

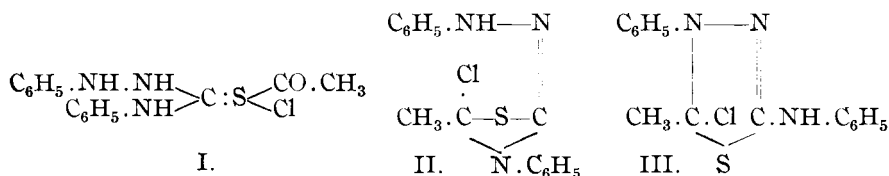
**77. M. Busch und W. Renner:
Acetylderivate der Diphenyl-thiosemicarbazide.**

[Aus d. Institut für angewandt. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 29. Januar 1934.)

Unter obigem Titel hat James Lyttle Mc. Kee¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, deren Ergebnisse zum Teil in Widerspruch stehen mit einer Untersuchung von Busch²⁾, die dem englischen Autor augenscheinlich unbekannt geblieben war. Auf Wunsch der Beilstein-Redaktion haben wir eine Klärung der Sachlage herbeigeführt.

I. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid³⁾ erhält Mc. Kee ein Chlorid, dem er die Formel I zuerteilt. Diese Formulierung kann schon deshalb nicht in Betracht kommen, da die Verbindung die Elemente einer Molekel Wasser weniger enthält. Die Mc. Keesche Verbindung ist vielmehr identisch mit dem von Busch und Schneider (l. c., S. 253) aus den gleichen Komponenten unter ähnlichen Bedingungen gewonnenen Chlorid; beim Erhitzen zeigen beide Produkte das gleiche Verhalten: sie beginnen gegen 200°, sich dunkel zu färben, sintern deutlich bei 220° zusammen und schmelzen unter Blasenwerfen (Abgabe von HCl) bei 227–228° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Da die Zersetzung schon bei 220° beginnt, so wird der Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens etwas höher oder niedriger gefunden. Für das Chlorid kommt Formel II oder III in Frage. Durch Erwärmen in wäßriger Lösung erleidet



das Chlorid eine hydrolytische Spaltung; Mc. Kee hat dabei das 1-Acetyl-diphenyl-thiosemicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (IV.) vom Schmp. 160° erhalten, dessen Konstitution dadurch gesichert erscheint, daß es sich identisch erwies mit dem Semicarbazid aus α -Acetyl-phenylhydrazin und Phenylsenföhl.

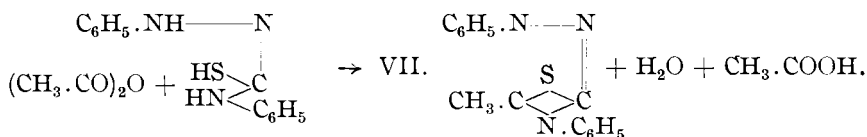
Wir fanden, daß bei der Hydrolyse des Chlorids je nach der Konzentration der wäßrigen Lösung und der Dauer des Erhitzens außer der Acetylverbindung IV sich ein weiteres Produkt bildet. Erwärmt man nämlich die Lösung des Chlorids (1 g in etwa 12 ccm Wasser) einige Minuten auf dem Wasserbade, bis eine zunächst ölige Abscheidung erfolgt, und kühlt dann ab, so erstarrt das Reaktionsprodukt bald und liefert nach dem Waschen mit warmem Wasser und Umlösen aus lauwarmem, verd. Methylalkohol derbe Kryställchen, die bei 173° unter Aufschäumen (Abgabe von Wasser) schmelzen; die bräunliche Schmelze erstarrt nach kurzer Zeit wieder, verhält sich also wie die Acetylverbindung IV, auch die Löslichkeit der Substanz ist ähnlich.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 1135.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **67**, 201.

³⁾ Busch u. Holzmänn, B. **34**, 320 [1901].

in letzterem Falle, wie der eine von uns l. c. an mehreren Beispielen gezeigt hat, in der Weise, daß die Carbonsäure nach drei Richtungen in das Semi-carbazid eingreift:



Zwischen dem Endothiotriazol und dem „Anhydrid“ Mc. Kees besteht nur eine Differenz in den Befunden des englischen Autors und unseren früheren hinsichtlich des Verhaltens beim Erhitzen. Während Busch und Schneider den Schmp. der auf zwei verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindung bei 253° finden, gibt Mc. Kee an, daß sie bei 233–234° schmilzt, alsbald erstarrt und sich dann wieder bei 265° verflüssigt. Bei der Kontrolle eines aus der früheren Arbeit noch vorhandenen Präparates wurde der Schmp. wieder bei 253° gefunden, dagegen schmolz ein frisch aus dem Chlorid bereitetes Produkt vorübergehend gegen 233°, dann wieder bei 255–256° zu einem klaren und schön roten Öl (einen höheren Schmp. haben wir bei keinem Präparat feststellen können; Mc. Kee gibt 265° an). Entsprechende Versuche lehrten, daß der niedrige Schmelzpunkt durch eine thermisch instabile Form bedingt ist. Die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt auch nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 256°; jedoch bei mehrmaligem Umkrystallisieren oder längerem Sieden (1/2 h) in Methylalkohol taucht die niedriger schmelzende Form wieder auf. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich bei der Erscheinung um eine intramolekulare Umlagerung, die bei niedriger Temperatur, z. B. in siedendem Alkohol, nach der einen, bei der hohen Temperatur des Schmelzflusses nach der anderen Richtung verläuft.

II. Die Acetylierung des 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazids mittels Acetanhydrids führt nach Mc. Kee zu einer Acetylverbindung vom Schmp. 133°, die sich identisch erwies mit der von Vahle⁴⁾ aus β-Acetylphenylhydrazin, C₆H₅.NH.NH.CO.CH₃, und Phenylsenföl erhaltenen und der deshalb die von Mc. Kee angegebene Formel eines 1-Acetyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazids, C₆H₅.N(CS.NH.C₆H₅).NH.CO.CH₃, zuerkannt werden muß; wir fanden übrigens, daß die fragliche Acetylierung außer dem genannten Acetylderivat noch 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid, durch Umlagerung aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid entstanden, liefert, und daß sich endlich Endothiotriazol VII (aus dem umgelagerten Diphenyl-thiosemicarbazid) in der Reaktionsflüssigkeit vorfindet. Nach Mc. Kee soll die vorstehende Acetylverbindung auch aus dem Chlorid (III) beim Kochen mit alkohol. Kali entstehen, was nach Lage der Dinge kaum möglich erscheint; wir haben diesen Befund Mc. Kees auch nicht bestätigen können und bei dem Versuch im wesentlichen nur VII erhalten.

Schließlich hat Mc. Kee (S. 1141) aus dem 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid noch eine zweite Acetylverbindung vom Schmp. 161–162° gewonnen, der er die Formel eines 4-Acetyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazids, C₆H₅.NH.NH.CS.N(CO.CH₃).C₆H₅, zuspricht. Er nimmt demnach an, daß bei

⁴⁾ B. 27, 1513 [1894].

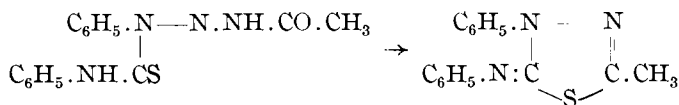
der Reaktion primär eine Umlagerung des 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazids in die 1,4-Verbindung erfolgt und darauf letztere in 4-Stellung acetyliert wird. Der sekundäre Vorgang ist aber nach den Erfahrungen beim 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid (s. o.) ganz unwahrscheinlich. Wir haben daher das fragliche Acetylderivat nochmals dargestellt; das Produkt zeigte die von Mc. Kee angegebenen Eigenschaften und schmolz bei 161°, unter lebhaftem Blasenwerfen sich zersetzend. Es ist nicht identisch mit IV vom Schmp. 160°. Die Mc. Keesche Formulierung kann nicht in Frage kommen, da die Verbindung 1 Mol Wasser weniger enthält.

0.123 g Sbst.: 0.304 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 3.556 mg Sbst.: 0.482 ccm N (16°, 743 mm). — 3.584 mg Sbst.: 0.496 ccm N (17°, 736 mm).

C₁₅H₁₃N₃S. Ber. C 67.41, H 4.87, N 15.73.

Gef. „ 67.40, „ 5.04, „ 15.65, 15.75.

Es liegt also das Anhydrid einer primär aus 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid entstandenen Acetylverbindung vor, d. h. der zuletzt beschriebenen vom Schmp. 133°; die Anhydrierung sollte folgendermaßen zu einem Thiobiazol führen (der Schwefel fungiert als Ringglied):



Gegen diese Auffassung spricht allerdings, daß die fragliche Acetylverbindung keine Neigung zeigt, in das Anhydrid überzugehen.

78. Wolfgang Langenbeck und Josef Baltes: Über organische Katalysatoren, VIII. Mitteil.¹⁾: Esterase-Modelle.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 29. Januar 1934.)

Die meisten Entdeckungen in der organischen Katalyse sind bisher durch Zufall gemacht worden. Da sich aber nur durch systematische Methoden ein Arbeitsgebiet erweitern und entwickeln läßt, haben wir uns seit längerer Zeit bemüht, solche Methoden für die Synthese organischer Katalysatoren aufzufinden. Der erste Schritt ist uns im Jahre 1931 geglückt²⁾, als wir zeigen konnten, daß man mit Hilfe der systematischen Aktivierung von schwach wirksamen Katalysatoren zu sehr viel stärkeren gelangen kann. Dagegen blieb das zweite Problem, das bewußte Aufsuchen der katalytisch wirkenden Grundstoffe, noch ungelöst. Wir hoffen nun, in dieser Arbeit zu beweisen, daß sich organische Katalysatoren auch in ihren Anfangsstadien ganz folgerichtig erfinden lassen.

Alle bisher bekannten Hauptvalenz-Katalysen³⁾ verlaufen nach einem einheitlichen Schema, das folgendermaßen lautet: Bildet sich bei der Katalyse

¹⁾ VII. Mitteil.: B. 65, 1750 [1932].

²⁾ W. Langenbeck, R. Hutschenreuter u. R. Jüttemann, A. 485, 53 [1931].

³⁾ Zusammenstellung bei W. Langenbeck, Untersuchungen über die chemische Natur der Fermente, Ergebn. Physiol. exper. Pharmakol. 35, 470 [1933].