semicarbazone des Dithiokohlensäure-
methyl-äthyl-esters,**



a. Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester¹⁾ wird in Alkohol mit der äquimolekularen Menge Ätzkali und Jodäthyl zusammengebracht. Das nach einiger Zeit durch Wasser ausgefällte Carbazon liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol glasglänzende, farblose Nadeln oder langgestreckte Prismen, die bei 87—88° schmelzen²⁾ und nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Prof. Lenk, dahier, dem monoklinen System angehören. Die Substanz erwies sich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Äther und Chloroform; auch Gasolin vermag in der Wärme erhebliche Mengen aufzunehmen. Die Verbindung zeigt weder basische, noch saure Natur.

0.217 g Sbst.: 24.8 ccm N (25°, 731 mm). — 0.2096 g Sbst.: 0.2764 g BaSO₄.

C₁₇H₁₉ON₂S₂. Ber. N 12.17, S 18.55.

Gef. > 12.24, > 18.12.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode in Benzol.

I. 0.2768 g Sbst.: 0.231° Depr. }
 II. 0.429 » » : 0.364° » } in 17.33 g Benzol.

Ber. M 345. Gef. I. 346. II. 340.

Erwärmt man das vorliegende Semicarbazon kurze Zeit in verdünntem alkoholischem Kali auf etwa 50—60°, so macht sich alsbald der Geruch nach Mercaptan bemerkbar, das beim Ansäuern einer Probe in Strömen entweicht. Beim Erkalten der Flüssigkeit, event. auf Zusatz von Wasser, schießen lange, seidenglänzende Nadeln an, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 111—112° schmelzen, von den gebräuchlichen Solvenzien, auch siedendem Petroläther leicht aufgenommen werden und gegen Alkali wie gegen Säure sich indifferent erweisen.

Vorstehende Verbindung ist identisch mit dem Äthyläther des 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thiols, den man ohne Mühe erhält, wenn man auf das Kaliumsalz des Thiols die äquimolekulare Menge Jodäthyl in Alkohol einwirken läßt. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit gestanden, wird auf vorsichtigen Zusatz von Wasser das Diphenyl-triazolon-thioäthan (Formel III S. 74) in den oben beschriebenen Nadeln zur Abscheidung gebracht.

¹⁾ B. 34, 319 [1901].

²⁾ In den Mutterlaugen bleibt immer ein Gemenge beider Isomeren mit unscharfem Schmelzpunkt zurück.

0.1664 g Sbst.: 0.3942 g CO₂, 0.079 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 23.1 cm N (16.5°, 741 mm).

C₁₆H₁₅ON₃S. Ber. C 64.64, H 5.05, N 14.14.
Gef. » 64.61, » 5.27, » 14.21.

Schließlich kann man das gleiche Triazolonthioäthan auch auf einem dritten Wege erhalten, der durch eine frühere Untersuchung von Holzmann und mir¹⁾ vorgezeichnet war, indem man Phosgen auf den Äthyläther des β -Diphenyl-thiosemicarbazids zur Einwirkung bringt (vergl. S. 75).

Der *S*-Äthyläther des Thiosemicarbazids bildet sich innerhalb kurzer Zeit, wenn man zu der mit der berechneten Menge Ätzkali (in Alkohol) versetzten alkoholischen Lösung des Carbazids Jodäthyl fügt; er wird durch Wasser als nicht erstarrendes Öl gefällt, das infolge partieller Oxydation bald eine rote Färbung annimmt. Die ätherische Lösung dieses Thioäthans wird unter Zusatz der äquimolekularen Menge Pyridin mit Phosgen (20-proz. Lösung in Toluol) in geringem Überschuß versetzt und das alsbald sich abscheidende Pyridinchlorhydrat durch Ausschütteln mit Wasser entfernt; läßt man nun den Äther nach Zugabe von etwas Alkohol verdunsten, so kristallisiert das Diphenyl-triazolon-thioäthan in Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den oben angegebenen Schmp. 111—112° zeigen.

Bei der Äthylierung des Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-methylesters ist ein Überschuß an Ätzkali zu vermeiden, sonst resultiert nicht das Semicarbazon, sondern unter Abspaltung von Methylmercaptan direkt 1.4-Diphenyl-triazolon- β -thioäthan; die innere Kondensation des Semicarbazons zum Triazol vollzieht sich eben in alkoholischem Kali auch schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Stunden.

b. Semicarbazon aus Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-äthylester und Jodmethyl. Das unter den gleichen Bedingungen wie das Isomere hergestellte Semicarbazon kristallisiert aus Alkohol in zu Büscheln verwachsenen, farblosen Nadeln von lebhaftem Glasglanz, die ihrem optischen Verhalten nach dem rhombischen System angehören, wie Hr. Prof. Lenk, dahier, die Liebenswürdigkeit hatte festzustellen. Schmp. 93—94°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien. Weder basische noch saure Eigenschaften sind zu erkennen.

0.1118 g Sbst.: 0.2402 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.216 g Sbst.: 0.285 g BaSO₄.

C₁₇H₁₉ON₃S₂. Ber. C 59.13, H 5.50, S 18.55.
Gef. » 58.84, » 5.48, » 18.10.

¹⁾ B. 34, 320 [1901].

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode in Benzol.

I. 0.1985 g Sbst.: 0.165° Depr. }
 II. 0.435 » » : 0.358° » } in 18.17 g Benzol.

Ber. M 345. Gef. I. 331. II. 334.

Auch dieses Semicarbazon zeigt die gleiche Empfindlichkeit gegen Ätzalkalien wie sein Isomeres; hier wird nun Äthylmercaptan abgespalten, und zwar vollzieht sich der Prozeß innerhalb kürzester Frist bei gelindem Erwärmen des Semicarbazons in alkoholischem Kali. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in wasserhellen, glasglänzenden, gut ausgebildeten Prismen, die sich identisch erwiesen mit 1.4-Diphenyl-triazolon-3-thiomethan¹⁾. Besonders hübsch erhält man die Verbindung aus Chloroform-Alkohol und zwar in rautenförmigen Tafeln mit schief abgeschnittenen Endflächen, andererseits schießt sie aus verdünntem Alkohol namentlich auf Zusatz von Wasser in feinen Nadelchen an, die sich bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit wieder in Prismen umwandeln.

0.1786 g Sbst.: 23.4 ccm N (16.5°, 740 mm).

C₁₅H₁₃ON₃S. Ber. N 14.84. Gef. N 14.83.

2.4-Diphenyl-semicarbazid-1-dithiocarbonsäure-*p*-nitrobenzylester,

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$$

$$\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$

entsteht in quantitativer Ausbeute bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Phenyl-dithiocarbazinsäure-*p*-nitrobenzylester²⁾ in Benzollösung. Der Ester krystallisiert in kleinen, zu nierenförmigen Gebilden verwachsenen, weißen Nadelchen aus. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Äther und siedendem Alkohol, schwer in Benzol und kaum löslich in Gasolin. Die Substanz schmilzt bei 119—120° unter Blasenwerfen, und zwar macht sich auch hier wie beim entsprechenden Äthylester beim Schmelzen der Geruch nach Phenylcyanat bemerkbar.

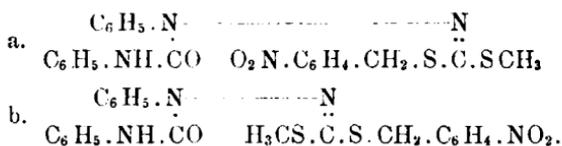
Von alkoholischem Kali wird der Ester mit gelber Farbe aufgenommen — Übergang in die salzbildende Hydrazonform —; das Alkalisalz ist ziemlich beständig, denn seine alkoholische Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser nicht.

0.1665 g Sbst.: 0.1747 g BaSO₄.

C₂₁H₁₈O₃N₄S₂. Ber. S 14.61. Gef. S 14.35.

¹⁾ B. 34, 342 [1901]. ²⁾ B. 34, 1122 [1901].

**Diphenyl-semicarbazone des Dithio-kohlensäure-
methyl-*p*-nitrobenzylesters,**



a entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Kaliumsalz des oben beschriebenen *p*-Nitrobenzylesters. Man löst den Ester in Alkohol unter Zusatz von genau der für 1 Mol. berechneten Menge alkoholischem Kali und fügt das Jodalkyl hinzu, worauf nach kurzer Zeit das in Alkohol ziemlich schwer lösliche Hydrazone auszukristallisieren beginnt. Die von beigemengtem Jodkalium durch Waschen mit Wasser befreite Krystallmasse lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol gelbliche, derbe Nadeln, die bei 126° schmelzen, während aus Chloroform-Alkohol glasglänzende, hell citronengelbe, spießige Krystalle zur Abscheidung kommen. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, erheblich schwerer in Alkohol und Äther, kaum löslich in Petroläther.

0.1741 g Subst.: 0.3716 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.169 g Subst.: 18.4 ccm N (18°, 742 mm).

C₂₂H₂₀O₃N₄S₂. Ber. C 58.40, H 4.42, N 12.38.
Gef. » 58.21, » 4.61, » 12.27.

Läßt man bei dem Aufbau des vorliegenden Hydrazons die Komponenten in stark verdünntem Alkohol auf einander einwirken, oder wendet man anstatt Ätzkali Alkalicarbonat an, so resultiert ein Gemenge der beiden Hydrazone, in dem die Form b sogar überwiegen kann; auch bei Gegenwart von Ätzkali und möglichstem Ausschluß von Wasser ist die Bildung der letzteren nicht ganz zu vermeiden, jedoch krystallisiert hier zunächst die oben beschriebene Modifikation (ca. 90 %) fast rein aus, während in der Mutterlauge ein Gemenge der Isomeren verbleibt.

Das Semicarbazon a lagert sich im Schmelzfluß partiell in das Isomere um, und zwar stellt sich bei ca. halbstündigem Erwärmen auf 130—140° ein Gleichgewicht ein, das beide Formen zu etwa gleichen Teilen enthält. Die erstarrte Schmelze wurde pulverisiert und mit siedendem Alkohol extrahiert, bis der Rückstand fast farblos geworden war; letzterer besteht nunmehr aus fast reinem Semicarbazon b, während aus dem alkoholischen Auszug die beiden Isomeren neben einander auskrystallisieren. Der Umlagerungsprozeß vollzieht sich auch in alkoholischer Lösung bei Siedetemperatur, und zwar war

hier nach ca. 1½-stündigem Kochen ein Gleichgewicht ähnlich dem obigen erreicht.

Wird die alkoholische Lösung des Semicarbazons (a) mit wenig konzentrierter Kalilauge versetzt, so färbt sie sich — namentlich beim Erwärmen — dunkelrot bis braunrot. Die einige Minuten bei 50—60° gehaltene Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Wasser ein Produkt in gelben bis braungelben, verfilzten Nadelchen. Aus der mit Tierkohle behandelten Lösung in verdünntem Alkohol fiel ein Gemenge von farblosen Nadeln und kleinen Prismen aus, in denen die beiden Krystallformen des Diphenyl-triazolon-thiomethans, Formel IV, S. 74, erkannt wurden. Die oben erwähnte Färbung der alkalischen Reaktionsflüssigkeit ist durch die Einwirkung des Alkalis auf den Nitrobenzylrest, bezw. dessen Nitrogruppe bedingt.

b. Semicarbazon aus Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-methylester und *p*-Nitro-benzylchlorid.

Bei der Einwirkung des Halogenalkyls hat man auch hier die oben angegebenen Bedingungen einzuhalten, also in Alkohol bei Gegenwart der äquimolekularen Menge Ätzkali zu arbeiten. Ein Überschuß an Alkali bedingt partielle Umwandlung des Semicarbazons in Triazol, während andererseits größere Mengen Wasser die Bildung der gewünschten Modifikation beeinträchtigen, insofern gleichzeitig das Isomere entsteht.

Das Semicarbazon setzt sich aus der Reaktionsflüssigkeit gleich in glänzenden Krystallen ab; besonders schön erhält man es aus Chloroform-Alkohol und zwar in vollkommen farblosen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln mit schief abgeschnittenen Endflächen. Schmp. 147°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, auch in siedendem, schwer in Äther und kaum in Petroläther; die Löslichkeit ist also eine ähnliche wie bei dem Isomeren, aber durchweg — besonders in Alkohol — etwas geringer.

0.1835 g Sbst.: 0.1903 g BaSO₄

C₂₂H₂₀O₃N₄S₂. Ber. S 14.15. Gef. S 14.22.

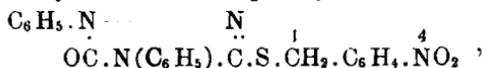
Wird das Semicarbazon (b) einige Zeit (½ Stunde) im Schmelzfluß erhalten oder 1—2 Stunden in Alkohol gekocht, so findet partielle Umlagerung in das Isomere statt. Aus der Lösung der Schmelze in Chloroform-Alkohol krystallisierten beide Formen, die farblosen Tafeln und die hell citronengelben Spieße, in schätzungsweise gleichen Mengen neben einander aus. Abgesehen von der mechanischen Trennung läßt sich eine solche auch mittels Alkohol bewerkstelligen, von dem, wie bereits bemerkt, die gelben Krystalle

(Form a) leichter aufgenommen werden; am besten führt jedoch fraktionierte Krystallisation aus Benzol zum Ziel. Man löst das Gemenge in warmem Benzol und überläßt die Flüssigkeit in geneigt liegendem Erlenmeyer-Kolben der langsamen Verdunstung; dabei krystallisiert zunächst b vollkommen rein in wasserhellen Prismen aus, während a erst nach einiger Zeit am Rande der Flüssigkeit in gelben Krystalldrusen erscheint.

Verhalten gegen Ätzkali. Die alkoholische Lösung des Semicarbazons (b) färbt sich auf Zugabe von alkoholischem Kali bald gelbrot, und nach einiger Zeit macht sich der Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar; bei gelindem Erwärmen vollzieht sich der Prozeß in kürzester Frist, die Flüssigkeit wird rot bis braunrot und erstarrt bald zu einem Brei feinsten, verfilzter Nadelchen. Das gelb bis braungelb gefärbte Produkt läßt sich in Chloroform-Alkohol mittels Tierkohle leicht reinigen und kommt dann beim Verdunsten des Chloroforms als vollkommen weiße, außerordentlich feinfaserige, verfilzte, Spinnweben ähnliche Masse zur Abscheidung. Schmp. 178—179°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, weniger leicht in Alkohol und schwer löslich in Äther.

In der neuen Verbindung haben wir den

p-Nitrobenzyläther des Diphenyl-triazolon-thiols,



wie, abgesehen von der Analyse, mit Bestimmtheit daraus hervorgeht, daß bei der Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf das Kaliumsalz des eben genannten Thiols tatsächlich der gleiche Körper resultiert.

0.1662 g Subst.: 20.9 ccm N (21°, 740 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.93.

Die Semicarbazone der Dithiokohlensäureester lassen sich auch direkt aus den Hydrazonen der Dithiokohlensäureester und Phenylcyanat gewinnen. So erhielt ich aus dem Phenylhydron des Dithiokohlensäure-methyl-*p*-nitrobenzylesters¹⁾ bei halbstündigem Erhitzen mit Phenylcyanat auf 150° — bei tieferen Temperaturen fand keine oder geringe Einwirkung statt — eine gelb- bis bräunlichrote Schmelze, aus der beim Digerieren mit Äther das entstandene Semicarbazon als gelbes Krystallpulver ausfiel. Die Lösung des letzteren in Chloroform-Alkohol lieferte die beiden Isomeren in den charakteristischen Krystallformen, und zwar in weit überwiegender Menge die hochschmelzende Modifikation (b); möglicherweise ist aber

¹⁾ B. 34, 1124 [1901].

ein Teil der niedrig schmelzenden, leichter löslichen Form in dem dickflüssigen Öl enthalten, das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibt. Naturgemäß bleibt bei der hohen Reaktionstemperatur das Ergebnis des vorliegenden Versuchs das gleiche, ob man nun die citronengelbe oder orangefarbene Modifikation des oben genannten Hydrazons mit Phenylcyanat zusammenbringt.

Bei einem Teil der vorliegenden Versuche hatte ich mich der Unterstützung der HHrn. Dr. H. Krapf und Dr. O. Limpach zu erfreuen, denen auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Hilfe bestens gedankt sei.

13. A. Hantzsch und Kurt Voigt: Über konjugierte *aci*-Nitrokörper.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1911.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, wie die Umlagerung der Nitrogruppe in die *aci*-Nitrogruppe in den Absorptionsspektren der Nitro-Verbindungen zum Ausdruck kommt, um sodann aus diesen optischen Veränderungen auf die Konstitution von komplizierteren Nitro-Körpern und ihren Zustand in Lösung schließen zu können.

Das wesentlichste Ergebnis hierbei war der Nachweis einer neuen Art von Nitro-Verbindungen, die der Abhandlung den Titel gegeben haben.

Objekte der Untersuchungswaren: Nitro-methan und Nitro-äthan, Nitro-acetaldoxim (Methazonsäure), Nitro-essigsäure, Dinitro-methan, Nitroform, Nitro-malonester, Phenyl-nitro-methan, Phenyl-cyan-nitro-methan, Nitro-cyan-acetamid (Fulminursäure) und die Nitro-barbitursäuren, sowie deren Salze und wenn möglich auch ihre Ester. Es sind also nur Körper untersucht worden, deren Nitrogruppe an Kohlenstoff gebunden ist, und zwar, zur Erzielung möglichst einfacher Bedingungen, hauptsächlich aliphatische Verbindungen.

Die Absorptionsverhältnisse der genannten Nitro-Körper erwiesen sich nun als sehr einfach und charakteristisch; sie lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

Die Nitrogruppe tritt in drei Formen auf, deren jede eine für sie charakteristische Absorptionskurve besitzt; letztere kann geradezu zum Nachweis der jeweiligen Form