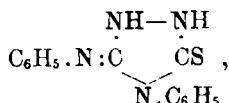


herein nur bei Derivaten der Form $R.NH.CS.NH.NR_2$ Aussicht auf Erfolg bot, nahm einen andern Verlauf. Hier sei vorerst über das Verhalten des Hydrazin-di-thiocarbon-phenylamids berichtet.

Behandelt man den genannten Diharnstoff in Alkohol mit Quecksilberoxyd, so entsteht unter partieller Entschwefelung eine Verbindung basischen Charakters vom Schmp. 240° ; sie erwies sich identisch mit jenem Produkt, das R. von Walther¹⁾ bekommen hat, als er den Diharnstoff in Alkohol oder Eisessig längere Zeit im Sieden erhielt. v. Walther vermutet in der Substanz ein Cyanamid-Derivat der Formel $C_6H_5.N:C:N.NH.CS.NH.C_6H_5$, also eines der eben erwähnten Carbodiimide; er hat dabei übersehen, daß M. Freund und S. Wischewiansky²⁾ die gleiche Verbindung schon früher aus Hydrazin-di-thiocarbonphenylamid bei der Einwirkung von Phosgen erhalten und ihr die Formel eines Phenylimino-phenyl-thiourazols,



erteilt hatten.

Wir gewannen die Verbindung nun in einfachster Weise durch Schmelzen des Diharnstoffs, wobei eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff einsetzt, zugleich aber auch Anilin abgespalten wird. Im Reaktionsprodukt findet sich neben der Base vom Schmp. 240° eine Verbindung saurer Natur, das unten zu behandelnde Thiobiazol-thiol; beide lassen sich auf Grund ihres verschiedenen chemischen Charakters leicht trennen.

Was nun die Konstitution der fraglichen Base anbetrifft, so erwiesen sich die bisherigen Annahmen beide als irrig. Ein Carbodiimid kann schon im Hinblick auf die Entstehung des Körpers in siedendem Eisessig nicht vorliegen, auch fehlt das für Carbodiimide so charakteristische Additionsvermögen ganz. Handelte es sich um ein Triazol nach Freund'scher Annahme, so sollte dieses unserer

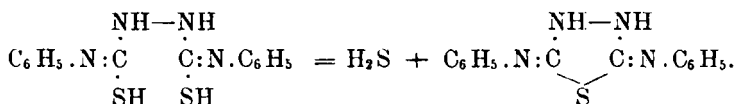
Erfahrung nach in der tautomeren Thiolform, $C_6H_5.N : \overset{\text{NH}-\text{N}}{\underset{\text{N} . \text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}} \text{C} . \text{SH}$,

reagieren, d. h. deutlich saure Natur zeigen und sich leicht zu einem Disulfid oxydieren. Eine Verbindung dieser Art, welche die eben bezeichneten Eigenschaften aufweist, ist auch bereits durch eine Unter-

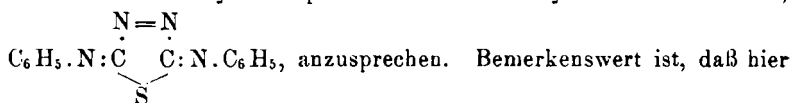
¹⁾ J. pr. [2] 74, 225 [1906].

²⁾ B. 26, 2877 [1893]; vergl. auch Freund und Imgart, B. 28, 946 [1895].

suchung von Busch und Ulmer¹⁾ bekannt geworden und nicht mit der vorliegenden Base identisch. Letztere besitzt vielmehr nur sehr geringe Acidität. Bei der Oxydation entsteht kein Disulfid, sondern es werden zwei Wasserstoffatome abgegeben unter Bildung eines schön dunkelroten Azokörpers. Endlich läßt sich weder die Verbindung selbst noch das Oxydationsprodukt entschwefeln, der Schwefel muß also im Ring gebunden sein. Nach diesem Befund kann nur der Abkömmling eines Thiobiazols, das Tetrahydro-thiobiazol-dianil vorliegen, dessen Bildung aus dem Diharnstoff folgendermaßen zu erklären ist:

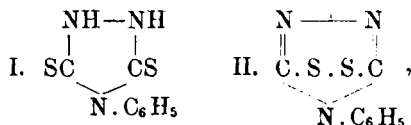


Das rote Oxydationsprodukt ist als Dihydro-thiobiazol-dianil,



wie bei den Dehydro-guanazolen²⁾ die im Ring stehende Azogruppe eine intensive Färbung der Molekel hervorruft, die jedenfalls durch die der chromophoren Gruppe benachbarten ungesättigten Kohlenstoffatome bedingt ist.

Eine andre Ringkondensation erfährt das Hydrazin-di-thiocarbonphenylamid, wie Freund und Imgart³⁾ gefunden, beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure und zwar unter Abspaltung von Anilin, wobei nach Ansicht der genannten Forscher Phenyl-dithio-urazol (I),



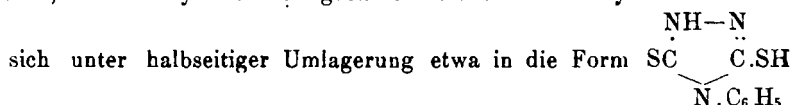
entstehen soll. Das Reaktionsprodukt besitzt ausgesprägt saure Eigenschaften, und es sollte in ihm nach den Erfahrungen bei ähnlich gebauten Verbindungen³⁾ jedenfalls die tautomere Mercaptanform vorliegen, demzufolge bei der Oxydation ein inneres Disulfid (II) resultieren. Freund und Imgart haben diese Möglichkeit auch in Erwägung gezogen, aber eine Entscheidung zwischen dieser und der aus (I) sich ergebenden Azoform nicht treffen können.

¹⁾ B. 35, 1712 [1902].

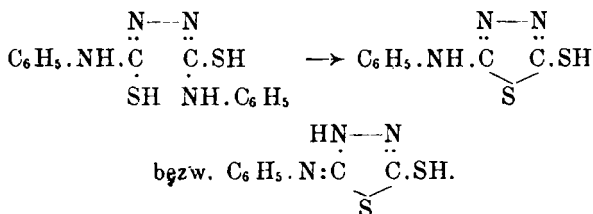
²⁾ Busch und Ulmer, B. 35, 1718 [1902].

³⁾ B. 28, 946 [1895]. ³⁾ Vergl. J. pr. [2] 60, 41.

Wir sind zu einer andern Auffassung bezüglich der Konstitution der Säure gekommen, zunächst auf Grund der Tatsache, daß die beiden labilen Wasserstoffatome der Verbindung nicht gleichwertig sind, sondern eines die Rolle eines Mercaptan-, das andre die eines Imid-Wasserstoffs spielt. Nun ist es von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß die symmetrisch gebaute Molekel des Phenyl-dithio-urazols



sich unter halbseitiger Umlagerung etwa in die Form einstellen sollte, wodurch die verschiedene Funktion der beiden Wasserstoffatome ja allerdings erklärt würde. Andererseits trägt aber die Verbindung nicht den Charakter eines Triazols bzw. Urazols, sondern den eines Anilido-thiobiazols, wie unten näher dargelegt wird. Die Kette des Hydrazin-di-thiocarbon-phenylamids schließt sich demgemäß beim Austritt von Anilin folgendermaßen zusammen:



In dieser Formel findet das gesamte Verhalten des fraglichen Kondensationsprodukts eine befriedigende Erklärung.

Es dürften nunmehr auch die übrigen, von Freund und Imgart l. c. beschriebenen Dithiourazole als Amino- bzw. Imino-thiobiazol-thiole, die Amino-thio-urazole als Diimino-tetrahydro-thiobiazole anzusprechen sein. Hr. Hans Lotz ist übrigens zurzeit damit beschäftigt, einige dieser Verbindungen nochmals darzustellen und speziell den interessanten, aus dem einfachsten Diimino-thiobiazol resultierenden Azokörper, $\text{HN}:\text{C}:\text{S}:\text{C}:\text{NH}$, näher zu studieren.

Experimentelles.

Tetrahydro-thiobiazol-dianil, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$.

Für die Gewinnung dieser Verbindung bedient man sich am besten des folgenden Verfahrens.

Hydrazin-di-thiocarbon-phenylamid wird im Ölbad zum Schmelzen erhitzt, wobei man die Temperatur 200° nicht übersteigen läßt; unter lebhaftem Aufschäumen der Masse entweicht Schwefelwasserstoff, während gleichzeitig

auch Anilin abdestilliert. Sobald die Gasentwicklung beendet, was nach wenigen Minuten der Fall ist, löst man die Schmelze in Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure, fällt dann die Base durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit und gibt schließlich zur vollkommenen Abscheidung noch Wasser hinzu. Aus dem Filtrat kann man durch Ansäuern mit Salzsäure das gleichzeitig entstandene Anilido-thiobiazol-thiol (s. unten) zur Abscheidung bringen.

Durch nochmaliges Aufnehmen in salzsauren Alkohol und Fällen der noch heißen Lösung mit verdünntem Ammoniak erhält man das Dianil vollkommen rein in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmp. 240° . Die Robausbeute beträgt ungefähr 50 % vom Ausgangsmaterial, während von der Thiolverbindung ca. 20 % gewonnen werden. Die Verbindung besitzt neben vorwiegend basischen auch schwach saure Eigenschaften; sie löst sich in alkoholischem Kali mit schön dunkelgrüner Farbe und krystallisiert beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert aus. Bei längerem Erwärmen der alkalisch-alkoholischen Flüssigkeit verschwindet die grüne Farbe; nunmehr wird durch Wasser ein nicht weiter untersuchtes, öliges Produkt gefällt.

Oxydation. Wird Tetrahydro-thiobiazol-dianil längere Zeit in Alkohol mit Quecksilberoxyd gekocht, so macht der einsetzende Oxydationsprozeß sich bald bemerkbar, indem das Oxyd sich schwärzt und gleichzeitig die Lösung sich rot färbt. Jedoch gelingt es auf diese Weise nur schwer, den Prozeß zu Ende zu führen. Aus dem Filtrat vom Quecksilberoxyd krystallisiert zunächst unverändertes Ausgangsmaterial aus, auch in der stark eingeeengten Mutterlauge findet man noch von letzterem im Gemenge mit dem neu gebildeten roten Azokörper. Beide können mit Hilfe von Benzol getrennt werden, in dem die Azoverbindung im Gegensatz zum Tetrahydrothiobiazol sehr leicht löslich ist.

Besser gelangt man behufs Gewinnung des Azokörpers mit Hilfe von salpetriger Säure zum Ziel.

Löst man die Tetrahydro-Verbindung in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure und läßt nun zur gekühlten Flüssigkeit Nitritlösung im Überschuß tropfen, so wird — namentlich beim Verdünnen mit Wasser — ein gelber, beim Liegen braun werdender Niederschlag abgeschieden, der sich durch die Liebermannsche Reaktion als das ziemlich unbeständige Nitrosamin unserer Base erwies. Erwärmt man dieses in Alkohol oder Benzol, so geht es langsam in Lösung, wobei sich die Flüssigkeit schön dunkelrot färbt, während gleichzeitig Nitrose entweicht. Dieser Vorgang ist natürlich so zu erklären, daß das Nitrosamin der Hydrolyse unterliegt und die hierbei abgespaltene, salpetrige Säure oxydierend auf die Base einwirkt. Praktisch verfährt man so, daß man das Nitrosamin auf Ton trocknet und dann ca. $\frac{1}{4}$ Stunde in Benzol kocht; danach krystallisiert zunächst etwas zurückgebildete Base aus, während aus dem Filtrat durch starkes Einengen — event. unter Zusatz von Petroläther — die Azoverbindung isoliert werden kann, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther rein erhalten wird.

In einfachster Weise gelangt man schließlich zu der Azoverbindung, wenn man Tetrahydro-thiobiazol-dianil in Alkohol unter Zusatz von verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Amylnitrit gelinde erwärmt, wobei die Flüssigkeit sich alsbald schön dunkelrot färbt; das Oxydationsprodukt wird durch Wasser zum Auskrystallisieren gebracht.

Der Azokörper, das Dihydro-thiobiazol-dianil, $C_{14}H_{10}N_4S$, stellt schön dunkelviolet- bis braunrote, glänzende, derbe Nadelchen dar, die bei 113° schmelzen; mit Ausnahme von Petroläther ist die Substanz in den gebräuchlichen Solvenzien leicht löslich. Alkoholisches Kali nimmt mit dunkelgrüner Farbe auf, indem Reduktion zur Tetrahydro-Verbindung erfolgt. Basische Eigenschaften sind nicht vorhanden; die salzsäurehaltige, ätherische Lösung entfärbt sich nach längerem Stehen, wobei ein farbloses Produkt abgeschieden wird, indem die Salzsäure wahrscheinlich reduzierend und gleichzeitig chlorierend gewirkt hat¹⁾.

0.1687 g Sbst.: 31.9 ccm N (20° , 713 mm).

$C_{14}H_{10}N_4S$. Ber. N 21.05. Gef. N 21.06.

Daß in dem Oxydationsprodukt nicht etwa ein Disulfid vorliegt, wie es die Freundsche Triazolthiol-Formel der Base verlangen würde, zeigt das Ergebnis der kryoskopischen Bestimmung, der zufolge bei der Oxydation keine Verdoppelung der Molekel stattgefunden hat.

I. 0.1943 g Sbst. in 17.28 g Benzol: $d = 0.23^\circ$.

II. 0.4556 » » » 17.28 » » : $d = 0.51^\circ$.

$C_{14}H_{10}N_4S$. Ber. M. = 266. Gef. M.: I. 244, II. 259.

Endlich lehrte auch der Entschwefelungsversuch, daß der Schwefel unserer Anschauung entsprechend im Ring gebunden sein muß. Selbst beim Erhitzen der Benzollösung mit Quecksilberoxyd im Rohr auf 140° blieb das Oxyd rein gelb und der Azokörper konnte unverändert zurückgewonnen werden.

Anilido-thiobiazol-thiol, $C_8H_7N_3S_2$.

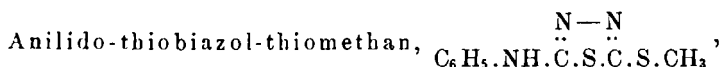
Die Thiolverbindung kann nach Freund und Imgart loc. cit. durch kurzes Kochen des Hydrazin-di-thiocarbonphenylamids mit konzentrierter Salzsäure in guter Ausbeute gewonnen werden; wie oben dargelegt, bekommen wir sie beim Schmelzen des Harnstoffs neben Thiobiazoldianil. Die Substanz oxydiert sich leicht zum entsprechenden Disulfid, weshalb der Schmelzpunkt, wie Freund und Imgart schon beobachteten, ziemlich unscharf ist. Behandelt man das Produkt mit verdünntem Ammoniak, filtriert vom Ungelösten ab und säuert nun nach Zugabe von etwa dem gleichen Volumen Alkohol

¹⁾ Vergl. Busch und Brandt, B. 39, 1395 [1906].

mit verdünnter Salzsäure an, so fallen rein weiße Nadelchen aus, die so gut wie frei von Disulfid sind.

Daß in dem von Freund und Imgart beschriebenen Oxydationsprodukt ein Disulfid vorliegt, deutet die gelbliche Farbe und die geringe Löslichkeit in allen Solvenzien an, Eigenschaften, die bei den Disulfiden dieser Gruppe gewöhnlich auftreten.

Der Mercaptan-Charakter der Säure zeigt sich ferner deutlich bei der Alkylierung. Löst man die Säure in Alkohol unter Zusatz der äquimolekularen Menge Ätzkali und fügt Jodmethyl in geringem Überschuß hinzu, so setzt die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur sofort ein und ist in kurzer Frist beendet; eine so leicht erfolgende Alkylierung ist charakteristisch für Mercaptane. Das entstandene



fällt auf Zusatz von Wasser aus und wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in lebhaft glasglänzenden, farblosen Nadeln, aus nicht zu konzentrierter Lösung in schön ausgebildeten, großen Säulen gewonnen. Schmp. 127°. In Alkohol, Benzol und Chloroform in der Wärme leicht löslich, in Äther schwer, in Petroläther kaum löslich.

0.1639 g Sbst.: 27.7 ccm N (18°, 737 mm).

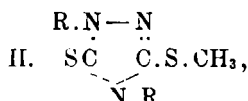
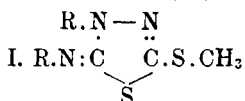
$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. N 18.83. Gef. N 18.85.

Die Benzylverbindung $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3\text{S}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ wird ebenso leicht bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf das Kaliummercaptid gewonnen; sie bildet schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol), die bei 141° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, kaum in Petroläther.

0.185 g Sbst.: 23.8 ccm N (22°, 736 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. N 14.09. Gef. N 14.17.

Die Monalkyl-Verbindungen zeigen noch schwach saure Eigenschaften — sie lösen sich in alkoholischem Kali —, daneben aber deutlich basische; dies ist für die Beurteilung der Konstitution insofern bedeutungsvoll, als nach den Untersuchungen von Busch und Wolpert¹⁾ ganz analog gebaute Thiobiazole (I) im Gegensatz zu den isomeren Thiotriazolen (II),



basischer Natur sind.

¹⁾ B. 34, 304 [1901]; vergl. auch Busch und Limpach, B. 44, 560 [1911].

Durch oxydierende Agenzien werden die Monalkyl-Derivate nicht angegriffen, ein Zeichen, daß eine SH-Gruppe in der Molekel nicht mehr vorhanden ist; das zweite labile Wasserstoffatom muß vielmehr an Stickstoff gebunden sein. Tatsächlich entsteht auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Methylverbindung ein wohlcharakterisiertes Nitrosamin¹⁾, $C_9H_8N_3S_2.NO$, das, je nachdem die eine oder andre der beiden möglichen tautomeren Formen vorliegt, die Nitrosogruppe an der Anilidogruppe oder am Ring-Stickstoff trägt.

Das Nitrosamin fällt direkt krystallin aus, wenn man zur salzsauren, alkoholischen Lösung Nitritlösung tropfen läßt und nun Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugibt. In warmem Alkohol wird die Substanz leicht zersetzt, wobei Isonitril-Geruch auftritt; sie löst sich spielend leicht in Benzol und wird daraus durch Petroläther in gelben, zu Drusen vereinigten Nadelchen vom Schmp. 84—85° abgeschieden. Das Produkt gibt die Liebermannsche Reaktion.

0.219 g Sbst.: 42.2 ccm N (16°, 740 mm).

$C_9H_8ON_4S_2$. Ber. N 22.22. Gef. N 22.16.

Das Anilido-thiobiazol-thiomethan nimmt ein zweites Alkyl nur mehr schwer auf; so wurde es z. B. bei einstündigem Kochen der alkoholischen Lösung mit überschüssigem Jodmethyl und der äquimolekularen Menge Ätzkali unter Quecksilber-Verschuß unverändert zurückgewonnen; beim Erhitzen im Rohr bildet sich ein Jodmethylat. Ziemlich gut läßt sich die Benzylverbindung, das Benzyl-anilido-thiobiazol-thiomethan, $C_9H_8N_3S_2.CH_2.C_6H_5$, gewinnen.

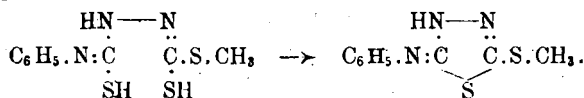
Die Methylverbindung wurde mit Benzylchlorid in geringem Überschuß und der berechneten Menge Ätzkali in Alkohol 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser versetzt und das abgeschiedene gelbe Öl mit Äther aufgenommen. Der ätherische Auszug lieferte mit alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat der Benzylverbindung in farblosen Prismen, die gegen 169° schmolzen. Die Base wird aus dem Salz mittels Ammoniak als gelbliches, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Öl abgeschieden; sie krystallisiert aus Äther-Petroläther in wasserhellen Prismen vom Schmp. 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Analyse des Chlorhydrats:

0.1592 g Sbst.: 17.1 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{16}H_{15}N_3S_2.HCl$. Ber. N 12.02. Gef. N 12.1.

¹⁾ Von Hrn. Ferd. Biehler untersucht, der die Methylverbindung gelegentlich aus Thiocarbanilido-dithiocarbazinsäure-methylester gewonnen hat; letzterer spaltet sehr leicht Schwefelwasserstoff ab und verdichtet sich zum Thiobiazol:

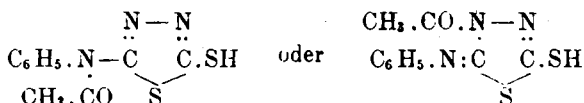


Analyse der Base:

0.1089 g Subst.: 13.2 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{16}H_{15}N_3S_2$. Ber. N 13.41. Gef. N 13.62.

Freund und Imgart haben das Verhalten des Anilido-thio-biazol-thiols gegen Essigsäure-anhydrid bereits studiert; sie beschreiben eine Monacetyl-Verbindung vom Schmp. 252° und eine Diacetyl-Verbindung vom Schmp. 176°. Wir können den experimentellen Befund der genannten Forscher nur bestätigen. Ganz im Einklang mit unserer Anschauung über die Konstitution der Säure ist in der Diacetylverbindung eine Acetylgruppe außerordentlich leicht abspaltbar; sie wird bereits beim Umkrystallisieren aus Alkohol abgegeben, muß deshalb am Schwefel gebunden sein, während die Monacetylverbindung erst bei der Einwirkung von Ätzelauge verseift wird. Mit der sich hieraus ergebenden Konstitution für das Monacetylderivat



stimmt überein, daß es unter dem Einfluß oxydierender Agenzien leicht ein Wasserstoffatom abgibt unter Bildung eines Disulfids, wie Freund und Imgart loc. cit. bereits festgestellt haben.

290. R. Stollé und F. Wolf¹⁾: Über einige Abkömmlinge der Diphenylen-essigsäure und Bis-diphenylen-bernsteinsäure.

(Eingegangen am 21. Juni 1913.)

Diphenylen-essigsäure²⁾ wird durch Erhitzen mit Thionylchlorid in Diphenylen-essigsäurechlorid übergeführt; daneben entsteht leicht etwas Bis-diphenylen-bernsteinsäurechlorid und bei sehr langer Dauer der Einwirkung auch Diphenylen-chlor-essigsäurechlorid.

¹⁾ F. Wolf, Über Abkömmlinge der Diphenylen-essigsäure. Dissertation. Heidelberg 1913 (C. Winters Universitätsbuchhandlung).

²⁾ Diphenylen-essigsäure wurde nach der Vorschrift von H. Staudinger (B. 39, 3062 [1906]) durch Reduktion von Diphenylen-glykolsäure, diese durch Behandeln von Phenanthrenchinon mit Natriumhydroxyd dargestellt. — Phenanthrenchinon wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in größerer Menge zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle besten Dank sagen.