

Bei der Destillation des Sulfates der Diaminbase erhält man in schlechterer Ausbeute ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus welchem man durch Rectification über Natrium Toluol abscheiden kann.

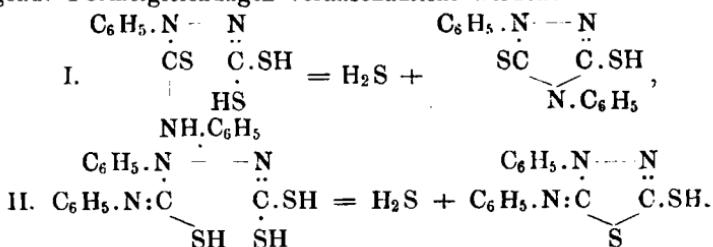
0.1438 g Sbst. (bei 110—111° siedend): 0.4783 g CO<sub>2</sub>. 0.1118 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 91.30, H 8.69.  
 Gef. » 90.71, » 8.69.

Nach dieser Methode werden sich auch noch andere, dihydrierte Kohlenwasserstoffe darstellen lassen. Augenblicklich bin ich beschäftigt, den Zerfall der Phosphate des Parahexahydrophenyldiamins und des Metahexahydrophenyldiamins, sowie die hierbei entstehenden isomeren Dihydrobenzole zu untersuchen. In einer ausführlichen Abhandlung werde ich diesen Gegenstand später anderwärts publiciren.

**46. M. Busch und E. Wolpert: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Dithiocarbazinsäuren.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]  
 (Eingegangen am 30. Januar.)

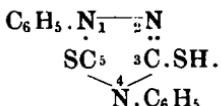
Die Reactionsfähigkeit der Dithiocarbazinsäuren, sowie ihre Neigung zur Bildung ringförmiger Complex<sup>1)</sup>) kommt auch in dem Verhalten dieser Hydrazinderivate gegenüber Senfölen deutlich zum Ausdruck. So vereinigt sich die Phenyl-dithiocarbazinsäure in Form ihres Kaliumsalzes mit Phenylsenföl in alkoholischer Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaction besteht jedoch nicht in einer einfachen Anlagerung des Senföls an die Carbazinsäure, sondern es findet gleichzeitig eine innere Condensation des intermediär gebildeten Thioharnstoffs unter Austritt von Schwefelwasserstoff statt. Da die resultirende Verbindung einerseits stark saure Natur besitzt, andererseits leicht ein Oxydationsprodukt von Disulfid-Charakter, sowie bei energischer Oxydation eine Sulfonsäure liefert, so liegt in derselben zweifellos ein Mercaptanderivat vor; es kommen infolgedessen für den Verlauf der Condensation zwei Möglichkeiten in Betracht, die durch folgende Formelgleichungen veranschaulicht werden:



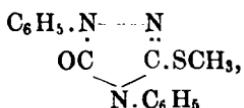
<sup>1)</sup> Vergl. Journ. für prakt. Chem. 60, 25.

Im ersten Falle würde also ein Triazolthiol, im zweiten ein Thiobiazolthiol entstanden sein. — Beufs Aufklärung der Constitution des erhaltenen Körpers haben wir anstatt der leicht veränderlichen Thiolverbindung zur Untersuchung den beständigeren Methyläther herangezogen, der bequem zu erhalten und durch gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet ist. Von einem Thioäther der Formel I sollte man nun erwarten, dass er sich durch Quecksilberoxyd entschwefeln, d. h. der Carbonylschwefel durch Sauerstoff ersetzen lasse, und dass er sich andererseits beim Erhitzen mit Mineralsäuren im Gegensatz zu einer Verbindung der Formel II beständig erweisen werde, bzw. kein Anilin abspalte. Da der in Frage stehende Methyläther tatsächlich ein derartiges Verhalten zeigt, so ist man berechtigt, ihm die der ersten Formel entsprechende Constitution beizulegen, das betreffende Mercaptan demnach zu bezeichnen als  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{S})\text{C}_6\text{H}_5$ .

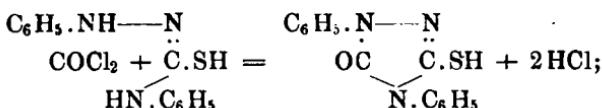
#### 1.4-Diphenyl-5-thiotriazolon-3-thiol:



Das bei der partiellen Entschwefelung des Thioäthers resultirende Diphenyltriazolonthiomethan,



sollte nun identisch sein mit einem Methylsulfid, welches W. Marckwald<sup>1)</sup> durch Methylen eines Körpers gewonnen hat, der seiner Auffassung nach aus  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid und Phosphen nach folgender Gleichung entsteht:

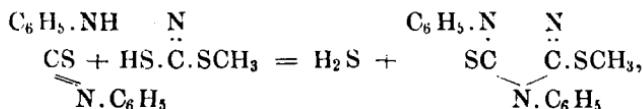


in Wirklichkeit erwies sich aber unser Thioäther als isomer mit demjenigen Marckwald's. Wie in der nachfolgenden Abhandlung von Busch und Holzmann dargelegt ist, hat sich eine Lösung der Frage dahin erbringen lassen, dass dem Marckwald'schen Körper eine andere Constitution zuerteilt werden muss.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung haben wir die interessante Beobachtung gemacht, dass die Reaction zwischen der Phenylthiocarbazinsäure und Phenylsenföl unter veränderten Versuchsbedingungen

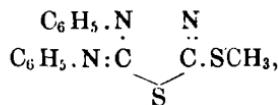
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3103 [1892].

auch den oben durch Formelgleichung II ausgedrückten Verlauf nehmen kann. Als wir nämlich den bereits erwähnten Methyläther, das Diphenylthiotriazolonthiomethan, auf directem Wege aus dem Phenyl-dithiocarbazinsäuremethylester durch Erhitzen desselben mit Phenylsenföl synthetisiren wollten entsprechend der Gleichung:



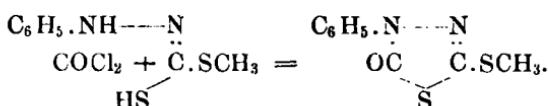
erhielten wir zu unserer Ueerraschung einen Körper, der zwar dieselbe procentische Zusammensetzung, aber ganz andere Eigenschaften wie der erwartete Thioäther besass; der neue Aether schmilzt bereits bei 67°, der erst erhaltene bei 124°. Es lag nahe, den Versuch unter den gleichen Bedingungen auch mit der Dithiocarbazinsäure selbst anzustellen. Durch Erhitzen der Säure — es ist auch in diesem Falle wegen der Unbeständigkeit der freien Säure das Kaliumsalz zu verwenden — mit Phenylsenföl ohne Lösungsmittel entsteht ein Mercaptan, das zwar im Habitus wie auch im Schmelzpunkt dem früher erhaltenen Triazolothiol sehr ähnlich ist; beim Methylenen giebt es aber den letztgenannten Methyläther vom Schmp. 67°, ist also tatsächlich mit dem Triazolothiol isomer. Das zugehörige Disulfid zeigt im Gegensatz zu dem des Triazolothiols basische Eigenschaften.

Der beim Erhitzen des Carbazinsäuremethylesters mit Phenylsenföl sich bildende Thioäther ist nun als **Phenylthiobiazolon-anil-thio-methan**,

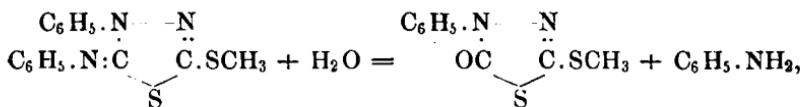


anzusprechen. Für diese Auffassung sind folgende Thatsachen maassgebend gewesen.

Die Substanz wird durch Quecksilberoxyd nicht angegriffen, der Schwefel muss demnach im Ring gebunden sein. Beim Erhitzen mit Salzsäure erfolgt Abspaltung von Anilin; das neben Anilin entstehende Spaltungsproduct ist identisch mit **Phenylthiobiazolon-thiomethan**, welches wir andererseits aus dem **Phenyldithiocarbazinsäuremethylester** und Phosgen aufbauen konnten:



Der durch Salzsäure eingeleitete Spaltungsprozess kann sich demnach nur in folgender Weise vollziehen:

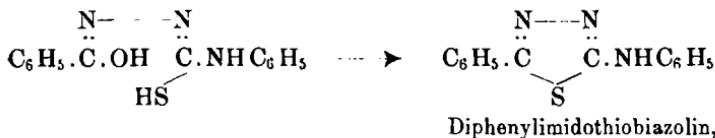


womit zugleich die Constitution des fraglichen Thioäthers als bewiesen zu erachten ist.

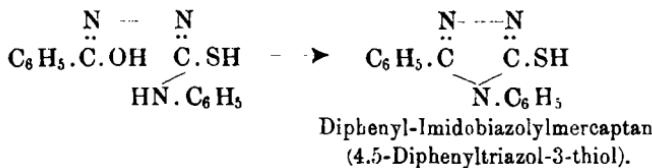
Die Versuche wurden einerseits noch auf die *p*-Tolyl- und  $\alpha$ -Naphthalenthioicarbazinsäure, andererseits auf *p*-Tolyl- und Allyl-Senföl mit gleichem Erfolge ausgedehnt; nur zeigte sich das letztgenannte Senföl — wie in manchen anderen Fällen — bedeutend träger in seiner Wirkung.

Die vorliegende Untersuchung zeigt also, dass man es je nach Wahl der Versuchsbedingungen in der Hand hat, aus Dithiocarbazinsäuren und Senfölen — letztere mit einer gewissen Einschränkung — zu Biazolon- oder Triazolon-Abkömmlingen zu gelangen.

Dieser Befund erinnert an das Verhalten des 1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazids, welches nach einer interessanten Untersuchung von Marckwald und Bott<sup>1)</sup> unter dem Einfluss von Acetylchlorid,

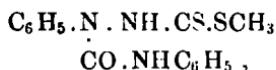


mit Benzoylchlorid dagegen



liefert.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass Phenyleyanat sich gegenüber dem Phenylthioicarbazinsäuremethylester nicht analog Phenylsenföl verhält; hier bleibt die Reaction vielmehr auf halbem Wege, d. h. bei der Bildung des entsprechenden Harnstoffs,



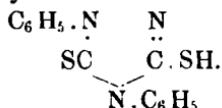
stehen; eine Condensation unter Abspaltung von Wasser oder Schwefelwasserstoff war nicht zu erreichen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2914 [1896].

Die Dithiocarbazinsäure erleidet unter der Einwirkung des Cyanats Zerfall in die Komponenten, Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin.

### Experimentelles.

#### 1.4-Diphenyl-5-thiotriazolon-3-thiol.



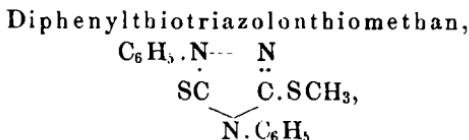
Phenyldithiocarbazinsaures Kalium wird in circa 50-prozentigem Alkohol gelöst und die molekulare Menge Phenylsenföl mit soviel Alkohol hinzugefügt, dass die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur klar bleibt; nach Zugabe von etwas concentrirter Natron- oder Kalilauge überlässt man die Flüssigkeit 12—15 Stunden sich selbst. Der Zusatz von Aetzkali ist erforderlich, da sonst die Ausbeute an Triazolon durch Bildung nicht näher untersuchter Nebenprodukte sehr beeinträchtigt wird; man nimmt auf 30 g Kaliumsalz circa 20 ccm Lauge. Die Reactionsflüssigkeit wird schliesslich noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 70—80° erwärmt; die Vollendung des Proesses ist daran erkenntlich, dass eine Probe der Lösung auf Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid sofort eine rein gelbe Fällung — Disulfid — liefert, während bei Gegenwart von unveränderter Carbazinsäure der Niederschlag dunkel- oder schmutzig-gelb ist. Das Reactionsproduct wird durch Salzsäure im Ueberschuss gefällt, und zwar erhält man es bei vorsichtigem Zusatz der Säure und Kühlen der Flüssigkeit gleich als gelbliche Kristallmasse. Durch Digeriren mit warmem Alkohol, wodurch das stets als Nebenprodukt entstehende Phenylthiourethan entfernt wird, und Umkristallisiren aus Eisessig wird das Mercaptan in gelben Nadeln gewonnen, die für die weitere Verarbeitung hinlänglich rein sind. Da der Körper sehr leicht eine partielle Oxydation zu dem entsprechenden Disulfid erfährt, so zeigt er, in der eben angegebenen Weise behandelt, meist keinen scharfen Schmelzpunkt.

Für die Analyse wurde deshalb eine Probe in der Art gereinigt, dass die Substanz nochmals in verdünntem Ammoniak aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und nach dem Trocknen unter möglichstem Luftabschluss aus Benzol umkristallisiert wurde. Wir erhielten so derbe, wasserhelle, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die nur mehr schwach gelblich gefärbt erscheinen und bei 177—178° schmelzen; sie sind schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 58.94, H 3.86, N 14.74, S 22.46.  
Gef. » 59.28, » 3.99, » 14.71, • 22.59.

Wird das vorstehende Mercaptotriazolon in wenig Alkohol unter Zugabe der entsprechenden Menge Kalilauge gelöst und Jodmethyl in

geringem Ueberschuss hinzugefügt, so erstarrt die Flüssigkeit nach wenigen Minuten zu einem dicken Krystallbrei von weissen Nadeln, die den Methyläther des Mercaptans, das



darstellen. Aus Alkohol umkrystallisiert, erweicht die Substanz bei  $119^{\circ}$  und schmilzt bei  $120^{\circ}$ . Mitunter wird statt dessen ein bei  $124^{\circ}$  erweichendes und bei  $125^{\circ}$  schmelzendes Product erhalten, das bei der Analyse die gleiche Zusammensetzung aufwies. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Alkali wird der niedrig schmelzende Körper (I) in den anderen (II) umgewandelt. Beide Formen krystallisiren aus Alkohol in schönen, langen Nadeln und zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse.

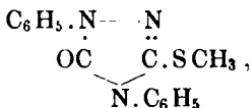
Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in heissem Alkohol und schwer löslich in Gasolin.

Da wir eine derartige Erscheinung bei dem analog gebauten, unten zu beschreibenden Tolylphenylthiotriazolonthiomethan nicht beobachten konnten, trotzdem wir wiederholt darnach fahndeten, so dürfen hier wohl zwei physikalisch verschiedene Modificationen vorliegen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. C 60.20, H 4.35, N 14.05.  
 Gef. bei Körper I » 60.60, » 4.81, » 14.17.  
 » » » II » 60.47, » 4.63, » 14.00.

Der Methyläther tauscht beim Behandeln mit Quecksilberoxyd ein Schwefelatom gegen Sauerstoff aus; dieser Process vollzieht sich erst vollständig beim Erhitzen der Benzol-Lösung im Einschlussrohr bei  $150^{\circ}$ . Die Reaction war nach zweistündigem Erhitzen beendet; die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung lieferte beim Verdunsten des Benzols eine farblose Krystallmasse, die aus Alkohol in würfelförmigen Prismen krystallisierte. Der Schmelzpunkt liegt bei  $103^{\circ}$ . Der Körper löst sich in Aether, sehr leicht in Benzol und warmem Alkohol, schwer dagegen in kaltem Alkohol, er ist unlöslich in Wasser. Basische Eigenschaften sind nicht vorhanden.

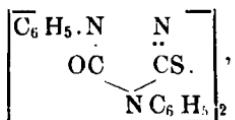
Die Analyse ergab Zahlen, die dem erwarteten,



1.4-Diphenyltriazol-3-thiomethan entsprechen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ . Ber. C 63.60, H 4.59, N 14.84, S 11.31.  
 Gef. » 63.88, » 5.01, » 15.04, » 11.28.

Denselben Körper kann man auch direct aus dem Thiotriazolon-thiol durch Behandeln mit Quecksilberoxyd und Methyliren des entstandenen Entschwefelungsproductes erhalten. Die partielle Entschwefelung des Thiotriazolonthiols, welche in der gleichen Weise wie die des Methylsulfids vorgenommen wurde, führt zunächst zu einem schwer löslichen, bei 227° schmelzenden Product, das jedenfalls das Disulfid des Mercaptans,



vorstellt: dasselbe wird durch Behandeln mit Natriumamalgam in verdünntem Alkohol leicht in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung wird nun durch verdünnte Salzsäure ein krystallinischer Körper gefällt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 135° schmolz. Da diese Verbindung beim Methyliren den Methyläther vom Schmp. 103° ergab, so liegt in ihr zweifellos das Diphenyltriazolonthiol vor. Wir haben das Mercaptan selbst nicht weiter untersucht, da die Ausbeute an demselben eine sehr mangelhafte war.

Das Diphenylthiotriazolonthiomethan erleidet beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure keine Veränderung; selbst als wir die Temperatur bis auf 200° steigerten, liess sich in dem Rohrinhalt, dem behufs Lösung des Methyläthers etwas Eisessig hinzugefügt war, kein Anilin nachweisen. Auf Zusatz von Wasser fiel unverändertes Thiotriazolonthiomethan aus, während aus dem Filtrat geringe Mengen des oben beschriebenen Methylsulfids vom Schmp. 103° isolirt werden konnten; unter den genannten Bedingungen hatte also nur eine theilweise Entschwefelung des Thiotriazolons stattgefunden.

#### Diphenylthiotriazolonsulfsonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}.\text{SO}_3\text{H}$ .

Die Sulfosäure wird in Form des Kaliumsalzes bei der Oxydation des Diphenylthiotriazolonthiols mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat gewonnen. Das Mercaptan wird mit der erforderlichen Menge Kalilauge in Wasser aufgenommen und Kaliumpermanganat in 2-prozentiger Lösung eingetropft. Das Filtrat vom Braunstein liefert beim Eindampfen eine fast farblose Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen Nadeln vom Schmp. 343° anschiesst.

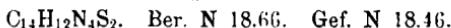
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}.\text{SO}_3\text{K}$ . Ber. K 10.51, S 17.24.  
Gef. » 10.42, » 17.08.

Durch gelindere Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid und Jod, wird das Thiotriazolonthiol in das entsprechende

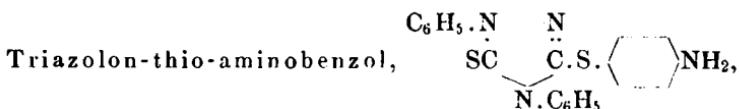
**Disulfid,  $(C_{14}H_{10}N_3S_2)_2$ .** übergeführt. Für die Darstellung desselben bewährte sich die Oxydation mit Jod am besten. Man versetzt die alkoholische Lösung des Kaliummercaptids mit der berechneten Menge Jod in Alkohol und fällt das Disulfid mit Wasser; es löst sich leicht in Chloroform und krystallisiert daraus auf Zusatz von Alkohol in gelben Nadelchen, die bei  $147-148^\circ$  schmelzen.

Das Diphenylthiotriazolondisulfid verhält sich gegen Ammoniak und Aminbasen ganz analog den Dithiobiazolondisulfiden<sup>1)</sup>; die diesbezüglichen Versuche sind von Hrn. Gust. Obermiller ausgeführt worden.

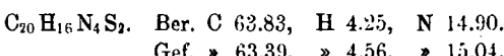
**Disulfid und Ammoniak:** Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak wird das Disulfid sehr leicht gelöst unter Spaltung in Diphenylthiotriazolonylhydrothiamin,  $C_{14}H_{10}N_3S.NH_2$ , und Ammoniummercaptid. Das Hydrothiaminderivat wird auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in gelblich-weissen Nadelchen gefällt, die aus Ligroin umkrystallisiert werden können; es ist löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Schmp.  $130^\circ$ . Bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung, schnell beim Erwärmen erfolgt wie bei den früher l. c. beschriebenen Hydrothiaminen Rückbildung des Disulfids unter Abgabe von Ammoniak.



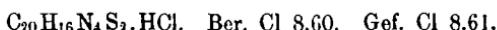
**Disulfid und Anilin:** Das Disulfid wird in wenig absolutem Alkohol fein suspendiert und mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten kommt das entstandene



krystallinisch zur Abscheidung. Aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Gasolin gewinnt man die Base in gelblichen, derben Nadeln, die bei  $175^\circ$  schmelzen. Sehr schwer löslich in Äther, auch schwer in Alkohol, selbst in der Wärme, löslich dagegen in heissem Benzol, sowie am leichtesten in Chloroform.



Das Chlorhydrat krystallisiert aus Alkoholäther in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Das Salz wird von Alkohol leicht aufgenommen, in Wasser dissociert es.

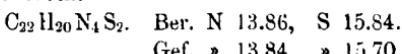



---

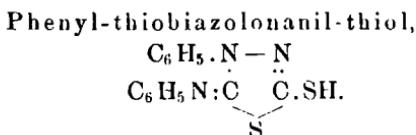
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 60, 29.

Das vorliegende Sulfid erweist sich gegen salpetrige Säure als primäre Base; man erhält eine Benzolösung, die sofort mit  $\beta$ -Naphthol kuppelt. Dabei resultirt ein schön orangerother Azo farbstoff, der aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmp. 243° krystallisiert und sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig karmoisinrother Farbe löst.

**Disulfid und Monoäthylanilin:** Die Reaction vollzieht sich unter denselben Bedingungen und ganz analog wie beim Anilin. Es resultirt das Triazolon-thio-äthylaminobenzol,  $C_{14}H_{10}N_3S_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2C_2H_5$ : derbe, gelbe Krystalle (aus Benzol-Gasolin), die bei 182° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Chloroform.



Die Base liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosamin, womit ihre secundäre Natur erwiesen ist. Das in salzsaurer alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit leicht erhältliche Nitrosamin lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und bildet, so gereinigt, lange, gelbliche Nadeln, die bei 127° schmelzen. Der Körper giebt die Liebermann'sche Reaction, ist löslich in Aether, leicht in Benzol und Chloroform.

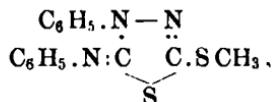


Erhitzt man äquimolekulare Mengen phenyldithiocarbazinsaures Kalium und Phenylsenföl im Oelbade auf 115°, so schmilzt die Masse unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung zusammen, und man erhält schliesslich ein dickflüssiges gelbes Oel, dass sich leicht mit Alkohol aufnehmen lässt. Versetzt man diese Lösung mit verdünntem Ammoniak oder Sodalösung, so kommt zunächst eine reichliche Menge Thiocarbanilid zur Abscheidung, während aus dem Filtrat durch Salzsäure ein weisses Product saurer Natur gefällt wird; letzteres wird von warmem Alkohol ziemlich reichlich aufgenommen und setzt sich aus dieser Lösung in kleinen spießigen Blättern ab. Schmp. 171 bis 172°. Kaum löslich in Aether und Benzol.

Die leicht oxydable Substanz giebt sich in ihrem ganzen Verhalten als Mercaptanderivat zu erkennen; mittels Eisenchlorid erhält man ein Disulfid, das aus Chloroform-Alkohol in gelben Nadelchen krystallisiert und bei 106—107° schmilzt. Ausser durch den Schmelzpunkt unterscheidet es sich namentlich durch seine Basicität von dem oben beschriebenen Disulfid des Diphenylthiotriazolontbiols; es löst sich in concentrirter Salzsäure farblos auf; ebenso wird die gelbe

Lösung in Chloroform durch Salzsäure sofort entfärbt. Es sei übrigens noch erwähnt, dass man beim Umkristallisiren dieses Disulfids mit einiger Vorsicht zu Werke gehen muss, da es leicht ölig ausfällt. Aus vorstehendem Biazolonthiol entsteht beim Methylen das

Phenyl-thiobiazolonanil-thio-methan,



welches leichter und in weit besserer Ausbeute direct aus dem Phenylthiocarbazinsäuremethylester und Phenylsenföl aufgebaut werden kann. Zur Darstellung auf letztergenanntem Wege werden äquimolekulare Mengen der Componenten im Oelbade bei 120° zusammengeschmolzen, wobei Schwefelwasserstoff in Strömen entweicht; sobald eine Gasentwicklung nicht mehr bemerkbar ist, löst man das entstandene gelbe Oel in Alkohol, verdünnt mit Wasser bis zur Trübung, worauf man die Lösung durch Zusatz von Aether wieder klärt und an einem kühlen Ort stehen lässt. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich dann das Methylsulfid in grossen, wohl ausgebildeten, farblosen bis schwach gelblichen prismatischen Säulen oder Tafeln ab. Es wird von Benzol und Aether sehr leicht aufgenommen, weniger leicht von Alkohol, nicht von Wasser; concentrirte Salzsäure löst es unter Salzbildung. Das Salz dissociirt auf Zusatz von reichlich Wasser. Die Base schmilzt bei 67°.

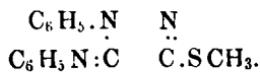
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. C 60.20, H 4.35, N 14.05, S 21.40

Gef. » 60.21, » 4.55, » 14.06, » 21.28.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der salzauren alkoholischen Lösung der Base in kleinen braunen Drusen ab, die unter dem Mikroskop als Haufwerke derber Blättchen erschienen.

$(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2.\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 19.32. Gef. 18.83.

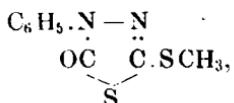
Bei der Reduction des Methyläthers mit Natriumamalgam in verdünntem Alkohol wird der Biazoloncomplex zerstört; da unter den Zerfallsproducten Diphenylbarnstoff gefunden wurde, so geht die Aufspaltung des Ringes zum Theil jedensfalls in der durch den punktierten Strich angedeuteten Richtung vor sich:



Das Thiobiazolonthiomethan vermag an Quecksilberoxyd keinen Schwefel abzugeben, dagegen spaltet es beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Anilin ab. Der Spaltungsprocess wird bereits bei einer Temperatur von 150° eingeleitet, ist jedoch erst vollendet bei

achtstündigem Erhitzen auf 180°. Zur Isolirung des neben Anilin entstandenen Spaltungsproductes wurde der Rohrinhalt mit der 3—4-fachen Menge Wasser versetzt und mit Aether extrahirt; der mit Chlорcalcium getrocknete Auszug hinterliess beim Abdestilliren des Aethers ein braunes, unangenehm riechendes Oel, dass nach längerer Zeit theilweise zu concentrisch gruppirten, derben Nadeln erstarrte; der Schmelzpunkt derselben lag bei 40°. Die Krystalle wurden zur Entfernung des anhaftenden Oeles auf Thon gestrichen und dann mit Gasolin aufgenommen; aus dieser Lösung kamen beim Kühlen in Eismischung weisse, feine Nadeln zur Abscheidung, die bei 38.5° schmolzen. Der Körper, der aus dem ölichen Spaltungsproduct nur in relativ geringer Menge gewonnen werden konnte, ist seinem ganzen Verhalten und Aussehen nach zweifellos identisch mit

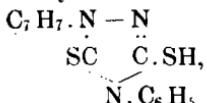
Phenylthiobiazolonthiomethan,



dass wir anderseits aus Phenylthiocarbazinsäuremethylester und Phosgen synthetisiren konnten. Der Ester (3 g), in Benzol gelöst, wurde zu diesem Zweck mit Phosgen in 20-procentiger Toluollösung (10 g) zwei Stunden im Rohr auf 100° erhitzt; beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein braunes Oel zurück, das auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol krystallinisch erstarrte. Die Lösung in Gasolin lieferte bei starker Abkühlung wieder die oben erwähnten, weissen Nadeln, die einen etwas höheren Schmelzpunkt 40—41° zeigten. Beide Producte sind indifferent gegen Säuren und Alkalien, äusserst leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol, Benzol und Gasolin.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}_2$ . Ber. N 12.50. Gef. 12.73.

1-Paratoly-4-phenyl-5-thiotriazolon-3-thiol,



aus Phenylsenföl und *p*-Tolylthiocarbazinsäure. Die Einwirkung von Phenylsenföl auf das *p*-tolylthiocarbazinsäure Kalium<sup>1)</sup> wurde in der gleichen Weise wie bei dem Phenyl derivat eingeleitet; übrigens lässt sich die Reaction wesentlich beschleunigen, wenn man die alkoholische Lösung der Componenten direct auf dem Wasserbade langsam anwärm und schliesslich einige Zeit bei Siedetemperatur erhält. Das durch Salzsäure gefällte Triazolonthiol krystallisirt aus Eisessig in hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Vollkommen rein

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 60, 219.

erhält man das Mercaptan durch Aufnehmen des Rohproducts in verdünntem Ammoniak, Fällen mit Salzsäure und Umkristallisiren aus Benzol. Glasglänzende, wasserhelle Nadeln, die bei 162 — 163° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform.

$C_{15}H_{13}N_3S_2$ . Ber. C 60.20, H 4.35.

Gef. » 60.14, » 4.44.

Nimmt man das Tolylphenylthiotriazolonthiol mit ganz verdünnter Natronlauge auf und fügt concentrirte Lauge bis zur Trübung hinzu, so kristallisiert das Natriumsalz,  $C_{15}H_{12}N_3S_2Na$ , nach einiger Zeit in glänzenden, wasserhellen Nadeln oder Prismen aus, die beim Liegen schnell milchig-trüb werden. Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in concentrirter Alkalilauge.

$C_{15}H_{12}N_3S_2Na$ . Ber. Na 7.16. Gef. Na 6.76.

Das Disulfid des Tolylphenylthiotriazolonthiols wird aus der salzauren alkoholischen Lösung des Mercaptans auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid als festes, gelbes Product gefällt, das nur von Chloroform leicht aufgenommen wird und daraus durch Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 205° zur Abscheidung gebracht wird. Aus der mit alkoholischer Salzsäure versetzten Chloroform-Lösung kristallisiert das Disulfid unverändert aus, ist also nicht basischer Natur.

$(C_{15}H_{12}N_3S_2)_2$ . Ber. C 60.40, H 4.03.

Gef. » 60.02, » 4.17.

Die Mercaptoverbindung setzt sich mit Jodmethyl in alkalisch alkoholischer Lösung sehr leicht und glatt um, wobei das

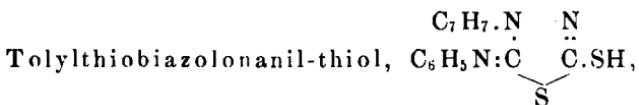
Tolylphenylthiotriazolon-thio-methan,  $C_{15}H_{12}N_3S.SCH_3$ , das in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, bald zur Abscheidung kommt. Durch Umkristallisiren aus genanntem Lösungsmittel gewinnt man das Sulfid in glänzenden, flachen, farblosen Nadeln, die bei 153° schmelzen.

$C_{16}H_{15}N_3S_2$ . Ber. C 61.34, H 4.80, N 13.41, S 20.45.

Gef. » 61.53, » 5.06, » 13.76, » 20.83.

Es sei hier noch erwähnt, dass wir bei der Einwirkung von Pheuylsenföl auf tolyldithiocarbazinsaures Kalium in alkoholischer Lösung in einem Falle ein Gemenge des eben beschriebenen Triazolonthiols und des gleich anzuführenden Thiobiazolonthiols erhielten; es fiel hier beim Ansäuern der Reactionsflüssigkeit mit Salzsäure ein öliges Product nieder, das durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol in zwei verschiedene Bestandtheile zerlegt werden konnte. Der schwerer lösliche, zuerst auskrystallisirende Körper lieferte beim Methylieren einen Methyläther vom Schmp. 68° (siehe unten), während der in der Lösung verbleibende einen solchen vom Schmp. 153° gab. Danach scheint also unter gewissen Umständen auch der Biazol-

complex beim Arbeiten in Alkohol entstehen zu können; bei späteren Darstellungen des Triazolonthiols sind wir dem Biazolderivat übrigens nicht wieder begegnet.



wird erhalten beim Zusammenschmelzen von paratolyldithiocarbazinsaurem Kalium mit Phenylsenföl bei  $120^\circ$ . Der Schmelze wird durch Sodalösung das entstandene Mercaptan entzogen und letzteres durch Salzsäure als weisse, amorphe Masse niedergeschlagen, die aus Alkohol in glänzenden, gelblichen Blättchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei  $162-163^\circ$ , also fast bei der gleichen Temperatur wie der des isomeren, oben beschriebenen Thiotriazolonthiols.

Im Gegensatz zu dem Thiotriazolonthiol ist die vorliegende Verbindung fast unlöslich in Aether und Benzol, sie löst sich in Alkohol bei Siedetemperatur, leicht in Chloroform.

Das Thiobiazolonthiol ist von dem Isomeren ferner sowohl durch sein Disulfid wie den Methyläther leicht zu unterscheiden. Das Disulfid, gewonnen durch Oxydation des Mercaptans mit Eisenchlorid, schiesst aus Chloroform-Alkohol in glänzenden, gelben Nadelchen an, die bei  $130^\circ$  schmelzen. Die gelbe Chloroformlösung wird durch alkoholische Salzsäure entfärbt; es entsteht das Chlorhydrat des Disulfids, welches mittels Aether als farbloses Oel abgeschieden wird.

$(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S}_2)_2$ . Ber. C 60.40, H 4.03.  
Gef. » 60.14, » 4.40.

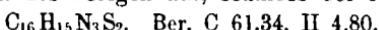
Das

Tolylthiobiazolonanil-thio-methan,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S}.\text{SCH}_3$ , aus der Thiolverbindung und Jodmethyl, ist durch die Schönheit seiner Krystalle ausgezeichnet. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung und fügt dann Aether bis zum Klarwerden hinzu, so erfüllt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit centimeterlangen, wasserhellen Nadeln von diamantähnlichem Glanz; bei langsamem Verdunsten des Aethers bilden sich klare, sechsseitige, schön ausgebildete Prismen. Die Substanz erweicht bei  $66^\circ$  und schmilzt bei  $68^\circ$ . Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. C 61.34, H 4.80.  
Gef. » 61.02, » 5.14.

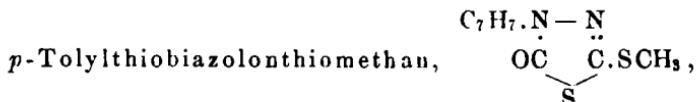
Denselben Körper erhielten wir auch, als wir molekulare Mengen *p*-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester und Phenylsenföl bei  $130^\circ$  erhitzten, bis der Schmelze kein Schwefelwasserstoff mehr entwich.

Das nach dieser Methode dargestellte Präparat, welches im Uebrigen ganz das Aussehen des vorigen hat, schmolz bei 68—69°.



Gef. » 61.64, » 5.28.

Der vorstehende Methyläther wird gleich dem entsprechenden Derivat der Phenylreihe beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 180° unter Abspaltung von Anilin in eine Ketoverbindung, das



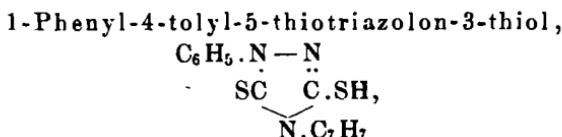
übergeführt. Das Rohproduct bildete ein bräunliches, schwer krystallisirendes Oel, welches noch geringe Mengen eines basischen Bestandtheiles enthielt; letzterer wurde aus der ätherischen Lösung durch Fällen mit alkoholischer Salzsäure entfernt und der Aetherrückstand mit kaltem Gasolin durchgeschüttelt, wobei der grössere Theil aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Gasolins hinterblieb wieder ein Oel, das nun aber beim Verrühren mit wenig Alkohol zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrte. Schmp. 52°. Die Ausbeute war auch hier eine mangelhafte.



Derselbe Körper lässt sich in grösserer Menge durch Einwirkung von Phosgen auf den *p*-Tolylthiocarbazinsäuremethylester darstellen. Zu dem Zwecke behandelten wir den Ester in Benzollösung mit überschüssigem Phosgen ca. 1/2 Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade, destillirten das Lösungsmittel ab und krystallisierten den ölichen Rückstand aus Alkohol-Aether um. Beim Verdunsten des Aethers fielen farblose Nadeln oder derbe Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 52° besasssen und sich in den gebräuchlichen Solventien sehr leicht lösten. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte zudem die gleiche Zusammensetzung mit dem vorhin beschriebenen Körper.



Wir haben die Untersuchung schliesslich noch auf einige andere Senföle und Dithiocarbazinsäuren ausgedehnt und geben im Folgenden nur die Eigenschaften der nach den obigen Methoden dargestellten Verbindungen in Kürze wieder.

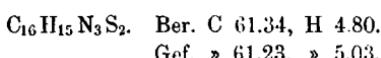


bildet sich bei der Einwirkung von Paratolylsenföl auf die alkalisch-alkoholische Lösung von phenyldithiocarbazinsaurem Kalium. Die An-

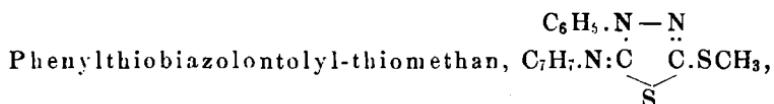
wendung von Wärme ist in diesem Falle zu vermeiden, da sonst die Reaction durch Bildung von Nebenproducten — u. a. Tolylthiourethan — ungünstig beeinflusst wird; man überlässt die Reactionsflüssigkeit sich selbst (ca.  $1\frac{1}{2}$  Tag), bis die Eisenchloridreaction die Beendigung des Proesses anzeigen. Das durch Aufnehmen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigte Mercaptan krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, gelben Nadelchen, die bei  $178^{\circ}$  schmelzen.



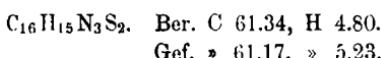
Der zugehörige Methyläther bildet feine, glänzende Blättchen, aus nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung auch Nadeln; er schmilzt bei  $152^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt liegt also dem des isomeren 1-Tolyl-4-phenylthiotriazolonthiomethans sehr nahe.



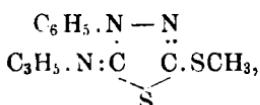
#### Das isomere



wird erhalten beim Zusammenschmelzen von Phenyldithiocarbazinsäuremethylester mit Paratolylsenföl bei  $130^{\circ}$ ; die ölige Schmelze erstarrt beim Verreiben mit wenig Alkohol sofort krystallinisch. Aus Alkohol in farblosen, derben, gefiederten Blättern. Schmp.  $101^{\circ}$ .



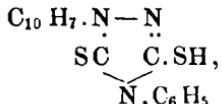
Wie bereits eingangs erwähnt, gelang es nicht, Allylsenföl mit phenyldithiocarbazinsaurem Kalium in Alkohol in Reaction zu bringen; auch beim directen Erhitzen dieses Senföls mit Phenyldithiocarbazinsäuremethylester, wobei wir die Temperatur schliesslich bis  $145^{\circ}$  steigerten, scheint der Proces nur zum geringen Theil in der gedachten Richtung zu verlaufen. Aus der braunen, ölichen Schmelze konnte nach tagelangen Stehen eine minimale Menge kleiner Krystalle isolirt werden, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei  $183^{\circ}$  schmolzen. Das Product besass einen Stickstoffgehalt, der annähernd dem des erwarteten Phenylthiobiazolonallylimid-thiomethan,



entspricht.



1 -  $\alpha$  - Naphtyl - 4 - phenylthiotriazolonthiol,



aus  $\alpha$ -naphtyldithiocarbazinsaurem Kalium und Phenylsenföl in Alkohol.  
Aus Alkohol in schnurartig an einander gereichten kugeligen Aggregaten.  
Schmp. 120°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. N 12.54. Gef. N 12.99.

Das zugehörige Methylsulfid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S.SCH}_3$ , stellt kleine, in Alkohol schwer lösliche Nadeln dar, die bei 197—198° schmelzen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. C 65.33, H 4.80.

Gef. » 65.79, » 4.75.

Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit dem  $\alpha$ -Naphtyldithiocarbazinsäuremethylester auf 130—140° resultierte ein dickflüssiges, nicht fest werdendes Öl; bei längerem Stehen einer Lösung in Alkohol-Aether bildeten sich schliesslich einige derbe Krystalle, deren Menge jedoch zu einer weiteren Untersuchung nicht hinreichte. Der Schmelzpunkt wurde bei 143—145° gefunden.

Schliesslich haben wir noch das Verhalten von Phenylcyanat gegenüber der Phenyldithiocarbazinsäure studirt; dabei zeigte sich, dass das Cyanat weder mit der Säure, noch mit deren Kaliumsalz analog wie Phenylsenföl in Reaction tritt. Bei wiederholten Versuchen bekamen wir stets schwefelfreie Producte — ein Zeichen, dass die Dithiocarbazinsäure unter dem Einfluss des genannten Agens zerfällt. Der beständigere Methylester der Carbazinsäure liefert dagegen mit Phenylcyanat in Benzollösung ein Anlagerungsproduct der Form



2.4-Diphenylsemicarbazid-1-dithiocarbonssäure-methylester,

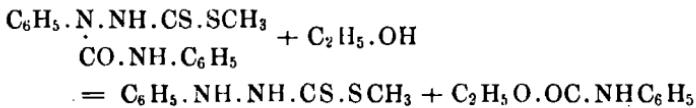
welcher sich sofort als dicker Krystallbrei ausscheidet und aus Alkohol in weissen Nadeln anschiesst. Er schmilzt bei 186° und wird von Alkohol und Eisessig ziemlich leicht aufgenommen, auch von siedendem Benzol und Chloroform, kaum von Aether und Ligroin.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}_2$ . Ber. N 13.25, S 20.19.

Gef. » 13.48, » 20.41.

Unsere Versuche, das vorliegende Harnstoffderivat zu einem Ringmolekül durch intramolekulare Abspaltung von Wasser oder Schwefelwasserstoff zu condensiren, blieben ohne positives Ergebnis. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung im Rohr auf 100° trat noch keine Veränderung ein; als wir die Temperatur auf 120° steigerten, zerfiel

das Moleköl unter Rückbildung von Phenylthiocarbazinsäuremethylester. Entsprechend der Gleichung



tritt jedenfalls der Cyanatrest in Form von Phenylurethan aus.

---

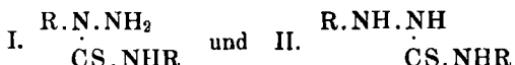
#### 47. M. Busch und Herm. Holzmann: Ueber die isomeren Thiosemicarbazide.

[Untersuchung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen; mitgetheilt von M. Busch.]

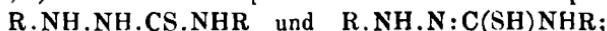
(Eingegangen am 30. Januar.)

W. Marckwald<sup>1)</sup> hat vor mehreren Jahren auf Grund einer Beobachtung beim Diphenylthiosemicarbazid die interessante That-sache constatirt, dass die Dialkylthiosemicarbazide in je zwei Isomeren existiren, einer labilen ( $\alpha$ -) und einer höher schmelzenden, stabilen ( $\beta$ -) Form. Die labile Configuration entsteht, wenn man die Vereinigung von Hydrazin und Senföl bei niedriger Temperatur sich vollziehen lässt; sie geht sehr leicht — bereits beim Umkristallisiren aus Alkohol — in die stabile Form über.

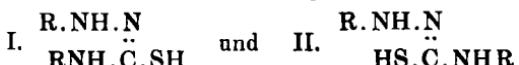
Zur Erklärung dieser Isomerie waren drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: 1) konnte Structurisomerie im Sinne der beiden Formeln



vorliegen; 2) die Isomeren entsprechen den beiden desmotropen Formen



oder schliesslich 3) die Isomerie ist durch eine Verschiedenheit in der räumlichen Lagerung der Atome bedingt, wie sie in den Formeln



zum Ausdruck kommt.

Marckwald kommt in der citirten Arbeit bekanntlich zu dem Schluss, dass eine Stereoisomerie im Sinne der letztverzeichneten Formeln vorliege. Die Gründe, welche den genannten Forscher zu dieser Auffassung bestimmen, liegen einerseits in der so leicht erfol-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3098 [1892].