1-Phenyl-4-piperidylthiosemicarbazid,
 $C_6H_5NH.NH.CS.NC_5H_{10}$,

aus Piperidin und Phenylsulfocarbazinsäure. Der Process vollzieht sich wie beim Dipropyl- und Diamyl-Amin unter reichlicher Abscheidung von Schwefel, der, wie dort, leicht von dem Semicarbazid getrennt werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt der neue Körper weisse, flache Nadelchen dar, die von den gebräuchlichen Solventien ziemlich leicht aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N_3S$.

Procente: N 17.87.

Gef. » » 17.88.

**153. M. Busch und Herm. Ridder: Ueber die Einwirkung
 von Aldehyden auf Thiosemicarbazide.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Da die Sulfocarbazinsäuren so leicht mit Aldehyden in Reaction treten, wobei nach den Untersuchungen von Busch¹⁾ Derivate des Thiobiazolins entstehen, war es von Interesse, das Verhalten der Aldehyde gegen andere Säurederivate der Hydrazine kennen zu lernen; zu dem Zweck haben wir zunächst das Studium der sich von den oben genannten Säuren ableitenden Säureamide, der Thiosemicarbazide, nach der angedeuteten Richtung hin aufgenommen. Es liegt in dieser Beziehung bisher eine Beobachtung vor, die Pulvermacher²⁾ gelegentlich seiner Arbeiten über die 4-Alkylthiosemicarbazide, $NH_2.NH.CSNHR$, gemacht hat. Pulvermacher fand, dass diese Carbazide sich mit aromatischen Aldehyden zu Benzylidenverbindungen, $R'CH:N.NHCSNHR$, vereinigen; es tritt also hier eine analoge Reaction wie bei den Sulfocarbazinsäuren nicht ein, wenigstens nicht unter den von Pulvermacher gewählten Bedingungen.

Wir sind nun bei unseren Versuchen zunächst von dem leicht erhältlichen Diphenylthiosemicarbazid ausgegangen, bei welchem die Bildung einer Benzylidenverbindung naturgemäss von vornherein ausgeschlossen ist. Dabei zeigte sich nun, dass das genannte Carbazid mit Aldehyden weder in Lösung noch beim directen Erhitzen reagirt, dass jedoch eine Condensation bereits bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wenn man die Componenten bei Gegenwart von Salzsäure in

¹⁾ Diese Berichte 28, 2635, sowie einige noch nicht veröffentl. Arbeiten.

²⁾ Diese Berichte 27, 613.

alkoholischer Lösung auf einander einwirken lässt. Es resultiren basische Verbindung bezw. deren Chlorhydrate, indem unter Austritt von Wasser eine Vereinigung von je einem Molekül Aldehyd und Thiosemicarbazid stattfindet. Was die Constitution dieser Condensationsproducte anbetrifft, so sind eine Reihe von Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, die sich daraus ergaben, dass das Diphenylthiosemicarbazid in verschiedenen tautomeren bezw. stereoisomeren Formen in Reaction treten kann, wie folgende Gleichungen veranschaulichen mögen:

Von diesen ist Formel III zunächst auszuschliessen, da die neue Verbindung alkalionlöslich ist, also kein Mercaptan sein kann. Eine Entscheidung zwischen den drei übrigen Constitutionsformeln musste sich mit Hülfe der in der vorigen Abhandlung beschriebenen 4-Dialkylthiosemicarbazide treffen lassen, insofern eine derartige Verbindung, wie leicht ersichtlich, nur in folgender Weise eine Condensation mit Aldehyden eingehen, d. h. nur nach Gleichung IV reagiren kann:

Der Versuch lehrte, dass diese Thiosemicarbazide sich tatsächlich gegenüber Aldehyden ganz analog dem 1.4-Diphenylderivat verhalten. Nach diesem Befunde kann man daher mit Sicherheit annehmen, dass die in Frage stehenden Verbindungen gemäss Formel IV constituirt, dass sie Alkylaminoderivate des Thiobiazolins sind.

Diese Thatsache steht also ganz im Einklang mit den Ergebnissen der eingangs erwähnten Untersuchungen über die Phenylsulfocarbazinsäure: wie diese sich mit Aldehyden zu Mercaptobiazolinen vereinigt, so entstehen aus den Amiden der Säuren Aminoderivate des genannten Ringsystems. Zieht man andererseits die in den Gleichungen III und IV zum Ausdruck kommenden raumisomeren Formen des Diphenylthiosemicarbazids in Betracht, so liefert die vorliegende Untersuchung zugleich eine weitere Bestätigung der Annahme W. Marckwald's¹⁾, dass der stabilen Form des Carbazids — denn diese wurde in Anwendung gebracht — die Formel

zukommt.

Die neuen Thiobiazoline werden, wie bereits erwähnt, in Form ihrer Chlorhydrate gewonnen, farbloser bis gelber Salze, die von Alkohol meist leicht aufgenommen werden und in Wasser dissociiren. Die Isolirung der gelb bis roth gefärbten Basen bietet, wie aus dem experimentellen Theil ersichtlich, Schwierigkeiten, jedoch ist einstweilen die Reindarstellung des aus Benzaldehyd und Diphenylthiosemicarbazid entstehenden Diphenylanilidothiobiazolins gelungen. Diese Base erwies sich als ausserordentlich labil; bereits bei gelindem Erwärmen ihrer Lösungen, namentlich derjenigen in Alkohol, verschwindet die schön rothe Farbe, die Lösung wird gelb und scheidet nach einiger Zeit ein in den gebräuchlichen Solventien fast unlösliches Product ab. Einer Elementaranalyse zufolge unterscheidet sich dieser Körper von dem Thiobiazolin durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Ob hier, wie sich nach den bei den Mercaptothiobiazolinen gemachten Erfahrungen wohl vermuthen liesse, eine Oxydation unter intermediärer Umlagerung im Sinne der folgenden Gleichung

stattfindet, müssen weitere Versuche lehren.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3098.

Experimentelles.

Dieses Condensationsproduct aus Diphenylthiosemicarbazid und Benzaldehyd entsteht leicht und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man die beiden Componenten in salzsäurehaltigem Alkohol auf einander einwirken lässt. Zu dem Zweck suspendirt man das fein zerriebene Semicarbazid in etwa der dreifachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols, fügt das halbe Volumen conc. alkoholischer Salzsäure hinzu und versetzt nun mit etwas mehr, als der für 1 Mol. berechneten Menge Benzaldehyd. Der Eintritt der Reaction giebt sich sofort durch schwache Erwärmung und Farbenwechsel zu erkennen; die Flüssigkeit wird zunächst grünlich, dann hellbraun, während gleichzeitig das Semicarbazid allmählich in Lösung geht; der Process ist beendet, sobald die Krystallmasse ganz gelöst ist, wozu ca. $\frac{1}{2}$ Stunde erforderlich ist. Wird die Reactionsflüssigkeit jetzt bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung feiner, grünlich-gelber, zu Büscheln vereinigter Nadelchen, die das Chlorhydrat des oben genannten Biazolins darstellen; dieselben werden von Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht aufgenommen, in kaltem Wasser sind sie unlöslich, beim Erwärmen erfolgt Dissociation unter Rothfärbung. Das Salz sintert beim Erhitzen bei 232° zusammen und schmilzt bei 240° zu einem rothen Oel. Das Reactionsproduct erwies sich als vollkommen rein; es lässt sich übrigens aus Alkohol-Aether sehr wohl umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl}$.

Procente: Cl 9.65, H 4.89, C 65.31, N 11.43.

Gef. » » 9.66, » 4.73, » 65.62, » 12.00.

Die Isolirung der Base bot in Folge des — namentlich in der Wärme und bei Gegenwart von Alkohol — sich so leicht vollziehenden Uebergangs in die eingangs erwähnte schwer lösliche Verbindung einige Schwierigkeit; die Base wurde anfangs immer ölig oder in Vermengung mit dem schwer löslichen Umwandlungsproduct erhalten. Man kommt jedoch zum Ziele, wenn man das Salz mit verdünntem Ammoniak übergiesst, das rothe Product durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether aufnimmt und nun die ätherische Lösung mit so viel Ligroin versetzt, dass sie gerade noch klar bleibt. Ueberlässt man jetzt die schön rothe Lösung bis zur Verdunstung des grössten Theils des Aethers — zweckmässig in einem Becherglase sich selbst, so krystallisirt das Thiobiazolin in harten, braunrothen, rundlichen Aggregaten mit radialfaseriger Structur aus; daneben haben sich die Wandungen des Gefässes mit einem braunen, fein-

körnigen Product überzogen, welches zum grössten Theil aus dem schwer löslichen Körper besteht. Die beiden Substanzen lassen sich leicht auf mechanischem Wege trennen. Die auf diese Weise erhaltenen halbkugeligen Gebilde erwiesen sich als reines Anilidodiphenylthiobiazolin.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3S$.

Procente: H 5.14, C 72.50, N 12.68.

Gef. » » 5.03, » 72.10, » 12.24.

Die Base, welche bei $105-106^{\circ}$ schmilzt, wird von Aether und Benzol mit schön dunkelrother Farbe aufgenommen; die alkoholische Lösung ist mehr orangeroth. Erwärmt man letztere, so verschwindet nach wenigen Augenblicken die rothe Farbe, nach längerem Stehen fällt dann der wiederholt erwähnte, schwer lösliche Körper in missfarbig-gelben, festen, runden Körnern aus, die erst über 280° und zwar unter Zersetzung schmelzen. Dasselbe Product kann man natürlich auch direct aus dem Chlorhydrat des Thiobiazolins gewinnen, und zwar indem man die alkoholische Lösung des Salzes in der Wärme mit Ammoniak versetzt. Die Substanz wird nur von siedendem Amylalkohol in grösserer Menge aufgenommen, scheidet sich aber aus dieser Lösung als feines, amorphes Mehl ab. Eine Elementaranalyse deutet auf die Formel $C_{20}H_{15}N_3S$ hin.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_3S$.

Procente: H 4.56, C 72.95,

Gef. » » 4.63, » 73.16.

Weitere Untersuchungen, die durch den Schluss des Semesters eine Unterbrechung erfuhren, sollen Aufklärung bringen, ob die in der Einleitung ausgesprochene Vermuthung bezüglich der Constitution der in Frage stehenden Verbindung zutrifft. —

Im Folgenden beschreiben wir noch einige Condensationsproducte, die wir bei der Einwirkung von *m*-Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd und Acetaldehyd auf Diphenylthiosemicarbazid, sowie von *m*-Nitrobenzaldehyd auf Phenylidibenzylthiosemicarbazid erhalten haben. Die Reaction ging in allen diesen Fällen unter den oben angegebenen Bedingungen leicht und glatt von statten. Da es bisher nicht möglich war, die betr. Basen in reinem Zustande zu isoliren, so müssen wir uns einstweilen auf die Wiedergabe der Eigenschaften der bei dem Process zunächst resultirenden Chlorhydrate beschränken. Wesentlich verschieden von den übrigen verhält sich das aus Acetaldehyd entstehende Derivat des Diphenylthiosemicarbazids. Während die mit aromatischen Aldehyden resultirenden Chlorhydrate mit Alkali ähnliche, gefärbte Producte liefern, wie das Anilidodiphenylthiobiazolinchlorhydrat, wird das in Frage stehende Salz unter dem Einfluss der genannten Agentien in seine Componenten gespalten; dieser Process

vollzieht sich selbst schon bei der in Wasser erfolgenden Dissociation des Salzes, die zugehörige Base dürfte demnach überhaupt nicht existenzfähig sein. Diese Erscheinung erinnert übrigens an die Thiobiazolinsulfhydrate, die ebenfalls durch Alkali leicht in derselben Weise gespalten werden ¹⁾).

Anilidophenyl-*m*-nitrophenylthiobiazolin,

aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Diphenylthiosemicarbazid. Das Chlorhydrat bildet intensiv gelbe, feine Nadelchen, die sich in Aussehen und Eigenschaften nicht wesentlich von dem nicht nitrirten Derivat unterscheiden. Schmp. 203°. Die Base wurde aus Aether bisher immer nur in Form eines rothen Oels erhalten; in alkoholischer Lösung, die orangeroth gefärbt, ist sie gleich dem Anilidodiphenylthiobiazolin sehr unbeständig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$.

Procente: N 13.57.

Gef. » » 13.76.

Anilidophenylcinnamenylthiobiazolin,

aus Zimmtaldehyd und Diphenylthiosemicarbazid bildet in Form seines salzsauren Salzes tiefgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 235° zusammensintern und bei 246° schmelzen. Die alkoholische Lösung bekommt auf Zusatz von Ammoniak eine schöne intensiv weinrothe Farbe, während der ätherische Auszug der Base violettroth ist; derselbe hinterlässt beim Verdunsten eine dunkel gefärbte, amorphe Masse.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl}$.

Procente: N 10.67.

Gef. » » 10.77.

Anilidophenylmethylthiobiazolinchlorhydrat,

Veretzt man das in alkoholischer Salzsäure fein suspendirte Diphenylthiosemicarbazid mit Acetaldehyd im Ueberschuss, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs grün, dann bläulich, gleichzeitig geht

¹⁾ Diese Berichte 28, 2637.

das Carbazid bald in Lösung; auf Zugabe von absolutem Aether krystallisirt nach längerem Stehen das oben genannte Salz in glasglänzenden, wasserhellen, länglichen, dünnen Täfelchen mit rechtwinklig begrenzten Endflächen aus. Schmelzpunkt 147°. Wie bereits erwähnt, wird diese Verbindung sehr leicht wieder in ihre Componenten zerlegt; verdünnt man z. B. die alkoholische Lösung des Salzes mit Wasser, so macht sich bereits in der Kälte der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar, bei weiterem Zusatz von Wasser fällt dann ein weisses krystallinisches Product aus, das mit Diphenylthiosemicarbazid identificirt werden konnte.

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

Procente: Cl 11.62, H 5.23, C 58.92.

Gef. » » 11.69, » 5.72, » 58.86.

Aus den eingangs erörterten Gründen haben wir schliesslich noch einige Versuche mit dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen Phenylidibenzylthiosemicarbazid angestellt; die Einwirkung sowohl von Acetaldehyd wie von Benzaldehyd gestaltete sich in ganz derselben Weise wie beim Diphenylthiosemicarbazid; es treten zunächst die charakteristischen Färbungen der sauren alkoholischen Flüssigkeit ein, während das Carbazid gelöst wird, jedoch fielen die entstandenen Salze ölig aus; dagegen bekamen wir bei Anwendung von *m*-Nitrobenzaldehyd ohne Mühe aus der gelben Reactionsflüssigkeit ein krystallinisches Product, das Chlorhydrat des

Dibenzylaminophenylnitrophenylthiobiazolin,

Dasselbe bildet fast farblose, dünne Blättchen. Das sehr leicht dissociirende Salz wird von warmem Alkohol leicht aufgenommen, nicht von Wasser; es sintert gegen 100° zusammen und schmilzt bei 108° zu einem gelbrothen Oel; wie die bald eintretende Gelbfärbung erkennen lässt, geht in der Wärme eine Zerlegung in Base und Säure vor sich. Die Base, deren Lösungen gelb bis orange sind, konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{24}N_4O_2S \cdot HCl$.

Procente: H 4.84, C 65.05, N 10.84, Cl 6.87.

Gef. » » 5.33, » 64.74, » 10.82, » 6.66.