

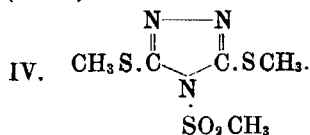
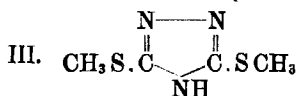
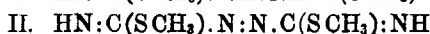
326. F. Arndt, E. Milde und G. Eckert:
 Über einige einfache aliphatische Azoverbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. Juni 1923.)

Die Zahl der bisher in reiner Form bekannten rein aliphatischen Azoverbindungen ist gering und beschränkt sich im wesentlichen auf das Azomethan sowie auf Alkalisalz, Ester, Amid und Amidin der Azo-dicarbonssäure. Außerdem kennt man eine Reihe aliphatisch-aromatischer Azostoffe. Bei all diesen Stoffen ist die Azogruppe, im Gegensatz zu den aromatischen Azoverbindungen, mehr oder weniger unbeständig und neigt oft dazu, bei einem Teil der Substanz wieder in die Hydrazogruppe überzugehen, wobei als oxydative Gegenleistung in dem Rest der Substanz andere Umsetzungen eintreten.

Die hiesigen Arbeiten über Hydrazide, die im Folgenden vorausgesetzt werden, gingen aus von dem Bestreben, vom Hydrazodicarbonthiamid aus schließlich zu schwefel- und sauerstoff-freien Azokörpern, oder wenigstens zu einfachen cyclischen Azoverbindungen zu gelangen. Beim Hydrazodicarbonthiamid selbst ist eine Oxydation der Hydrazo- zur Azogruppe nicht möglich, weil statt dessen Herausoxydation von freiem Schwefel unter Ringschluß eintritt. Daher wurden die Schwefelatome durch Alkylierung geschützt und zunächst der früher¹⁾ beschriebene Hydrazodicarbonthiamid-dimethylester (I) (im Folgenden kurz »Hydrazoverbindung« genannt) dargestellt. In saurem Medium führt auch bei diesem die Oxydation nicht zur Azoverbindung (siehe unten), wohl aber in alkalischem:



Azodicarbonthiamid-dimethylester (II): Die Hydrazoverbindung wird in 2-n.Essigsäure gelöst, eine Lösung der 4-fachen Gewichtsmenge Kaliumferricyanid zugefügt und nun ammoniakalisch gemacht. Statt der farblosen Hydrazobase fällt (und zwar viel vollständiger als jene) der Azokörper als sattgelber Niederschlag. Aus Petroläther orangerote Nadeln, Schmp. 92—93°. Der Stoff ist einheitlich und von der Hydrazobase durch viel größere Löslichkeit in den typisch organischen Lösungsmitteln (Lösungen dunkel-orange bis rot gefärbt), sowie durch Unlöslichkeit in Wasser und verd. Essigsäure unterschieden. Er läßt sich bei 0° 1—2 Tage aufheben, bei 20° werden die Krystalle schon nach einigen Stunden matt.

0.1232 g Sbst.: 33.9 ccm N (16°, 738 mm korr.).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{S}_2$. Ber. N 31.8. Gef. N 31.7.

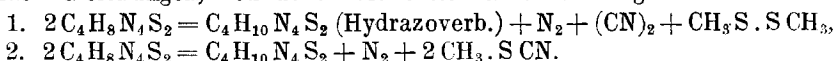
Die Hoffnung, von diesem Stoffe aus zu anderen Azoverbindungen zu gelangen, scheiterte an dem oben angedeuteten Charakter der aliphatischen Azogruppe. Jedoch ist das Verhalten des Stoffes so eigenartig, daß es um seiner selbst willen eingehend untersucht wurde.

¹⁾ Arndt und Milde, B. 54, 2096 [1921].

Thermische Zersetzung: Die tiefrote Schmelze des Stoffes erleidet bei etwa 110° plötzlich explosionsartige Zersetzung unter starker Gasentwicklung, Bildung eines wasserhellen Destillats und eines schwach gelblichen, in der Kälte viscosen Rückstandes. Letzterer besteht im wesentlichen aus der Hydrazoverbindung (als Dichlorhydrat identifiziert) und enthält außerdem sehr wenig Imino-thiourazol-methyläther²⁾ (»Azo-Reaktion« mit Kaliumferricyanid). Das Destillat ist ein Gemisch aus etwa $\frac{4}{5}$ Methyldisulfid und $\frac{1}{5}$ Methylrhodanid (Sdp. 112–113°, zuletzt 130°; 3.8 % N; Rhodanid-Reaktion). Die Gase sind Stickstoff und Cyangas, daneben sehr wenig Ammoniak und Methylmercaptan.

1.6184 g Sbst. bei 12 mm³): 0.8583 g = 53% Rückstand, 0.5070 g = 31.3% Destillat (bei –80° kondensiert), 15.7% nichtkondensierter Gasverlust. — 0.3727 g Sbst. in Dumas-Apparatur, 22.0 ccm N (13°, 760 mm, 23-proz. KOH): gebildet 7.0% N₂. Gasverlust bei erstgenanntem Versuch war 15.7%. Die Differenz ist Cyan, durch besonderen Versuch durch Absorption in Alkali und teilweise Überführung in Berlinerblau nachgewiesen. Letzteres kann nicht von Cyanwasserstoff herühren, da solcher bei –80° hätte kondensiert werden müssen.

Die Zersetzung verläuft demnach im wesentlichen nach den folgenden beiden Gleichungen, von denen die erste stark überwiegt:



Bei beiden dienen die Imid-Wasserstoffatome einer Molekel zur Rückwandlung einer zweiten Molekel in die Hydrazoverbindung.

	Rückstand:	Destillat:	Stickstoff:	Cyan:
Für Gl. 1 berechnet:	50.6	26.7	7.9	14.8
Für Gl. 2 berechnet:	50.6	41.5	7.9	—
Gefunden:	53.0	31.3	7.0	8.7

Die gefundene Destillat-Menge im Vergleich zu den beiden berechneten entspricht dem gefundenen Mengenverhältnis von Disulfid und Rhodanid. Das Plus an gefundenem Destillat gegenüber dem nach 1 berechneten (ca. 5%) bedeutet das im Methylrhodanid enthaltene Cyan; dies vom nach 1 berechneten Cyan abgezogen, ergibt etwa die (indirekt) gefundene Cyan-Menge. Daneben erfolgt geringe sekundäre Zersetzung des Hydrazokörpers in Methylmercaptan und Imino-thiourazol-methyläther, der daher spurenweise im Rückstand enthalten ist.

Zersetzung durch Säure und Wasser: Während verd. Essigsäure den Azostoff nicht angreift, lösen wäßrige Mineralsäuren spielend zu einer fast sofort farblosen Lösung, ohne Gasentwicklung. Die Lösung enthält im wesentlichen die Hydrazoverbindung, deren Dichlorhydrat sich, bei Verwendung von Salzsäure, reichlich (entsprechend mehr als der Hälfte der Azoverbindung) ausscheidet.

Wird die Azoverbindung vorsichtig in mineralisaure Jodid-Lösung eingetragen, oder auch ihre bereits entfärbte saure Lösung nachträglich sofort in Jodid-Lösung gespült, so wird genau ein Atom Jod auf ein Molekül Azoverbindung in Freiheit gesetzt. Bei zu plötzlichem Eintragen in saure Jodid-Lösung bleiben schmierige Massen zurück; die Jodmenge wurde dann höher gefunden, aber immer noch weit unter zwei Atomen. Beim Stehen der entfärbten Säure-Lösung geht die Fähigkeit zu nachträglicher Jodausscheidung allmählich zurück, um nach einigen Stunden ganz zu verschwinden. Der genannte jodometrische Befund ließ zuerst Zweifel an der Konstitution der Azoverbindung aufkommen, die aber fallen gelassen wurden, weil Bildungs-

²⁾ B. 54, 2097 [1921].

³⁾ Skizzen der Apparaturen und Einzelheiten finden sich in den Dissertationen von E. Milde und G. Eckert, Berlin 1921 bzw. 1923.

weise, Farbe, Löslichkeiten usw. keine andere Formel zulassen (eine Additionsverbindung gleicher Mole Azo- und Hydrazoverbindung müßte durch verd. Essigsäure unter Lösung der letzteren zerlegt werden) und andererseits die Umsetzung mit Säure und Wasser zu verwickelt ist, um einen Rückschluß auf die Konstitution zuzulassen.

Die der reduktiven Rückbildung der Hydrazoverbindung entsprechende Oxydation kann hier nicht wie bei der thermischen Zersetzung verlaufen, schon weil jede Gasentwicklung fehlt. Es bleibt daher nur die Annahme, daß das Wasser mitwirkt und dessen Sauerstoff entweder Superoxyde bildet, oder, bei einem Teil der Substanz, an den Schwefel tritt. Diese Annahme konnte geprüft und größtenteils bewiesen werden, als es gelang, bei völliger Abwesenheit von Wasser auch das salzsaure Salz der Azo-Verbindung als solches zu erhalten:

Azodicarbonthiamid-dimethyläther-dichlorhydrat fällt aus der Lösung der Azoverbindung in absol. Äther beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff als rotbrauner Niederschlag; wird dieser aber abfiltriert, so wird er zusehends heller; in feuchtwarmer Sommerluft ist er binnen weniger Minuten rein weiß geworden; gleichzeitig tritt ein eigenartig beißender Geruch auf. Das braune Salz wurde dadurch quantitativ isoliert, daß der Äther größtenteils schnell abdekantiert und der Rest im Vakuum-Exsiccator unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln weggedunstet wurde.

0.5254 g Azoverbindung; 0.7460 g Salz. Ber. für Dichlorhydrat 0.7403 g. — 0.2617 g Sbst.: 51.0 ccm N (18°, 741 mm korr.). — 0.1890 g Sbst.: 0.2157 g AgCl (nach Zerstörung organischer Silberverbindungen mittels Salpetersäure).

$C_4H_{10}N_4S_2Cl_2$. Ber. N 22.6, Cl 28.5, Gef. N 22.3, Cl 28.2.

Wird dies braune Salz mit trockenem Luftstrom behandelt, so behält es Farbe und Gewicht unverändert bei. In einem feuchten Strom von Luft oder Kohlendioxyd tritt dagegen Entfärbung ein, und zwar von Stelle zu Stelle fortschreitend nach Maßgabe des Wasserdampf-Zutritts. Die Entfärbung in Zimmerluft wird also nur durch den Wasserdampf bewirkt, und letzterer wird dabei verbraucht: nach der Entfärbung ist Gewichtszunahme um je 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Azo-Salz, eingetreten. Wird aber das entstandene weiße Produkt, das den beißenden Geruch ausströmt, offen stehen gelassen, so geht sein Gewicht wieder zurück; nach einigen Stunden ist fast genau das Anfangsgewicht wieder erreicht, zur selben Zeit auch der Geruch verschwunden.

0.4419 g Salz, mehrere Stunden trockner Luftstrom, 0.4419 g. — 0.1240 g Salz. 8 Stdn. offene Zimmerluft, Entfärbung, Geruch, nach 8 Stdn. geruchlos, 0.1240 g. — 0.2632 g Salz, wasserdampf-gesättigter CO_2 -Strom, nach 20 Min. rein weiß, 10 Min. trockne Luft: 0.2900 g weißes Produkt; ber. für Aufnahme von je 1 Mol. H_2O , 0.2901 g. — 0.4552 g Salz (nach Trocknen im Luftstrom), wasserdampf-gesättigter Luftstrom, nach 20 Min. rein weiß, 10 Min. trockner Luftstrom: 0.4997 g weißes Produkt; ber. 0.5017 g. 6 Stdn. freies Stehen, geruchlos, 0.4542 g. — Bei einem anderen derartigen Versuch dauerte die Entfärbung im feuchten Luftstrom länger (die Dauer hängt stark von der Temperatur ab); hier war die Gewichtszunahme nach der Entfärbung geringer; offenbar war der die Gewichtsabnahme bewirkende Vorgang bereits merklich vorgeschritten.

Das »weiße Produkt« besteht zum größten Teil aus dem Dichlorhydrat der Hydrazoverbindung, dessen Schmelzpunkt nach Extrahieren mit feuchtem Äther fast erreicht ist. Dies Salz geht beim Behandeln des Produktes mit kaltem Wasser in Lösung; es bleibt aber ein kleiner Rückstand, der erst in der Hitze sich löst, in der Kälte sich krystallinisch

wieder ausscheidet; aus Alkohol oder Ligroin Nadeln vom Schmp. 102°. Aus dem Filtrat wird durch starke Salzsäure das reine Hydrazo-dichlorhydrat größtenteils ausgeschieden, das Filtrat hiervon zur Trockne gedampft, wobei die noch vorhandene Hydrazoverbindung in (salzsauren) Dithiourazol-dimethyläther (III) übergeht; der Rückstand, mit starkem Ammoniak aufgenommen, gibt mit Kaliumferricyanid typische »Urazol-Reaktion«⁴⁾: vorübergehende Orangefärbung, dann Stickstoff-Entwicklung; keine bleibende »Azo-Reaktion«. Dithiourazol-dimethyläther gibt unter diesen Bedingungen keinerlei Reaktion.

Methylsulfonyl-Verbindung des Dithiourazol-dimethyläthers (IV): Der Stoff vom Schmp. 102° bildet sich nun auch bei Oxydation der Hydrobase I in saurer Lösung; am besten wie folgt: 3 g Hydrazoverbindung werden mit 40 ccm 2-n. Salzsäure behandelt, wobei nach vorübergehender Lösung ein dünner Krystallbrei des Dichlorhydrats entsteht; dann 15 ccm einer kaltgesättigten Kaliumbichromat-Lösung zugegeben und auf 70° erwärmt, wobei Lösung des Chlorhydrats und Gasentwicklung eintritt. Man gibt allmählich noch ca. 10 ccm Bichromat-Lösung zu, bis keine vollständige Reduktion desselben mehr eintritt. Schon in der Wärme, reichlicher in der Kälte scheiden sich filzige Nadeln ab, die nach Umkrystallisieren mit dem Stoff aus dem »weißen Produkt« identisch sind. Die Ausbeute beträgt nur 10—15% des Ausgangsmaterials; immerhin konnten so etwas größere Mengen des Stoffes gewonnen und untersucht werden.

0.1351 g Sbst.: 0.1260 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1030 g Sbst.: 15.2 ccm N (11°, 753 mm korrr.). — 0.1128 g Sbst.: 0.3335 g BaSO₄.
C₅H₉O₂N₃S₃. Ber. C 25.1, H 3.8, N 17.6, S 40.2. Gef. C 25.4, H 3.9, N 17.6, S 40.6.

Der Stoff ist nur schwach basisch: er löst sich in konz. Salzsäure, beim Verdünnen tritt Hydrolyse ein; auf letzterer beruht also seine Ausscheidung beim Behandeln des »weißen Produktes« mit Wasser. In Natronlauge löst er sich als solcher nicht; beim Kochen damit geht er aber allmählich in Lösung; in der Kälte wird dann nichts ausgeschieden, aber bei vorsichtigem Neutralisieren mit Essigsäure scheidet sich Dithiourazol-dimethyläther (III) aus. Dessen Atomverband mit zwei SCH₃-Gruppen kann sich aber nicht durch alkalischen Ringschluß bilden, muß also in dem zu untersuchenden Stoff bereits vorhanden und bei dessen Entstehung in saurem Medium gebildet worden sein. Kochen mit konz. Salzsäure zerstört den Stoff ohne Geruch; wird aber gleichzeitig Zinn zugegeben, so tritt intensiver Geruch nach Methylmercaptan auf; Dithiourazol-dimethyläther zeigt dies Verhalten nicht, es muß also der mit Natronlauge abzuspaltenden Komponente zukommen. Zieht man von der Bruttoformel C₅H₉O₂N₃S₃ die des Dithiourazol-dimethyläthers (minus 1 H) ab, so bleibt SO₂CH₃, das Radikal der Methylsulfonsäure.

Demnach muß der Stoff (Schmp. 102°) der Formel IV entsprechen. Diese konnte direkt bewiesen und der Stoff nunmehr leicht in beliebiger Menge gewonnen werden durch Synthese aus Dithiourazol-dimethyläther und Methylsulfochlorid⁵⁾ nach Schotten-Baumann in na-

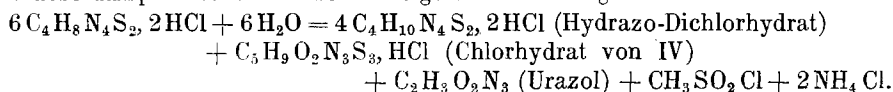
⁴⁾ vergl. B. 55, 347 [1922].

⁵⁾ Methylsulfochlorid: Methylrhodanid wurde mit dem 3-fachen Vol. Salpetersäure (D = 1.4) vermischt, in einem Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr die Reaktion durch Erwärmen eingeleitet und schließlich durch Erwärmen zu Ende geführt, bis keine Stickoxyde mehr entwichen und eine Probe beim Verdünnen klar blieb, dann auf dem Wasserbade die Salpetersäure verjagt, mit Wasser aufgenommen, mit Soda neutralisiert, eingedampft und das trockne methylsulfonylsäure Salz mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid überführt; die Fraktion 150—160° wurde mit ein wenig konz. verd. Sodalösung einmal kurz durchgeschüttelt und nochmals destilliert. Sdp.₇₆₄ 159°.

tron-alkalischer oder besser ammoniakalischer Lösung⁶⁾.

Identifizierung des flüchtigen Stoffes: Bei der Handhabung von Methylsulfochlorid zu dem oben genannten Versuche zeigte sich, daß dessen beißender Geruch derselbe ist wie der während und nach der Entfärbung des Azo-Salzes auftretende. Daraufhin wurde der über das Salz geleitete feuchte Luftstrom in häufig erneuerte Proben einer ammoniakalischen Lösung von Dithiourazol-dimethyläther eingeleitet: Während und noch längere Zeit nach der Entfärbung trat dauernd Ausscheidung des Stoffes IV ein. Der den Geruch und die Gewichtsabnahme bewirkende Vorgang ist also das dampfförmige Entweichen von Methylsulfochlorid.

Ergebnis: Die Entfärbung des braunen Chlorhydrats von II durch Wasserdampf läßt sich also in folgende Gleichung zusammenfassen:



Es soll nicht behauptet werden, daß die verschiedenen nebeneinander verlaufenden Vorgänge sich immer genau im Sinne obiger Bruttogleichung einspielen; immerhin erklärt diese alle Tatsachen: die Bildung des Hydrazodichlorhydrats und des Stoffes IV etwa im gefundenen Mengenverhältnis, die zunächst eintretende Gewichtszunahme um die molare Menge Wasser, den langsamen Rückgang auf das Ausgangsgewicht, weil Methylsulfochlorid erst bei 159° siedet und daher nur langsam verdampft, und 1 Mol. $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (114) fast genau so viel wiegt wie 6 H_2O (108). Der Ringschluß zum Atomverband des Dithiourazol-dimethyläthers verläuft offenbar in solchem Tempo, daß dessen Menge nur zur Abfangung etwa der Hälfte des Sulfochlorids ausreicht.

Das einzige nicht direkt identifizierte Reaktionsprodukt ist das Urazol. Die beschriebene Untersuchung des »weißen Produktes« zeigte, daß ein Ringkörper mit benachbarter Hydrazo- und Carbonylgruppe entstanden sein muß. Daß dieser das Urazol selbst ist, ist aus folgenden Gründen anzunehmen. Die oxydative Heraus-spaltung der beiden SCH_3 -Gruppen muß so erfolgen, daß eine Molekel Substanz beide verliert, denn andernfalls müßte sich Iminothio-urazol-methyläther bilden und demnach das weiße Produkt »Azoreaktion« geben, was nicht der Fall ist. Andererseits müssen an Stelle der 2 SCH_3 -Gruppen 2 H_2O unter Bildung nichtflüchtiger Stoffe eingelagert werden, weil das zur Ermöglichung der gegenseitigen Oxydation und Reduktion erforderliche Wasser auch materiell verbraucht wird, in Sulfochlorid und Stoff IV aber nur 4 O eingehen. Solche Wassereinlagerung als solche würde Hydrazodicarbonamid ergeben, das aber sehr schwer löslich ist und daher im »weißen Produkt« leicht auffindbar sein müßte; nimmt man aber gleichzeitigen Ammoniak-Austritt zu dem leicht löslichen Urazol an, so ist von diesem, in Mischung mit den anderen Produkten, nur Nachweisbarkeit durch die genannte »Urazol-Reaktion« zu erwarten.

Die Bildung von Stoff IV durch Oxydation der Hydrazoverbindung I in saurer Lösung verläuft nicht, wie man nach seiner Bildung aus der Azoverbindung schließen

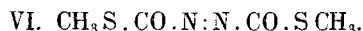
⁶⁾ Es ist auffällig, daß die Kupplung des Methylsulfochlorids mit Dithiourazol-dimethyläther in ammoniakalischer Lösung besser gelingt als in natronalkalischer. Bei Benzoylierung nach Schotten-Baumann sind bekanntlich ammoniakalische Lösungen nicht verwendbar, weil dabei Ausscheidung von Benzamid eintritt. Methylsulfamid ist leicht löslich, seine Bildung kann also keine Kondensation vortäuschen und tritt außerdem in bestimmten Fällen vor der von Kondensaten zurück. Nach orientierenden Versuchen scheint es, daß saure Stoffe, wie Phenole und Triazole, mit Methylsulfochlorid und wäßrigem Ammoniak Niederschläge geben, dagegen rein basische Stoffe, wie Amine, nicht. Vielleicht läßt sich hierauf eine Methode zur selektiven Sulfonylierung gründen.

könnte, über diese. Denn die Azoverbindung gibt beim Eintragen in warme saure Bichromat-Lösung Stickstoff-Entwicklung und Olabscheidung, erleidet also offenbar eine dem oxydativen Teil der thermischen Zersetzung entsprechende Oxydation. Bei der Oxydation der Hydrazoverbindung ist also der primäre Vorgang die Herausoxydation von Methylsulfonsäure, die dann mit gleichzeitig durch Ringschluß anderer Molekeln entstehendem Dithiourazol-dimethyläther kuppelt. Da sich die verschiedenen Reaktionen aufeinander einstellen müssen, so ist die geringe Ausbeute an Stoff IV weniger zu verwundern, als daß er überhaupt entsteht.

Wird das braune Chlorhydrat der Azoverbindung II mit wenig Wasser befeuchtet, so tritt unter starker Erwärmung und augenblicklicher Entfärbung Geruch nach Methylsulfochlorid auf; die Zersetzung verläuft dann offenbar analog wie oben. Mit viel Wasser bildet sich dagegen eine rötliche Lösung, die wiederum hauptsächlich die Hydrazoverbindung als Chlorhydrat, nicht dagegen Stoff IV enthält. Diese Lösung scheidet Jod aus, aber nur wenig und nicht in stöchiometrischer Menge.

Die Auflösung der freien Azobase II in wäßriger Säure muß also insoweit anders verlaufen, daß als oxydative Seite des Vorganges zunächst ein labiles, superoxyd-artiges Zwischenprodukt entsteht, welches die Hälfte des ursprünglichen Oxydationswertes auf Jod übertragen kann, allmählich aber zugunsten ausschließlicher Bildung von nicht mehr Jod ausscheidenden Sulfonsäure-Gruppen verbraucht wird.

Die eigenartige Wechselwirkung zwischen Azogruppe und Sulfid-Schwefel im Molekül sollte noch an anderen Azokörpern verfolgt werden. Die meisten untersuchten Hydrazoverbindungen gaben aber gar keine oder nur sehr unbeständige Azokörper. Hier soll daher nur der Hydrazo-dithiolmethyl-dicarbonester (V) und der dazu gehörige Azo-Ester VI beschrieben werden, welcher näher untersucht werden konnte. Im Gegensatz zu I und II ist die Oxydation von V zu VI nur in saurem Medium ausführbar. Während nämlich der Azokörper II, dessen Hydrazoverbindung I eine Base ist, durch Säuren sofort umgewandelt wird, findet bei dem Azoester VI, dessen Hydrazoverbindung V sauer ist, eine solche Umwandlung unter Rückbildung der Hydrazoverbindung gerade durch Alkali statt. VI steht zu II in dem Verhältnis, daß die Iminogruppen durch Sauerstoff ersetzt sind. Damit entfällt die Möglichkeit zur Rückbildung des Hydrazo-esters ohne Mitwirkung fremder Stoffe, während die sonstigen Möglichkeiten die gleichen sind. Der Methylester VI wurde gewählt, weil der entsprechende Äthylester flüssig, nicht krystallisierbar und auch im Vakuum nicht destillierbar, also, in Anbetracht der Zersetzlichkeit, nicht rein identifizierbar ist; ferner auch, um möglichste Analogie mit II zu wahren.



Hydrazo-dithiolmethyl-dicarbonester (V) wird ganz analog der bekannten Darstellung des gewöhnlichen Hydrazo-dicarbonesters aus Hydrazin und Chlorthiolkohlenensäure-methylester (dessen Darstellung siehe unten) gewonnen; Ausbeute bis zu 90%. Aus verd. Alkohol Nadeln vom Schmp. 173°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser und Äther, kaum in Benzol, unlöslich in Ligroin. Der Stoff ist erheblich stärker sauer als das Sauerstoff-Analogen: er löst sich leicht in verdünnten Laugen und wird beim Ansäuern unverändert wieder ausgeschieden. Schwefelatome können also, auch ohne selbst einer Tauto-

merie fähig zu sein, auf Nachbargruppen acidifizierend wirken.

Wird die Lösung in Natronlauge mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, so fällt gelbes Silbermethylmercaptid aus; ein Überschuß von Silberlösung wird unter Schwarzfärbung reduziert. Diese Einwirkung entspricht einer Hydrolyse in Methylmercaptan, Hydrazin und Kohlensäure. Diese Hydrolyse findet auch beim Kochen der alkalischen Lösung statt, jedoch nur langsam und nur bei größerem Überschuß an Alkali vollständig. Andere Reaktionsprodukte als die der völligen Hydrolyse entstehen nicht; vergleicht man mit den früher beschriebenen Hydraziden, so erkennt man die geringe Bildungsneigung des Furodiazol-Ringes. Auch Erhitzen des Hydrazoesters auf 200° ergibt unter reichlicher Mercaptan-Entwicklung nur einen glasig-amorphen Rückstand, dessen Schwefelgehalt mit der Versuchsdauer sinkt, jedoch nicht unter 12% (im Hydrazoester 26% S).

0.1437 g Sbst.: 0.1418 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 19.7 ccm N (19°, 756 mm korr.).

C₄H₈O₂N₂S₂. Ber. C 26.7, H 4.4, N 15.6. Gef. C 26.9, H 4.3, N 15.3.

Azo-dithiolmethyl-dicarbonester (VI): Der Hydrazo-ester wird mit überschüssiger 60—66-proz. Salpetersäure übergossen, vorsichtig bis zur beginnenden Stickoxyd-Entwicklung erwärmt und dann sofort gekühlt. Unter heftiger Stickoxyd-Entwicklung bildet sich eine rote Lösung, die beim Eingießen in Eiswasser den Azo-ester in orangeroten Flocken ausfallen läßt. Ausbeute bis 70%. Aus Petroläther glänzende, orangerote Nadeln, Schmp. 69°. Spielend löslich in Benzol, Äther, Eisessig, schwerer in Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser. Haltbarkeit wie bei der Azo-Verbindung II. Wäßrige Säuren greifen nicht an.

0.1365 g Sbst.: 0.1362 g CO₂, 0.0404 g H₂O, 0.3551 g BaSO₄. — 0.1523 g Sbst. 20.2 ccm N (20°, 754 mm korr.).

C₄H₈O₂N₂S₂. Ber. C 26.9, H 3.4, N 15.7, S 36.0. Gef. 27.2, H 3.3, N 15.3, S 35.7.

Die thermische Zersetzung beginnt bei 80—85°, wird bei ca. 105° lebhaft und führt dann schnell zur Entfärbung, ist aber nicht so plötzlich und exotherm wie bei II, so daß ihr Verlauf nicht schlechthin gegeben, sondern von Druck und Temperatur abhängig ist. Es entweichen Stickstoff und Kohlenoxyd, bei Atm.-Druck destilliert bei 120—130° Methyl-disulfid hoch, während aus der hellgelben Schmelze beim Erkalten sich gelbe Nadelchen ausscheiden, die im Vakuum ebenfalls flüchtig sind.

1.1420 g Sbst. bei 30 mm und 90°: in der auf -80° gekühlten Vorlage 0.2127 g = 18.6% Destillat (reines Disulfid, Sdp. 113—114°); bei 120°: im Überleitungsrohr 0.2392 g = 20.9% Sublimat, 0.3394 g Rückstand. — 0.1115 g Sbst.: 5.1 ccm CO, 6.4 ccm N (18°, 748 mm). — 0.3572 g Sbst.: 18.3 ccm CO, 22.5 ccm N (18°, 750 mm). Gef. CO 5.3 und 6.0%, N₂ 6.6 und 7.4%. Rückstand hier bei Atm.-Druck. größer als im Vakuum.

Oxal-dithiodimethylester, CH₃S.CO.CO.SCH₃. Das gelbe Sublimat bildet, aus Ligroin oder Äther, mattgelbe Nadeln vom Schmp. 80°. Der gleiche Stoff entsteht wie folgt: 4 g Oxalylchlorid werden in 10 ccm absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung 3 g Methylmercaptan (siehe unten) hineinkondensiert; nach einigem Stehen in der Kälte wird der Äther teilweise abgedunstet, wobei der Dithio-oxalester als gelbliches Krystallpulver sich ausscheidet. Spielend löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Äther. Schmp. 80°, Sdp.₇₆₀ 218° ohne Zersetzung. Geruch unangenehm.

0.1674 g Sbst.: 0.1971 g CO₂, 0.0632 g H₂O, 0.5152 g BaSO₄.

C₄H₈O₂S₂. Ber. C 32.0, H 4.0, S 42.6. Gef. C 32.1, H 4.2, S 42.3.

Es finden also drei Zersetzungs-Reaktionen statt:

1. $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{S} \cdot \text{S} \text{CH}_3 + \text{N}_2 + 2 \text{CO}$.
2. $\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \text{CH}_3 + \text{N}_2$.

Diese beiden müssen annähernd in gleichem Umfang vor sich gehen, da die Mengen Kohlenoxyd mit Stickstoff fast gleich sind; dem entspricht auch das gefundene Mengen-Verhältnis zwischen Dithiooxalester und Stickstoff. Gleichung 2 erinnert an die Bildung von Cyangas aus der Azoverbindung 2. Als dritte Reaktion findet eine komplizierte Polymerisation des Azo-esters unter teilweiser Abspaltung von Methyldisulfid statt, ähnlich wie der Hydrazo-ester unter teilweiser Abgabe von Mercaptan hochpolymere, nicht definierbare Massen liefert. Dementsprechend ist die Menge Disulfid erheblich größer, als der gefundenen CO-Menge entspricht.

Zersetzung durch Laugen: In Berührung mit verd. Natronlauge wird der Azo-ester sofort zersetzt; dabei scheidet sich ein Öl ab, das zunächst durch noch unveränderten Ester gefärbt ist, nach einigem Umschütteln aber farblos wird und dann aus reinem Methylsulfid besteht. Gleichzeitig erfolgt eine ganz geringe Gasentwicklung. Die alkalische Lösung gibt beim Ansäuern Kohlensäure-Entwicklung und reichliche Ausscheidung des Hydrazo-esters.

0.2487 g Sbst.: 2.0 ccm N (19°, 758 mm) = 0.9% N₂. — 1.333 g Sbst. mit NaOH; durch Ausäthern: 0.2135 g = 16% Disulfid; nach Ansäuern: 0.1899 g = 14.2% CO₂, 0.8213 g = 61.6% Hydrazoester (Mindestwert). — 0.6928 g Sbst.: 0.1040 g = 15.0% CO₂, 0.1035 g = 14.9% Disulfid.

Die Rückverwandlung von etwa $\frac{2}{3}$ der Substanz in den Hydrazo-ester sowie das Auftreten von Disulfid und Kohlendioxyd könnten folgende Zersetzungsgleichung nahelegen: $3(\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CO})_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2 + (\text{CH}_3\text{S})_2 + 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$, wobei die oxydative Seite in der Bildung von Disulfid und Stickstoff bestände. Hiernach müßte jedoch mehr als 5-mal so viel Stickstoff entstehen, als gefunden wurde. Man wird daher anzunehmen haben, daß ebenso wie bei der Azoverbindung II der Oxydationsvorgang im wesentlichen am Schwefel stattfindet unter Bildung von hier nicht nachweisbarer Methan-sulfonsäure, etwa nach folgender Gleichung: $8(\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CO})_2\text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 7(\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2 + 2\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H} + 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$, und daß daneben ein Teil der Substanz völlig gespalten wird nach $(\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CO})_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3\text{S})_2 + 2\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4$; letztere Gleichung würde der Hydrolyse des Hydrazo-esters durch Alkali entsprechen, nur daß, statt Diimid und Mercaptan, Hydrazin und Disulfid auftreten. Nimmt man an, daß neben 8 Molekeln, die nach der ersten Gleichung umgesetzt werden, noch etwa 3 nach der zweiten zerfallen, so stehen alle gefundenen Werte damit im Einklang.

Chlorthiol-kohlensäure-methylester, ClCO.SCH₃.

Der Ester bildet sich aus einem flüssigen Gemisch von Phosgen und Methylmercaptan bei Temperaturen von gegen 0° aufwärts; jedoch in sehr schlechter Ausbeute, weil das entweichende Chlorwasserstoffgas von den Ausgangsstoffen, die bei der genannten Temperatur schon eine erhebliche Tension besitzen, große Mengen mit fortführt. Durch katalytische Beeinflussung mittels einer Spur Aluminiumchlorid läßt sich die Reaktions-Temperatur soweit herabsetzen, daß diese Verluste fast ganz vermieden werden.

Ein weites kalibriertes Probierringlas, das in guter Kältemischung auf -18° oder tiefer gekühlt ist, wird mit 30 ccm käuflichem flüssigen Phosgen beschickt und mit einem Stopfen verschlossen, der ein Gaseinleitungsrohr und ein Ableitungsrohr mit

Chlorcalcium-Röhrchen trägt; dann werden 22 g Methylmercaptan lineinkondensiert⁷⁾ und nach Verschuß des Einleitungsrohres eine ganz kleine Menge Aluminiumchlorid (von frisch bereitetem einige Körnchen, von aufbewahrtm ein kleines Messerspitzen) zugeben. Nach 5–10 Min. tritt bei -18° bis -20° flotte Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Wenn sie nach einiger Zeit nachläßt, geht man mit der Temperatur allmählich höher und läßt zuletzt noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches geht fast die ganze Menge konstant bei 110° über, das Destillat ist der reine Ester. Ausbeute 80–90% der Theorie. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem, heftig zu Tränen reizendem Geruch. Gegen Wasser recht beständig.

0.1275 g Sbst.: 0.1005 g CO_2 , 0.0341 g H_2O . — 0.1438 g Sbst.: 0.1858 g AgCl, 0.3058 g BaSO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{OClS}$. Ber. C 21.7, H 2.7, Cl 32.1, S 29.0. Gef. C 21.5, H 3.0, Cl 32.0, S 29.2.

Chlordithio-kohlensäure-methylester, Cl.CS.S CH_3 .

Dieser Ester, der für einen später zu beschreibenden Versuch benötigt wurde, wird aus Thiophosgen und Methylmercaptan am vorteilhaftesten in entsprechender Weise wie der vorhergenannte dargestellt; Destillation jedoch im Vakuum. Ausbeute 80–90%. Goldgelbe Flüssigkeit, Sdp.₁₅ 50 – 52° . Geruch noch unangenehmer als der des vorhergenannten Esters.

0.0900 g Sbst.: 0.0617 g CO_2 , 0.0120 g H_2O , 0.3338 g BaSO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{S}_2$. Ber. C 19.0, H 2.4, S 50.6. Gef. C 18.7, H 2.5, S 50.9.

327. F. Arndt und F. Tschenschler: Über die inneren Azoverbindungen von Azolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. Juni 1923.)

Solche Triazole und Thiobiazole, die ihrem Bau nach als cyclische Hydrazoverbindungen auftreten können, sollten sich zu entsprechenden cyclischen Azoverbindungen oxydieren lassen. Tatsächlich gelang es Stollé¹⁾, aus Urazol, 4-Phenyl-urazol und 4-Amino-urazol derartige tief gefärbte Azostoffe, wenn auch nur als unreine und sehr zersetzliche Substanzen, zu erhalten. Besser charakterisiert sind die Azoprodukte, die Busch²⁾ aus Triaryl-guanazolen erhielt, die sog. Dehydroguanazole, ebenso die Azoverbindung des Tetrahydro-thiobiazol-dianils³⁾. All diese Stoffe sind in Äther leicht löslich, und auch ihr sonstiges Verhalten gibt keinen Anlaß, an ihrer angedeuteten, von den Darstellern angenommenen Konstitution zu zweifeln. Eine ganze Reihe von Erfahrungen bei hiesigen Arbeiten zeigt jedoch, daß die Oxydation der Hydrazogruppe von Azolen zur Azogruppe häufig von anderen Veränderungen begleitet sein muß und die gefärbten Stoffe nicht immer ein-

⁷⁾ Darstellung von Methylmercaptan siehe B. 54, 2238 [1921]. Man hat nicht nötig, das Mercaptan als solches zu isolieren, sondern man dosiert die Ausgangsstoffe (für die angegebene Menge Phosgen 70 g Methylisothioharnstoff-Sulfat und 100 ccm 5-n. Natronlauge, aus denen 22 g Methylmercaptan gewonnen werden) und leitet das Gas, nach kurzer Verdrängung der Luft, direkt aus dem Chlorcalciumrohr der a. a. O. angegebenen Apparatur in das Phosgengefäß. Auf diese Weise kann man Synthesen mit Methylmercaptan ausführen, ohne mit ihm überhaupt in Berührung zu kommen.

¹⁾ R. Stollé, B. 45, 286 [1912].

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

³⁾ Busch u. Schmidt, B. 46, 2245 [1913].