

545. W. Marckwald und Aug. Bott: Ueber das 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid.

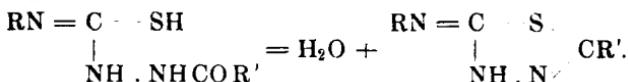
[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juli von W. Marckwald.]

(Eingegangen am 15. December.)

Eine kürzlich erschienene Abhandlung von M. Freund¹⁾ beschäftigt sich mit der Frage der Raumformeln gewisser Derivate des Thiosemicarbazids. Seitdem der Eine von uns die Stereoisomerie der aromatischen Thiosemicarbazide aufgefunden und nachgewiesen hat²⁾), ist diese Erscheinung der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, über welche demnächst an anderer Stelle im Zusammenhange berichtet werden soll. Es lag daher nahe, auch die Derivate des unsubstituirten Hydrazins, sowie eines aliphatischen Hydrazins in den Rahmen dieser Untersuchungen einzubeziehen. Indessen sind hier Stereoisomere bisher nicht aufgefunden worden. Mit Bezug auf diese Frage schien uns eine Beobachtung, die Pulvermacher³⁾ am 4-Phenylthiosemicarbazid gemacht, aber nicht näher verfolgt hat, der Beachtung wert. Der genannte Autor hat gefunden, dass die Thiosemicarbazide von der allgemeinen Form



bei der Einwirkung von Säuren oder deren Chloriden in Säurederivate übergehen, welche entweder schon unter den Bedingungen ihrer Entstehung oder durch Einwirkung von Acetylchlorid unter Wasserabspaltung Thiobiazoline bilden:



Diese Eigenschaft theilte auch das 4-Phenylthiosemicarbazid mit seinen aliphatischen Homologen. Nur gegenüber dem Benzoylchlorid verhielt es sich abweichend. Bei der Einwirkung dieses Chlorids auf das genannte Carbazid erhielt Pulvermacher zwei isomere Verbindungen, deren Zusammensetzung darauf hinwies, dass sie aus dem intermediär gebildeten Benzoylphenylthiosemicarbazid durch Austritt der Elemente des Wassers entstanden waren. Die eine war alkalilöslich, die andere schien ihm indifferent gegen Säuren und Basen, während das erwartete Thiobiazolin basischen Charakter hätte haben sollen. Pulvermacher hat diese Verbindungen nur kurz beschrieben und eine Deutung der Erscheinung nicht zu geben versucht.

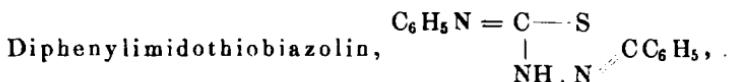
Bei einer Wiederholung des Versuches konnten wir zunächst feststellen, dass der alkaliunlösliche Körper nur in untergeordneter Menge

¹⁾ Diese Berichte 29, 2483.

²⁾ Diese Berichte 25, 3098.

³⁾ Diese Berichte 27, 613.

entsteht. Um in den Gang der Reaction besser eindringen zu können, gingen wir vom Benzoylphenylthiosemicarbazid aus, welches wir aus Benzoylhydrazid und Phenylsenföl erhielten. Als diese Verbindung mit Acetylchlorid behandelt wurde, entstand nun zu unserer Ueberraschung in ganz normaler Weise das



welches sich mit dem von Pulvermacher erhaltenen, alkaliunlöslichen Körper als identisch erwies. Diese Verbindung besitzt, ihrer Constitution entsprechend, basischen Charakter. Die gegentheilige Angabe Pulvermacher's röhrt wohl daher, dass das salzaure Salz in Wasser schwer löslich ist, und die Verbindung daher in Salzsäure unlöslich erscheint. Wie die zahlreichen homologen Verbindungen, welche Pulvermacher beschrieben hat, gibt sie ein Nitrosoderivat und lässt sich acetyliren.

Ganz anders aber verläuft die Wasserabspaltung aus dem Benzoylphenylthiosemicarbazid, wenn man dasselbe unter völlig gleichen äusseren Bedingungen statt mit Acetylchlorid mit Benzoylchlorid behandelt. Die Ringbildung führt dann zum



derselben Verbindung von saurem Charakter, die Pulvermacher aus Benzoylchlorid und Phenylthiosemicarbazid erhalten hat. Der Nachweis für die Constitution dieser Verbindung wird im Folgenden einwandsfrei erbracht.

Dieselbe Verbindung entsteht auch wenn das Benzoylphenylthiosemicarbazid längere Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Diese Bildungsweise steht also in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der von Freund soeben veröffentlichten Untersuchung über das Verhalten der Säurederivate von aliphatisch substituirten Thiosemicarbaziden in der Hitze.

Die Thatsache, dass zwei Verbindungen von so ähnlichem chemischen Charakter wie Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter durchaus gleichen äusseren Bedingungen lediglich als wasserentziehende Mittel angewandt den Gang der Reaction in ganz verschiedenem Sinne beeinflussen, scheint uns sehr bemerkenswerth. Sie mahnt zu besonderer Vorsicht bei Schlüssen, die aus solchen Reactionen in Bezug auf stereochemische Fragen gezogen werden.

Experimenteller Theil.

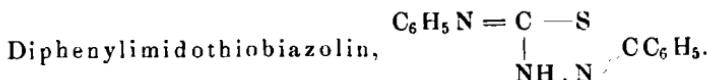
1-Benzoyl-4-Phenylthiosemicarbazid,



Diese Verbindung entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und Benzoylhydrazid. Sie scheidet sich in weissen, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslichen Krystallen aus, die bei 162° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 15.5.

Gef. » » 15.7.



Benzoylphenylthiosemicarbazid wurde unter guter Kühlung mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Acetylchlorid übergossen und dann auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Die Masse verflüssigt sich zuerst und erstarrt dann zu einem gelben Krystallbrei, der ein Gemenge der durch Wasserabspaltung gebildeten Base und ihres Chlorhydrates darstellt. Derselbe wird mit Alkali verrieben, abgesogen und mit Alkohol ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man die Base in rein weissen, verfilzten Krystallen, die bei 200° schmelzen. Sie stimmt im Schmelzpunkt, sowie in allen übrigen Eigenschaften mit dem alkaliunlöslichen Körper überein, den Pulvermacher aus 4-Phenylthiosemicarbazid und Benzoylchlorid erhalten hat. Zur weiteren Bestätigung diente eine Schwefelbestimmung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$.

Procente: S 12.64.

Gef. » » 12.67.

Die Salze der Base sind in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Löst man die Base in möglichst wenig alkoholischer Salzsäure und fügt eine wässrige Platinchloridlösung zu, so fällt das Platinsalz zunächst amorph aus, wird aber schnell krystallinisch.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 21.29.

Gef. » » 20.95.

Mit Acetylchlorid liefert die Base ein Acetylderivat, welches direct entsteht, wenn das Benzoylphenylthiosemicarbazid mit einem reichlichen Ueberschuss von Acetylchlorid zur Reaction gebracht wird. Es schmilzt bei 140° und ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem mässig löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{SO}$.

Procente: C 65.07, H 4.40, N 14.24.

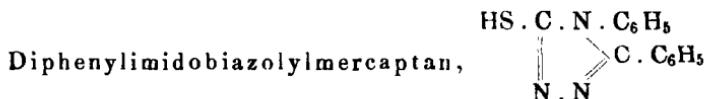
Gef. » » 64.75, » 4.69, » 14.44.

Wenn man in die mit Chloroform aufgeschlammte Base trockenes Salpetrigsäureanhydrid einleitet, so geht sie schnell in Lösung. Aus der Lösung scheidet sich bald die Nitrosoverbindung in feinen, gelbrothen Nadelchen aus, die aus Eisessig umkristallisiert wurden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4SO$.

Procente: N 19.86.

Gef. » » 19.73.



Wenn man das Benzoylphenylthiosemicarbazid mit Benzoylchlorid in geringem Ueberschuss übergiesst, so tritt unter spontaner Erwärmung Lösung ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade erstarrt die Lösung grössttentheils. Der Krystallbrei wird mit einem Gemenge von Chloroform und Aether gewaschen und nach dem Absaugen aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 187° schmelzen, in Aether und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich sind. Die Verbindung ist alkalilöslich. Die Lösung in verdünnter Natronlauge scheidet auf Zusatz von starker Lauge ein schön krystallisiertes Natriumsalz ab. Aus der Lösung dieses Salzes scheiden Säuren die Verbindung unverändert ab. Diese Verbindung ist identisch mit dem von Pulvernacher erhaltenen alkalilöslichen Körper, obwohl derselbe einen um 7° niedrigeren Schmelzpunkt fand. Dass dieselbe Verbindung auch beim Erhitzen des Benzoylphenylthiosemicarbazids über den Schmelzpunkt entsteht, ist bereits erwähnt worden. Ihre Zusammensetzung ist bereits von Pulvernacher festgestellt und wurde durch eine Schwefelbestimmung bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3S$.

Procente: S 12.64.

Gef. » » 12.85.

Um die Constitution der Verbindung sicher zu stellen, genügte es, die Hydrosulfürgruppe in derselben zu erweisen, da alsdann nur die angenommene Formel in Betracht kommt. Zu dem Zwecke wurde die Verbindung mit Jodmethyl zur Reaction gebracht, wodurch die Bildung eines Sulfids zu erwarten stand. Jodmethyl wirkt in der Kälte nur sehr wenig ein. Wird aber das Mercaptan mit dem fünfachen seines Gewichtes an Chloroform und einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl in einem verschlossenen Gefäss eine halbe Stunde auf 100° erhitzt, so geht es in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle des Jodmethylats aus, deren Menge durch Zusatz von Aether zur Chloroformlösung noch vermehrt wird. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Aether ist das Salz völlig rein. Es ist in Wasser und Aether wenig, in Chloroform, Aceton,

Benzol leicht, in Alkohol sehr leicht löslich, und schmilzt nicht unzersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3S \cdot HJ$.

Procente: J 32.07.

Gef. » » 32.48.

Durch Alkalien wird die Base in weissen Krystallen abgeschieden. Sie kommt aus Ligroin in weissen, bei 164° schmelzenden Nadelchen heraus, ist in Wasser, Aether und Ligroin schwer, in Chloroform, Aceton, Benzol und besonders Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3S$.

Procente: C 67.42, H 4.87, N 15.73.

Gef. » » 67.11, » 4.99, » 15.88.

Das salzaure und schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; ersteres schmilzt bei 161° , letzteres gegen 250° . Das Platinsalz fällt als gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{13}N_3S)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 20.66.

Gef. » » 20.55.

Das Pikrat bildet gelbe, bei 137° schmelzende Kräckchen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3S \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 16.94.

Gef. » » 17.05.

Um nachzuweisen, dass in der Base die eingeführte Methylgruppe am Schwefel haftet, wurde versucht, aus derselben Methylmercaptan abzuspalten. Dies gelang indessen nicht. Wohl aber wurde aus der Base durch Erhitzen mit Salpetersäure Methansulfosäure erhalten. Bei einem Versuche, den Schwefelgehalt der Base nach Carius' Methode zu bestimmen, wurde aus der mit Salpetersäure auf 200° erhitzen Substanz keine Schwefelsäure abgeschieden. Es wurden nunmehr zwei Glaskröpfchen mit je $\frac{1}{2}$ g der Base und 9 ccm rauchender Salpetersäure beschickt und zwei Stunden lang auf $170-180^\circ$ erhitzt. Darauf wurde der Röhrinhalt eingedampft, die Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Silbercarbonat versetzt. Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Carbonat wurde die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedunstet. Beim Erkalten schied sich das methansulfosaure Silber in citronengelben Krystallen aus.

Analyse: Ber. für CH_3SO_3Ag .

Procente: Ag 53.12.

Gef. » » 53.87.

Hierdurch ist erwiesen, dass in dem Methylirungsproduct ein Sulfid vorliegt, das also auch dem Diphenylimidobiazolylmercaptan

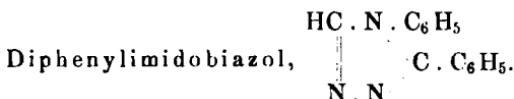
die angenommene Constitution zukommt. In Uebereinstimmung damit entsteht bei der Oxydation des Methylsulfids das zugehörige Sulfon:



Zur Gewinnung desselben wurde die vorbeschriebene Base mit einer verdünnten, wässrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung gekocht. Da hierbei noch viel unveränderte Base zurückblieb, so wurde noch die zwei- bis dreifache Menge Permanganat zugefügt und, nachdem Entfärbung eingetreten war, die Lösung vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt. Der Niederschlag wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen, aus dem sich beim Erkalten das Sulfon in filzigen Nadeln abschied, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 176° schmolzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{SO}_2$.

Procente: C 60.20, H 4.35, N 14.05, S 10.70.
Gef. » » 60.32, » 4.57, » 15.31, » 11.04.



W. Marckwald und A. Wohl¹⁾ haben gezeigt, dass sich aus Verbindungen, welche den Atomcomplex HSC enthalten, durch N :

Oxydationsmittel der Schwefel häufig glatt als Schwefelsäure eliminiren lässt. Die Allgemeinheit dieser Reaction hat sich bisher bei mannigfaltigen Verbindungen bewährt. Sie führt auch bei dem hier besprochenen Mercaptan zu dem erwarteten Resultat. Wenn man die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, so geht sie unter heftiger Reaction in Lösung. Dabei entsteht neben Schwefelsäure das Salz einer Base, die sich durch Alkali als voluminöser, schwach gelblicher Niederschlag abscheiden lässt. Nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin ist die Base rein weiss und schmilzt bei 142° . Sie ist in Wasser sehr schwer, in Benzol und Ligroin mässig, in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$.

Procente: C 76.02, H 4.98, N 19.00.
Gef. » » 75.90, » 5.18, » 19.02.

Das Platinsalz der Base fällt aus der salzauren Lösung derselben auf Zusatz von Platinchlorid als gelbrother, krystallinischer Niederschlag. Es zersetzt sich gegen 160° .

¹⁾ Diese Berichte 22, 568.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{11}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.79.

Gef. » » 23.02.

Das Pikrat fällt in gelben, bei 174° schmelzenden Krystallchen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 18.66.

Gef. » » 18.71.

Berlin, den 29. November 1896.

546. W. Marckwald und E. Sedlacek: Ueber einige Derivate des Methylhydrazins.

[Aus dem II. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juli von Hrn. W. Marckwald.)

(Eingegangen am 5. Dezember.)

Thiosemicarbazide aus aliphatischen Hydrazinen sind bisher noch sehr wenig untersucht worden. Wir haben daher aus Methylhydrazin und Senfölen einige dieser Körperklasse angehörige Verbindungen dargestellt und das 1-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid näher untersucht. Stereoisomere Verbindungen haben wir nicht aufzufinden vermocht. Die Reactionen des Methylphenylthiosemicarbazids machen es wahrscheinlich, dass dieser Verbindung die Antiform



zukommt, welche bei den Derivaten des Methylhydrazins im Gegensatz zu denjenigen aromatischer Hydrazine beständig zu sein scheint, so dass eine Umlagerung in die Synform nicht gelingt.

1, 4 - Dimethylthiosemicarbazid, $CH_3NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$, entsteht beim Vermischen ätherischer Lösungen von Methylsenföl und Methylhydrazin. Es fällt in weissen Krystallchen aus, die bei 138° schmelzen, in heissem Wasser und Alkohol leicht, in der Kälte, sowie in Aether schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_3H_9N_3S$.

Procente: N 35.3.

Gef. » » 35.5.

1 - Methyl - 4 - äthylthiosemicarbazid,
 $C_2H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$,

entsteht aus Aethylsenföl wie die obige Verbindung. Es ist in Alkohol, Benzol und warmem Wasser leicht, in Aether und Ligroin wenig löslich und schmilzt bei 84° .