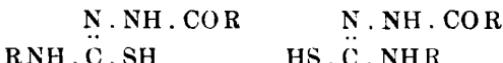


471. Martin Freund: Ein Verfahren zur Darstellung des Triazols und seiner Homologen.

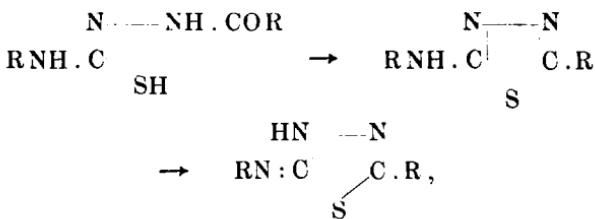
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

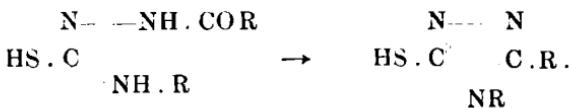
Bei den Säurederivaten des Thiosemicarbazids und der 4-Alkylsubstitutionsproducte desselben sind Stereoemere im Sinne der Formeln



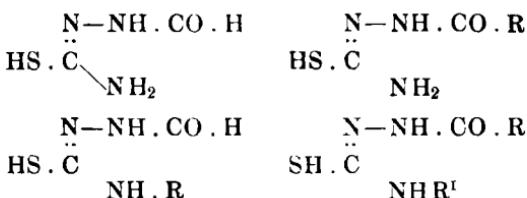
bisher nicht aufgefunden worden. Die Existenz derartiger Verbindungen wird aber dadurch wahrscheinlich gemacht, dass sich durch Wasserabspaltung zwei Reihen isomerer Körper gewinnen lassen, von denen die eine vom Thiobiazolin, die andere vom Triazol sich herleitet. Wird die Wasserentziehung durch Acetylchlorid bewirkt, so entstehen Thiobiazolinderivate¹⁾:



während durch Erhitzen über den Schmelzpunkt Abkömmlinge des Triazols erhalten werden:



Bei gelinder Oxydation gehen die so entstandenen Mercaptane in Disulfide über, bei energischer Einwirkung wird die Sulfhydrylgruppe durch Wasserstoff ersetzt. Da die Verbindungen:



sämmtlich leicht darstellbar und alle in gleicher Weise der Reaction zugänglich sind, so ist hiermit ein Weg sowohl zur Darstellung des

¹⁾ Pulvermacher, diese Berichte 27, 613.

Triazols selbst, wie auch der beiden Reihen isomerer Monoalkyl-
derivate:



und der Dialkylverbindungen vom Typus:



gegeben. — Vorläufig habe ich nach diesem Verfahren mit Hrn. Carl Meinecke das Triazol, mit Hrn. Heinrich Schwarz das *n*-Methyl- und *n*-Aethyl-Triazol hergestellt; die Beschreibung anderer Derivate werde ich später folgen lassen.

Martin Freund und Carl Meinecke¹⁾.



Triazolthiol = Mercaptotriazol, $\text{CH} \quad \text{C.SH}$
NH

Wird Formylthiosemicarbazid in nicht zu grossen Portionen auf 190° erhitzt, so schmilzt die Substanz unter Blasenentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit. Man unterbricht das Erhitzen, sobald das Auftreten von Ammoniak oder schwefliger Säure beginnende Zersetzung anzeigt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer Masse, welche sich in warmem Wasser unter Zurücklassung von etwas Schwefel leicht löst. Aus dem sehr stark eingedampften Filtrat schieden sich kleine, feine Nadeln ab. Schmp. 215—216°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$.

Procente: C 23.76, H 2.98, N 41.58, S 31.68.

Gef. » » 23.05, » 3.02, » 41.67, » 31.53.

Das Triazolthiol, welches man auch direct durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemenges von Thiosemicarbazid mit kryst. Ameisensäure bis auf 190° gewinnen kann, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure wird es nicht verändert. Ein Versuch, durch Essigsäureanhydrid ein Acetyl derivat zu erhalten, blieb ohne Erfolg; es wurde das Mercaptan wiedergewonnen. Aus der wässrigen Lösung, welche sauer reagirt, werden durch Fehling'sche Lösung graublaue Flocken gefällt; eine Reduction tritt nicht ein.

Sehr viele Metallsalze, wie z. B. Kupfersulfat, Silbernitrat, Sublimat oder Zinksulfat, rufen in der wässrigen Lösung Niederschläge hervor.

¹⁾ vergl. Carl Meinecke, Inaug.-Diss. Berlin 1896.

Wird das Triazolthiol mit conc. Schwefelsäure gelinde erwärmt, so tritt sofort eine starke Entwicklung von schwefliger Säure auf, während bei dem isomeren Imidothiobiazolin unter gleichen Umständen keine Einwirkung wahrzunehmen ist.

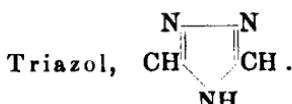
Disulfid $C_2H_2N_3S \cdot SN_3H_2C_2$.

Wird das Mercaptotriazol mit einer dreiprocentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd im Reagenzglase erwärmt, so bräunt sich die anfangs klare Lösung und scheidet beim weiteren Erwärmen einen gelben, krystallinischen Körper ab. Aus Eisessig krystallisiert derselbe in gelblich-weißen Prismen vom Schmp. 222°. Dieselben lösen sich auch in sehr viel heißem Wasser. In Alkohol, Aether, Benzol ist der Körper unlöslich.

Analyse: Ber. für $(C_2H_2N_3S)_2$.

Procente: N 42.00.

Gef. » • 42.41



Wird die wasserstoffsuperoxydhaltige Lösung des Mercaptotriazols längere Zeit erwärmt, so gehen die anfangs sich ausscheidenden Krystalle des Disulfids wieder in Lösung, und man erhält beim Eindampfen ein öliges Product. Zur Isolirung des darin vorhandenen Triazols wurde die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, nach der Vorschrift von Pellizzari¹⁾, mit überschüssiger Kupfersulfatlösung versetzt, und Ammoniak bis zur Lösung des zuerst ausgeschiedenen Kupferhydroxyds hinzugegeben. Bei Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction fiel ein blauer Niederschlag, welcher gewaschen und getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $Cu(C_2H_2N_3)_2$.

Procente: Cu 31.65.

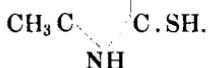
Gef. » » 31.30.

Zur Gewinnung des freien Triazols wurde das Kupfersalz fein gepulvert in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten ein klares Oel, welches nach vierundzwanzigstündigem Stehen im evakuirten Exsiccator zu schönen, fächerförmigen Nadeln erstarrte. Dieselben wurden aus Benzol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiert und durch Sublimation völlig gereinigt. Dabei wurden weisse, lange Nadeln erhalten, welche bei 119—1120° schmolzen und sich in allen Eigenschaften sowie durch die Analyse mit dem gleichzeitig von Bladin²⁾ und Andreucci³⁾ entdeckten Triazol identisch erwiesen.

¹⁾ Diese Berichte 27, Ref. 408. ²⁾ Diese Berichte 21, 22.

³⁾ Diese Berichte 25, 741.

c-Methyltriazolthiol = Mercapto-*c*-methyltriazol
 N - - N



Acetylthiosemicarbazid wurde im Schwefelsäurebade bei ca. 185° so lange erhitzt, bis sich neben der Wasserabspaltung eine tiefer greifende Zersetzung bemerkbar zu machen anfing. Das erstarre Product wurde in wenig heissem Wasser gelöst, durch Filtration von geringen Mengen Schwefel befreit und eingedampft. Aus wenig Flüssigkeit schieden sich schöne weisse Nadeln ab. Schmp. 260—261°. Der Körper ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Er giebt mit Salzsäure kein Chlorhydrat, röthet in wässriger Lösung blaues Lakmus und fällt aus Metallsalzlösungen gefärbte, amorphe Verbindungen aus. Er ist also seinem Verhalten nach vollkommen analog dem Mercaptotriazol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S}$.

Procente: C 31.3, H 4.36, N 36.5.

Gef. » » 31.39, » 5.68, » 36.5.

Martin Freund und Heinrich P. Schwarz¹⁾.

4-Aethylthiosemicarbazid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$.

Wird eine alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat mit etwas weniger als der berechneten Menge Aethylsenföl unter Kühlung zusammengebracht, so scheidet sich das in derben, sternförmigen Gruppen krystallisirende 4-Aethylthiosemicarbazid aus. Dasselbe zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie Methylthiosemicarbazid und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 84°.

10 g Hydrazinhydrat und 13 g Senföl in 30 ccm Alkohol lieferten 12 g Thiosemicarbazid.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$.

Procente: C 30.25, H 7.56, N 35.29.

Gef. » » 30.30, » 7.65, » 35.53.

1-Formyl-4-äethylthiosemicarbazid,

$\text{C}_3\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHO}$.

Wird Aethylthiosemicarbazid mit (kryst.) Ameisensäure in geringem Ueberschuss einmal zum Aufkochen erhitzt, so entsteht eine klare Lösung, welche nach dem Erkalten zu einer weissen blättrigen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wurde abgesogen, auf Thon getrocknet und aus warmem Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält die Verbindung in derben glänzenden Blättchen vom Schmp. 163—164°.

¹⁾ Vergl. Heinrich P. Schwarz, Inaug.-Diss., Berlin.

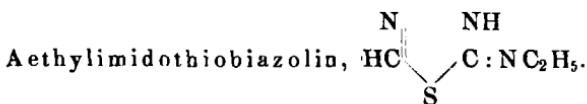
Analyse: Ber. für $C_4H_9N_3SO$.

Procente: N 28.58.

Gef. " " 28.6.

Der Körper ist löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Er zeigt schwach saure Eigenschaften, löst sich in Soda und Alkalien und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt.

Wird Aethylthiosemicarbazid mit Ameisensäure längere Zeit unter Rückfluss über 100° erhitzt, so erhält man einen dicken gelben Syrup, der nach tagelangem Stehen nur wenige Krystalle absetzt.



2 g des Formylkörpers wurden fein gepulvert mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid übergossen. Es findet heftige Reaction statt, die Masse erwärmt sich von selbst, geräth ins Sieden, und es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Acetylchlorids eine verwittert ausschende weisse Krystallmasse. Dieselbe wurde durch Abpressen von der anhaftenden Mutterlauge befreit und aus heissem Alkohol umkristallisiert. Kräftig ausgebildete, rhombenförmige Krystalle vom Schmp. 212° . Das erhaltene Product ist das Chlorhydrat des Aethylimidothiobiazolins.

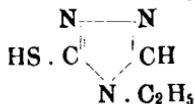
Zur Gewinnung der freien Base, wurde mit Natronlauge übersättigt. In der Flüssigkeit schwimmen Tropfen eines klaren farblosen Oeles von unangenehmem Geruch, welches sofort ausgeäthert wurde. Diese ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten wiederum ein Oel, welches aber beim Anreiben alsbald fest wurde. Die Krystalle waren in Aether nicht mehr leicht löslich, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die Base fühlt sich fettig an und zeigte sich hygroskopisch.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3S$.

Procente: C 37.21, H 5.43.

Gef. " " 37.29, " 5.65.

n-Aethyltriazolthiol = *n*-Aethylmercaptotriazol,



Zur Herstellung dieser Verbindung wurde 1 g des Formylkörpers ungefähr 10—15 Minuten im Schwefelsäurebade etwa 20° über den Schmelzpunkt erhitzt, bis die Reaction, welche sich in starker Blasenentwicklung und Ansammlung von Wassertröpfchen am oberen Rande des zum Schmelzen benutzten Reagenzglases kundgibt, ihr Ende erreicht hatte. Die zu einer gelblichen Flüssigkeit geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten. Das strahlig-krystallinische Product, leicht

löslich in Wasser und Alkohol, wurde aus wenig wässrigem Alkohol umkristallisiert und in feinen, wasserklaren Nadeln vom Schmp. 96—97° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_4H_7N_3S$.

Procente: C 37.21, H 5.42.
Gef. » » 37.19, » 5.58.

Der Körper zeigt im Gegensatz zu dem Imidothiobiazolin saure Eigenschaften; er löst sich schon in kalter Sodalösung vollständig und wird daraus durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure unverändert abgeschieden.

Aus der Lösung in starker Natronlauge krystallisiert ein bei 145° sich zersetzendes Natriumsalz.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_3SNa$.

Procente: Na 15.23.
Gef. » » 15.41.

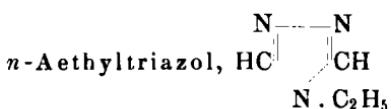
Ammoniakalische Silberlösung scheidet aus der wässrigen Lösung ein krystallisiertes, auch beim Kochen unlösliches und sich nicht schwärzendes Silbersalz ab, welches erst über 300° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_3S\text{Ag}$.

Procente: Ag 46.28.
Gef. » » 45.7.

Mit Kupfersulfat entsteht ein feinflockiger Niederschlag, mit Platinchlorid aus salzsaurer Lösung ein in Nadeln krystallisiertes Salz, das sich erst über 300° zersetzt.

Aus der Lösung in starker Salzsäure scheidet sich die Substanz als solche wieder aus.



Mercaptotriazol wird in dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und diese Operation so oft wiederholt, bis sich unverändertes Ausgangsmaterial nicht mehr nachweisen lässt. Man erhält schliesslich als Rückstand einen dicken Syrup, welcher auf Zusatz von concentrirter Sodalösung das Aethyltriazol als dickes, gelbbraunes, in Wasser lösliches Oel lieferte.

Zur Gewinnung der Verbindung wurde das Ganze mit geglühter Soda zum trockenen Brei angerieben, und dieser zweimal mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben wurde die zurückbleibende syrösse Base mit einigen Tropfen starker Salzsäure eingedampft.

Man erhält dabei Krystalle des Chlorhydrats, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Dieselben wurden in wenig Alkohol gelöst, mit Aether bis zur Trübung versetzt, worauf sich

nach einem Stehen der Körper in unvollständig ausgebildeten rhombischen Krystallen abschied. Schmp. 196°.

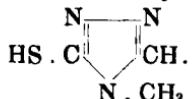
Analyse: Ber. für $C_4H_7N_3 \cdot HCl$.

Procente: N 31.2, Cl 26.5.
Gef. " " 30.97, • 26.0.

1-Formyl-4-Methyl-thiosemicarbazid,
 $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *n*-Methyltriazols dient die Formylverbindung des Methylthiosemicarbazids, welche nach Pulvermacher¹⁾ bereitet wurde. Dieselbe schmilzt nicht bei 168°, wie dort angegeben, sondern bei 148°. Mit Acetylchlorid gab sie das von Pulvermacher beschriebene Biazolinderivat. Aus der Lösung des Formylmethylthiosemicarbazids in Salzsäure krystallisiert dessen gegen 250° schmelzendes Chlorhydrat. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher sich rasch, beim Erwärmen sofort, schwärzt.

n-Methyl-triazolthiol = *n*-Methyl-mercpto-triazol,



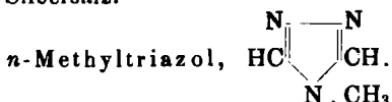
Wird die Formylverbindung einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so treten dieselben Erscheinungen auf, wie sie in der Aethylreihe beobachtet wurden. Nach dem Erstarren der Schmelze wird das Product aus warmem Wasser, in dem es weniger leicht löslich ist als die Aethylverbindung, umkristallisiert und in derben, balkenartigen Krystallen erhalten, die bei 168° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3S$.

Procente: N 36.51.
Gef. " " 36.2.

Der Körper zeigt dasselbe Verhalten wie die entsprechende Aethylverbindung. Er löst sich in Salzsäure und krystallisiert daraus unverändert. In Alkalien löst er sich glatt; aus starker Natronlauge krystallisiert ein Natriumsalz, das bei 130° sintert und gegen 200° sich zersetzt.

Mit Platinchlorid wurde ein in Prismen krystallisirendes Doppel-salz erhalten, mit ammoniakalischem Silbernitrat ein amorphes, doch ganz beständiges Silbersalz.



Nach mehrmaligem Einkochen des Methylmercaptoptriazols mit Wasserstoffsuperoxyd wurde mit concentrirter Sodalösung übersättigt,

¹⁾ Diese Berichte 27, 613.

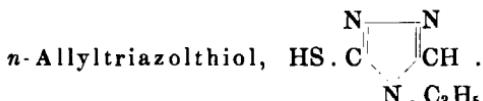
wobei wegen der ungemeinen Löslichkeit der Base weder ein Oel, noch eine sonstige Abscheidung zu beobachten war. Nachdem das Verfahren wie früher bei der Aethylverbindung weitergeführt worden war, wurde die freie Base als Syrup erhalten, welche beim Reiben mit dem Glassstäbe alsbald fest wurde. Die Krystalle zeigten den Schmp. 90°. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, die feste Substanz zieht begeierig Kohlensäure und Wasser an. Eine kleine Probe war an der Luft ungemein rasch zu einem Syrup zerflossen. Zur Analyse wurde das aus Alkohol und Aether umkristallisierte Chlorhydrat verwendet, dessen Schmelzpunkt bei 186° liegt, und das wie das entsprechende Aethyl derivat dargestellt wurde.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3HCl$.

Procente: C 30.12, H 4.18.

Gef. » » 29.56, » 3.96.

Das Methyltriazol lieferte mit Platinchlorid ein aus abgestumpften Säulen bestehendes Doppelsalz, mit Quecksilberchlorid ein Salz, das, aus heissem Wasser umkristallisiert, bei 175° schmilzt und flache, lanzenförmige Tafeln, in Häufchen beisammen liegend, bildet.



Hempel¹⁾ erwähnt in seiner Inauguraldissertation eine Verbindung, die er durch Erhitzen des 1-Formyl-4-allylthiosemicarbazids erhalten, aber nicht näher untersucht hat. Hempel's Analysen stimmen auf die Formel $C_5H_7N_3S$.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3S$.

Procente: C 42.55, H 4.97, N 29.79, S 22.69.

Gef. » » 42.5, » 5.05, » 29.62, » 22.41.

Die Verbindung krystallisiert aus Wasser besitzt den Schmp. 111° und ist in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, löslich. Sie besitzt saure Eigenschaften und ist zweifelsohne als *n*-Allyltriazolthiol aufzufassen.

¹⁾ Ueber 4-Allylthiosemicarbazide und einige Condensationsprodukte derselben, Inaug.-Diss., Berlin 1894, S. 24.