

149. M. Busch: Ueber Umlagerungen in der Urazolreihe.

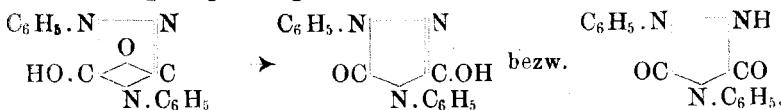
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Februar 1902.)

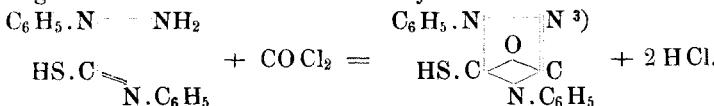
Die vorhergehende Mittheilung giebt mir Veranlassung, gleichzeitig einige neuere Beobachtungen in der Urazolreihe zur Kenntniss zu bringen. Bei der Einwirkung von Phosgen auf den Methyläther des 2,4-Diphenylthiosemicarbazids (α -Verbindung) haben Holzmann und ich¹⁾ einen Körper erhalten, dem wir aus l. c. angeführten Gründen die Formel



ertheilten mussten. Unter dem Einfluss von Alkali spaltet dieses Sulfid sehr leicht Methylmercaptan ab. Die nächstliegende Annahme, dass hierbei in normaler Weise ein Ersatz der Thiomethangruppe gegen Hydroxyl stattfindet, hat sich insofern nicht bestätigt, als das resultirende Product sich identisch erwiesen hat mit 1,4-Diphenylurazol²⁾; bei dem genannten Prozess muss sich also eine intramolekulare Umlagerung in folgender Weise vollziehen:



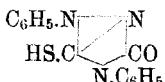
Sodann habe ich auch den umgekehrten Vorgang, die Bildung der Sauerstoffbrückenbindung, constatiren können. Das 2,4-Diphenylthiosemicarbazid liefert mit Phosgen einen Körper saurer Natur, der analog wie der oben verzeichnete Methyläther entstanden sein muss:



Dabei zeigt sich die auffallende Thatsache, dass die vorliegende Verbindung zwar beim Methyliren die Methylgruppe am Schwefel aufnimmt⁴⁾ (es entsteht der oben genannte Thioäther), andererseits

¹⁾ Diese Berichte 34, 326 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2336 [1901].

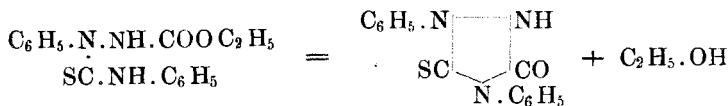
³⁾ Es ist übrigens auch die Formel



nicht ausgeschlossen, jedoch habe ich der obigen in Rücksicht auf die Synthese den Vorzug gegeben.

⁴⁾ W. Marckwald, diese Berichte 25, 3111 [1892].

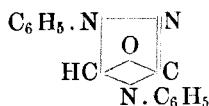
zeigt sie aber nicht die typische Mercaptaneigenschaft der Disulfidbildung, wie Holzmann und ich seiner Zeit schon bemerkt haben, ohne eine plausible Erklärung geben zu können. Neuerdings liess sich nun feststellen, dass das aus 2,4-Diphenylthiosemicarbazid-1-carbonsäureäthylester resultirende 1,4-Diphenyl-5-thiourazol¹⁾



mit dem in Frage stehenden Körper identisch ist. Die Substanz fliesst gegen 216° zusammen und ist bei 220–221° zu einem klaren, gelben Oel geschmolzen. Wir haben hier also einen eigenartigen Tautomeriefall, ausgedrückt in den Formeln



Die Verbindung zeigt einerseits den Charakter des Thiourazols (II), insofern unter dem Einfluss von gelinden Oxydationsmitteln ein Disulfid nicht entsteht, andererseits deutet die Bildung eines Thioäthers bei der Methylirung auf eine Umlagerung im Sinne des unteren Pfeiles hin. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wird nach Marckwald der Schwefel eliminiert, es muss nach der jetzigen Auffassung demnach das Triazol

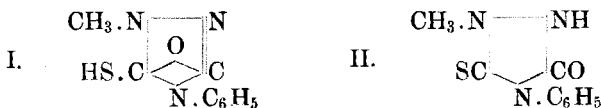


entstehen; die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt dagegen unter Ersatz des Schwefels gegen Sauerstoff wieder zum eingangs erwähnten 1,4-Diphenylurazol. Diese Umwandlung kann natürlich sowohl durch Formel I (intermediäre Bildung einer Sulfosäure) wie II erklärt werden.

Es ist nun interessant, dass die desmotropen Formen sich in einem bestimmten Falle auch beide haben fassen lassen, und zwar haben W. Marckwald und E. Sedlacek²⁾ diese Isomeren schon in Händen gehabt, die Isomerie aber auf Grund der damaligen Anschauung über die Constitution der Thiosemicarbazide durch eine etwas andere Formulirung gedeutet. In dem von Marckwald und Sedlacek aus Methylhydrazin und Phenylsenföl dargestellten Thiosemicarbazid liegt, wie ich inzwischen mit H. Walther festgestellt habe, das 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid, $\text{NH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, vor. Marckwald und Sedlacek erhielten aus diesem Semi-

¹⁾ Diese Berichte 34, 2328 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2920 [1896].

carbazid und Phosgen einen bei 163° schmelzenden Körper, der beim Schmelzen in ein Isomeres vom Schmp. 212° umgewandelt wird. Ueberblicken wir die Eigenschaften dieser beiden Substanzen, so kommen dieselben tatsächlich in den Formeln



gut zum Ausdruck. Beide Körper besitzen saure Natur; der niedriger schmelzende liefert bei der Methylirung ein Methylsulfid, bei gelinder Oxydation ein Disulfid; für diesen kann deshalb von den beiden Formeln nur die erste in Betracht kommen. Das höher schmelzende Isomere vermag dagegen, entsprechend Formel II, kein Disulfid zu bilden; durch Oxydation mit Permanganat wird der Schwefel gegen Sauerstoff ersetzt. Für das entschwefelte Product bleibt auf diese Weise die ihm von Marckwald zuerst ertheilte Formel eines 1-Methyl-4-phenylurazols bestehen.

Schliesslich ist es Walther und mir neuerdings auch gelungen, das höher schmelzende Isomere in die Mercaptanform zurückzuwandeln, und zwar vollzieht sich diese Umlagerung unter dem Einfluss von Alkali. Wird das höher schmelzende Präparat in ganz verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man beim Neutralisiren mit Salzsäure wieder die Form vom Schmp. 163° .

Marckwald und Sedlacek haben seiner Zeit bei dem Versuch, die hoch schmelzende Substanz zu methyliren, ein krystallinisches Product nicht fassen können. Wir haben den Versuch in der Art wiederholt, dass wir das Präparat mit molekularen Mengen Aetzalkali und Jodmethyl in Methylalkohol eine Stunde im Rohr auf 100° erhitzten. Da sich beim Oeffnen des Rohres schon der Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar machte, wurde der Rohrinhalt unter Zugabe einiger Tropfen Kalilauge auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei weitere Mengen Mercaptan entwichen. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung neutralisiert und das langsam sich abscheidende, schwefelfreie Product durch Umlösung aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es erwies sich identisch mit 1-Methyl-4-phenylurazol (s. oben). Daraus geht hervor, dass bei der Methylirung zunächst der Methyläther der Form I entstanden, dann SCH_3 gegen OH ausgetauscht worden ist, worauf unter Wanderung des labilen Wasserstoffatoms wieder die Umlagerung in das Urazol stattgefunden hat.

Wenn im vorliegenden Falle, im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen, beide desmotropen Formen isolirbar sind, also eine rela-

tiv grosse Stabilität zeigen, so ist dies offenbar dem Umstand zu verdanken, dass hier die Umlagerung grössere Veränderungen im Molekül erfordert als bei der einfachen Tautomerie



150. V. Fussgänger: Ueber einige α -Naphtylaminlderivate.

(Eingegangen am 25. Februar 1902.)

Dimethyl- α -Naphtylaminsulfosäure, $C_{10}H_8[N(CH_3)_2].SO_3H$.

In einer Abhandlung: »Zur Kenntniss des Dimethyl- und Diäthyl- α -Naphtylamins« beschrieben P. Friedländer und P. Welmans (diese Ber. 21, 3123 [1888]) die Darstellung einer Monosulfosäure des Dimethyl- α -Naphtylamins durch gelindes Erwärmen der Base mit rauchender Schwefelsäure oder beim Erhitzen derselben mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° .

Es ist hierbei nicht erwähnt, welche Constitution dieser Dimethyl- α -Naphtylaminsulfosäure zukommt. Ausserdem entstehen bei dieser Sulfonirung nicht eine, sondern zwei isomere Sulfosäuren, die sich vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen lassen.

Wenn man nämlich die sulfonirte Masse in kaltes Wasser giesst, so scheidet sich eine schwer lösliche Dimethyl- α -Naphtylaminsulfosäure sofort krystallinisch aus, während eine leichtlösliche Sulfosäure in der Mutterlauge gelöst bleibt und daraus erst mit concentrirter Natronlauge oder durch Auskalken isolirt werden kann. Die in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Dimethyl- α -Naphtylaminmonosulfosäure hat für meine Arbeit Interesse und soll nun Gegenstand weiterer Betrachtungen sein.

Zur Darstellung wurden 50 g durch frische Destillation gereinigtes Dimethyl- α -Naphtylamin, Sdp. 266° , und 200 g conc. Schwefelsäure (ca. 95 pCt.) im Oelbade so lange auf 130° erhitzt, bis aus einer herausgenommenen Probe beim Zusatz von Wasser und Natronlauge oder Soda kein unverändertes Dimethyl- α -Naphtylamin mehr als Trübung ausgeschieden wird. Reactionsdauer ca. 8 Stunden. Die ganze Masse wurde nun in ca. 1 L Eiswasser gegossen, die ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst, zur Reinigung mit Thierkohle gekocht, mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und aus kochendem Wasser die freie Dimethyl- α -Naphtylaminsulfosäure umkrystallisiert.

Die Analysen der bei 90° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate: