

der Bindung scheint durch die Nachbarschaft der stark polaren C=O- bzw. C=S-Bindung bedingt zu sein, worauf schon K. W. F. Kohlrausch⁴⁾ und Sheppard¹⁾ hinweisen.

Da Sheppard in der Thioessigsäure bei 1225 cm⁻¹ eine Bande gefunden hatte, die ihrer Lage nach mit der C=S-Doppelbindung in der Dithioessigsäure übereinstimmt, haben wir die Thioessigsäure noch einmal aufgenommen (Abbild. 3).

Im Gaszustand zeigte sich eine deutliche Temperaturabhängigkeit (Abbild. 4).

Bei 25° ist die C=S-Bande nur schwach angedeutet. Bei 70° liegt sie als starke Schulter in der Flanke der Methylschwingungsbande bei 1107 cm⁻¹. Durch die Druckverbreiterung dieser Bande läßt sich die Intensitätszunahme der nur als Schulter auftretenden Bande schwer abschätzen. Bei dieser Temperatur tritt aber auch die OH-Valenzfrequenz auf, die bei 100° an Intensität noch zunimmt. Diese qualitative Temperaturabhängigkeit der Bande bei 1225 cm⁻¹ sowie das Auftreten der OH-Valenzschwingung dürften jedoch das Vorhandensein eines Tautomeriegleichgewichtes im Sinne der Formeln ($\text{CH}_3\text{COSH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CSOH}$) beweisen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Bereitstellung der Mittel.

Beschreibung der Versuche

Thioessigsäure wurde nach der Vorschrift in Org. Syntheses **31**, 105, durch Einleiten von H₂S in Acetanhydrid + NaOH dargestellt. Zur Messung wurde eine Fraktion vom Sdp. 87–88° verwendet.

Dithioessigsäure wurde aus Methyljodid und Schwefelkohlenstoff über die Grignard-Verbindung erhalten⁵⁾. Sie wurde nur einmal destilliert, Sdp.₁₇ 38–40°.

Die Spektren wurden mit einem Doppelstrahlgerät Perkin-Elmer, Mod. 21, aufgenommen. Für die Gasaufnahmen bei erhöhter Temperatur diente eine im hiesigen Institut entwickelte heizbare Gasküvette, Länge 9 cm.

163. Hans Zimmer^{*)}, Ludwig F. Audrieth und Marlies Zimmer^{*)}: Notiz über einige Derivate 1.1-disubstituierter Hydrazine

[Aus dem Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Illinois, Urbana, Illinois]

(Eingegangen am 14. Januar 1956)

1.1-Disubstituierte Hydrazine reagieren ohne Schwierigkeiten mit Estern, Säureanhydriden, Kaliumcyanat und Phenylisothiocyanat. Es wird die Herstellung einer Anzahl solcher Derivate mitgeteilt.

Kürzlich berichteten wir¹⁾ über verschiedene Methoden zur Herstellung von 1.1-disubstituierten Hydrazinen. Verbindungen dieses Typus wurden erstmalig von E. Fischer²⁾ im Verlaufe seiner klassischen Arbeiten über orga-

⁴⁾ K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Leipzig 1943, 250 ff.

⁵⁾ Beilstein, Bd. II, 233; J. Houben u. H. Pohl, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1304 [1907]. ^{*)} Department of Chemistry, University of Cincinnati, Cincinnati 21, Ohio.

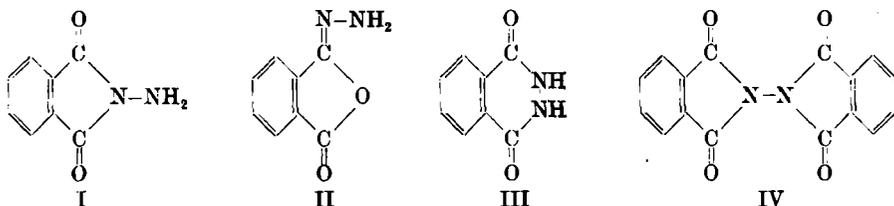
¹⁾ H. Zimmer, L. F. Audrieth, M. Zimmer u. R. A. Rowe, J. Amer. chem. Soc. **77**, 760 [1955]. ²⁾ Liebigs Ann. Chem. **190**, 67 [1877], besonders S. 152.

nische Hydrazinderivate hergestellt. Mit Ausnahme einer Arbeit von E. Renouf³⁾, der einige Derivate des 1.1-Dimethyl-hydrazins herstellte, ist nicht zusammenhängend über aliphatische Vertreter dieser Verbindungsklasse gearbeitet worden. Da wir im Verlaufe oben erwähnter Arbeit eine ziemliche Menge von namentlich 1.1-Diisobutyl-, 1.1-Di-*n*-butyl- und Morpholyhydrazin, $\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{NH}_2$, erhielten, beschäftigten wir uns etwas eingehender mit diesen Verbindungen.

Erwartungsgemäß reagieren diese Verbindungen glatt mit Estern, Säureanhydriden, Phenylisothiocyanat und Kaliumcyanat zu den entsprechenden Derivaten. So läßt sich 1.1-Diisobutyl-hydrazin, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$, in schwach essigsaurer Lösung mit einer wäßrigen essigsauren Kaliumcyanatlösung ins Semicarbazid überführen. Es reagiert mit Phenylisothiocyanat nur im reinen Zustand ohne Schwierigkeiten zum Thioharnstoffderivat $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{S}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Mit nicht sorgfältig gereinigtem Hydrazinderivat erhält man ölige, schwer zu reinigende Produkte. Diäthyloxalat gibt nach kurzem Kochen in absolut alkoholischer Lösung das erwartete Bishydrazid $[\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_2$.

Etwas eingehender wurde die Reaktion zwischen 1.1-Diisobutyl-hydrazin und Phthalsäure-anhydrid untersucht.

Es ist bekannt, daß Hydrazin sich mit Phthalsäure-anhydrid zu den drei möglichen Isomeren I, II und III sowie zu IV umsetzt⁴⁾:



Für 1.1-disubstituierte Hydrazine lassen sich die Strukturen III und IV ausschließen; möglich sind Homologe von I und II. Auf Grund des Infrarot-Spektrums ist unser Produkt mit großer Wahrscheinlichkeit ein Homologes von I^{*)}. Damit wird die Formulierung, die H. D. K. Drew, H. H. Hatt und F. A. Hobart⁵⁾ einem Reaktionsprodukt zwischen Phthalsäure-anhydrid und 1.1-Dimethyl-hydrazin zuschrieben, bestätigt, wenn auch nicht streng bewiesen.

Eine pharmakologische Prüfung einiger unserer Substanzen zeigte, daß 1.1-Di-*n*-butyl-4-phenyl-thiosemicarbazid und Oxalsäure-bis-[β,β -di-*n*-butyl-hydrazid] keine Aktivität gegenüber *Klebs. Pneumoniae*, *Proteus Vulgaris*, *Pseud. Aeruginosa*, *Strep. Pyogenes*, *Staph. Aureus*, *Salm. Typhimurium* sowie *M. Tuberculosis* (H37RV) und Amebiasis-Erreger^{**)} besitzen.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 2169 [1880].

⁴⁾ H. D. K. Drew u. H. H. Hatt, J. chem. Soc. [London] **1937**, 16; Th. Curtius u. H. A. Foersterling, J. prakt. Chem. **51**, 371 [1895]; R. v. Rothenburg, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 691 [1894].

^{*)} Für die Aufnahme und Deutung des IR-Spektrums sind wir Mr. J. Brader zu Dank verpflichtet. ⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1937**, 33.

^{**)} Für das Testen der Verbindung danken wir der Parke, Davis and Company, Detroit, Michigan, besonders Hrn. Dr. E. F. Elslager.

Beschreibung der Versuche

1.1-Diisobutyl-hydrazin: Eine Lösung von 31.6 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Diisobutyl-nitrosamin in 250 ccm Isopropylalkohol wurde bei 60° mit 16.3 g ($\frac{4}{5}$ g-Atome) Natrium reduziert. Beim Erkalten wurde das gesamte Reaktionsgemisch fest, nach Zugabe von 50 ccm Wasser hatte sich unter Bildung von 2 Schichten alles gelöst. Die obere Schicht wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. fraktioniert. Sdp.₁₁ 56–58°, Ausb. 14.3 g (50.3% d. Th.). Zur völligen Reinigung muß über BaO destilliert werden. Das reine Produkt zeigt den Sdp.₁₁ 54.5–55.5°, n_D^{25} 1.4241, d_4^{20} 0.7785.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2$ (144.3) Ber. C 66.60 H 13.99 N 19.41 Gef. C 66.12 H 13.45 N 19.43*

1.1-Di-*n*-butyl-hydrazin wurde analog aus 79 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Di-*n*-butyl-nitrosamin hergestellt; Sdp.₂₅ 85–87°; Ausb. 30 g (41.7%).

Morpholyhydrazin stellt man am besten durch Reduktion des Nitrosomorpholins mit LiAlH_4^1 her und zersetzt das Reaktionsgemisch mit absol. Alkohol. Die Aufarbeitung des sehr wasserlöslichen Morpholyhydrazins unter Ausschluß von Wasser durch Destillation unter vermindertem Druck gestaltet sich relativ leicht. Die Ausbeuten betragen im Durchschnitt 60–70% d. Theorie.

1.1-Diisobutyl-2-acetyl-hydrazin: 2.9 g ($\frac{1}{50}$ Mol) 1.1-Diisobutyl-hydrazin wurden mit überschüss. Acetanhydrid tropfenweise versetzt, wobei heftige Reaktion eintrat. Das Gemisch wurde 18 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt und anschließend i. Vak. fraktioniert. Das Acetylderivat siedet unter Zersetzung bei 12 Torr von 139–141°; es stellt eine farblose sehr viskose Flüssigkeit dar, die auch nach 10tägigem Aufbewahren im Eisschrank nicht kristallisierte.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ (186.3) Ber. C 64.47 H 11.90 Gef. C 64.90 H 11.74

Oxalsäure-bis- $[\beta, \beta$ -diisobutyl-hydrazid]: $\frac{1}{50}$ Mol (2.9 g) 1.1-Diisobutyl-hydrazin und $\frac{1}{100}$ Mol (1.46 g) Oxalsäure-diäthylester wurden in 20 ccm absol. Alkohol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, danach wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit 30 ccm Äther versetzt und über Nacht gekühlt. Am nächsten Morgen war die Flüssigkeit zu langen Nadeln erstarrt. Zur Analyse wurde aus wenig Alkohol umkristallisiert. Schmp. 112–113°; Ausb. 3.1 g (90.5% d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_4$ (342.5) Ber. C 63.15 H 11.19 Gef. C 62.99 H 10.93

1.1-Diisobutyl-2-phthalyl-hydrazin (entspr. I): $\frac{1}{50}$ Mol (2.9 g) 1.1-Diisobutyl-hydrazin und $\frac{1}{50}$ Mol (3.0 g) Phthalsäure-anhydrid wurden 3 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt; hierbei bildete sich ein braunes Öl. Anschließend wurden 18 ccm Wasser zugegeben und weitere 2 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das braune Öl von der wäbr. Schicht getrennt, es erstarrte über Nacht im Eisschrank. Zur Analyse wurde 4 mal aus 30-proz. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 82°; Ausb. 1.5 g (36.5% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ (274.4) Ber. C 70.04 H 8.08 N 10.22 Gef. C 70.22 H 8.01 N 10.16

1.1-Diisobutyl-4-phenyl-thiosemicarbazid: $\frac{1}{50}$ Mol (2.9 g) 1.1-Diisobutyl-hydrazin wurden unter Eiskühlung zu $\frac{1}{50}$ Mol (2.7 g) Phenylisothiocyanat gegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich sehr stark und erstarrte beim Abkühlen kristallin. Zur Analyse wurde mehrmals aus absol. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 150–161.5°; Ausb. 5.0 g (89.2% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{S}$ (279.4) Ber. C 64.47 H 9.02 Gef. C 64.51 H 8.93

1.1-Di-*n*-butyl-4-phenyl-thiosemicarbazid: Aus je $\frac{1}{50}$ Mol 1.1-Di-*n*-butyl-hydrazin und Phenylisothiocyanat wie oben. Nach 1stdg. Kühlung mit Trockeneis-Aceton wurden Kristalle erhalten, die mehrmals aus 75-proz. Alkohol in Gegenwart von Tierkohle umkristallisiert wurden. Schmp. 72° (Kofler-Heiztisch); Ausb. 4.1 g (73.3% d. Th.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}$ (279.4) Ber. S 11.47 Gef. S 11.01

* Man erhält nur befriedigende Analysenwerte, wenn entweder die Substanz unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt wurde, oder die Verbrennung der Substanz unmittelbar nach der Destillation erfolgte. Beim Destillieren verwendet man wegen der leichten Oxydierbarkeit der Substanz keine Kapillare. Hrn. J. Nemeth (University of Illinois, Dept. of Chem.) sind wir für die sofortige Ausführung der Analysen besonderen Dank schuldig.

Oxalsäure-bis- $[\beta, \beta$ -di-*n*-butyl-hydrazid]: 5.8 g ($\frac{1}{25}$ Mol) 1.1-Di-*n*-butyl-hydrazin und 2.4 g ($\frac{1}{50}$ Mol) Oxalsäure-diäthylester wurden in 40 ccm absol. Alkohol $6\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht; danach wurden Alkohol und Ester vorsichtig i. Vak. abdestilliert, wobei sich die gesuchte Verbindung in langen Nadeln abschied. Es wurde aus wäßr. Aceton und danach aus Äther umkristallisiert. Schmp. 170–171°; Ausb. 3.8 g (55.2% d. Th.).

$C_{18}H_{38}O_2N_4$ (342.5) Ber. C 63.15 H 11.19 Gef. C 63.92 H 11.20

N-Phenyl-*N'*-morpholino-thioharnstoff: $\frac{1}{100}$ Mol (1.02 g) Morpholyldiazin wurden unter Eiskühlung tropfenweise zu $\frac{1}{100}$ Mol (1.35 g) Phenylisothiocyanat gegeben. Die Reaktion verlief unter starker Erwärmung sehr heftig. Beim Abkühlen erstarrte das Reaktionsgemisch glasig. Im Verlaufe von 24 Stdn. kristallisierte es jedoch. Es wurde 3 mal aus absol. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 165–167°; Ausb. 1.83 g (77.3% d. Th.).

$C_{11}H_{15}ON_2S$ (237.3) Ber. C 55.66 H 6.37 Gef. C 55.76 H 6.29

164. Ludwig Anschütz † und Wolfgang Marquardt: Phosphorigsäureester des 3.4-Dihydroxy-toluols und des 2.2'-Dihydroxy-biphenyls

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 17. Januar 1956)

Die Darstellung verschiedener Phosphorigsäureester des 3.4-Dihydroxy-toluols und des 2.2'-Dihydroxy-biphenyls wird beschrieben. Wasser übt auf den Verlauf der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und 3.4-Dihydroxy-toluol den gleichen katalytischen Einfluß aus wie auf die früher untersuchte Umsetzung mit Brenzcatechin. Dagegen wird das Verhalten von 2.2'-Dihydroxy-biphenyl gegenüber Phosphortrichlorid durch Wasser praktisch nicht beeinflusst.

In Fortführung früherer Untersuchungen¹⁻⁴⁾ über die katalytische Beeinflussung der Umsetzung von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid durch geringe Mengen von Wasser haben wir eine Reihe von neuen Phosphorigsäurederivaten des 3.4-Dihydroxy-toluols (Homobrenzcatechin) und des 2.2'-Dihydroxy-biphenyls dargestellt. Im folgenden sollen, ohne die damit in Zusammenhang stehenden theoretischen Fragen, die bereits an anderer Stelle erörtert wurden^{5, 6)}, nochmals zu berühren, nur die präparativen Befunde unserer Arbeit geschildert werden.

Durch Umsetzung von 3.4-Dihydroxy-toluol mit Phosphortrichlorid in absol. Äther konnte früher schon das Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid (I b) erhalten werden⁵⁾. Dagegen wurde der in nächster Stufe zu erwartende *o*-Hydroxyester (II oder III) damals nicht gefaßt, weil die entscheidende Bedeutung kleinster Wassermengen, die beim Brenzcatechin und beim

¹⁾ L. Anschütz u. W. Broecker, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1264 [1928].

²⁾ L. Anschütz, W. Broecker, R. Neher u. A. Ohnheiser, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 218 [1943].

³⁾ L. Anschütz, W. Broecker u. A. Ohnheiser, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 439 [1944].

⁴⁾ L. Anschütz, K. Schneider u. A. Ohnheiser, Chem. Ber. 82, 286 [1949].

⁵⁾ L. Anschütz u. F. Wenger, Liebigs Ann. Chem. 482, 34 [1930].

⁶⁾ L. Anschütz u. W. Marquardt, Naturwissenschaften 42, 644 [1955].