

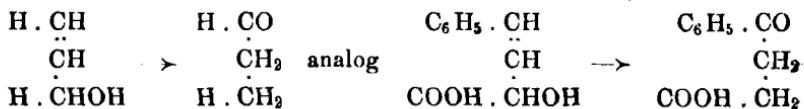
auch Fälle aufzufinden lassen würden, wo Körper ohne Carboxylgruppe aber mit der Gruppe



analog zu reagiren vermöchten.

Der einfachste Körper mit ersterer Gruppe ist der Allylalkohol:  
 $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$ .

Wie nun Salomina<sup>1)</sup> gefunden hat, giebt der Allylalkohol beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren neben Propionaldehyd Methyläthylacrolein. Die Entstehung dieser Körper lässt sich mit Hilfe der Fittig'schen Umlagerung ohne Schwierigkeit wie folgt verstehen:



Der primär gebildete Propionaldehyd aber condensirt sich zum Theil weiter zu Methyläthylacrolein.

Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass diese Umlagerung einer ziemlichen Verallgemeinerung fähig ist.

Strassburg i. E., October 1896.

#### 487. H. v. Pechmann und A. Nold: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Phenylsenföl.

(4. Mittheilung über Diazomethan.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. October.)

Die Neigung der Aethylengruppe, Diazoessigester unter Bildung ringförmiger Complexen zu addiren (Curtius, Buchner), erstreckt sich, wie der Eine von uns gezeigt hat, auch auf das Diazomethan, welches nur mit viel grösserer Leichtigkeit reagirt. Dass dieser Vorgang nicht auf die Aetylbenbindung beschränkt ist, sondern auch bei anderen doppelt gebundenen Atompaaren stattfinden kann, war von vornherein wahrscheinlich. Ueber das Verhalten der Gruppe C:S gegen Diazomethan soll in den folgenden Zeilen berichtet werden.

Vor einiger Zeit wurde mitgetheilt<sup>2)</sup> und durch vorläufige Analysen belegt, dass Phenylsenföl und Diazomethan sich mit einander verbinden. Die Reaction dürfte für Senföle eine allgemeine sein; da Phenylsenföl am leichtesten krystallisirende Producte liefert, wurde die Untersuchung an diesem ausgeführt.

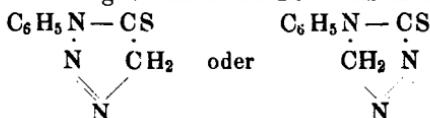
<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, Ref. 699.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 861.

Obwohl die Zahl der Möglichkeiten für die Addition von Diazomethan an Phenylsenföl sehr gross ist, so glauben wir doch auf Grund früherer Erfahrungen und der folgenden Beobachtungen zeigen zu können, dass dabei ein aus je 2 Atomen Kohlenstoff und Stickstoff und 1 Atom Schwefel bestehender Fünfring, ein Thiobiazol, entsteht; die früher geäusserte Vermuthung, dass der neuen Verbindung ein Triazolring zu Grunde liege, war demnach eine irrthümliche. Ueber die Möglichkeit eines Sechsringes s. u.

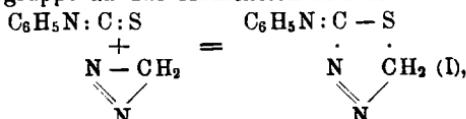
Der Anlagerung des Diazomethans geht höchst wahrscheinlich eine Spaltung des Diazomethanringes voraus. Diese kann entweder zwischen den beiden Stickstoffatomen oder zwischen einem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom stattfinden. Nachdem bei der Addition von Diazomethan oder Diazoessigester an die Aethylengruppe, wie auch aus den Untersuchungen von E. Buchner hervorgeht, die Kohlenstoff-Stickstoffbindung gesprengt wird, darf dies für das Diazomethan auch im vorliegenden Fall als zutreffend angenommen werden.

Dies vorausgesetzt, kann die Vereinigung von Diazomethan und Phenylsenföl  $C_6H_5N : C : S$  immer noch auf zweierlei Weise zu einem fünfgliedrigen Ring führen, je nachdem Stickstoff und Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Schwefel der Senfölgruppe an der Ringbildung teilnehmen. Die 1. Möglichkeit führt zu einem Triazolabkömmling:



worin sich ein Schwefelatom ausserhalb des Ringes befindet und demnach durch Quecksilberoxyd eliminirbar und durch Salpetersäure oxydabel sein sollte. Da keine dieser Reactionen realisirt werden konnte, ist diese Möglichkeit, wie schon oben angedeutet, ausgeschlossen. Somit bleibt nur die 2. Möglichkeit, welche zur Bildung eines schwefelhaltigen Ringes, eines Thiobiazolringes, führt. Es bleibt dabei noch zu entscheiden, ob

I. die Diazogruppe an das Kohlenstoffatom tritt:



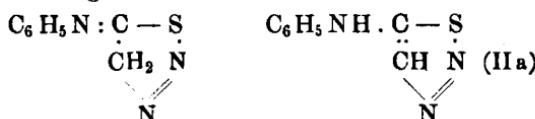
und der Schwefel somit beiderseits mit Kohlenstoff verbunden wird, oder ob

II. die Diazogruppe sich mit dem Schwefelatom verbindet:



und der Schwefel zwischen Kohlenstoff und Stickstoff haftet.

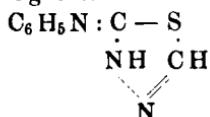
Wir neigen der Ansicht zu, dass Letzteres der Fall ist, dass aber das gebildete Condensationsproduct alsbald eine Umlagerung im r Gleichung:



erfährt, was sowohl mit ähnlichen Erfahrungen bei den Pyrazolsynthesen mittels Diazomethan oder Diazoessigester, als mit dem Verhalten des Körpers (s. u.) im Einklang steht.

Für unsere Auffassung spricht:

1. die Beobachtung, dass die Formel I, resp. die daraus durch eine einfache Atomwanderung entstehende Formel



von Pulvermacher<sup>1)</sup> für eine von der unseren verschiedene Verbindung wahrscheinlich gemacht wurde, welche er durch Condensation von »Phenylthiosemicarbazid« und Ameisensäure erhalten hat;

2. die leichte Spaltung unseres Körpers durch saure Reduktionsmittel. Diese Eigenschaft scheint, wenn die wenigen bisher darüber vorliegenden Beobachtungen den Schluss gestatten, für Thiobiazole, in welchen das Schwefelatom zwischen Kohlenstoff und Stickstoff steht, allgemein zu sein. Jacobson<sup>2)</sup> hat dies nachgewiesen für

das von ihm entdeckte Phenylendiazosulfid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{S} \end{array} \text{N}$ , A.W.

Hofmann u. Gabriel<sup>3)</sup> für das Dibenzylazosulfid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{S} \end{array} \text{N}$

$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CC}_6\text{H}_5 \end{array}$ , einen Vertreter der von Tiemann entdeckten »Azo-

sulfide«; das Verhalten des letzteren gleicht auch insofern dem von uns erhaltenen Thiobiazol, als es wie dieses dabei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerfällt. Uebrigens wäre bei einer nach der Formel I zusammengesetzten Verbindung eine Spaltung durch Reduktionsmittel schon deshalb nicht zu erwarten, weil sie nichts anderes als ein substituirtes Dimethylsulfid ist, und letzteres gegen saure Reduktionsmittel resistent bleibt; in Uebereinstimmung damit wird die oben erwähnte Verbindung von Pulvermacher durch reduzierende Agentien nicht gespalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 613.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 209.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1586.

Für die neue Verbindung bleibt also nur die Formel II resp. die durch Atomwanderung daraus entstehende Formel IIa übrig. Sie ist demnach ein Diphenylamin, worin ein Phenyl durch einen Thiobiazolrest ersetzt ist. Im Einklang damit wird ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch eine Spur Salpetersäure blau gefärbt; ferner liefert sie ein Benzoylderivat, bei dessen Spaltung Benzanilid auftritt, wodurch das Vorhandensein der Phenylamidogruppe bewiesen ist. Sie kann somit als ein (4)-Phenylamido-(3)-thio-(1.2)-biazol oder nach der von Anschütz im Richter'schen Lehrbuch (II, 476) durchgeföhrten speciellen Nomenklatur als ein  $\alpha_1$ -phenylamidirtes Thio[ab]diazol bezeichnet werden. Der ihr zu Grunde liegende Ring tritt hier zum ersten Mal selbstständig auf, nachdem er bisher nur als Benzoderivat in dem Phenylendiazosulfid von Jacobson vorlag. Wie in letzterem so wird er auch in der neuen Verbindung bei höherer Temperatur unter Abspaltung der mit einander verbundenen Stickstoffatome, also ganz so wie der Pyrazolinring (Buchner), zerstört.

Zum Schluss möge nicht unerwähnt bleiben, dass die Addition des Diazomethans an Phenylsenföl scheinbar auch einen Sechsring liefern könnte, wenn die ganze Senfölgruppe N:C:S an der Reaction theilnimmt. Eine einfache Ueberlegung, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, zeigt aber, dass diese Möglichkeit ausgeschlossen werden muss.



Lässt man die aus je 5 ccm Nitrosomethylurethan erhaltene ätherische Diazomethanlösung, welche ca. 1 g davon enthält, mit je 3.2 g Phenylsenföl über Nacht stehen, so krystallisiert bis zum Morgen der grösste Theil des Reactionsproduktes aus, während der Rest aus den Mutterlaugen gewonnen werden kann. Zur Reinigung wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ .

Procente: C 54.2, H 4.0, N 23.7, S 18.1.

Gef.     »     » 54.6,     » 4.4,     » 23.9,     » 18.3, 18.2.

Silberglänzende Blättchen, in den meisten warmen Solventien leicht löslich, nicht in Wasser und Ligroin. Schmp.  $172.5^{\circ}$  unter Zersetzung. Dabei werden  $\frac{2}{3}$  des Stickstoffgehaltes glatt abgespalten. Ber. 15.8, gef. 15.5 pCt.; als weitere Reactionsprodukte wurden Anilin und Spuren eines schwefelhaltigen Körpers nachgewiesen.

Anfangs waren wir geneigt, die Verbindung für identisch mit dem bei  $173^{\circ}$  schmelzenden, äusserst ähnlichen Phenylimidothiobiazolin von Pulvermacher zu halten. Ein direchter Vergleich mit einer von

dem Entdecker dieser Substanz uns gefälligst zur Verfügung gestellten Probe liess aber sofort die Verschiedenheit der beiden Verbindungen erkennen.

In folgender Tabelle sind dieselben übersichtlich zusammengestellt:

	Phenylamidotio-biazol	Phenylimidotio-biazolin
Schmelzpunkt	172.5° unter Zersetzung	173° ohne Zersetzung
Basische Eigenschaften	äusserst schwach	deutlich ausgesprochen
Kochende Säuren	zerstören	wirken nicht ein
Conc. $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NO}_3\text{H}$	blau	—
Zinn und Salzsäure	entwickeln $\text{H}_2\text{S}$	—
Mercurichlorid	fällt	—
Schmp. d. NO-Verbindung	98°	80—81°
» » Acetyl- »	162°	142°

Die Verbindung besitzt weder basische noch saure Eigenschaften; Alkalien und Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, in der Hitze findet Zersetzung statt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Saure Reduktionsmittel entwickeln schon in der Kälte Schwefelwasserstoff. Concentrirte Säuren lösen, Wasser fällt die ursprüngliche Substanz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure blau.

**Mercuriverbindung.** In alkoholischer Lösung fällt Sublimat glänzende Nadelchen, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 193°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3\text{SHgCl}$ .

Procente: Hg 48.6, Cl 8.6.

Gef.    »    » 48.1, » 8.8, 8.2.

#### Trinitroderivat.

Dieses entsteht beim Erwärmen mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure. Zur Darstellung trägt man in die zehnfache Menge warmer concentrirter Salpetersäure ein, fällt nach der stürmischen Reaction mit Wasser und krystallisiert aus heissem Eisessig oder Aceton um.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{NO}_2)_3\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: N 10.3, S 26.9.

Gef.    »    » 10.1, » 27.1.

Orangegelbe Prismen, Schmp. 221°. Schwer löslich. Gegen Säuren beständiger als die ursprüngliche Verbindung. Besitzt saure Eigenschaften, liefert mit Alkalien gelbrothe Lösungen und ein in Alkalien schwerlösliches, nadelförmiges Natriumsalz.

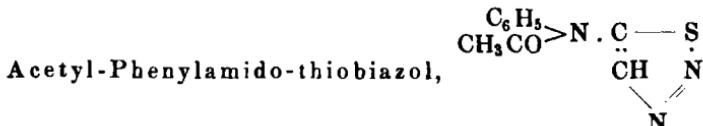
**Nitroso-Phenylamido-thiobiazol.**

Diese Verbindung, das Analogon des Diphenylnitrosamins, erhält man am bequemsten, wenn die alkoholische Lösung des Thiobiazols mit Amylnitrit und Salzsäure versetzt und nach einiger Zeit vorsichtig mit Wasser gefällt wird. Weisse Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 98°. Geben die Liebermann'sche Reaction. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Stehen roth oder blau.

Analyse: Ber. für  $C_8H_6N_4SO$ .

Procente: N 27.2.

Gef.      »      » 27.3.



Durch halbstündiges Erhitzen mit 3 Th. Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat. Man fällt mit Wasser und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Weisse Blättchen, Schmp. 162°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_3SO$ .

Procente: C 54.8, H 4.6, N 19.2.

Gef.      »      » 55.1,    » 5.3,    » 19.2.

**Benzoyl-Phenylamido-thiobiazol.**

Diese dem Acetyl derivat analog zusammengesetzte Verbindung wurde mittels Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnen. Weisse Nadeln, aus verdünntem Alkohol, Schmp. 157°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{11}N_3SO$ .

Procente: N 14.9.

Gef.      »      » 15.1.

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure wurde Benzanilid, Schmp. 161°, erhalten. Daraus folgt, dass Phenyl- und Benzoyl-Gruppe an demselben Stickstoff haften, wodurch das Vorhandensein der Phenylamidogruppe ausserhalb des Ringes bewiesen ist. Dasselbe folgt übrigens auch aus der Eigenschaft der Benzoylverbindung, in concentrirter Schwefelsäure durch einige Körnchen Kaliumdichromat violet zu werden, — eine Reaction (Tafel), welche für Anilide charakteristisch ist.