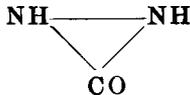


664. Martin Preund: Zur Kenntnis der Biazolone.

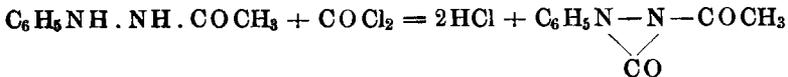
(Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts zu Berlin).

(Eingegangen am 3. December.)

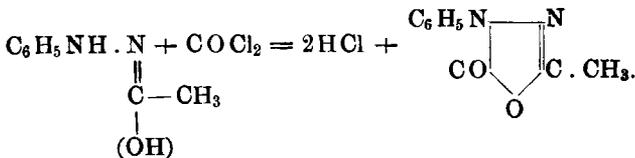
Vor einigen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit B. B. Goldsmith¹⁾ gezeigt, dass die Säure- und Harnstoffderivate des Phenylhydrazins mit Phosgen und Thiophosgen leicht in Reaction treten, und dass sich dabei unter Abspaltung von Salzsäure schön krystallisirte Körper bilden, welche anfänglich als Abkömmlinge des hypothetischen Carbizins



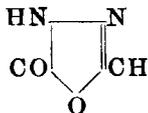
angesprochen wurden, indem man die Reaction z. B. beim Acetylphenylhydrazin in folgender Weise verlaufend dachte:



Versuche, welche ich später mit F. Kuh²⁾ zusammen angestellt habe, zeigten indess, dass jene Auffassung zu verwerfen sei und führten zu der Ansicht, dass bei der Einwirkung von Carbonyl- und Thiocarbonylchlorid auf die Säure- und Harnstoffderivate des Phenylhydrazins die letzteren nicht in der ihnen gewöhnlich zugeschriebenen, sondern in einer tautomeren Form in Reaction treten



Die Körper leiten sich demnach von einem ringförmigen Complex.

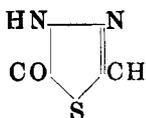


ab, welchem, in Anlehnung an die Nomenclatur von Hantzsch, kurzweg der Name »Biazolon« beigelegt wurde. Um Missverständnisse

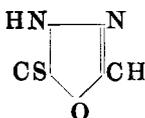
¹⁾ Diese Berichte XXI, 2456.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2821.

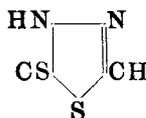
zu vermeiden, werde ich für jene Stammsubstanz in Zukunft den correcteren Ausdruck »Oxybiazolon« wählen, während für die Formen:



Thiobiazolon



ψ-Thiobiazolon



Dithiobiazolon

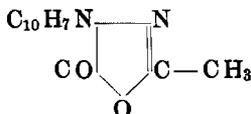
die schon früher gebrauchten Namen beibehalten werden sollen.

Die Reaction, welche ursprünglich nur an Derivaten des Phenylhydrazins studirt wurde, ist nunmehr von den Herren Hillringhaus, Schuftan, Thilo und Wolf auch auf Abkömmlinge anderer Hydrazine ausgedehnt worden. Die dabei erhaltenen Resultate, welche den früher gewonnenen zur Bestätigung dienen, mögen in Kurzem hier Erwähnung finden.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Derivate des β-Naphtylhydrazins.

von A. Hillringhaus.¹⁾

β-Naphtyl-methyl-oxybiazolon,



Acetylnaphtylhydrazin vom Schmelzpunkt 167° wurde mit einem Ueberschuss von in Toluol gelöstem Phosgen 2—3 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten findet man in dem Rohre eine gelbbraune Flüssigkeit, aus der beim Verdunsten auf dem Wasserbade bräunlich gefärbte, nadelförmige Krystalle sich ausscheiden.

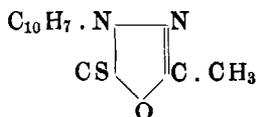
Aus verdünntem Alkohol einige Male umkrystallisirt, wurden dieselben rein weiss und seidenglänzend.

Der neue Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Wasser, selbst heissem, fast unlöslich.

Der Schmelzpunkt wurde bei 125° gefunden.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	69.02	68.78	—	
H	4.42	4.59	—	»
N	12.38	—	12.579	»

¹⁾ Beitrag zur Kenntnis des β-Naphtylcarbuzins, Inaug.-Dissert., Berlin 1890. Diese Berichte XXII, 2656.

β -Naphthyl-methyl- ψ -thiobiazolon,

In derselben Weise wie Phosgen wirkt auch Thiophosgen auf Acetylnaphthylhydrazin ein; erhitzt man Benzollösungen jener beiden Substanzen — bei einem Ueberschuss von Thiophosgen — in einem Kolben unter Rückfluss etwa eine Stunde zum Kochen, so hinterlässt das Reactionsproduct, wenn es in einer Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, schmutzig braune Krystalle.

Dieselben wurden zu wiederholten Malen aus heissem Alkohol umkrystallisirt und erschienen schliesslich in Form von gelben, glänzenden Nadelchen, die unter Anwendung von Tierkohle fast weiss erhalten wurden.

Die neue Substanz, welche sich durch aussergewöhnliche Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, ist in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform leicht, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, in kaltem Wasser jedoch unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 109°.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}$		Gefunden	
		I.	II.
C	64.47	64.27	— pCt.
H	4.13	4.54	— »
N	11.57	—	11.77 »

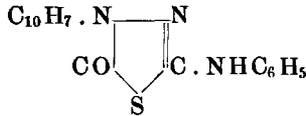
Phenyl- β -naphthylsulfosemicarbazid,

Werden gleiche Moleküle Naphthylhydrazin und Phenylsenföl, beide in Alkohol gelöst, zusammengebracht, so giebt sich die eintretende Reaction durch lebhaftere Wärmeentwicklung kund und es scheiden sich aus der Lösung etwas bräunlich gefärbte Krystalle ab. Durch mehrfachen Umkrystallisiren aus wenig absolutem, heissem Alkohol erhält man rein weisse Blättchen.

Die neue Verbindung ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, schwer dagegen in Benzol und Aether. In Wasser löst sie sich selbst beim Erwärmen nicht auf.

Der Schmelzpunkt liegt bei 202°.

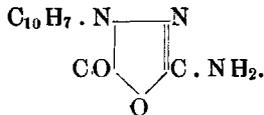
Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$		Gefunden
N	14.33	14.44 pCt.

β -Naphthyl-anilido-thiobiazolon,

Fein pulverisiertes Phenyl- β -naphthylsulfosemicarbazid wurde mit einem Ueberschuss des in Toluol gelösten Phosgens in einem Stöpselgefäss übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Man giesst alsdann das Reactionsproduct, welches äusserlich unverändert scheint, in eine Schale und lässt bei gewöhnlicher Temperatur das Toluol verdunsten. Da der neue Körper in Alkohol fast unlöslich ist, so wird der Rückstand zur Entfernung von unangegriffenem Semicarbazid erst mit Alkohol extrahirt und dann aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die neue Verbindung scheidet sich beim Erkalten in rein weissen flockigen Krystallen ab, welche bei 198—199° schmelzen. In Wasser sind dieselben fast unlöslich, in Alkohol und Aether sehr schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich.

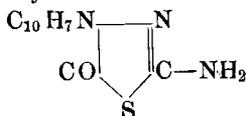
Die Analysen ergaben Werte, die auf die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ hinweisen.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$		Gefunden		
		I.	II.	
C	67.71	67.52	—	pCt.
H	4.075	4.47	—	»
N	13.17	—	13.46	»

 β -Naphthyl-amido-oxybiazolon,

Lässt man pulverisiertes β -Naphthylsemicarbazid $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ mit einem Ueberschuss von in Toluol gelöstem Phosgen unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst dann das Reactionsproduct zur Verdunstung in eine Schale, so hinterbleibt ein gelbgefärbter krystallinischer Rückstand, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schöne, fast weisse prismatische Nadelchen vom Schmelzpunkte 227° liefert.

Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, nur schwer in Aether und Benzol, während er in Wasser und Chloroform unlöslich ist.

β -Naphthyl-amido-thiobiazolon,

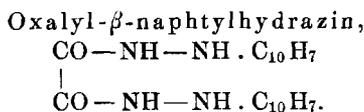
Der beim Schütteln von β -Naphthylsulfosemicarbazid,



mit einer Phosgenlösung und nachherigem Verdunstenlassen des Lösungsmittels gewonnene schmutzig braune Rückstand wird in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann der neue Körper in röthlich gelben Blättchen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren fast weiss vom Schmelzpunkt 220^0 erhalten werden.

Die Verbindung ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol ziemlich leicht löslich.

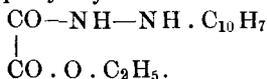
Im Anschluss an obige Versuche habe ich noch folgende Derivate des β -Naphthylhydrazins gewonnen:



Gleiche Moleküle β -Naphthylhydrazin und Oxaläther wurden mit einander gekocht, bis eine klare, rothbraune Lösung entstanden war. Dieser wurde alsdann absoluter Alkohol zugefügt und dieselbe noch heiss in eine Schale gegossen. Beim Erkalten schieden sich neben öligen und harzigen Producten dunkel rothbraune Krystalle ab, die auf einer Thonplatte getrocknet wurden. Beim Behandeln mit heissem absolutem Alkohol löste sich nur ein Theil der Substanz, während ein geringerer Theil ungelöst blieb. Durch Absaugen wurde der letztere von der Lösung getrennt, aus der sich bei längerem Stehen schöne blättchenförmige Krystalle ausschieden.

Zunächst wurde der auf dem Filter zurückgebliebene, in Alkohol unlösliche Rückstand auf seine Löslichkeitsverhältnisse geprüft und dabei gefunden, dass derselbe in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Obwohl die Verbindung, die bei 277^0 schmilzt, nicht analysirt wurde, unterliegt es doch keinem Zweifel, dass in ihr das Oxalyl-naphthylhydrazin vorliegt.

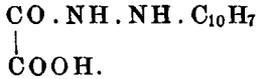
Oxal- β -Naphthylhydrazinsäureäthyläther.

Der bei der Darstellung des Oxalynaphthylhydrazins neben diesem entstehende, in Alkohol lösliche Körper zeigte den Schmelzpunkt 159^0 .

In Wasser ist derselbe fast unlöslich, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
N 10.85	10.81 pCt.

Oxalyl- β -Naphthylhydrazinsäure.



Der soeben beschriebene Aether lässt sich leicht verseifen, wenn man ihn in heissem Alkohol gelöst mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Es scheidet sich sofort das Kalisalz der Säure aus, welches durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und dann getrocknet wurde.

In wenig Wasser gelöst, wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure die freie Säure daraus abgeschieden.

Dieselbe bildet in reinem Zustande weisse Nadelchen, welche bei 202° schmelzen. In Wasser sind dieselben unlöslich, in Benzol, Chloroform und Aether sehr schwer, in Essigsäure leicht löslich.

Die Analyse ergab Werthe, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O_3$ bestätigen.

Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$	Gefunden	
	I.	II.
C 62.61	62.24	— pCt.
H 4.34	4.73	— »
N 12.17	—	12.23 »

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Derivate des α -Naphthylhydrazins von G. Schuftan ¹⁾.

Als Ausgangsmaterial für die unten beschriebenen Versuche benutzte ich das käufliche α -Naphthylhydrazinchlorhydrat. Die schwer lösliche Base wurde aus der wässerigen filtrirten Lösung durch kohlensaures Natron abgeschieden und zuerst aus Aether-Alkohol, sodann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Den Schmelzpunkt fand ich in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von E. Fischer bei $115-116^{\circ}$.

Die Base färbt sich an der Luft schnell blau und riecht dann stark nach Naphtalin.

Acetyl- α -Naphthylhydrazin, $C_{10}H_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Die völlig trockene Base wurde in einem Kölbchen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid übergossen. Sofort trat starke Erwärmung ein. Während der Reaction wurde etwas gekühlt und

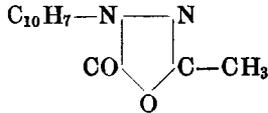
¹⁾ Inaug.-Diss., Erlangen 1891.

sodann so lange gekocht, bis eine klare braune Flüssigkeit entstanden war. Letztere erstarrte in Kurzem in einer Schale zu einer wenig gefärbten Krystallmasse, welche letztere zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und dann auf Thon gestrichen wurde. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, resultirten schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser schwerlöslich und scheidet sich aus letzterem in schönen, rein weissen, glänzenden Nadeln aus.

Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig wirken mit Leichtigkeit lösend.

Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O		Gefunden		
		I.	II.	
C	72	71.60	—	pCt.
H	6	6.32	—	»
N	14	—	14.40	»

α -Naphthylmethoxybiazolon,

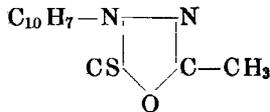


Der Ausgangskörper wurde im Schiessrohr circa zwei Stunden mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bestand aus einer hellbraunen Flüssigkeit, die beim Stehen etwas Harz abschied. Von letzterem wurde abfiltrirt und sodann die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine bräunliche Krystallmasse zurück, aus welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 89° erhalten wurden.

Der Körper ist in heissem Alkohol leicht löslich, ebenso in Benzol und Chloroform. Von Wasser wird er nicht aufgenommen.

Ber. für C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₂		Gefunden		
		I.	II.	
C	69.02	68.71	—	pCt.
H	4.42	4.49	—	»
N	12.39	—	12.70	»

α -Naphthylmethyl- ψ -thiobiazolon,



Trockener, reiner Acetylkörper wurde in der zehnfachen Menge Chloroform aufgelöst und mit einem geringen Ueberschuss Thiophosgen

ungefähr eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Trotzdem das Thiophosgen nur allmählich zugesetzt wurde, trat doch unter Salzsäureentwicklung starke Verharzung ein, während sich die Flüssigkeit grün färbte. Das Reactionsproduct wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, der dunkelbraune harzige Rückstand in Chloroform gelöst und dann mit Ligroïn gefällt. Durch öftere Wiederholung dieser Operation gelang es, schöne hellgelbe Nadeln zu erhalten, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 86° zeigten. Die neue Verbindung zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und ist in Alkohol, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Aether schwer, in Ligroïn und Wasser garnicht löslich.

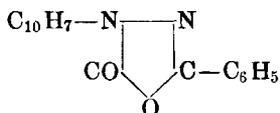
Ber. für $C_{13}H_{10}N_2SO$		Gefunden	
		I.	II.
C	64.50	64.21	64.10 pCt.
H	4.13	4.80	4.34 »

Monobenzoyl- α -naphtylhydrazin.



Die Base wurde in der zehnfachen Menge Aether gelöst und unter Abkühlung die berechnete Quantität Benzoylchlorid zugefügt. Es entstand sofort ein gelblicher Niederschlag, welcher zur Entfernung von salzsaurem Phenylhydrazin mit heissem Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält alsdann schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 184° , welche in Wasser und Ligroïn unlöslich sind, in verdünntem Alkohol etwas schwer, in absolutem Alkohol, Aether und Benzol leicht sich lösen.

α -Naphtylphenyloxybiazolon.

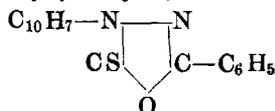


Das vorher besprochene Präparat wurde mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand aus einer klaren braunen Lösung, die geringe Mengen Harz absetzte. Von letzterem wurde abfiltrirt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine bräunliche Krystallmasse, welche auf Thon gebracht wurde und sodann zuerst aus Benzol, darauf unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise erhält man farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 136° .

Durch Kochen mit Natronlauge wird der Körper nicht verändert. Er ist in Alkohol, Benzol, Aether, sowie Ligroïn und Aceton leicht, in Wasser nicht löslich.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2$		Gefunden		
		I.	II.	
C	75.00	74.88	—	pCt.
H	4.16	4.51	—	»
N	9.72	—	9.88	»

α -Naphtylphenyl- ψ -thiobiazolon,

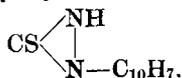


Monobenzoylnaphtylhydrazin wurde in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und allmählich die berechnete Quantität Thiophosgen eingetragen. Es wurde nun so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Die grünlich-braune Flüssigkeit liess, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, einen stark verharzten, dunklen Rückstand. Derselbe wurde zur Reinigung zuerst auf Thon gebracht, sodann wieder in Chloroform aufgenommen und mit Ligroin geschüttelt. Durch diese Maassregel kann man die harzigen Producte gut abscheiden und erhält ein hellgelbes Filtrat, welches beim Verdunsten eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse giebt. Krystallisirt man noch mehrere Mal aus etwas verdünntem Alkohol, so erhält man schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 164° .

Alkalische Bleilösung wird beim Kochen geschwärzt. In Alkohol, Eisessig, sowie Aether und Benzol ist der neue Körper leicht löslich, weniger in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2OS$		Gefunden		
		I.	II.	
C	71.05	70.81	—	pCt.
H	3.94	3.94	—	»
S	10.52	—	10.80	»

α -Naphtyl-Sulfocarbizin,



Schon früher haben Freund und Goldsmith¹⁾ darauf hingewiesen, dass die durch Einwirkung von Thiophosgen auf Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin entstehenden Körper isomer mit den Derivaten sind, welche E. Fischer²⁾ durch Acetyliren resp. Benzoyliren seines Phenylsulfocarbizins erhielt. Ich habe nun zum Vergleich die entsprechenden Abkömmlinge des α -Naphtylsulfocarbizins hergestellt und auch in dieser Reihe jene Isomerie bestätigt gefunden.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2466.

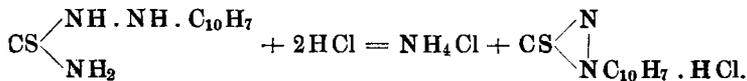
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 326.

10 g des weiter unten beschriebenen α -Naphthylsulfosemicarbazids wurden im Schiessrohr bei ca. 130° 12 Stunden mit 30 ccm 20 pCt. Salzsäure erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einer braunen, geschmolzenen Masse und einigen gelben Nadeln. Es wurde filtrirt, durch Waschen mit kaltem Wasser das Chlorammonium entfernt und die übrig bleibende, grünliche Masse durch Kochen mit Wasser und Thierkohle möglichst entfärbt. Aus dem erkalteten Filtrat schieden sich durch Zusatz von starker Salzsäure sofort ziemlich weisse, büschelförmige Nadeln ab. Schmp. 230°.

Zur wässrigen Lösung dieses Chlorhydrates wurde nun kohlensaures Natron gegeben, worauf sich das Sulfocarbizin in farblosen, prächtig gruppirten Nadeln abschied. Aus Alkohol umkrystallisirt schmelzen sie bei 184—185°.

Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt; mit Chlorkalk und Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung. Das Sulfocarbizin ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich, fast unlöslich in Wasser. Da es sich leicht zersetzt, wurde es im Vacuum getrocknet.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$

C 66

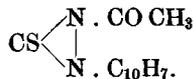
H 4

Gefunden

66.23 pCt.

4.31 >

Acetyl- α -Naphthyl-Sulfocarbizin.



Die Base wurde mit der molecularen Menge Essigsäureanhydrid eine Zeit lang mässig erwärmt. Es entstand eine schwach grauefärbte, feste Masse, die aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt, prächtige, farblose, lange Nadeln gab, deren Schmelzpunkt bei 283° liegt.

Bei längerem Kochen mit Eisessig tritt unter Grünfärbung Zersetzung ein. In Alkohol, sowie Benzol ist die Verbindung schwer löslich, in Wasser unlöslich, leicht dagegen in Eisessig. Sie ist mit dem α -Naphthyl-methyl- ψ -thiobiazolon, Schmp. 86°, isomer.

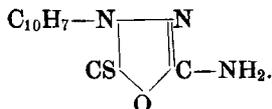
	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}$	I.	II.
C	64.45	64.24	— pCt.
H	4.13	4.33	— >
N	11.56	—	11.68 >

Suspendirt man den Ausgangskörper in Aceton und giebt Phosgenlösung hinzu, so findet, während die Substanz in Lösung geht, eine ausserordentlich heftige Reaction statt. Zugleich scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches ich nicht zur Krystallisation bringen konnte. Mässigt man jedoch die Einwirkung durch eine Kältemischung, so erhält man zwar ebenfalls ein gelbes Oel, dasselbe krystallisirt aber ziemlich schnell, besonders auf Zusatz von etwas Aether. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich eine Substanz vom selben Schmelzpunkt 212° .

Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aceton, weniger in verdünntem Alkohol, sehr schwer in Benzol. In Wasser ist sie unlöslich.

	Ber. für $C_{12}H_9N_3O_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	63.43	63.11	—	pCt.
H	3.96	4.17	—	»
N	18.50	—	18.9	»

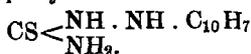
α -Naphthylamido- ψ -thiobiazolon,



Das Semicarbazid wurde fein zerrieben in einem weiten Stöpselglase in Benzol suspendirt und Thiophosgen in molecularer Menge zugesetzt. Die Mischung wurde darauf ungefähr eine halbe Stunde, unter öfterem Umschütteln auf 80° C. erwärmt. Die Farbe der suspendirten Masse geht dabei aus gelb in blaugrün über, während sich die Reaction durch Auftreten von Salzsäuredämpfen bemerkbar macht. Zur Beendigung der Einwirkung liess ich bei mittlerer Temperatur noch 12 Stunden stehen und verdunstete darauf den Ueberschuss von Benzol. Nach dem Waschen mit kaltem Alkohol wurde der ziemlich stark verharzte Rückstand auf Thon gestrichen und sodann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten mikroskopisch kleine, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 218° . Mit Quecksilberoxyd gekocht, trat Entschwefelung ein.

Der neue Körper ist in absolutem Alkohol schwer löslich, wenig in verdünntem; unlöslich in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff.

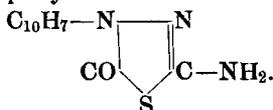
	Ber. für $C_{12}H_9N_3SO$	Gefunden		
		I.	II.	
C	59.25	59.56	—	pCt.
H	3.70	4.10	—	»
S	13.16	—	12.70	»

α -Naphtylsulfosemicarbazid,

Gleiche Mengen Rhodanammonium und α -Naphtylhydrazinchlorhydrat wurden 15 Stunden hindurch mit der zweieinhalbfachen Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit abgesaugt und die übrigbleibende grauweiße Masse, um den Salmiak zu entfernen, mit kaltem Wasser gewaschen. Durch Krystallisation aus heissem Alkohol erhält man schöne, sechseckige, farblose Täfelchen, die unter Zersetzung bei 209° schmelzen.

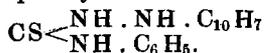
Die Verbindung ist in absolutem Alkohol schwer löslich, wenig in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Aether, Chloroform und Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$	Gefunden		
		I.	II.	
C	60.82	60.36	—	pCt.
H	5.07	5.44	—	»
N	19.35	—	19.5	»

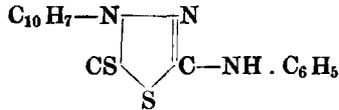
 α -Naphtyl-amido-thiobiazolon.

Der eben beschriebene Körper wurde in reinem Zustande und fein gepulvert in einem weiten Stöpselglase mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol übergossen. Sofort begann die Reaction unter geringer Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure. Zur Vollendung derselben wurde unter öfterem Umschütteln 48 Stunden stehen gelassen und dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der gelbliche Rückstand wurde auf Thon gebracht und sodann, da er in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war, nach einander zur Reinigung mit verschiedenen derselben ausgekocht. Es hinterblieb ein rein weisses amorphes Product, welches auf keine Weise in Krystallform zu bringen war. Der Schmelzpunkt liegt bei 250°.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{SO}$	Gefunden		
		I.	II.	
C	59.25	58.77	—	pCt.
H	3.70	3.66	—	»
S	13.16	—	13.24	»

 α -Naphtylphenylsulfosemicarbazid,

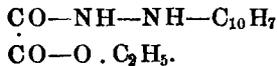
Kocht man moleculare Mengen von α -Naphtylhydrazin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung eine viertel Stunde am Rückfluss-

α -Naphtylanilidodithiobiazolon,

Der Senfölkörper wurde in der zehnfachen Menge Benzols gelöst und unter Kühlung allmählich die moleculare Quantität Thiophosgen zugesetzt. Es schieden sich gelbe Krystalle ab. Zur Vollendung der Reaction wurde noch eine Zeit lang im Dampfbade erwärmt, das überschüssige Benzol abgesaugt und das Product auf Thon gestrichen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle erhält man fast farblose, kleine Krystalle, welche unter Zersetzung bei 255° schmelzen.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Eisessig, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, garnicht in Wasser, Ligroin und Benzol.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	64.47	64.07	—	
H	3.88	4.24	—	>
S	19.10	—	18.6	>

Oxalyl- α -Naphtylhydrazinsäureäthyläther,

α -Naphtylhydrazin und Oxaläther wurden in alkoholischer Lösung in molecularen Mengen zwei Stunden hindurch zum Sieden erhitzt und die rothbraune Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Das zurückbleibende, rothbraune Oel schied auf Zusatz von Aether hellbraune Krystalle nebst geringen Mengen Harzes ab. Diese wurden schnell abgesaugt, auf Thon gebracht und mehrere Mal aus Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich schöne, farblose Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 163° liegt.

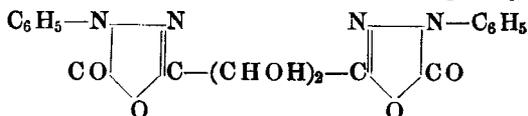
Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, nicht aber in Wasser und Aether.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	65.11	64.92	—	
H	5.42	5.75	—	>
N	10.85	—	11.2	>

Phosgen wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Digeriren im Einschlussrohr resultirte ein zähes, gelbes Harz, aus welchem ich keine Krystalle erlangen konnte.

Im Anschluss an diese Versuche habe ich noch Phosgen auf die Phenylhydrazide der Wein- und Aepfelsäure reagiren lassen.

Einwirkung von Phosgen auf Weinsäurediphenylhydrazid,

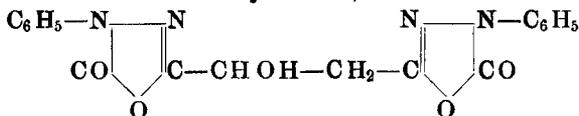


Der Ausgangskörper vom Schmelzpunkt 226° wurde nach den Angaben Bülow's¹⁾ dargestellt und zwei Stunden lang im Schiessrohr auf 130° mit einem Ueberschuss von Phosgen erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Der Inhalt bestand aus einer graubraunen Masse, nebst einer braunen, klaren Lösung. Letztere gab verdunstet ein braunes Oel, welches nicht erstarrte. Der feste Rückstand war zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Alkohol leicht löslich und konnte so durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Es wurden mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 182° erhalten.

Die neue Verbindung ist unlöslich in Benzol, Wasser und verdünntem Alkohol, wenig in Ligroin, leicht dagegen in absolutem Alkohol.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$	I.	II.	
C	56.54	56.41	—	
H	3.66	4.04	—	»
N	14.66	—	15.05	»

Einwirkung von Phosgen auf Aepfelsäurediphenylhydrazid,



Die Bildung des neuen Körpers verläuft analog der eben beschriebenen. Der Schmelzpunkt liegt bei 199° .

Er ist in Alkohol erst nach längerem Kochen löslich und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in mikroskopisch kleinen Krystallen aus. In Eisessig ist er leicht löslich, wenig in Benzol und verdünntem Alkohol. Von Wasser wird er nicht aufgenommen.

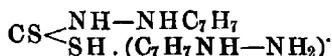
	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$	I.	II.	
C	59.00	58.70	—	
H	3.82	4.14	—	»
N	15.30	—	15.6	»

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Derivate des *p*-Tolyhydrazins von J. Thilo¹⁾.

Als Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche diente das käufliche *p*-Tolyhydrazinchlorhydrat, welches durch einmalige KrySTALLISATION aus heissem Wasser gereinigt wurde. Die aus dem Salz abgeschiedene Base war alsdann für die Weiterverarbeitung rein genug.

p-tolylsulfocarbazinsäures *p*-Tolyhydrazin,



Fügt man zu einer ätherischen Lösung der Base Schwefelkohlenstoff hinzu, so scheidet sich sofort *p*-tolylsulfocarbazinsäures *p*-Tolyhydrazin ab.

Da der Körper bei dem Versuch, ihn umzukrystallisiren sich völlig zersetzt, so wurde er nur mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die auf diesem Wege gewonnene Verbindung war vollkommen weiss, sie zeigte den Schmelzpunkt 109° und liess sich längere Zeit aufbewahren, ohne Zersetzung zu erleiden.

	Berechnet	Gefunden		
	für C ₁₅ H ₂₀ N ₄ S ₂	I.	II.	
C	56.25	56.16	—	pCt.
H	6.25	6.65	—	»
S	20.00	—	19.55	»

p-Ditolylsulfocarbazid, $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH-NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{NH-NHC}_7\text{H}_7 \end{array}$

Das *p*-tolylsulfocarbazinsäure *p*-Tolyhydrazin wurde getrocknet und in Portionen von etwa 6—10 g auf einer flachen Porcellanschaale ausgebreitet, diese auf ein Paraffinbad gesetzt und erhitzt, wobei fortwährend mit einem Glasstabe umgerührt wurde. Bei etwa 110° schmolz der Körper und es entwich in reichlichen Mengen Schwefelwasserstoff. Sobald sich neben dem Schwefelwasserstoffgeruch Ammoniakentwicklung bemerkbar machte, wurde das Reactionsproduct mit Alkohol übergossen und erkalten gelassen. Es schieden sich reichliche Mengen eines weissen Körpers aus, welcher in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem ziemlich leicht löslich ist, und zwar unter theilweiser Oxydation zu dem weiter unten zu beschreibenden Farbstoff. Am besten lässt er sich aus Benzol umkrystallisiren, woraus er in schönen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 121° ausfällt.

¹⁾ Zur Kenntniss der Biazolone, Inaug.-Diss., Berlin 1891.

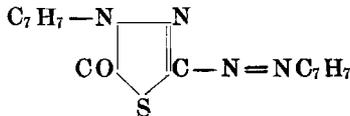
Ber. für C ₁₅ H ₁₈ N ₄ S	Gefunden			
	I.	II.	III.	VI.
C 62.94	62.52	—	—	— pCt.
H 6.29	6.68	—	—	»
N 19.58	—	20.22	19.68	— »
S 11.19	—	—	—	11.04 »



Schon beim Kochen der alkoholischen Lösung des *p*-Ditolylsulfocarbazids, vollständig aber beim Erhitzen derselben mit alkoholischem Kalihydrat geht das Carbazid in das *p*-Ditolylsulfocarbazon über. Aus der alkalischen Lösung wird der Farbstoff beim Ansäuern in blauschwarzen Flocken ausgefällt. Die Substanz löst sich mit prachtvoll rother und grüner Fluorescenz schon in der Kälte leicht in Alkohol, ferner in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform. Zur Reinigung wurde der Farbstoff in verdünnter Natronlauge aufgenommen, und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wieder gefällt. Der Körper wird auf diese Weise in Form dunkelblauer amorpher Flocken gewonnen, welche im Exsiccator getrocknet bei 105° schmelzen, jedoch schon vorher Zersetzung erleiden.

Ber. für C ₁₅ H ₁₆ N ₄ S	Gefunden	
	I.	II.
C 180 63.38	62.62	— pCt.
H 16 5.63	6.00	— »
N 56 19.72	—	19.53 »

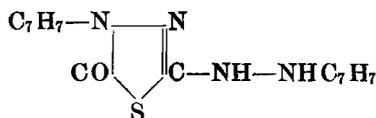
p-Tolylazo-*p*-tolylthiobiazolon,



5—6 g des Farbstoffs werden in Benzol gelöst, dazu Phosgenlösung tropfenweise möglichst genau bis zum Verschwinden der Grünfärbung gesetzt und tüchtig umgeschüttelt. Darauf wird das Reactionsproduct in eine Schaafe gegossen, und diese auf ein warmes Wasserbad gesetzt. Wenn der grösste Theil des Lösungsmittels verdampft ist, lässt man erkalten und bringt den entstandenen dicken Krystallbrei auf eine poröse Thonplatte. Der Körper wird aus Alkohol umkrystallisirt und hat den Schmelzpunkt 174°. Er krystallisirt in schönen gelben verfilzten Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, auch löst er sich in Aceton, Benzol und Eisessig.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ N ₄ OS	Gefunden		
		I.	II.	
C	61.94	61.73	—	pCt.
H	4.52	4.87	—	»
N	18.06	—	18.32	»

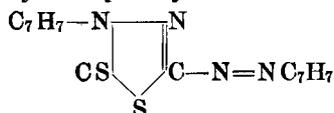
p-Tolyldihydrazo-*p*-tolyldithiobiazolon,



Zu einer Suspension des Azokörpers in Alkohol wurde alkoholisches Ammoniak gegeben und Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung eingeleitet; nach etwa 10 Minuten ist die Reaction beendet. Aus der Lösung scheidet sich beim Stehenlassen der Körper in schönen weissen Blättchen aus, welche durch Auswaschen mit Wasser vom Schwefelammonium befreit werden. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, ebenso in Benzol, unlöslich in Wasser. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt 168°. Beim Umkrystallisiren tritt stets eine partielle Oxydation ein, die sich durch schwache Gelbfärbung kundgiebt. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid wird der Hydrazokörper vollkommen in die Azoverbindung zurückverwandelt.

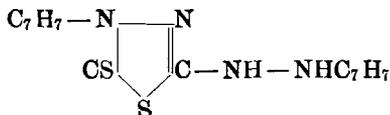
	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₄ SO	Gefunden	
C	61.54	61.96	pCt.
H	5.12	4.74	»

p-Tolyldazo-*p*-tolyldithiobiazolon,



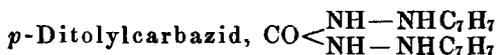
Eine Lösung des *p*-Ditolylsulfocarbazon in Benzol wurde unter tüchtigem Schütteln tropfenweise mit Thiophosgen versetzt, bis die grüne Farbe in rothbraun überging. Aus der stark concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten prachttvolle, rothe Krystalle aus, die sich unter dem Mikroskop als verfilzte Nadeln darstellten und, aus Benzol umkrystallisirt, bei 237—238° schmolzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Aceton und Benzol.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ N ₄ S ₂	Gefunden		
		I.	II.	
C	58.9	58.61	—	pCt.
H	4.29	4.64	—	»
S	19.63	—	19.27	»

p-Tolyldithiothiazolon,

Kocht man eine alkoholische Lösung des soeben beschriebenen Azokörpers mit wässerigem Schwefelammon bis zur Entfärbung, so fällt auf Wasserzusatz die Hydrazoverbindung in weissen Blättchen, Schmelzpunkt 155°, aus.

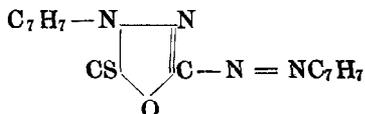
Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S ₂	Gefunden
C 58.54	58.28 pCt.
H 4.88	4.87 »



Der Körper wurde durch fünfständiges Kochen eines ganz trockenen Gemenges von 2 Mol. *p*-Tolyldithiazolon und 1 Mol. Urethan gewonnen. Das Reactionsproduct erstarrte beim Reiben zu einem Brei, welcher durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Man gewinnt so rhombische Tafeln, Schmelzpunkt 201°.

Der Körper ist in Wasser nicht löslich, schwer in Aether und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol.

Ber. für C ₁₅ H ₁₃ N ₄ O	Gefunden	
	I.	II.
C 66.67	66.49	— pCt.
H 6.67	6.94	— »
N 20.74	—	20.87 »

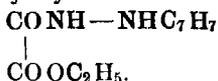
p-Tolylazo-*p*-tolyl- ψ -thiobiazolon,

Zu einer kochenden Lösung von *p*-Ditolylcarbaid in Benzol wurde portionsweise die berechnete Menge Thiophosgen hinzugegeben und etwa eine Stunde lang erhitzt. Aus dem stark eingedampften Filtrat schied sich auf Zusatz von Alkohol gelbe Nadeln aus, die, durch Krystallisation aus Benzol gereinigt, bei 215° schmolzen.

Ber. für C ₁₆ H ₁₄ N ₄ SO	Gefunden	
	I.	II.
C 61.94	62.46	— pCt.
H 4.52	4.77	— »
N 18.07	—	18.16 »

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol. Die goldgelbe Farbe der Verbindung lässt darauf schliessen, dass der Azokörper und nicht das zu erwartende Hydrazobiazolon sich gebildet hat, worüber die Analyse keinen sicheren Aufschluss geben kann. Ein Versuch zur Reduction konnte wegen Mangels an Material nicht unternommen werden.

Oxalyl-*p*-tolylhydrazinsäureäthylester.

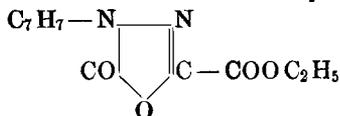


Moleculare Mengen von trockenem und reinem *p*-Tolylhydrazin und Oxaläther wurden in alkoholischer Lösung bis zum lebhaften Aufsieden mit einander gekocht. Aus der erkalteten Lösung schieden sich schöne blätterförmige Krystalle ab, die aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt wurden. Nebenbei entsteht auch eine Menge des in Alkohol schwer löslichen Oxalyl-*p*-tolylhydrazins. Der Hydrazinsäureester ist in heissem Wasser löslich und schmilzt bei 133°. ¹⁾

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$
N 12.61

Gefunden
12.73 pCt.

p-Tolylbiazoloncarbonsäureäthylester.



Einige Gramm des Esters wurden mit einer molecularen Menge einer Benzollösung von Carbonylchlorid eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Die entstandene Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit etwas Aether versetzt, worauf die Masse sofort krystallisirte. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich der Körper in rein weissen säulenförmigen Krystallen aus. Er ist in heissem Alkohol ungemein leicht, in kaltem fast gar nicht löslich, der Schmelzpunkt liegt bei 83°.

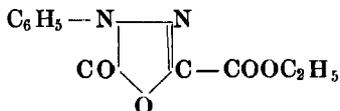
Berechnet
für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 = 248$
C 58.06
H 4.84
N 11.29

Gefunden
I. II.
57.82 — pCt.
4.86 — »
— 11.77 »

Durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge wurde ein Kaliumsalz erhalten, aus welchem Salzsäure ein Oel von saurer Natur abschied.

¹⁾ Vergl. R. Raab, Beitrag zur Kenntniss des *p*-Tolylhydrazins, Inaug. Dissert., Rostock.

Phenylbiazoloncarbonsäureäthylester.



diese Verbindung entsteht bei der Behandlung des von Bülow erhaltenen Oxalylphenylhydrazinsäureesters, $\text{CO} - \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, mit $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, mit

Phosgen. Aus absolutem Alkohol krystallisirt der neue Körper in Säulen, welche bei 87° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.
C	56.41	56.12	— pCt.
H	4.27	4.36	— »
N	11.96	—	11.97 »

Auch aus diesem Biazolon versuchte ich die zugehörige Säure darzustellen, erhielt aber wiederum ein Oel, welches nicht zum Erstarren zu bringen war.

Ferner habe ich noch die Einwirkung von Phosgen auf einige Harnstoff-Derivate des β -Naphtylhydrazins studirt; wenn auch diese Versuche zu keinem Ergebniss führten, so möchte ich doch hier einer dabei gewonnenen, neuen Verbindung Erwähnung thun.



Der Körper wurde in derselben Weise wie die weiter oben von mir beschriebene Tolyilverbindung durch Verschmelzen des von Hauff¹⁾ hergestellten naphtylsulfocarbazinsäuren Naphtylhydrazins gewonnen.

Aus Benzol erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt $137 - 140^\circ$, welche in Alkohol, Aether und Aceton, nicht aber in Wasser löslich sind.

Alkoholische Kalilauge verwandelt das Carbazid in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Carbazon.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$	I.	II.
C	70.39	70.07	— pCt.
H	5.03	5.39	— »
N	15.64	—	15.73 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 29.

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf einige Derivate des *o*-Tolyldiazins von Hans Wolf.

Bei der Darstellung der drei folgenden Körper sind im wesentlichen die Anweisungen befolgt worden, welche Fischer¹⁾ für die Gewinnung der entsprechenden Phenylverbindungen gegeben hat.

o-Tolythiocarbazinsäures *o*-Tolyldiazin,
CS₂ (C₇H₇N₂H₃)₂.

Aus einer concentrirten wässerigen Auflösung des *o*-Tolyldiazinchlorhydrats wurde mittelst festen Aetznatrons die freie Base abgetrennt und diese durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin gereinigt. Sie schied sich aus demselben beim Erkalten in schönen, glänzenden Blättchen ab, welche bei 53° schmolzen und sich bei längerem Stehen an der Luft durch Oxydation bräunten. Die so erhaltene Krystallmasse wurde sofort in Aether gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umrühren langsam mit der theoretisch berechneten Menge Schwefelkohlenstoff versetzt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach kurzer Zeit schied sich ein Brei weisser Krystalle aus, welche sich nach dem Absaugen und Auswaschen mit Aether als aus stark glänzenden prismatischen Tafeln bestehend erwiesen. Dieselben zersetzten sich bei 82° unter Gasentwicklung, und hinterliessen einen Rückstand, der bei 102—103° schmolz und sich dann grün färbte. Die Substanz ist unlöslich in Aether und zersetzt sich in allen Lösungsmitteln beim Erwärmen.

Da wegen dieser Eigenschaft eine Reinigung des Productes durch Krystallisation nicht zu erzielen ist, so ist es für die Zwecke der Darstellung eines analysirbaren Materials erforderlich, absolut reine Base und reinen Schwefelkohlenstoff zu verwenden.

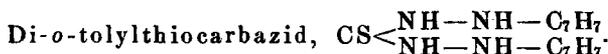
	Ber. für C ₁₅ H ₂₀ N ₄ S ₂	Gefunden
C	56.25	56.21 pCt.
H	6.25	6.90 »

Die von Fischer²⁾ an dem entsprechenden Phenylkörper beobachtete Unbeständigkeit zeigt diese Verbindung in geringerem Maasse, wie aus den beiden folgenden Analysen ersichtlich ist. Dieselben wurden mit Substanzmengen ausgeführt, welche drei Wochen im Exsiccator über Chlorcalcium aufbewahrt worden waren.

	Ber. für C ₁₅ H ₂₀ N ₄ S ₂	Gefunden
C	56.25	56.10 pCt.
H	6.25	6.41 »
N	17.50	17.92 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 109.

²⁾ Loc. cit.



Aus der eben beschriebenen Verbindung wurde sofort das Sulfocarbazid dargestellt.

Das vollkommen trockene Material wurde in einer Porzellanschale auf dem Paraffinbade erhitzt, indem es unter fortwährendem Umrühren möglichst gleichmässig an den Wänden vertheilt wurde.

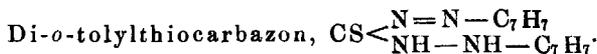
Als die Temperatur des Bades auf etwa 90° gestiegen war, begann Schwefelwasserstoffentwicklung. Die Temperatur des Paraffinbades wurde auf dieser Höhe gehalten, bis etwa nach einer viertel Stunde die Gasentwicklung ihr Ende erreicht hatte und der Inhalt der Schale geschmolzen war. Die grünlich gefärbte Masse wurde noch heiss mit verdünntem Alkohol übergossen, durch welchen sie sofort in Lösung ging. Beim Erkalten schied die Flüssigkeit eine voluminöse Krystallmenge aus, welche durch Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Auf diesem Wege wurden weisse, verfilzte, seidenglänzende Nadelchen erhalten, welche sich bei ungefähr 120° grün färbten und bei 129—130° unter Zersetzung schmolzen.

Sie sind löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol, kommen aber beim Erkalten aus letzterem nicht heraus. Sie lösen sich ferner in Eisessig und in Alkalien aber nicht in Wasser. Die warme alkoholische Lösung des Körpers ist durch geringe Zersetzung stets schwach grünlich gefärbt. Dieselbe Veränderung erleidet das Product bei längerem Stehen an der Luft.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₈ N ₄ S	Geunden
C	62.93	63.04 pCt.
H	6.29	6.49 "

Das Ditolylthiocarbazid gleicht in seinem Verhalten vollständig der von Fischer¹⁾ beschriebenen Phenylverbindung.

Wird die Substanz mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, so löst sie sich mit intensiv rother Farbe auf, und auf Zusatz von Säuren wird ein blauschwarzer voluminöser Niederschlag gefällt, das um zwei Wasserstoffatome ärmere



50 g Sulfocarbazid wurden in alkoholischer Kalilauge gelöst und unter Rückfluss etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare, intensiv dunkelrothe Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter Umrühren mit Schwefelsäure bis zur Neutralisation versetzt. Sofort schied sich

¹⁾ Ann. Chem. Soc. 190, 109 ff.

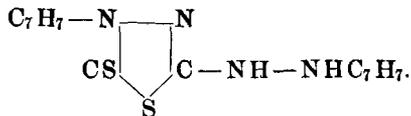
Eine Lösung von etwa 20 g des scharf getrockneten Carbazons in etwa 300 cbc Benzol wurde durch Eiswasser abgekühlt und dann vorsichtig und unter häufigem Umschwenken solange mit einer Mischung von Thiophosgen und Benzol (1 : 5) versetzt, bis die blaugrüne Farbe der Flüssigkeit grade in Roth übergegangen war. Es liess sich so, gleichsam durch Titration, sehr genau der Punkt treffen, wann dieser Farbenwechsel eintrat. Nach Beendigung der Reaction, bei der keine Salzsäureentwicklung bemerkbar war, wurde die Flüssigkeit in ein flaches Gefäss gebracht, und das Benzol unter Anwendung eines starken Luftstromes auf dem Wasserbade schnell verdampft. Es hinterblieb eine zähe, dunkelbraun gefärbte Masse, welche beim Reiben mit einem Glasstabe fest wurde. Nach dem Anrühren mit absolutem Alkohol wurde dieselbe auf Thon gestrichen und dann, obwohl sie nur wenig mit harzigen Producten verunreinigt war, in alkoholischer Lösung mit Blutkohle aufgekocht. Das Filtrat von der Kohle, eine rothbraun gefärbte Flüssigkeit, schied beim Erkalten schöne Krystalle aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden.

Die neue Verbindung bildet gelbrothe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 155^o, und ist löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig. Chlor war in derselben nicht nachweisbar. In dem wässerigen Auszuge der Natriumschmelze gab Nitroprussidnatrium eine deutliche Reaction auf Schwefel. Die Ausbeute betrug etwa 15 bis 20 pCt.

Ber. für C ₁₈ H ₁₄ N ₄ S ₂	Gefunden
C 58.89	59.05 pCt.
H 4.29	4.36 »

Auch diese Substanz nimmt bei der Behandlung mit schwach reducirenden Agentien zwei Wasserstoffatome auf und bildet das

o-Tolyldiazotolyldithiobiazolon,



Die Verbindung bildet mikroskopisch kleine, prismatische Tafeln, welche bei 180—184^o schmelzen, sich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig lösen, aber sich schon beim Kochen mit verdünntem Alkohol durch theilweise Oxydation gelb färben. Erwärmen mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung führt den Körper leicht und vollständig in die gelbrothe Azoverbindung über. (Schmelzpunkt 156^o.)

Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S ₂	Gefunden
N 17.07	16.93 pCt.