

Für das Studium der Bildung der natürlichen Riechstoffe sowie des Zusammenhanges von Farbstoff und Riechstoff der Blüten dürfte das Nebeneinander-Vorkommen von Indol und Anthranilsäureester (— beide bekannte Spaltungsproducte des Indigos —) nicht ohne Interesse sein.

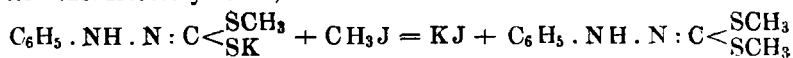
Leipzig, 21. Sept. 1899. Chem. Labor. von Heine & Co.

#### 410. M. Busch und E. Lingenbrink: Ueber Hydrazone von Dithiokohlensäureestern.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 7. October.)

Die Untersuchung der Dithiocarbazinsäuren,  $R.NH.NH.CS.SH$ , hat gelehrt <sup>1)</sup>, dass diese Verbindungen gleich ihren Estern fast ausschliesslich in der tautomeren Form  $R.NH.N:C(SH)_2$  in Reaction treten. In Uebereinstimmung mit der Formel  $R.NH.N:C<\overset{SR'}{SH}$  besitzen die Dithiocarbazinsäureester noch ausgeprägt saure Eigenschaften im Gegensatz zu den Carbazinsäureestern,  $R.NH.NH.COOR'$ , die nur in alkoholischem Alkali noch zur Salzbildung befähigt sind.

Ferner zeigt sich, dass bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die Alkalisalze der Dithiocarbazinsäureester das Metall durch Alkyl ersetzt wird, wobei Verbindungen resultiren, die ihrer Zusammensetzung nach als Hydrazone von Dithiokohlensäureestern anzusprechen und durch ihr Verhalten auch als solche charakterisirt sind. So erhielten wir aus dem Kaliumsalz des Phenylthiocarbazinsäuremethylesters und Jodmethyl das Phenylhydrazone des Dithiokohlensäuremethylesters,



Wie E. Fromm und M. Bloch in dem soeben erschienenen Heft 13 dieser Zeitschrift <sup>2)</sup> berichten, gehen die Ester der Dithiocarbazinsäuren,  $R.NH.CS.SR'$ , durch einen analogen Vorgang in Imide der Dithiokohlensäureester,  $R.N:C(SR')_2$ , über.

Die Hydrazone der Dithiokohlensäureester besitzen im Gegensatz zu den Dithiocarbazinsäureestern basische Natur. Die bisher dargestellten Phenylderivate bilden dickflüssige Oele, die bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnten; unter dem Einfluss von

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 60, 25.

<sup>2)</sup> S. 2212.

Mineralsäuren erleiden sie eine hydrolytische Spaltung in Phenylhydrazin und Dithiokohlensäureester bzw. deren Zerfallproducte, ein Beweis für die Richtigkeit der angeführten Constitution.

Experimentelles: Der Phenylthiocarbaminsäuremethylester <sup>1)</sup> wird von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen, auch von Soda-lösung bei gelindem Erwärmen; fügt man zu der, sich übrigens bald dunkel violettroth färbenden, alkalischen Lösung concentrirte Lauge bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich das Natriumsalz,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{smallmatrix} SCH_3 \\ SNa \end{smallmatrix}$ , in glänzenden Blättchen ab. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, beim Aufbewahren zer- setzt es sich nach kurzer Zeit. Um das

Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethylesters,  
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(SCH_3)_2$ ,

darzustellen, versetzt man die alkoholische Lösung des genannten Carbazinsäureesters mit der zur Salzbildung erforderlichen Menge alkoholischen Kalis und lässt die Flüssigkeit mit der berechneten Menge Jodmethyl einige Stunden in einem verschlossenen Gefäss stehen; es empfiehlt sich, die Lösung möglichst vor Licht zu schützen, da sie sich sonst bald dunkel färbt. Nachdem die Umsetzung vollendet ist, wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit reichlich Wasser versetzt und das als gelbes Oel niederfallende Hydrazon durch Aufnehmen mit Aether isolirt. Wie bereits bemerkt, waren die Versuche, das Product krystallinisch zu gewinnen, ein- weilen ergebnisslos, doch erhielten wir das Chlorhydrat in krystalli- sirter Form. Dieses Salz wird aus der ätherischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure zunächst ebenfalls ölig gefällt, das Oel kann jedoch durch Anreiben mit wenig absolutem Alkohol ohne Mühe in krystallinischen Zustand übergeführt worden. Der Versuch, das Salz umzukrystallisiren, wobei die Substanz behufs Lösung mit Al- kohol erwärmt werden musste, lehrte, dass bereits unter dieser Be- dingung die oben angedeutete Spaltung des Hydrazons eingeleitet wird; wir bekamen aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von etwas Aether nur salzsaures Phenylhydrazin. Uebrigens erwies sich die zunächst erhaltene, weisse Krystallmasse als reines salzsaures Phe- nylhydrazon.

$C_6H_{12}N_2S_2 \cdot HCl$ . Ber. N 11.26, S 25.75, HCl 14.68.

Gef. » 11.51, » 26.00, » 14.53.

In der Hoffnung, das Phenylhydrazon des Dithiokohlen- säuredibenzylesters,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ , in fester Form gewinnen zu können, haben wir dieses Derivat in analoger

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2646.

Weise aus dem Phenylthiocarbaminsäurebenzylester <sup>1)</sup> und Benzylchlorid dargestellt; da das Chlorid träger einwirkt, als das Jodalkyl, so wurde die alkalisch-alkoholische Lösung der Componenten kurze Zeit unter Rückfluss gekocht. Das wiederum mit Wasser abgeschiedene Reactionsproduct bildete ein dickflüssiges, gelbes Oel, das ebenfalls nicht fest wurde; es besitzt einer Stickstoffbestimmung zu Folge die erwartete Zusammensetzung.

$C_{21}H_{20}N_2S_2$ . Ber. N 7.69. Gef. N 8.06.

#### 411. Frédéric Reverdin und F. Eckhard:

##### Ueber einige Chloranisidine und über das Metachloranisol.

Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Nach einer früheren Mittheilung des Einen <sup>2)</sup> von uns findet bei der Nitrirung des *p*-Bromanisols und des *p*-Chloranisols unter den angegebenen Bedingungen keine Wanderung des Halogenatoms statt. Dagegen tritt diese Erscheinung bei der Nitrirung des *p*-Jodanisols <sup>3)</sup> und des *p*-Jodphenetols <sup>2)</sup> auf. Es wurde dann ferner beobachtet, dass bei der Nitrirung des *p*-Bromphenetols <sup>4)</sup> ebenfalls eine Wanderung des Bromatoms stattfindet und dass, im Gegensatz zu der früheren Mittheilung, auch bei der Nitrirung des *p*-Bromanisols diese Erscheinung, wenn auch in nicht so deutlicher Weise, eintritt. Es war nun im Hinblick auf diese Thatfachen von Interesse, auch für die Nitrirung des *p*-Chloranisols sicher nachzuweisen, ob eine Wanderung des Halogenatoms auftritt oder nicht. Wir haben zu diesem Zweck die Untersuchungen über die Nitrirung des *o*- und *p*-Chloranisols wieder aufgenommen und haben diese Gelegenheit benutzt, um die Chloranisidine, die bei der Reduction der erhaltenen Nitrokörper entstehen und bis jetzt noch nicht bekannt waren, zu charakterisiren.

##### Nitrirung des *o*-Chloranisols.

Nitriert man durch Eintragen eines Theiles rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 in die entsprechende Menge *o*-Chloranisol, so erhält man das *o*-Chlor-*p*-nitranisol,  $C_6H_3(OCH_3)Cl \cdot NO_2$ , (1.2.4), in der Form weisser Nadeln, die bei 95° schmelzen. Die Constitution dieses Derivates wurde festgestellt durch den Nachweis der Identität mit dem Körper, den man erhält, wenn man im *o*-Amido-*p*-nitranisol (Schmp. 117—118°) die Amidogruppe durch

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 60, 218.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2595.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 997.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 32, 152 (mit Düring).