

	Berechnet	Gemessen
$v : c = (011) : (001)$	$43^{\circ} 25'$	$43^{\circ} 32'$
$v : m = (01\bar{1}) : (110)$	$69^{\circ} 56.5'$	$69^{\circ} 58'$
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	$75^{\circ} 56'$	$75^{\circ} 59'$
$o : c = (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	—	$\cdot) 60^{\circ} 11'$
$o : m = (11\bar{1}) : (110)$	$45^{\circ} 22'$	$45^{\circ} 23'$
$o : v = (11\bar{1}) : (01\bar{1})$	$32^{\circ} 11'$	$32^{\circ} 6'$
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$134^{\circ} 48'$	—

Die rothen Krystalle sind dick tafelförmig nach der Basis  $c$  ausgebildet. Die Tafeln sind begrenzt von  $a(100)$  und  $m(110)$ .  $v(011)$  tritt untergeordnet,  $o(11\bar{1})$  nur als schmale Abstumpfung auf. Die Krystalle sind häufig stark verzerrt.

#### 160. C. D. Harries und E. Loewenstein: Ueber die Constitution der Carbizine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist bisher nicht gelungen, eine senförlartige Verbindung der Phenylhydrazinreihe darzustellen.

E. Fischer und Besthorn<sup>1)</sup> haben seinerzeit bei einem in dieser Richtung angestellten Versuche aus dem Sulfosemicarbazid des Phenylhydrazins durch Salzsäure kein Senföl, sondern das Phenylsulfocarbizin,

welchem sie glaubten die Structurformel 
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{NH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CS} \end{array}$$
 beilegen zu sollen, erhalten.

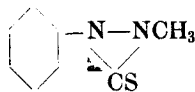
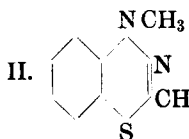
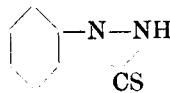
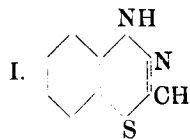
Es war nicht unwahrscheinlich, dass ein in der dem Phenylkern benachbarten Imidgruppe substituirtes Sulfocarbazon oder Sulfosemicarbazid durch Salzsäure in der gewünschten Weise zerlegt würde, da hier die Bildung des dreigliedrigen Carbinringes ausgeschlossen ist. Hierfür schien das Sulfocarbazon des Phenylmethylhydrazins,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3 \cdot \text{NH})_2\text{CS}$ , geeignet. Dasselbe ist bereits von Stahel<sup>2)</sup> beschrieben worden, er giebt den Schmelzpunkt bei  $168^{\circ}$  (unscharf) an! Wir fanden den Schmelzpunkt anfangs ebenfalls wie Stahel, nach mehrfachem Umkrystallisiren aber bei  $176^{\circ}$  (scharf). Der Grund schien uns zunächst darin zu beruhen, dass hier eine Stereoisomerie

<sup>1)</sup> E. Fischer und Besthorn, Ann. d. Chem. 212, 316.

<sup>2)</sup> Stahel, Ann. d. Chem. 258, 242—251.

vorliege, ähnlich wie solche Marckwald <sup>1)</sup> bei den Semicarbaziden beobachtet hat. Wir verwandten deshalb auf die Reindarstellung des in der Mutterlauge steckenden Körpers die grösste Sorgfalt. Derselbe wurde auch isolirt, indessen als ein Sulfosemicarbazid des Phenylmethylhydrazins und des Methylanilins, welches dem rohen Phenylmethylhydrazin beigemengt ist, vom Schmelzpunkt 113° charakterisirt. Versetzt man das käufliche Phenylmethylhydrazin, welches schon ca. 30 pCt. Methylanilin enthält, noch mit 40 pCt. davon, so bildet sich mit Schwefelkohlenstoff fast quantitativ Diphenylmethylsulfosemicarbazid,  $C_6H_5NCH_3 \cdot CS \cdot NHNCH_3C_6H_5$ . Dieses Semicarbazid hat sich für unsere spätere Untersuchung werthvoll erwiesen. Während nämlich das erstgenannte Carbazid sehr leicht verharzt, lässt sich aus dem letzteren Semicarbazid mit alkoholischer Salzsäure sehr gut Methylanilin abspalten und es resultirt das Hydrochlorat eines Körpers der Formel  $C_6H_5NCH_3 \cdot N:CS$ , der identisch ist mit dem von E. Fischer und Besthorn durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylsulfocarbizin dargestellten Phenylmethylsulfocarbizin. Da bei der Leichtigkeit der Bildung eine Wanderung der Methylgruppe von dem ersten zum zweiten Stickstoffatom nicht angenommen werden kann, ist die bisherige Constitutionsformel unwahrscheinlich. Weil nach den Beobachtungen von E. Fischer und Besthorn die Senfoelformel ausgeschlossen ist, lag jetzt die Vermuthung nahe, dass das Schwefelatom in den Benzolkern unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes eingegriffen habe. Den Beweis hierfür liefert das Verhalten des Phenylsulfocarbizins und seiner Methylverbindung gegen schmelzendes Aetzkali.

Aus dem Ersteren entsteht hierbei das Amido-*o*-thiophenol, aus dem zweiten das Methylamido-*o*-thiophenol, welche beide in Form ihrer Disulfide isolirt wurden. Dementsprechend sind die Formeln des Phenylsulfocarbizins und des Phenylmethylsulfocarbizins jetzt folgendermaassen zu schreiben:



Neue Formeln

Alte Formeln.

<sup>1)</sup> Marckwald, diese Berichte 25, 3098.

Schliesslich schien es uns noch nothwendig, die Reaction, welche das Diphenyldimethylsulfosemicarbazid ergeben hatte, auf ihre Verallgemeinerung hin zu prüfen. Hier haben wir gefunden, dass statt des Methylanilins auch primäre aromatische Basen benutzt werden können. Dagegen sind die primären Hydrazine ausgeschlossen, weil sie mit Schwefelkohlenstoff sofort in sulfocarbazinsäure Salze übergehen.

### Experimenteller Theil.

Diphenyldimethylsulfocarbazon,  $(C_6H_5NCH_3NH)_2CS$ . Der Körper bildet sich bei zwölfstündigem Erhitzen gleicher Theile Phenylmethylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und 2 Theilen absoluten Alkohols auf dem Wasserbade<sup>1)</sup>. Die concentrisch gruppirten farb- und geruchlosen Krystalle schmelzen bei  $176^\circ$  unter Zersetzung.

Das Carbazon ist in kalter rauchender Salzsäure unter Veränderung löslich, beim Neutralisiren fällt ein brauner amorpher Körper von hohem Stickstoffgehalt aus. Analyse des Carbazons bei  $100^\circ$  getrocknet:

Ber. für  $C_{15}H_{18}N_4S$ .

Procente: N 19.58.

Gef. » » 19.69.

Diphenyldimethylsulfosemicarbazid,  $C_6H_5NCH_3 \cdot CS \cdot NH \cdot NCH_3C_6H_5$ . Das käufliche Phenylmethylhydrazin wird mit 40 pCt. Methylanilin vermischt und dann ebenso wie das Carbazon behandelt. Die Reaction vollzieht sich auch schon nach zwei bis drei Wochen quantitativ in der Kälte.

Grosse rhombische Säulen vom Schmp.  $113^\circ$ , löslich in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, heissem Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Wird von verdünnter heisser Natronlauge nur wenig, von kalter rauchender Salzsäure vollständig ohne Veränderung aufgenommen und beim Kochen in alkoholischer Lösung von gelbem Quecksilberoxyd nicht entschwefelt. Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_{15}H_{17}N_3S$ .

Procente: N 15.50, S 11.83, H 6.27, C 66.40.

Gef. » » 15.52, » 11.94, » 6.37, » 66.11.

Phenylmethylsulfosemicarbazid,  $C_6H_5NCH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . Wird genau wie die nicht methylierende Verbindung nach der Vorschrift von E. Fischer und Besthorn aus Phenylmethylhydrazinsulfat und Rhodanammonium in absolutem Alkohol hergestellt. Schmilzt bei  $187^\circ$  und krystallisirt in mikroskopischen Octaëdern. Leicht löslich in absolutem Alkohol und warmem Chloroform, weniger in Aether und

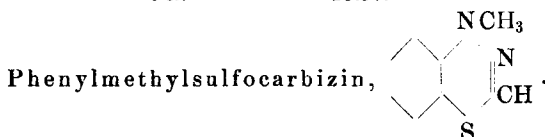
<sup>1)</sup> Stahel erhitzt ein Gemisch des Hydrazins mit Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr.

Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol. Wird von Salzsäure ziemlich schnell aufgenommen und beim Kochen damit nicht verändert. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_8H_{11}N_3S$ .

Procente: N 23.21.

Gef. » » 23.37.



1 Th. Diphenyldimethylsulfosemicarbazid wird in schwach siedender alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung allmählich mit zwei Theilen rauchender Salzsäure versetzt. Zunächst wird die Flüssigkeit braun, um bei vollständigem Zusatz der Salzsäure wieder klar zu werden. Man kocht noch eine halbe Stunde weiter und fällt nach dem Erkalten das Hydrochlorat mit etwas Aether aus. Die Reaction vollzieht sich quantitativ, wir haben aus der alkoholischen Mutterlauge das Methylanilin beinahe in der berechneten Menge wieder erhalten.

Das Hydrochlorat,  $C_6H_4 \cdot NCH_3 \cdot N : CH \cdot S, HCl$ , krystallisirt in feinen Nadeln, ist in absolutem Alkohol und Aether kaum, in Wasser sehr leicht löslich. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_8H_9N_2S \cdot Cl$ .

Procente: N 13.95, Cl 17.70.

Gef. » » 13.83, » 17.66.

Das Chloroplatinat,  $[C_6H_4NCH_3 \cdot N : CH \cdot S, HCl]_2 Pt Cl_4$ , krystallisirt in mikroskopischen gelben Nadeln, welche in Wasser sehr schwer löslich sind. Es besitzt die normale Zusammensetzung. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_{16}H_{18}N_4S_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 26.22.

Gef. » » 26.32.

Das Aurochlorat ist noch schwerer löslich und krystallisirt in gelben, büschelförmig verwachsenen Nadeln.

Das Pikrat,  $C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3 N : CH \cdot S, OH C_6H_2(NO_2)_3$ , krystallisirt in gelben, sternförmig gruppirten Nadeln und zeigt ebenfalls schwer lösliche Eigenschaften. Es schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

Ber. für  $C_{14}H_{11}N_5O_4S$ .

Procente: C 42.64, H 3.04.

Gef. » » 42.72, » 2.97.

Das Phenylmethylthiocarbizin wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch überschüssige Soda in Freiheit gesetzt. Es fällt sogleich in stark glänzenden, schiefen Blättchen aus, welche bei  $123^{\circ}$  schmelzen. Dieser Schmelzpunkt, wie alle übrigen Eigenschaften unserer Verbindung, stimmen so genau mit den Angaben von E. Fischer und Besthorn über das Phenylsulfocarbizin überein, dass die Identität der beiden auf verschiedene Weise dargestellten Substanzen feststeht. Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_6H_4NCH_3.N:CH.S$ .

Procente: C 58.54, H 4.88, N 17.07, S 19.51,  
Gef. » » 58.64, » 5.03, » 17.12, » 19.60.

Charakterisirung der tertiären Stickstoffgruppe. Als tertiäre Base besitzt das Phenylmethylthiocarbizin die Fähigkeit, beim Kochen in alkoholischer Lösung Jodmethyl aufzunehmen.

Das Phenylmethylthiocarbazoniumjodid,

$C_6H_4N(CH_3)_2J.N:CH.S$ ,

ist in heissem Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in hellgelben, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei  $280^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz:

Ber. für  $C_9H_{11}N_2SJ$ .

Procente: N 9.15, J 41.50.  
Gef. » » 9.15, » 41.48.

Wie E. Fischer und Besthorn angegeben haben, giebt das Phenylmethylthiocarbizin keine Nitrosoverbindung mehr. Dieselben Forscher berichten auch, dass es ihnen nicht gelungen sei, die Base zu reduciren, welche Angabe wir nur bestätigen können.

Bromphenylmethylthiocarbizin, Br.  $C_6H_3.N.CH_3.N:CH.S$ .

Man löst die Base in der zehnfachen Menge Chloroform und versetzt unter guter Kühlung mit der gleichen Menge Brom, ebenfalls in zehn Theilen Chloroform gelöst. Es entsteht ein dicker gelber Niederschlag von der bromwasserstoffsäuren bromirten Base. Das Salz wird mit Chloroform gewaschen und schmilzt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei  $250^{\circ}$  unter Zersetzung. Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz.

Ber. für  $BrC_6H_3NCH_3N:CH.S, HBr$ .

Procente: Br 24.69.  
Gef. » » 24.71.

Aus der wässrigen Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes wird die bromirte Base durch Soda in farblosen Nadeln in Freiheit gesetzt,

welche bei  $106^{\circ}$  schmelzen. Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

Ber. für  $\text{BrC}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: N 11.52, Br 32.92.

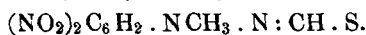
Gef. » » 11.35, » 32.93.

Das Bromphenylmethylthiocarbizin ist eine wohlcharakterisirte Base, die mit Salzsäure, Platin-, Goldchlorid und Pikrinsäure schön krystallisirende und schwer lösliche Doppelsalze bildet.

#### Oxydation des Phenylmethylthiocarbizins.

Im Allgemeinen haben wir bei der Oxydation dieses Körpers dieselben Beobachtungen wie E. Fischer und Besthorn gemacht; wir wollen deshalb nur auf den Punkt eingehen, welchen wir neu gefunden haben.

#### Dinitrophenylmethylthiocarbizin,



Beim Erwärmen der Base mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 auf  $90$ — $100^{\circ}$  im Wasserbade wird der Schwefel nicht herausgenommen, es treten vielmehr zwei Nitrogruppen in den Phenylkern ein, und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von sehr schwer löslichen, orangegelben Nadeln. Dieselben zeigen, aus heissem Eisessig oder Amylalkohol umkrystallisirt, den Schmp.  $250^{\circ}$  unter Zersetzung. Durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen wird die basische Natur des Carbizins vollständig aufgehoben. Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz.

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$ .

Procente: C 37.80, H 2.36, N 22.05.

Gef. » » 37.71, » 2.64, » 21.96.

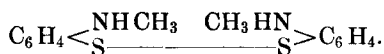
#### Aufspaltung des sechsgliedrigen Carbizinringes mittels schmelzenden Aetzkalis.

50 g Aetzkali werden in einem Silbertiegel auf  $225^{\circ}$  erhitzt und in die Schmelze je 5 g der betreffenden Base möglichst schnell unter Umrühren eingetragen. Die Schmelze wird noch fünf Minuten weiter auf  $200$ — $220^{\circ}$  gehalten, nach dem Erkalten in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die schwefelsaure Lösung mit Soda neutralisirt.

Das Phenylthiocarbizin wird durch diese Schmelze nur schwer angegriffen. Bei der Neutralisation fällt zuerst die unveränderte Base heraus. Aus der Mutterlauge krystallisirt nach einigen Tagen das Disulfid des *o*-Amidophenylmercaptans vom Schmp.  $93^{\circ}$ , welches die von A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> beschriebenen Eigenschaften zeigt und zweifellos aus dem ursprünglich in der Schmelze enthaltenen *o*-Amidophenylmercaptan durch Oxydation an der Luft entsteht.

<sup>1)</sup> A. W. v. Hofmann, Diese Berichte 12, 2363.

Das Phenylmethylthiocarbizin wird durch die Schmelze mit Aetzkali leicht und vollständig gespalten. Man zieht die mit Soda neutralisirte Lösung mit Aether aus, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches ein Mercaptan und in Säuren und Alkalien löslich ist, nach einigen Tagen aber erstarrt, unlöslich in Alkalien wird und das entsprechende Disulfid des *o*-Methylamidophenylmercaptans bildet:



Die Krystalle der Disulfidverbindung werden mit kaltem Amylalkohol gewaschen und aus warmem 50procentigen Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der geruchlosen, goldgelben, vierseitigen Tafeln liegt bei 67—68°, aber schon bei 64° beginnt Erweichen derselben. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich, von Alkalien wird sie nur wenig beim Kochen, von Säuren dagegen leicht in der Kälte aufgenommen. Bei der Destillation im Vacuum erleidet sie Zersetzung. Mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht daraus in der Kälte eine Nitrosoverbindung, welche die Liebermann'sche Reaction anzeigt. Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3\text{S})_2$ .

Procente: C 60.87, H 5.80, S 10.17.

Gef. » » 60.96, » 6.28, » 10.07.

Wir bestimmten die Moleculargrösse der Verbindung nach der Raoult'schen Gefrierpunktserniedrigungsmethode in Benzol und fanden dieselbe gleich 267, während die Theorie 276 verlangt. Das Disulfid wird durch Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure wieder in das *o*-Methylamidophenylmercaptan verwandelt. Dasselbe ist ein in Säuren wie Alkalien leicht lösliches Oel, von ausgesprochenem Mercaptangeruch, welches durch Luft oder viel schneller durch Wasserstoffsuperoxyd zum Disulfid zurückoxydirt wird.

Diphenylmethyläthylthiosemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_5\text{CS.NH.NCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ . Diese Substanz stellten wir zum weiteren experimentellen Beweis für die Bildung der Thiosemicarbazide, aus Phenylmethylhydrazin und aromatischen Aminen, dar. Sie bildet sich analog der Dimethylverbindung, jedoch nicht so leicht. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirt zunächst das Carbazid vom Schmp. 176° heraus, in der Mutterlauge wird durch Zusatz von fünfprocentiger Schwefelsäure ein Oel abgeschieden, welches nach längerer Zeit erstarrt und sich als das gesuchte Semicarbazid darbietet. Es schmilzt bei 83—84°, krystallisirt in farblosen Blättern und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ausser-

ordentlich löslich. Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

Ber. für  $C_{16}H_{19}N_3S$ .

Procente: C 67.37, H 6.66, N 14.74.

Gef. » » 67.36, » 6.27, » 14.80.

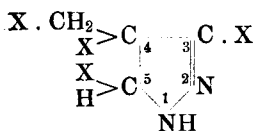
Von besonderem Interesse schien es uns, nach unserem Verfahren Phenylmethylhydrazin durch Schwefelkohlenstoff mit Anilin zu einem Semicarbazid zu combiniren. Man hätte hier ein Isomeres des von E. Fischer<sup>1)</sup> aus Phenylsenföf und Phenylmethylhydrazin gewonnenen Diphenylmethylsulfosemicarbazids erwarten dürfen. Diese Vermuthung bestätigte sich aber nicht, vielmehr erwies sich das unter grossen Schwierigkeiten von beigemengtem Diphenylcarbamid und Diphenyldimethylcarbazid isolirte Diphenyldimethylsulfosemicarbazid als identisch mit dem von E. Fischer beschriebenen vom Schmelzpunkt 154°.

#### 161. Eduard Buchner und Hugo Witter: Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester.

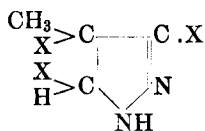
[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München, vollendet im chem. Institut der Univ. Kiel.]

(Eingegangen am 22. März.)

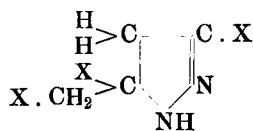
In dieser und den beiden folgenden Abhandlungen sind die Additionsreactionen zwischen Diazoessigester einerseits, Aconit-, Citracon- und Itaconsäureester andererseits beschrieben. Wie in den früher mitgetheilten Fällen<sup>2)</sup> gelangt man zu Pyrazolderivaten und zwar, da es sich hier um die Einwirkung von Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung handelt, speciell zu Abkömmlingen des Pyrazolins (in den Formeln sei die Carbmethoxylgruppe,  $CO_2CH_3$ , durch X bezeichnet):



Pyrazolintricarbonessigsäureester  
(aus Aconitester)



Methylpyrazolintricarbonsäureester  
(aus Citraconester)



Pyrazolindicarbonessigsäureester  
(aus Itaconester)

(Die Stellung ist nicht bei allen Substituenten sicher ermittelt).

Am leichtesten, schon bei gewöhnlicher Temperatur, verläuft die Reaction bei Itaconsäureester; Aconit- und Citraconester müssen mit

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 152.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 273, 222.