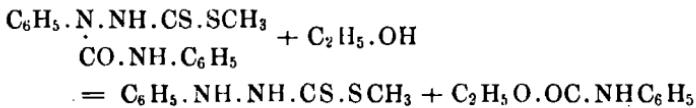


das Moleköl unter Rückbildung von Phenylthiocarbazinsäuremethylester. Entsprechend der Gleichung



tritt jedenfalls der Cyanatrest in Form von Phenylurethan aus.

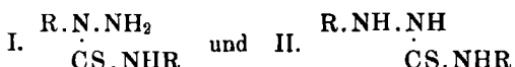
47. M. Busch und Herm. Holzmann: Ueber die isomeren Thiosemicarbazide.

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

(Eingegangen am 30. Januar.)

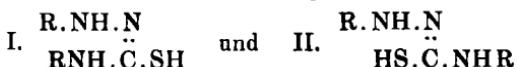
W. Marckwald¹⁾ hat vor mehreren Jahren auf Grund einer Beobachtung beim Diphenylthiosemicarbazid die interessante That-sache constatirt, dass die Dialkylthiosemicarbazide in je zwei Isomeren existiren, einer labilen (α -) und einer höher schmelzenden, stabilen (β -) Form. Die labile Configuration entsteht, 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

R.NH.NH.CS.NHR und R.NH.N:C(SH)NHR; oder schliesslich 3) die Isomerie ist durch eine Verschiedenheit in der räumlichen Lagerung der Atome bedingt, wie sie in den Formeln

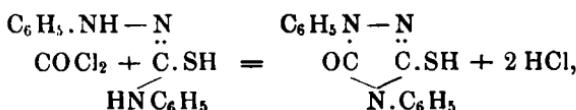


zum Ausdruck kommt.

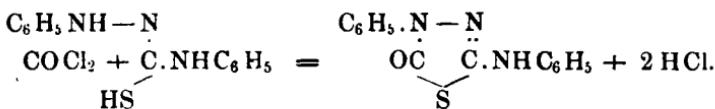
Marckwald kommt in der citirten Arbeit bekanntlich zu dem Schluss, dass eine Stereoisomerie im Sinne der letztverzeichneten Formeln vorliege. Die Gründe, welche den genannten Forscher zu dieser Auffassung bestimmen, liegen einerseits in der so leicht erfol-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3098 [1892].

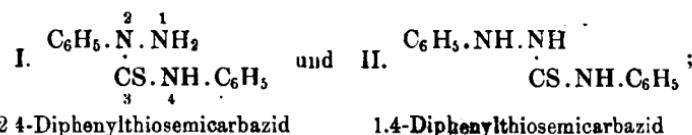
genden Umwandlung der labilen in die stabile Form, hauptsächlich aber andererseits in dem verschiedenen Verhalten der beiden Diphenylthiosemicarbazide gegen Phosgen, durch welches zugleich in einfacher und eleganter Weise eine Entscheidung über die jedem der beiden Isomeren zukommende räumliche Configuration erbracht schien. Das labile (α)-Diphenylthiosemicarbazid vereinigt sich nämlich mit Phosgen unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure zu einer Verbindung mit Mercaptan-Charakter, weshalb Marckwald den Verlauf des Prozesses in folgender Weise interpretiert:



das Reactionsproduct also als einen Triazolonabkömmling (Diphenylimidobiazolonylmercaptan) auffasst. Das stabile Semicarbazid liefert dagegen mit Phosgen nach Freund¹⁾ das Phenyl-Anilido-thiobiazol im Sinne der Gleichung:



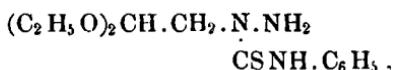
So klar und einleuchtend hiernach die Deduction Marckwald's auch erscheint, so erhoben sich mir doch Zweifel an der Richtigkeit derselben, als ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit E. Wolpert (vergl. die Abhandlung in diesem Heft, S. 304) auf eine Verbindung stiess, die ihrem Aufbau und ihrem Verhalten nach ein Triazolonderivat eben der Form sein musste, die Marckwald für das aus Phosgen und α -Diphenylthiosemicarbazid hervorgehende Product annimmt; in Wirklichkeit erwiesen sich die beiden Verbindungen jedoch als isomer. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs habe ich neuerdings in Gemeinschaft mit H. Holzmann das Studium der isomeren Thiosemicarbazide wieder aufgenommen; dabei hat sich, wie gleich vorausgeschickt sei, nun thatsächlich die Marckwald'sche Auffassung als irrthümlich erwiesen. Wir konnten vielmehr den Nachweis erbringen, dass die beiden Diphenylthiosemicarbazide structurisomer im Sinne der ersten der eingangs angeführten Formeln sind:



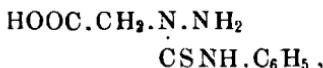
¹⁾ Diese Berichte 23, 2821 [1890].

und zwar kommt dem labilen Thiosemicarbazid die Formel I, dem stabilen die Formel II zu. Die Umlagerung der labilen in die stabile Form beruht also auf einer Wanderung des Senfölrestes vom α - zum β -Stickstoff des Phenylhydrazins; dieser Vorgang ist um so bemerkenswerther, als er mit solcher Leichtigkeit von Statten geht, ein Umstand, der auch Marckwald u. a. verleitet hat, die Möglichkeit einer Structurisomerie in gedachtem Sinne als ausgeschlossen zu betrachten.

Dass Senföl entgegen der früheren Annahme sich an den α -Stickstoff primärer Hydrazine anzulagern vermag, ist übrigens inzwischen auch von E. Fischer und P. Hunsalz¹⁾ beim Acetallylphenyl-thiosemicarbazid,

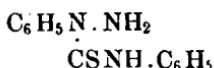


sowie von W. Traube und E. Hoffa²⁾ bei der Hydrazinoessigsäure beobachtet worden, welch' letztere sich mit Phenylsenföl zur Phenylthioamidothydantoinsäure,



vereinigt. Wenn bei diesen Thiosemicarbaziden keine Umlagerung in dem gedachten Sinne bemerkt worden ist, so dürfte dies dem Umstände zuzuschreiben sein, dass beide Verbindungen unter Bedingungen, bei denen eine Wanderung des Senfölrestes erfolgen sollte, eine anderweitige Umwandlung, eine innere Condensation, erfahren.

Was die Einwände anbetrifft, die Marckwald weiterhin gegen die Möglichkeit einer Structurverschiedenheit der Thiosemicarbazide in's Feld führt, so ist Folgendes zu bemerken. Die Angabe Marckwald's, dass das α -Diphenylthiosemicarbazid basische Eigenschaften, die man von einem Hydazinderivat der Form

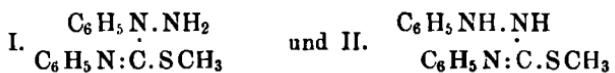


erwarten sollte, nicht besitze, beruht auf einem Versehen; die α -Verbindung ist vielmehr u. a. gerade durch ihre Basicität von dem Isomeren unterschieden, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man die ätherischen Lösungen der Isomeren mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Während die Lösung der β -Verbindung vollkommen klar bleibt, fällt aus der anderen das Chlorhydrat sofort in Form eines weissen krystallinischen Pulvers nieder. Wenn die basische Natur nicht stärker ausgeprägt erscheint — das Salz wird durch Wasser zerlegt —, so liegt darin in Rücksicht auf den Charakter der

¹⁾ Diese Berichte 27, 2203 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 31, 162 [1898].

Verbindung als Thioharnstoffderivat nichts Absonderliches. Auffallen muss allerdings, dass das α -Diphenylthiosemicarbazid, wie Marckwald anführt, nicht mit Essigsäureanhydrid reagiert; es hat sich jedoch gezeigt, dass das genannte Agens sofort eine Umlagerung in die β -Form bewirkt.

Das Studium des 2.4-Diphenylthiosemicarbazids bietet überhaupt insofern eine gewisse Schwierigkeit, als bei Eingriffen in das Molekül meist eine mehr oder minder vollständige Umlagerung in die 1.4-Verbindung stattfindet. Es bedeutete deshalb eine wesentliche Erleichterung für unsere Untersuchung, als wir die labile Verbindung in einer beständigen Form fassen konnten. Marckwald hatte bereits gefunden, dass die beiden Diphenylthiosemicarbazide Jodmethyl zu addiren vermögen, wobei die Jodhydrate der am Schwefel methylierten Semicarbazide gebildet werden; beide Salze sind beständig, d. h. eins lässt sich nicht in das andere umwandeln. Die diesen Salzen entsprechenden Basen, die früher als dickflüssige Oele erhalten wurden, lassen sich nun bequem direct darstellen, indem man Jodmethyl auf die alkalisch alkoholische Lösung der Semicarbazide bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt, und zwar gewinnt man die Methylverbindungen auf diese Weise ohne Schwierigkeit gleich in reiner, krystallisirter Form. In diesen leicht zugänglichen Thioäthern bot sich uns nun vermöge ihrer grossen Reactionsfähigkeit ein treffliches Material für die weitere Untersuchung dar, als deren wesentliches Ergebnis der einwandfreie Beweis zu betrachten ist, dass den Basen die Constitutionsformeln

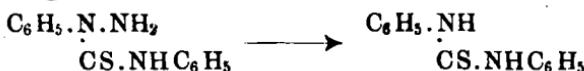


zukommen, wo I dem Methyläther des α -, II dem des β -Diphenylthiosemicarbazids entspricht.

Im Folgenden legen wir die Gründe dar, die zu der neuen Auffassung geführt haben; und zwar seien zunächst die Reactionen der beiden Diphenylthiosemicarbazide, alsdann diejenigen der Methyläther in vergleichender Uebersicht zusammengestellt.

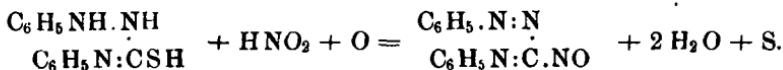
A. Verhalten der beiden Diphenylthiosemicarbazide.

1. Gegen salpetrige Säure: Das α -Diphenylthiosemicarbazid wird durch salpetrige Säure ziemlich glatt in Thiocarb-anilid übergeführt,



Die Verbindung zeigt also das Verhalten eines asymmetrisch-disubstituirten Hydrazins; das zunächst zu erwartende Nitrosoderivat ist gleich den Nitrosaminen anderer acylirter Amine nicht existenz-

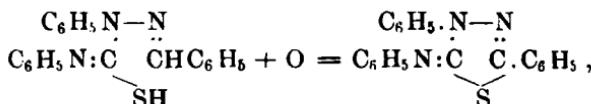
fähig oder sehr unbeständig. — Das β -Diphenylthiosemicarbazid wird unter dem Einfluss der salpetrigen Säure zu einem Azokörper¹⁾ oxydiert, während gleichzeitig die Sulphydrylgruppe durch die Nitrosogruppe ersetzt wird, ein Process, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



2. Verhalten gegen Benzaldehyd: Entsprechend seiner Natur als asymmetrisch disubstituiertes Hydrazin erfolgt beim α -Diphenylthiosemicarbazid glatt Condensation zu der entsprechenden Benzyldenverbindung,



dieselbe kann durch Oxydation mit Eisenchlorid unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff zum Diphenylthiobiazolonanil,



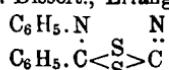
condensirt werden; die Oxydation verläuft also analog wie beim Benzalthiosemicarbazon, das nach Young & Eyre (Chem. Centralblatt 1901, I, 35) durch Eisenchlorid in Aminophenylthiobiazol übergeführt wird. — Die β -Verbindung erfährt auch bei längerem Erhitzen mit Benzaldehyd im Wasserbad keinerlei Veränderung. Eine Einwirkung erfolgt hier erst bei einer Temperatur von 130°, und zwar resultirt in wenig glatter Reaction ein sehr hoch schmelzendes Product, das sich identisch erwies mit dem bereits früher von Busch und Ridder²⁾ beschriebenen Körper $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$.

3. Einwirkung von Phosgen. Das Verhalten des α -Diphenylthiosemicarbazids gegen Phosgen ist, wie bereits ausgeführt wurde,

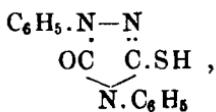
¹⁾ Diese Verbindung wurde früher (Ber. 29, 1686 [1896]) als ein Tetrazolonderivat aufgefasst; eine eingehendere Untersuchung (vergl. O. Lusch, Inaug.-Dissert., Erlangen 1899), die in nächster Zeit veröffentlicht werden soll, hat jedoch ergeben, dass obige Formel der Natur der fraglichen Verbindung (die übrigens eine Umlagerung in ein farbloses Isomere erleidet) besser entspricht.

B.

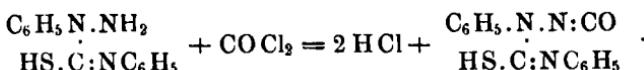
²⁾ Ber. 30, 853 [1897]. Es ist mittlerweile diese Verbindung auf einem dritten Wege synthetisiert worden, der zugleich Aufschluss über die Constitution erbracht hat; der Körper bildet sich nämlich ziemlich glatt bei der Einwirkung von Anilin auf Diphenylisodithiobiazolon, das neueren Versuchen zufolge (vergl. Kamphausen, Inaug.-Dissert., Erlangen 1900) die Zusammensetzung



von Marckwald zum Gegenstand eingehenderen Studiums gemacht und dem Reactionsproduct die Formel,



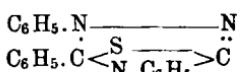
ertheilt worden; letzteres müsste deshalb identisch sein mit dem von Busch und Wolpert durch partielle Entschwefelung des Diphenylthiotriazolonthiols gewonnenen Derivat, was jedoch nicht zutrifft, wie in der vorhergehenden Abhandlung schon erwähnt wurde. Marckwald's Begründung der obigen Formel beruht wesentlich auf dem Nachweis der SH-Gruppe. Bei unserer Auffassung von dem molekularen Aufbau des α -Diphenylthiosemicarbazids ist obige Constitutionsformel natürlich ausgeschlossen; es kann vielmehr unter Berücksichtigung des Umstandes, dass 1. Phosgen und Semicarbazid zu gleichen Molekülen zusammentreten und 2. das Reactionsproduct sich als Mercaptan ausweist, zunächst nur die folgende Formel in Frage kommen.



Mit dieser Formulirung steht im Einklang, dass man durch Methyiren der fraglichen Mercaptoverbindung denselben Thioäther erhält, der andererseits bei der Einwirkung von Phosgen auf den Methyläther des α -Diphenylthiosemicarbazids entsteht.

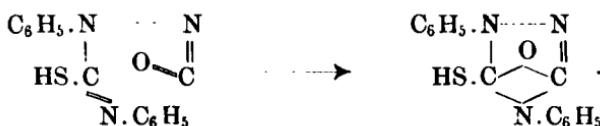
Der neuen Formel steht jedoch das Verhalten der fraglichen Verbindung insofern entgegen, als die Gegenwart der Atomgruppe .N:CO sich in einer gewissen Reactionsfähigkeit äussern müsste, die aber tatsächlich nicht vorhanden ist. Unter dem Einfluss oxydirender Agentien lässt sich, wie Marckwald gezeigt hat, die SH-Gruppe durch Wasserstoff ersetzen; der Methyläther spaltet ferner in Gegenwart von Alkali sehr leicht Methylmercaptan ab, wobei die Thiomethan-Gruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird; beide Reactionen zeigen jedenfalls, das dem mit dem Schwefel verbundenen Atomcomplex eine erhebliche Beständigkeit innewohnt.

besitzt; daraus leitet sich für das in Frage stehende Condensationsproduct die Formel:



ab. — Ich werde demnächst eine ausführlichere Mittheilung über diese interessante Körperklasse folgen lassen. B.

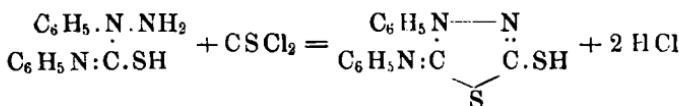
Wir haben deshalb nach einem Ausdruck gesucht, der diese Beständigkeit des Moleküls besser wiederspiegelt und glauben einen solchen in einer Configuration gefunden zu haben, die in der Weise entstanden zu denken ist, dass das oben angeführte Carbonylderivat durch einen anderen Ausgleich der Valenzen eine Umwandlung folgender Art erfährt



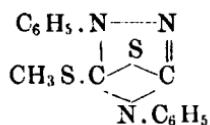
Wenn auch zu bedenken ist, dass die in der ersten Formel vorhandene Atomgruppe = N — N:CO nicht unbedingt dieselbe Labilität wie die Gruppe RN:CO der Isocyanate besitzen muss, so wird man doch der zweiten Formel den Vorzug geben, so lange Hydraziniso-cyanatderivate der in Rede stehenden Art nicht bekannt sind.

Das β -Diphenylthiosemicarbazid vereinigt sich nach Freund (l. c.) mit Phosgen, wie Eingangs bemerkt, zum Phenyl-anilidothiobiazolon.

4. Einwirkung von Thiophosgen: Merkwürdiger Weise reagiert Thiophosgen mit dem α -Diphenylthiosemicarbazid nicht analog dem Phosgen; es resultiert in diesem Falle vielmehr ein Körper, der sich identisch erwies mit dem von Busch und Wolpert (l. c.) beim Zusammenschmelzen von Phenylsenföl mit Phenylthiocarbazinsäure erhaltenen Phenyl-thiobiazolonanilthiol. Thiophosgen muss deshalb folgendermaßen in das Molekül des Semicarbazids eingreifen



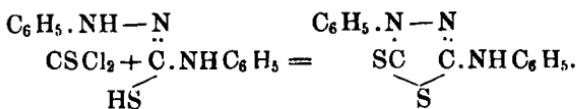
Dieses Mercaptabiazol liefert gleich dem von Busch und Wolpert beschriebenen einen Methyläther, der bei 67° schmilzt und tatsächlich nicht identisch ist mit dem aus Thiophosgen und Methyl- α -diphenylthiosemicarbazid sich bildenden Thioäther; letzterer muss vielmehr analog dem entsprechenden Körper aus Phosgen, nach den früheren Erörterungen, also nach der Formel



constituirt sein.

β -Diphenylthiosemicarbazid liefert mit Thiophosgen einen schwach basischen Körper, der nach den ausgedehnten Untersuchungen

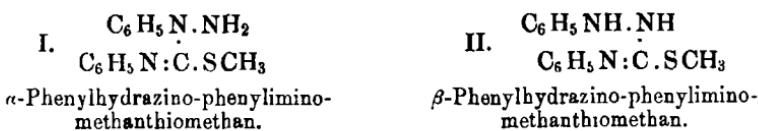
Freund's und seiner Schüler¹⁾ als Phenylanilidodithiobiazolon angesprochen werden darf.



B. Verhalten der Methyläther der beiden Diphenylthiosemicarbazide.

In den methylirten Thiosemicarbaziden befindet sich die Methylgruppe an Schwefel gebunden, beide Verbindungen spalten unter verschiedenen Bedingungen Methylmercaptan ab. Bei dem Ersatz des Sulfhydrylwasserstoffes durch Methyl werden die beiden Semicarbazide in kräftige Basen verwandelt, die selbst mit Essigsäure beständige Salze bilden. Durch den Eintritt des Methyls ist die α -Configuration fixirt; alle Versuche durch Kochen der salzauren Lösung oder Erhitzen über den Schmelzpunkt eine Umlagerung zu bewerkstelligten verliefen resultatlos. Diesem Befunde ist zu entnehmen, dass die Umlagerung des labilen Diphenylthiosemicarbazids in die stabile Form auf einer intermediären Abspaltung und Wiederaulagerung von Phenylsenföl beruht, die bei der methylirten Verbindung, wie leicht ersichtlich, ausgeschlossen ist.

Was die Nomenklatur anbetrifft, so würde man die beiden Thioäther als Abkömmlinge des Methanthiomethans $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ nennen können:



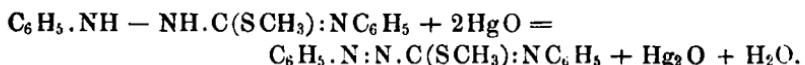
Der Kürze halber und im Anschluss an die bisherige Bezeichnung wollen wir jedoch im Folgenden die Methylverbindung des 2.4-Diphenylthiosemicarbazids als α -Methyläther, den Aether der 1.4-Verbindung als β -Methyläther bezeichnen; es ist damit zugleich angedeutet, dass in dem einen Falle der Senfölrest sich am α -Stickstoff, im anderen Fall am β -Stickstoff des Phenylhydrazins befindet.

1. Fehling'sche Lösung reagirt mit dem α -Methyläther erst beim Erwärmen, während sie durch den β -Aether bereits in der Kälte reducirt wird.

2. Aehnlich verhält sich Quecksilberoxyd. Die Lösungen des α -Methyläthers erleiden bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Veränderung, während diejenigen des Isomeren sich in kürzester

¹⁾ Diese Berichte 24, 1478 [1891].

Zeit roth färben, indem Oxydation zu dem entsprechenden Azokörper erfolgt:



3. Salpetrige Säure führt den α -Methyläther in ziemlich glatt verlaufender Reaction unter Elimination eines Stickstoffatoms in den bekannten Methyläther des Thiocarbanilids über

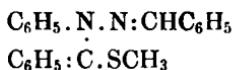


Der β -Methyläther wird durch das genannte Agens zu dem eben erwähnten Azokörper oxydiert.

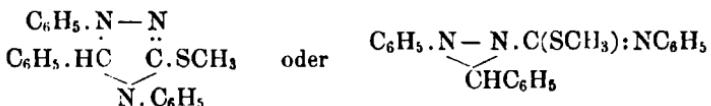
4. Benzolsulfochlorid gegenüber erweist sich die α -Verbindung als eine primäre, das Isomere als eine secundäre Base.

5. Schwefelkohlenstoff wird nur von dem α -Methyläther addirt, wobei in normaler Weise die entsprechende Dithiocarbazinsäure bzw. deren Salz mit der Base gebildet wird.

6. Verhalten gegen Benzaldehyd. Der α -Methyläther vereinigt sich mit Benzaldehyd unter lebhafter Erwärmung des Gemisches zu der entsprechenden Benzyliden-Verbindung,



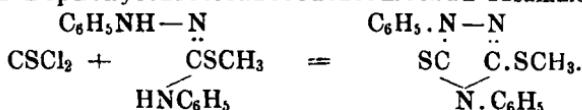
Dahingegen findet beim β -Methyläther eine Condensation erst bei Wärmezufuhr statt. Den Daten der Analyse zufolge ist das Condensationsproduct durch Vereinigung gleicher Moleküle der Componenten unter Austritt von Wasser entstanden; demselben wird demgemäß eine der beiden Formeln



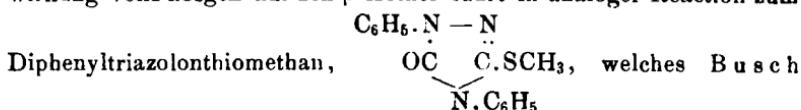
zuzuertheilen sein. Wir glauben, die erstere bevorzugen zu sollen, da erfahrungsgemäß der dreigliedrige Complex $\begin{array}{c} \text{N}-\text{N}. \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$ für gewöhnlich nicht entsteht, vielmehr in Verhalten des β -Methylesters gegen Phosgen wie Thiophosgen eine Tendenz zur Bildung des Triazolringes zu erkennen ist. Die neue Verbindung wird demnach als Triphenyl-dihydrotriazolthiomethan anzusprechen sein.

7. Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen: Das Verhalten der beiden Chloride gegenüber dem α -Methyläther ist bereits

oben besprochen worden. Die β -Verbindung tritt mit Thiophosgen zum Diphenylthiotriazolonthiomethan zusammen:

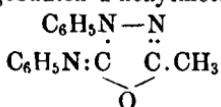


Da derselbe Körper anderseits durch Methyliren des von Busch und Wolpert l. c. aus Phenylsenföl und Phenylthiocarbazinsäure erhaltenen Diphenylthiotriazolonthiols resultirt, dessen Constitution als feststehend gelten darf, so ist in diesem Befunde ein weiterer Beweis für die angegebene Formel des β -Methyläthers zu erblicken. Die Einwirkung von Phosgen auf den β -Aether führt in analoger Reaction zum

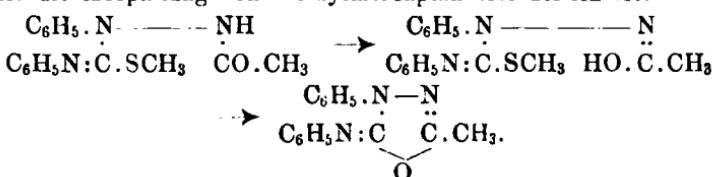


und Wolpert wiederum bei partiellem Entschwefeln des eben genannten Thiotriazolonthiomethans gewannen.

8. Einwirkung von Essigsäureanhydrid: Das Verhalten dieses Säureanhydrids gegen den α -Methyläther ist insofern beachtenswerth, als hier in charakteristischer Weise die Tendenz zur Bildung des beständigen Biazolcomplexes zu Tage tritt. Essigsäureanhydrid greift in lebhafter Reaction in das Molekül des Semicarbazids ein, wobei Methylmercaptan entweicht. Da das Reactionsproduct in allen Eigenschaften mit dem von Freund¹⁾ aus Acetylphenylhydrazin und Phenylisocyanchlorid aufgebauten Phenylmethylbiazolonenanil,



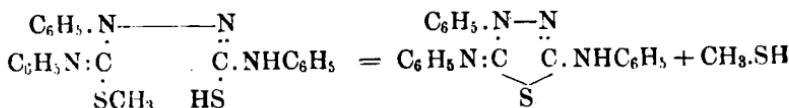
übereinstimmt, so ist der Verlauf der in Frage stehenden Reaction in der Weise zu denken, dass in der ersten Phase des Proesses eine Acetylverbindung gebildet wird, die sich in die Enolform umlagert und dann die Condensation zum Biazolring erfolgt, wozu in diesem Falle die Abspaltung von Methylmercaptan erforderlich ist:



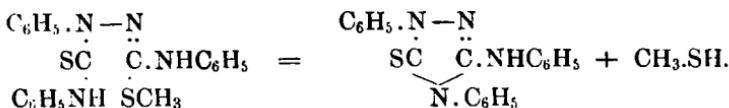
Auf den β -Methyläther wirkt Essigsäureanhydrid erst beim Erwärmen ein, auch bleibt in diesem Falle die Reaction merkwürdigweise bei der Bildung einer Monacetylverbindung stehen.

¹⁾ Dieso Berichte 26, 2872 [1893].

9. Während die beiden Thiosemicarbazide gegen Phenylsenföl indifferent sind, nehmen die Aether mit Leichtigkeit ein Mol. Senföl auf, in beiden Fällen unter Abspaltung von Methylmercaptan. Verlief der Process bei beiden Thioäthern in der gleichen Richtung, so könnte ein und derselbe Körper entstehen, der Versuch entschied jedoch nicht in diesem Sinne. Aus dem α -Methyläther und Phenylsenföl, die übrigens sofort unter Wärmeentbindung mit einander reagiren, erhielten wir einen Körper, der mit einem von Freund¹⁾ aus β -Diphenylthiosemicarbazid und Phenylisocyanchlorid gewonnenen Biazolon identifiziert werden konnte. Die Reaction vollzieht sich hier demgemäß unter intermediärer Bildung eines Thioharnstoffes im Sinne folgender Gleichung:



Da nun aus der Reaction zwischen dem β -Methyläther und Phenylsenföl, die wesentlich träger verläuft, eine isomere Verbindung hervorgeht, so dürfte hier der Ringschluss wohl zu einem Triazol-complex führen:



Einen Anhaltspunkt für diese Annahme fanden wir auch in der Beobachtung, dass die Substanz an Quecksilberoxyd Schwefel abzugeben vermag; da es jedoch nicht gelang, das entschwefelte Product als solches zu fassen, so sei die vorstehende Formel mit Vorbehalt gegeben.

Schliesslich müssen wir noch darauf hinweisen, dass das Fehlen der Isomerie bei den aus asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen und Senfölen hervorgehenden Trialkylthiosemicarbaziden, $R_2\text{N.NH.CS.NHR}$, das von Marckwald l. c. an einer Reihe von Derivaten constatirt worden ist, in der neuen Auffassung seine einfachste Erklärung findet, insofern hier eben eine Anlagerung des Senföls an den α -Stickstoff des Hydrazins ausgeschlossen ist. Merkwürdig ist dagegen, dass das 1-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid nur in einer, und zwar allem Anschein nach in der sonst labilen α -Form existirt²⁾. Marckwald und Sedlaczek²⁾, die die Verbindung studirt haben, geben allerdings an, dass das fragliche Thiosemicarbazid durch salpetrige Säure nicht in Methylphenylthioharnstoff übergeführt werde, sondern unter Abspaltung von Phenylsenföl zerfalle, was der

¹⁾ Diese Berichte 26, 2873 [1893]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2920 [1896].

Eine von uns auf Grund gelegentlicher früherer Versuche bestätigen kann. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass das Senföl dem intermediär gebildeten Thioharnstoff entstammt, und deswegen darf der Versuch mit salpetriger Säure nicht ausschlaggebend sein. Da uns das erforderliche Material nicht zur Hand war, so haben wir vorerst auf die Entscheidung der Frage verzichten müssen.

Experimentelles.

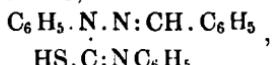
Einwirkung von salpetriger Säure auf α -Diphenylthiosemicarbazid.

Wird das Semicarbazid in Eisessig fein suspendirt und Nitritlösung in geringem Ueberschuss hinzugefügt, so tritt in kürzester Zeit fast vollständige Lösung ein; das rothbraune Filtrat färbt sich auf Zusatz von Wasser grünlich, während gleichzeitig ein krystallinisches Product gefällt wird, das beim Umkristallisiren aus Alkohol die bekannten, glänzenden Blättchen des Thiocarbanilids vom Schmp. 152° lieferte. Bei dem Process wird übrigens auch ein Theil des α -Diphenylthiosemicarbazids in die β -Verbindung umgelagert; denn aus der essigsauren Reactionsflüssigkeit erhielten wir beim Neutralisiren mit Ammoniak ein rothes, langsam krystallinisch erstarrendes Öl; dasselbe erwies sich als die aus dem β -Diphenylthiosemicarbazid unter dem Einfluss der salpetrigen Säure entstehende Nitrosoazoverbindung (vergl. die Einleitung).

Verhalten der Diphenylthiosemicarbazide gegen Benzaldehyd.

I. Das α -Diphenylthiosemicarbazid vereinigt sich mit Benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur. Wird das Semicarbazid mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd erhitzt, so giebt sich der Beginn der Reaction bald durch Abscheidung von Wasser zu erkennen; nach ungefähr einer halben Stunde ist die Einwirkung beendet. Das Reactionsproduct scheidet sich aus alkoholischer Lösung in stark glänzenden, schwach gelblichen oder farblosen Nadeln ab, die bei 167—168° schmelzen und bei 220° unter Aufschäumen sich zersetzen. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Benzol, auch löslich in Aether, dagegen schwer in Alkohol und Ligroin; beim Kochen mit Mineralsäuren wird Benzaldehyd abgespalten. Die Verbindung besitzt schwach saure Natur, sie löst sich nicht in wässrigem, wohl aber in alkoholischem Kali bei gelindem Erwärmen ziemlich leicht und zwar krystallisiert aus dieser Lösung das Kaliumsalz in feinen, verfilzten, weissen Nadeln aus. Das Salz wird durch Wasser sofort zerlegt; es sintert gegen 180° zusammen und ist bei 240° noch nicht geschmolzen. Es zeigt sich

hier das gleiche Verhalten wie bei den Thiosemicarbaziden selbst, die ebenfalls nur in alkoholischer Lösung zur Salzbildung befähigt sind. Dies deutet schon darauf hin, dass beim Eintritt des Aldehyds in das Molekül die C.SH-Gruppe intact geblieben und das Condensationsproduct die normale Benzylidenverbindung des 2.4-Diphenylthiosemicarbazids,



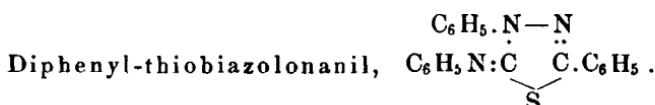
darstellt, womit auch die Daten der Analyse in Einklang stehen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 72.31, H 5.14, N 12.69, S 9.67.

Gef. » 72.47, » 5.32, » 12.72, » 9.61.

Die Benzylidenverbindung setzt sich in alkalisch-alkoholischer Lösung sofort mit Jodmethyl um; es resultiert eine Methylverbindung, die aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 127—128° krystallisiert und identisch ist mit der später beschriebenen, aus dem Methyläther des 2.4-Diphenylthiosemicarbazids zu erhaltenden Benzylidenverbindung.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid verliert die vorliegende Benzylidenverbindung 2 Atome Wasserstoff, wobei sie unter Ringschluss übergeht in



Man löst die Benzylidenverbindung in soviel Alkohol, dass beim Abkühlen auf Zimmertemperatur keine Ausscheidung mehr erfolgt und setzt überschüssige alkoholische Eisenchlorid-Lösung hinzu. Im Verlauf einiger Stunden erfüllt sich dann die Flüssigkeit mit verfilzten Nadelchen, die nach einmaligem Umkristallisieren das Oxydationsproduct im Zustand vollkommener Reinheit darstellen. Schöne, seiden-glänzende, feine Nadeln, die bei 184—185° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Ligroin, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Der Körper ist indifferent gegen Säure wie gegen Alkali, durch verdünnte Mineralsäuren wird er auch bei Siedetemperatur nicht verändert.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 72.95, H 4.56.

Gef. » 72.69, » 4.62.

II. Auf das β -Diphenylthiosemicarbazid wirkt Benzaldehyd erst über 120° ein, und zwar erfolgt die Reaction unter lebhaftem Aufschäumen der Masse und Entweichen von Wasserdämpfen; sobald die Gasentwicklung nachgelassen, steigert man die Temperatur bis gegen 160°, wobei zuweilen bereits eine krystallinische Ausscheidung in der flüssigen Masse beobachtet wird, und giesst die Schmelze in siedenden Alkohol. Etwa bereits vorhandene Krystalle (kleine, gelbe

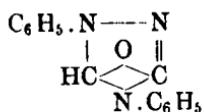
Prismen) bleiben hierbei ungelöst, der Rest des sehr schwer löslichen Condensationsproductes fällt innerhalb kurzer Zeit als gelbes Krystallpulver nieder. Die Substanz wird von den gewöhnlichen Solventien nur in Spuren aufgenommen, am meisten von siedendem Chloroform; sie schmilzt bei 314—315° unter Zersetzung zu einem rothbraunen Oel. Ziemlich leicht wird der Körper von alkoholischer Salzsäure oder kochender concentrirter Salzsäure unter Salzbildung gelöst; beim Verdünnen der Lösung in concentrirter Salzsäure wird das Salz bald zerlegt und die Base als weisser, aus erstarrten Oeltröpfchen bestehender Niederschlag gefällt; auch aus der salzauren alkoholischen Lösung kommt auf Zusatz von Wasser die Base und zwar in gelblichen Nadeln zur Abscheidung. — Die Ausbeute an dem hochschmelzenden Körper beträgt nur etwa 20 pCt. vom angewandten Thiosemicarbazid, der grösste Theil des Reactionsproductes bleibt in der alkoholischen Lösung der Schmeize, konnte daraus aber nur als dickflüssige, nicht erstarrende Masse gewonnen werden. — Die procentische Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung führt zu der Formel C₂₀H₁₅N₃S; die eingangs angeführte Constitution soll in einer demnächst erfolgenden Publication näher begründet werden; hier sei nur noch bemerkt, dass die Verbindung ein in Alkohol leicht lösliches Jodmethylat lieferte, welches durch alkoholisches Kali in eine in Blättchen krystallisirende, bei 152° schmelzende Base umgewandelt wurde.

C₂₀H₁₅N₃S. Ber. C 72.95, H 4.56, N 12.76, S 9.72.
Gef. » 72.22, » 4.75, » 12.76, » 9.72.

α -Diphenylthiosemicarbazid und Thiophosgen.

Die aus Phosgen und α -Diphenylthiosemicarbazid entstehende Mercapto-Verbindung ist bereits von Marckwald zum Gegenstand eingehenderen Studiums gemacht worden. Wir haben den Körper, für den sich aus der vorliegenden Untersuchung eine andere Constitutionsformel als die früher angenommene ergeben hat, nochmals dargestellt, um seine Methylverbindung mit dem aus Phosgen und dem Methyläther des α -Diphenylthiosemicarbazids resultirenden Derivat zu vergleichen, und können die Angaben Marckwald's über die fragliche Verbindung nur bestätigen. Merkwürdiger Weise liess sich dieses Mercaptan nicht in das betreffende Disulfid überführen; Oxydationsversuche, die sowohl mit Eisenchlorid wie mit Jod ausgeführt wurden, lieferten den Körper entweder unverändert zurück, oder es war der Schwefel unter Austausch der Sulphydrylgruppe gegen Wasserstoff eliminiert worden. Das entschwefelte Derivat, das bereits von Marckwald beim Oxydiren des Thiols mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten

wurde und dem nach dem oben Gesagten wahrscheinlich die Constitution



zuertheilt werden muss, bildet sich auch beim Behandeln der wässrigen Lösung des Kaliummercaptids mit der berechneten Menge Jod — allerdings nur in relativ geringer Menge; der grössere Theil des Mercaptans wurde unverändert zurückgewonnen; Disulfid entstand nicht. Die SH-Gruppe erscheint hier also sehr locker gebunden. — Thiophosgen reagirt mit dem α -Semicarbazid nicht analog dem Phosgen, hier entsteht vielmehr das



welches andererseits aus Phenylthiocarbazinsäure und Phenylsenföl gewonnen wird. — 2.4-Diphenylthiosemicarbazid wurde in kleinen Portionen in eine gekühlte Benzol-Lösung von Thiophosgen einge-tragen. Der beim Verdunsten des Benzols bleibende Rückstand wurde mit wässrigem Ammoniak extrahirt und aus dem ammoniakalischen Auszug die Thiolverbindung durch Salzsäure gefällt; letztere kommt bei vorsichtigem Zusatz der Säure in schwach gelblichen, flachen Nadelchen zur Abscheidung, die, umkristallisiert aus Alkohol, unter dem Mikroskop als längliche, sechsseitige Blättchen erscheinen. Der Schmelzpunkt lag bei $169-170^\circ$, also etwa 2° tiefer, als Busch und Wolpert angeben; die Schmelzpunkte dieser leicht oxydablen Thiol-verbindungen werden häufig niedriger gefunden, da eine oberflächliche Umwandlung in Disulfid nicht leicht zu vermeiden ist.

In alkalisch-alkoholischer Lösung mit Jodmethyl behandelt, wird das vorstehende Mercaptan augenblicklich in den schön krystallisirenden Methyläther vom Schmelzpunkt 67° übergeführt. Eine Stickstoff-bestimmung bestätigte überdies die gleiche Zusammensetzung mit dem von Busch und Wolpert (l. c.) beschriebenen Phenyl-thiobiazolonanil-thio-methan.



β -Diphenylthiosemicarbazid und Thiophosgen.

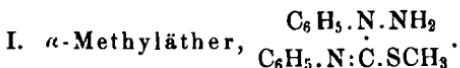
Die Reaction verläuft hier in derselben Richtung wie beim Phosgen, es entsteht das dem Freund'schen Phenylanilidothiobiazolon analog gebaute



Wird das β -Thiosemicarbazid in Benzol suspendirt und mit Thiophosgen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt, so erfolgt bald Lösung und innerhalb weniger Minuten fällt ein gelbes krystallinisches Pulver aus, das sich als das Chlorhydrat des genannten Dithiobiazolons erwies. Das Salz wird von siedendem Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung die Base durch Soda als voluminöse, gallertartige Masse gefällt. Das Product wurde auf Thon getrocknet und alsdann behufs Reinigung in wenig heissem Benzol aufgenommen; beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem steifen Brei feinster, verfilzter Nadeln, die bei 188—189° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, sehr schwer in Gasolin.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. N 14.72. Gef. 14.89.

Ueber die Methyläther der beiden Diphenylthiosemicarbazide.



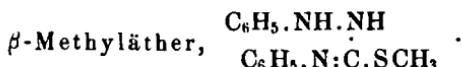
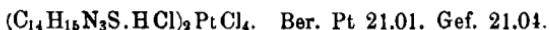
Fein pulverisiertes 2.4-Diphenylthiosemicarbazid wird mit der für 1 Mol. berechneten Menge einer 10-procentigen Lösung von Aetzkali in Alkohol (90-procentig) übergossen und die äquimolekulare Menge Jodmethyl hinzugegeben. Beim Schütteln tritt unter schwacher Erwärmung bald Lösung ein, während die Flüssigkeit sich bräunlich färbt und Isonitril-Geruch wahrnehmbar wird. Sobald die Lösung erfolgt ist, kühlt man gleich in Eiswasser, wobei die Flüssigkeit in kürzester Frist zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die so erhaltenen Methylverbindungen, die von geringen Mengen mit ausgeschiedenen Jodkaliums durch Waschen mit Wasser befreit wird, stellt ein schwach rosa gefärbtes Krystallpulver dar, das für die weitere Verarbeitung hinlänglich rein ist; es wird von den gebräuchlichen Solventien leicht aufgenommen und kann aus Alkohol-Aether in schönen, grossen, fast farblosen Prismen gewonnen werden: aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 77—78° liegt. — Der vorliegende Methyläther lässt sich natürlich auch auf dem von Marckwald beschrittenen Wege aus dem Jodhydrat erhalten, die obige Darstellungsmethode führt jedoch viel schneller und einfacher zum Ziel. Die Base kommt übrigens leicht ölig zur Abscheidung, wenn das Ausgangsmaterial nicht ganz einheitlicher Natur war.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 65.87, H 5.84, N 16.34, S 12.45.

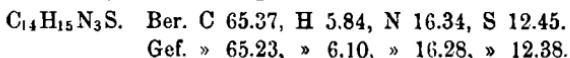
Gef. » 65.25, » 6.08, » 16.56, » 12.39.

Der α -Methyläther reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Kochen; er besitzt stark basische Eigenschaften, mit Essigsäure entsteht ein in Wasser beständiges Salz. Das Chlorhydrat wie das Sulfat fielen aus Alkohol-Aether als Oele aus, dagegen zeigt das

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{15}N_3S \cdot HCl)_2PtCl_4$, gutes Krystallisationsvermögen und wird aus salzsaurer alkoholischer Lösung in orangefarbigen, sechseitigen Blättchen gewonnen, die bei 155° unter Zersetzung zu einem rothbraunen Oel schmelzen. Schwer löslich in Alkohol wie in Wasser.



Das 1.4-Diphenylthiosemicarbazid wird unter ganz den gleichen Bedingungen wie die 2—4-Verbindung in den Methyläther übergeführt. Es empfiehlt sich hier jedoch nicht, die dunkelroth gefärbte Reactionsflüssigkeit gleich stark abzukühlen, da dann meist eine ölige Ausscheidung erfolgt, sondern man überlässt die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation sich selbst; die mehr oder weniger rothbraun gefärbte Krystallmasse wird durch Waschen mit ganz verdünntem Alkohol von anhaftendem Farbstoff, durch Wasser von dem beigemengten Jodkalium gereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem der Körper etwas schwerer löslich ist als der α -Methyläther, erhält man bräunliche, derbe Nadeln oder Säulen, die bei 80° schmelzen, während bereits bei 77° ein Erweichen der Substanz zu beobachten ist. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft durch Oxydation mehr und mehr dunkelroth; aus Gasolin krystallisiert der Aether farblos heraus. Der β -Methyläther scheint eine geringere Basicität als die α -Verbindung zu besitzen, wenigstens löst sich die Substanz weniger leicht in verdünnter Essigsäure als das Isomere. Salze konnten nicht in krystallinischem Zustand gewonnen werden; Platinchlorid wird in der alkoholischen Lösung sofort reducirt, ebenso verhält sich Fehling'sche Lösung.



Oxydation mit Quecksilberoxyd.

Der α -Methyläther wird durch Quecksilberoxyd in ätherischer Lösung nicht verändert; kocht man eine alkoholische Lösung mit dem Oxyd, so macht sich bald eine Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und intensivem Geruch nach Isonitril bemerkbar.

In den Lösungen des β -Methyläthers wird Quecksilberoxyd reducirt, ohne dass Erwärmung erforderlich ist; die Flüssigkeiten fär-

ben sich dabei schön roth, und aus ihnen konnte der unten beschriebene Azokörper isolirt werden.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Fügt man zur salzauren (2 Mol.) wässrigen Lösung des α -Methyläthers unter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit, so fällt ein gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel nieder. Die Fällung wird erst vollständig beim Neutralisiren mit Ammoniak, das Reactionsproduct ist also basischer Natur; aus verdünntem Alkohol kam es in weissen Nadeln zum Vorschein, die bei 110° schmelzen und sich identisch erwiesen mit dem Methylätther des Thiocarbanilids (Anilido-phenyliminomethan-thiomethan) $C_6H_5N:C(SCH_3)NH C_6H_5$.

$C_{14}H_{13}N_3S$. Ber. C 69.42, H 5.79, N 11.57, S 13.22.

Gef. » 69.35, » 5.97, » 11.63, » 13.03.

Die Identität mit dem Methylthiocarbanilid wurde ferner noch dadurch sichergestellt, dass wir den erhaltenen Körper durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Diphenylbarnstoff überführten. Das gut krystallisirende Jodhydrat des Thioäthers¹⁾ erhielten wir aus Alkoholäther in länglichen, weissen Blättchen, die bei $157-158^{\circ}$ schmolzen.

Der β -Methyläther liefert, in verdünnt salzaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, ein rothes Oel; wird dasselbe in Alkohol aufgenommen, Wasser bis zur Trübung hinzugegeben und die Lösung alsdann mit Aether wieder geklärt, so krystallisiren beim langsamen Verdunsten des Aethers schöne, dunkelrothe, glänzende Nadeln aus. Schmp. 66° . Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, etwas weniger in Alkohol und Gasolin. Der Körper wird ferner auch von nicht zu verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe gelöst, besitzt also noch schwach basische Natur; er zeigt im Uebrigen ganz den Charakter einer Azoverbindung: die schön dunkelrothen Lösungen sind durch Schwefelwasserstoff leicht zu entfärben und auf diese Weise der β -Methyläther zurückzugewinnen. Unserer Erwartung entsprechend ergab die Analyse gegenüber dem β -Methyläther einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und kann der Körper demnach bezeichnet werden als Benzolazo-phenyliminomethan-thiomethan, $C_6H_5.N:C(SCH_3):NC_6H_5$. Die Oxydation des β -Methyläthers zu dem Azokörper wird auch durch alkoholisches Kali eingeleitet, wie schon der dunkelrothen Farbe der von der Darstellung des β -Methyläthers herrührenden Flüssigkeiten zu entnehmen ist.

$C_{14}H_{13}N_3S$. Ber. C 65.88, H 5.10, N 16.37, S 12.55.

Gef. » 65.80, » 5.38, » 16.46, » 12.62.

¹⁾ Will, Diese Berichte, 14, 1489 [1881]

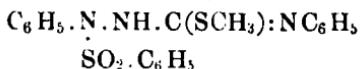
Einwirkung von Benzolsulfochlorid.

I. Benzolsulfochlorid reagirt mit dem α -Methyläther sehr leicht. Wird die Base nach Hinsberg's Methode in verdünnter Natronlauge fein suspendirt und die Flüssigkeit mit dem genannten Chlorid kräftig durchgeschüttelt, so geht der Aether innerhalb weniger Augenblicke zum grössten Theil in Lösung. Die Flüssigkeit wird alsdann zur Zerstörung des überschüssigen Säurechlorids einmal aufgekocht, nach dem Erkalten die unveränderte Base abfiltrirt und das Reactionsproduct durch Neutralisiren des Filtrats mit Salzsäure gefällt. Ein Ueberschuss an Salzsäure ist hierbei zu vermeiden, da das entstandene Sulfon neben sauren auch noch schwach basische Eigenschaften besitzt und bei einem grösseren Ueberschuss an Salzsäure wieder in Lösung geht. Aus Alkohol gewinnt man den Körper in rhomboederähnlichen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 116—118° liegt. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Aether.

Das Sulfon ist nach der Formel $C_6H_5\text{---N.NH.SO}_2C_6H_5$ zusammen gesetzt.

$C_{20}H_{19}N_3O_2S_2$. Ber. C 60.45, H 4.79, N 10.58, S 16.12.
Gef. » 60.39, » 5.06, » 10.53, « 16.17.

II. Der β -Methyläther liefert, in der gleichen Weise mit Benzolsulfochlorid behandelt, einen in Alkali unlöslichen Körper. Die alkalische Reactionsflüssigkeit blieb beim Neutralisiren klar. Die hier entstandene Sulfonverbindung



ist auch gegen Säure indifferent; sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, rautenförmigen Blättern, die bei 146—147° schmelzen. Von warmem Benzol und Chloroform wird sie leicht aufgenommen, weniger leicht von Alkohol und schwer von Aether.

$C_{20}H_{19}N_3O_2S_2$. Ber. N 10.58. Gef. 10.58.

α -Methyläther und Schwefelkohlenstoff.

Während Schwefelkohlenstoff mit dem β -Methyläther überhaupt nicht reagirt, wird er von dem Isomeren mit Leichtigkeit addirt, wobei in normaler Weise die entsprechende Dithiocarbazinsäure



bezw. deren Salz mit der Base entsteht; Letzteres setzt sich bald aus der mit Schwefelkohlenstoff versetzten ätherischen Lösung des α -Methyläthers als gelbes Krystallpulver ab. Schmp. 174°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und

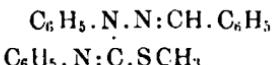
Benzol. Fügt man zur alkoholischen Suspension einige Tropfen Natronlauge, so geht die Substanz sofort in Lösung unter Bildung des farblosen Natriumsalzes der Dithiocarbazinsäure.



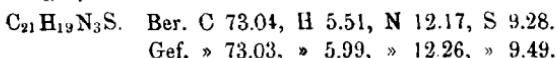
Einwirkung von Benzaldehyd.

I. Uebergiesst man den α -Methyläther mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd, so verflüssigt sich die Masse bald unter Erwärmung und Abscheidung von Wasser. Das Condensationsproduct krystallisiert aus Alkohol in weissen, bei $127-128^{\circ}$ schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Aether.

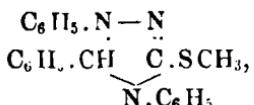
Die Benzylidenverbindung, der die Formel



zukommt, ist auf Grund der so leicht erfolgenden Bildung wie ihres guten Krystallisationsvermögens zur Erkennung und Abscheidung des α -Methyläthers geeignet. Aus Alkohol-Aether schiesst das Chlorhydrat in rosettenförmig angeordneten, sehr hygrokopischen Nadeln an; durch wässrige Mineralsäuren wird die Base beim Kochen in ihre Componenten gespalten.



II. Der β -Methyläther und Benzaldehyd vereinigen sich erst beim Erhitzen in Substanz auf ungefähr 110° ; der Beginn der Reaction macht sich durch eine gewisse Entfärbung der Schmelze und Abscheidung von Wasser an den Gefäßwandungen bemerkbar. In Alkohol wirken die Componenten auch bei Siedetemperatur nicht auf einander ein. Das Condensationsproduct kann aus Alkohol, dem man praktisch ein wenig Aether hinzufügt, in glasglänzenden, wohl ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln gewonnen werden. Schmp. $108-109^{\circ}$. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aether und Gasolin, von Alkohol wird sie erheblich schwerer aufgenommen. Alkoholisches Kali lässt sie unverändert, beim Erhitzen mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure macht sich der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Der Körper ist schwach basischer Natur; aus dem eingangs erörterten Grunde ertheilen wir ihm die Formel: 1.4.5 - Triphenyldihydrotiazol-3-thiomethan,



mit der auch die Analysen wie das Molekulargewicht übereinstimmen.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol als Lösungsmittel.

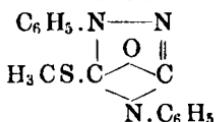
$C_{21}H_{19}N_3S$. Ber. M 345. Gef. 328.
Ber. C 73.04, H 5.51, N 12.17, S 9.28.
Gef. » 72.59, » 5.71, » 12.40, » 9.17.

α -Methyläther und Phosgen.

Aus der ätherischen Lösung des α -Methyläthers wird durch Phosgen (in 20-prozentiger Toluollösung angewandt) sofort ein weisser Niederschlag gefällt, der vorzugsweise aus dem Chlorhydrat des Reactionsproduktes besteht, daneben aber noch etwas salzauren Methyläther enthält. Die Flüssigkeit bleibt zur Vollendung der Reaction einige Stunden vor Feuchtigkeit geschützt stehen, alsdann wird das Salz abgesaugt, von anhaftendem Aether befreit und mit wenig Wasser aufgenommen. Die Lösung findet ohne Erwärmung ausserordentlich leicht statt, innerhalb weniger Minuten erfolgt dann aber unter Zerfall des Salzes die Abscheidung der Base in glänzenden, schmalen Blättchen.

Der Körper ist identisch mit der Base, die Marckwald (l. c.) durch Methyiren des aus Phosgen und α -Diphenylthiosemicarbazid resultirenden Mercaptans gewann. Wir fanden den Schmelzpunkt von nach beiden Methoden gewonnenen, aus Wasser umkristallisierten Proben zwar gleich, aber tiefer als Marckwald angibt, und zwar unscharf gegen 178° . Wird jedoch die zum Schmelzen gebrachte Substanz aus Benzol, worin sie sich ziemlich schwer löst, umkristallisiert, so erhält man wasserhelle, glänzende Nadeln, die bei 183° schmelzen, also annähernd den von Marckwald notirten Schmelzpunkt (184°) zeigen. Die Verbindung besitzt im Uebrigen ganz die von dem ersten Dargestellter angegebenen Eigenschaften.

Die vorstehende Methode liefert den fraglichen Körper, der nach den früheren Erörterungen vermutlich die Constitution:

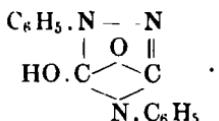


besitzt, bei Ausschluss von Feuchtigkeit und guter Qualität der Phosgenlösung in befriedigender Ausbeute. Dass unserem Präparat die Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N_3OS$ gleich dem Marckwald'schen kommt, wurde schliesslich noch festgestellt durch eine Analyse, sowie die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Landsberger'schen Methode¹⁾ in Aceton als Lösungsmittel.

$C_{15}H_{13}N_3OS$. Ber. M 283. Gef. M 285.
» N 14.84. » N 15.17.

¹⁾ Diese Berichte 31, 458 [1898].

Das vorliegende Triazolderivat giebt bereits bei gelindem Erwärmen mit Kalilauge seinen Schwefel in Form von Methylmercaptan¹⁾ ab, wobei die entsprechende Hydroxylverbindung,



entsteht.

Der Thioäther wurde mit der berechneten Menge $\frac{1}{10}n$.-Kalilauge solange in einer Schale auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Mercaptangeruch verschwunden war, und nach dem Erkalten eine geringe, gelbe Ausscheidung abfiltrirt. Das Filtrat enthält jetzt das Kaliumsalz des oben genannten Phenols, welch Letzteres durch Salzsäure in schwach gelblichen, verfilzten Nadeln gefällt wird, die sich gleich schwefelfrei erwiesen. Die neue Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, sie wird durch Ammoniak und durch Alkalicarbonat leicht gelöst; umkristallisiert aus verdünntem Alkohol, bildet sie glänzende, flache Nadeln, die bei $161 - 162^\circ$ schmelzen. Basische Eigenschaften sind im Gegensatz zu dem geschwefelten Ausgangsmaterial nicht mehr vorhanden. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Aether, schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser wie in Gasolin.

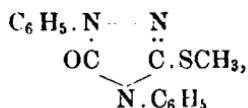
$C_{14}H_{11}N_3O_2$ Ber. C 66.40, H 4.35, N 16.60.
Gef. » 66.92, » 4.52, » 16.51.

β -Methyläther und Phosgen.

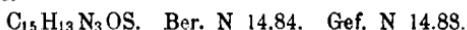
Phosgen wirkt auf den β -Aether in ätherischer Lösung ebenfalls sofort ein; da jedoch durch das bei der Reaction entstehende und sofort ausfallende Chlorhydrat ein grosser Theil der Base der Umsetzung entzogen wird, haben wir zur Bindung der Salzsäure eine entsprechende Menge Pyridin hinzugefügt. Die Reactionsflüssigkeit wurde zur Entfernung des entstandenen Pyridinchlorhydrats mit Wasser durchgeschüttelt und die ätherische Lösung zur Verdunstung gebracht; es blieb ein bald erstarrendes Oel zurück, das sich aus

¹⁾ Der Nachweis der niederen, flüchtigen Mercaptane kann in einfacher Weise durch Bleipapier geführt werden; in Berührung mit den zu untersuchenden Gasen wird dasselbe bei Anwesenheit selbst geringer Mengen Thioalkohol citronengelb (Mercaptid) gefärbt; die Färbung verschwindet an der Luft in kurzer Zeit wieder. Obwohl die geringsten Spuren Mercaptan bekanntlich durch den Geruch sofort wahrzunehmen sind, so kann der vorstehende Nachweis doch erwünscht sein in Fällen, wo sich neben Mercaptan andere intensiv riechende Stoffe bilden, wie bei manchen stickstoffhaltigen Schwefelverbindungen.

Alkohol in glänzenden, wasserhellen Prismen absetzte, die bei 102–103° schmolzen. Der Körper ist seinem ganzen Verhalten nach identisch mit 1,4-Diphenyl-triazolon-3-thiomethan,

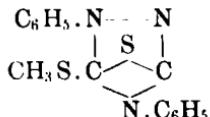


das von Busch und Wolpert (vergl. dieses Heft, S. 309) durch partielle Entschwefelung des entsprechenden Thiotriazolonderivates erhalten wurde.

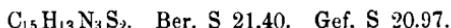


α -Methyläther und Thiophosgen.

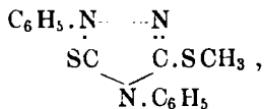
Der durch Thiophosgen aus der ätherischen Lösung des α -Methyläthers gefällte Niederschlag lieferte nach dem Auswaschen mit wenig Wasser durch zweimaliges Umkristallisiren aus Alkohol einen Körper in schwach grauen, stumpfen Nadeln, die bei 156–157° schmolzen und von Chloroform leicht, von Alkohol ziemlich schwer, von Aether und Benzol kaum gelöst wurden. Die Verbindung dürfte analog gebaut sein wie die aus dem α -Methyläther und Phosgen resultirende, also die Constitution



besitzen.



β -Methyläther und Thiophosgen: Wir liessen die Componenten wieder in ätherischer Lösung zur Einwirkung kommen; das sofort niederfallende Salz des Methyläthers wurde abfiltrirt und der Aether verdampft; der Aetherrückstand wurde durch zweimaliges Umkristallisiren aus Alkohol in schönen, wasserhellen Säulen gewonnen, die in Schmelzpunkt (125°) und Löslichkeit mit dem von Busch und Wolpert aus Phenylthiocarbazinsäuremethylester und Phenylsenföl dargestellten Diphenylthiotriazolonthiomethan,



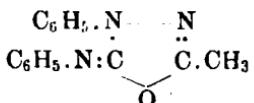
(vergl. dieses Heft, S. 309) übereinstimmen.

Verhalten der Methyläther gegen Essigsäureanhydrid.

I. Uebergiesst man den α -Methyläther mit Essigsäureanhydrid, so geht die Base unter lebhafter Erwärmung in Lösung, während zugleich Methylmercaptan in Strömen entweicht. Nachdem das über-

schüssige Anhydrid durch Aufkochen mit Wasser zerstört war, blieb ein gelbliches Oel in der Flüssigkeit suspendirt, das durch Abkühlen und Schütteln des Gefäßes bald zum Erstarren gebracht werden konnte. Das Product ist schwefelfrei; es kristallisiert aus Alkohol in Nadeln oder bei nicht zu concentrirter Lösung in schönen, glasglänzenden, farblosen Säulen und schmilzt bei 75—76°.

Die Verbindung stellt das Phenylmethoxybiazolon

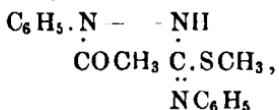


dar.

$C_{15}H_{13}N_3O$. Ber. C 71.71, H 5.18, N 16.73.
Gef. » 70.99, » 5.47, » 16.63.

Wie Eingangs erwähnt, ist derselbe Körper bereits früher von M. Freund und Eug. König l. c. auf anderem Wege gefunden worden; ein zum Vergleich nach den Angaben der gen. Forscher aus Acetylphenylhydrazin und Isocyanophenylchlorid bereitetes Präparat lieferte dieselben schönen Krystalle, nachdem das Rohproduct in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gereinigt worden war.

II. Der β -Methyläther reagirt im Gegensatz zu dem Isomeren mit Essigsäureanhydrid ziemlich träge, jedoch findet thatsächlich auch hier eine Einwirkung statt, ohne dass Wärmezufuhr erforderlich ist. Bei etwa halbstündigem Stehen des Gemisches batte sich die Acetylverbindung des β -Methyläthers,



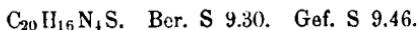
gebildet; schneller erhält man dieselbe, wenn man einige Minuten zum Sieden erhitzt. Das in bekannter Weise isolirte Acetyl derivat wurde behufs Reinigung aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Weisse Nadeln. Schmp. 139—140°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform, bedeutend schwerer in Benzol und sehr schwer in Aether und Gasolin. Die Verbindung besitzt noch schwach basische Natur; durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Methylmercaptan abgespalten.

C₁₆H₁₇N₃OS. Ber. C 64.21, H 5.76, N 14.05, S 10.70.
Gef. » 64.28, » 5.99, » 14.03, » 10.84.

Einwirkung von Phenylsenföl.

I. Der α -Methyläther setzt sich in alkoholischer Lösung bereits bei Zimmertemperatur mit Phenylsenföl um, wobei der Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar wird; bringt man den Thioäther mit dem Senföl direct zusammen, so geht die Reaction unter lebhafter

Wärmeentwicklung und Aufsteigen von Gasblasen (Mercaptan) vor sich. Das Reactionsproduct fällt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln aus, die bei 155—156° schmelzen und von den gebräuchlichen organischen Solventien mit Ausnahme von Gasolin leicht aufgenommen werden.



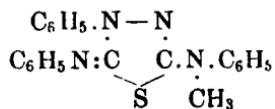
Dem ganzen Verhalten der Verbindung nach liegt das zuerst von Freund und König (l. c.) aus 1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Iso-
cyanophenylchlorid erhaltene



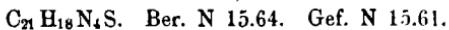
YOR.

Das auf letztgenanntem Wege dargestellte Product unterschied sich von dem unsrigen nur durch die gelbe Färbung seines Chlorhydrats, die übrigens auf einer geringen Verunreinigung beruhen dürfte; der Schmelzpunkt war in beiden Fällen derselbe, ferner konnte auch das von Freund und König beschriebene Nitrosamin aus unserem Präparat gewonnen werden.

Es verdient noch erwähnt zu werden, dass das in Frage stehende Thiobiazol sich relativ leicht methyliren lässt, weshalb wir anfangs eine Thiolverbindung in ihm vermuteten. Die Methylverbindung, der die Formel

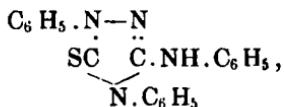


zugeschrieben werden muss, entsteht durch kurzes Erwärmen in alkoholischem Kali mit Jodmetyl; sie besitzt die Basicität des Ausgangsproductes, bildet aber kein Nitrosamin, ein Zeichen, dass der Imidwasserstoff durch Alkyl ersetzt ist. Aus Alkohol krystallisiert das Methylderivat in farblosen, derben Nadeln oder Säulchen, deren Schmelzpunkt bei 143—144° liegt; von Alkohol wird es in der Kälte ziemlich wenig gelöst, reichlich dagegen in der Wärme; es ist ferner leicht löslich in Aether und Benzol; schwer in Gasolin.



II. Um den β -Methyläther mit Phenylsenföl in Reaction zu bringen, ist Wärmezufuhr erforderlich. In siedender alkoholischer Lösung wirken die Componenten ebenfalls unter Abspaltung von Methylmercaptan ein; das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in rosafarbenen Nadeln gefällt. Durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet der Körper nahezu farblose, weiche, seidenglänzende Nadeln, die bei 179° schmelzen. In Benzol und Alkohol in der

Wärme leicht löslich, sehr leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Aether und sehr schwer in Gasolin. Die Verbindung besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das eben beschriebene Biazol-derivat, sie ist also mit letzterem isomer und dürfte deshalb, wie früher angedeutet, ein Thiotriazolonderivat der Form,



sein.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$. Ber. N 16.28. Gef. N 16.30.

Von dem Isomeren unterscheidet sich die vorliegende Verbindung in chemischer Hinsicht durch das Fehlen der Basicität sowie durch ihr Verhalten gegen Quecksilberoxyd; während das Metalloxyd in der siedenden alkoholischen Lösung des Thiobiazolons unverändert bleibt, wird es hier bald geschwärzt, ohne dass es allerdings vorerst gelungen wäre, des entschwefelten Körpers in reiner Form habhaft zu werden. — Durch Behandeln der alkalisch alkoholischen Lösung mit Jodmethyl erhält man ein Methylderivat, das aus Alkohol in glänzenden, bei $112-113^\circ$ schmelzenden Blättchen krystallisiert.

48. E. Buchner und C. von der Heide:

Eine neue Condensation des Diazoessigsäureesters.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Landwirthsch. Hochschule in Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. von der Heide.)

In der Absicht, v. Baeyer's Caronsäure synthetisch mittels Diazoessigester herzustellen, liessen wir letztere Verbindung im kochenden Wasserbad auf β - resp. *gem*-Dimethylacrylsäureäthylester einwirken, um durch Addition in der bekannten Weise zu einem Pyrazolinderivat und hierauf unter Stickstoff-Abspaltung zu einem Trimethylenabkömmling zu gelangen. Wir gewannen auf diese Weise in der That einen krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körper vom Schmp. 98° , erhielten aber merkwürdigerweise schliesslich den Dimethylacrylsäureester unverändert zurück. Das Product erwies sich als deutlich mit einer krystallisierten Verbindung, die der eine von uns mit Wilhelm Kurtz¹⁾ und mit Wilhelm Braren in geringster, die genaue Untersuchung ausschliessender Menge entstehend schon früher beobachtet hatte, einerseits bei der Darstellung bzw. bei der Fractionirung von Diazoessigester, andererseits auch bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol.

¹⁾ Kieler Inauguraldissertation, Tübingen (Laupp) 1896, S. 13.