

Chlorcalcium-Röhrchen trägt; dann werden 22 g Methylmercaptan hineinkondensiert¹⁾ und nach Verschluß des Einleitungsrohres eine ganz kleine Menge Aluminiumchlorid (von frisch bereitetem einige Körnchen, von aufbewahrtem ein kleines Messerspitzenzchen) zugegeben. 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 CO₂, 0.0341 g H₂O. — 0.1438 g Sbst.: 0.1858 g AgCl, 0.3058 g BaSO₄.

C₂H₃OClS. 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.SCH₃.

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 CO₂, 0.0120 g H₂O, 0.3338 g BaSO₄.

C₂H₃ClS₂. 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. Tschenscher:
Über die inneren Azoverbindungen von Azolen.**

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

(Eingegangen am 19. Juni 1923)

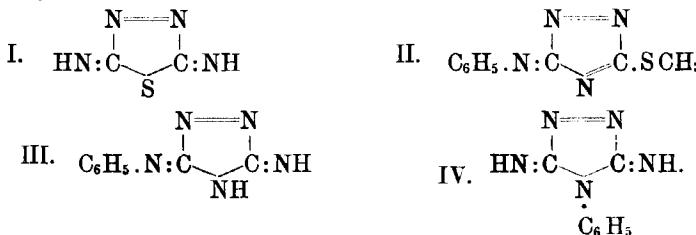
Solche Triazole und Thiobiazole, die ihrem Bau nach als cyclische Hydrazoverbindungen auftreten können, sollten sich zu entsprechenden cyclischen Azoverbindungen oxydieren lassen. Tatsächlich gelang es Stollé¹⁾, aus Urazol, 4-Phenyl-urazol und 4-Amino-urazol derartige tief gefärbte Azostoffe, wenn auch nur als unreine und sehr zersetzbare Substanzen, zu erhalten. Besser charakterisiert sind die Azoproducte, 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-

¹⁾ 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.

²⁾ R. Stollé, B. 45, 286 [1912]. ³⁾ Busch u. Ulmer, B. 35, 1718 [1902].

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

fach durch die den Azol-Formeln entsprechenden Azo-Formeln wiederzugeben sind. Dies gilt schon für den braunroten Stoff, den Busch⁴⁾ aus dem Tetrahydro-thiobiazol-diimin durch Oxydation mit Amylnitrit erhielt und den er als die entsprechende Azoverbindung, Formel I, betrachtet, allerdings mit dem Vorbehalt, daß es sich um ein »Polymeres« davon handeln könnte.



Dieser Vorbehalt ist sicher berechtigt, weil der Stoff in organischen Lösungsmitteln, z. B. Äther, völlig unlöslich ist, was bei einem so einfachen Azo-Molekül, wie Formel I, nicht denkbar ist. Außerdem aber zeigt der Stoff, was Busch nicht erwähnt, statt der zu erwartenden basischen lediglich saure Eigenschaften: er löst sich leicht in Alkalilauge mit tiefroter Farbe und wird durch Säuren als amorpher, roter Niederschlag wieder ausgefällt, der nach dem Trocknen dem ursprünglichen Produkt gleicht. Für solche Acidität bietet die Formel I keinerlei Anhalt; die wenig wahrscheinliche Annahme, daß die Iminogruppen durch die Azogruppe »acidifiziert« seien, versagt in gleich zu erwähnenden weiteren Fällen.

Wir wurden auf diese Fragen aufmerksam durch die intensive Farbreaktion, die viele unserer Triazole und Thiobiazole in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid geben, und die als »Azo-Reaktion« bezeichnet wurde. Da diese nur bei solchen Azolen eintritt, die als cyclische Hydrazoverbindungen formuliert werden können, so hängt sie zweifellos mit der Bildung einer Azogruppe zusammen. Eine Modifikation tritt ein, wenn in Nachbarschaft zur Hydrazogruppe ein Carbonyl steht: dann macht die anfängliche Färbung schnell einer Stickstoff-Entwicklung Platz (Urazol-Reaktion). Dieses Verhalten zeigen auch acyclische Diacyl-hydrazide⁵⁾. — Die eigentliche »Azoreaktion« tritt ein beim Methyläther und Disulfid des Imino-thio-urazols (auch bei letzterem selbst, das aber dabei zuerst in sein Disulfid übergeht), beim Methyläther des Anilido-thio-urazols⁶⁾ und bei dem schon erwähnten Tetrahydro-thiobiazol-diimin. In allen Fällen entstehen äußerst intensiv rote, alkalische Lösungen, die alle Eigenschaften gefärbter Alkalialsalz-Lösungen besitzen: beim Schütteln mit Äther wird keine Farbe an diesen abgegeben; beim Ansäuern verschwindet die Farbe entweder ganz, um beim Alkalischmachen wiederzukehren (Iminothio-urazol-methyläther), oder es wird ein dunkler roter Niederschlag abgeschieden, der sich in Laugen wieder mit tiefroter Farbe löst. In den meisten Fällen zersetzt sich dieser Niederschlag schon bei der Isolierung großenteils unter Auftreten von Isonitrilgeruch; in untersuchbarer Menge und Form isolierbar ist er nur bei dem Thiobiazol-diimin; hier ist der Stoff für sich und in alkalischer Lösung jeweils etwas heller

⁴⁾ Busch u. Lotz, J. pr. [2] 98, 259 [1914].

⁵⁾ Stolle, B. 45, 274 [1912]. ⁶⁾ B. 55, 15 [1922].

als bei dem nach Busch erhaltenen Oxydationsprodukt; jedoch können beide Stoffe trotzdem identisch sein. Bei den anderen Grundstoffen war eine Oxydation mit Amylnitrit nicht zu erreichen.

Bei den sämtlichen erwähnten Stoffen liegt der gleiche Widerspruch zwischen der einfachen Azoformel und den tatsächlich vorhandenen Säure-Eigenschaften vor. Zwar sind viele der farblosen Grundstoffe dank der Triazol-imid-Gruppe sauer; aber dieses Imid-H-Atom müßte beim Übergang in die Azoverbindung verschwinden. Besonders auffällig ist der Widerspruch bei dem Anilido-thiourazol-methyläther: die hierzu gehörige einfache Azoverbindung II würde nur im Phenyl und Methyl Wasserstoff enthalten, könnte also niemals sauer sein. Worin die zur Acidität führende weitere Umwandlung bei diesen Stoffen besteht, ließ sich mangels ihrer Isolierbarkeit nicht feststellen; offenbar geht sie aber mit einer Polymerisation Hand in Hand.

Auch aus dem schwefelfreien Anilido-iminourazol erhält man durch gleiche Oxydationsbehandlung eine rote alkalische Azolösung; die Acidität ist hier aber geringer, so daß in ammoniakalischem Medium der Azostoff¹⁾ sich als solcher ausscheidet. Da hier auch die einfache Azoformel III noch eine Triazol-imid-Gruppe enthält, also Acidität erwarten läßt, so wurde sie früher, a. a. O., als gültig angenommen. War diese Überlegung richtig, so durfte die von dem isomeren 4-Phenyl-guanazol sich ableitende Azoverbindung IV, bei der die Triazol-imid-Gruppe substituiert ist, solche Acidität nicht zeigen. Das 4-Phenyl-guanazol wurde, wie unten beschrieben, aufgebaut; es ist auch als solches, wie zu erwarten, nur basisch. Eine Oxydation durch Kaliumferricyanid in wäßrig-alkalischem Medium erfolgt hier nicht; auch andere Oxydationsversuche versagten; zum Ziele führte folgender:

4-Phenyl-dehydro-guanazol (IV): Je 0.2—0.3 g Phenyl-guanazol werden in je 2—3 ccm verd. Essigsäure gelöst, etwa der doppelte Raumteil Äther darüber geschichtet und unter Schütteln und Eiskühlung fein gepulvertes Bleidioxyd in sehr kleinen Anteilen eingetragen, wobei man jedesmal wartete, bis es sich gelöst hat. Die Ätherschicht färbt sich dabei tief orange. Geht, nach etwa 5 Min., weiteres Bleidioxyd nicht mehr in Lösung, so wird die Ätherschicht schnell abgehoben und eingedunstet, der hellbraune Krystallrückstand schnell auf Ton getrocknet (die in den Äther gegangene Spur Essigsäure wirkt sonst zersetzend), in warmem Benzol gelöst und durch Ligroinzuß zum Krystallisieren gebracht. Hellbraune, derbe Täfelchen, Schmp. 122—123°. Natronlauge löst nicht, sondern bewirkt nur langsame Zersetzung ohne Anfärben der Lauge. Mineralsäuren lösen unter Entfärbung und Gasentwicklung; mit konz. Salzsäure tritt heftiges Aufschäumen und ein stechender, an Cyan erinnernder Geruch auf; in dem entweichenden Gas konnte aber kein Cyan, im Rückstand kein Anilin nachgewiesen werden.

0.1070 g Sbst. (mit Kieselgur vermischt): 0.2186 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 36.0 ccm N (18°, 738 mm, korrig.).

C₈H₇N₅. Ber. C 55.5, H 4.1, N 40.5. Gef. C 55.7, H 4.1, N 40.6.

Die ätherische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff unter Trübung entfärbt. Durch Wegdampfen des Äthers, Aufnehmen mit heißem Wasser, Filtrieren, zur Trockne dampfen und Umkrystallisieren aus Aceton wurde Phenyl-guanazol zurückgewonnen.

1) siehe B. 55, 16 [1922].

Hier stimmen also alle Eigenschaften, vor allem auch die im Vergleich zum Grundstoff viel größere Löslichkeit in Äther, mit der Formel IV eines 4-Phenyl-dehydro-guanazols überein. Ähnliche Eigenschaften müßten aber auch einem Stoff von Formel I zukommen. Die gleiche Oxydationsmethode wurde nunmehr auch auf das isomere, aber amphoter Anilido-imino-urazol angewandt: Auch hier färbt sich der Äther rot, läßt aber nach wenigen Sekunden unter fast völliger Entfärbung einen orangefarbenen Stoff ausfallen, der mit dem durch Kaliumferricyanid erhaltenen identisch ist. Um eine Aufhebung von Übersättigungs-Erscheinungen kann es sich hierbei nicht handeln, da der rote Stoff sich ja nicht in der ätherischen, sondern in der wäßrigen Schicht bildet und aus dieser ausgeäthert wird. Demnach muß primär ein ätherlöslicher Azostoff entstehen, dem die Formel III zukommen dürfte, während der ätherunlösliche, früher beschriebene Stoff (der hier auch in der wäßrigen Schicht alsbald ausfällt) ein Polymeres davon ist. Mit einer tiefgreifenden Änderung der Konstitution kann diese Polymerisation nicht verbunden sein, denn durch Reduktion mittels Schwefelwasserstoff läßt sich das Anilido-imino-urazol glatt daraus zurückgewinnen.

Bei Anwendung der gleichen Oxydationsmethode auf das Tetrahydro-thiobiazol-diimin wurde ebenfalls eine tiefrote ätherische Lösung erhalten, die erst bei einem Stehen oder beim Eindunsten dunkelbraun-rote Krusten absetzt, die nunmehr in Äther unlöslich, in Alkali löslich sind und mit dem durch Amylnitrit oder Kaliumferricyanid erhaltenen Produkt übereinstimmen. Die rote Ätherlösung gibt ihren Farbstoff ebenfalls an Natronlauge ab; da aber beim Ansäuern auch nur der letztgenannte polymere Stoff ausfällt, so läßt sich nicht entscheiden, ob der primäre, ätherlösliche Stoff als solcher schon sauer ist oder nicht.

Im ganzen kann man schließen, daß saure Oxydationsprodukte von Azolen, namentlich bei Einwirkung von Alkali, zur Polymerisation neigen. Dabei kann es sich entweder um wahre Dihydro-azole handeln, die als solche sauer sind (wie z. B. III), oder aber um Stoffe, deren Acidität einer bei der Oxydation eintretenden weitergehenden Umwandlung zu verdanken ist. Es scheint, daß bei dieser der Schwefel eine Rolle spielt, da dieser Fall gerade bei den schwefelhaltigen Azolen vorliegt. Jedenfalls wird man bei der Formulierung der Azostoffe aus Azolen vorsichtig sein müssen und die einfache Azoformel nur anwenden dürfen, wenn der Stoff sich in Äther und ähnlichen Lösungsmitteln leichter löst als das zugehörige Azol, und keine anomale Acidität zeigt.

Aufbau des 4-Phenyl-guanazols.

Phenylguanyl-thiosemicarbazid,

$(C_6H_5.NH)(NH_2)C.NH.NH.CS.NH_2$.

8 g Thiosemicarbazid-Chlorhydrat in 30 ccm siedendem Wasser werden mit 7.4 g Phenyl-cyanamid bis zur Lösung erhitzt, dann mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht, von ausgefallenen ölichen Nebenprodukten heiß abfiltriert und die Lösung gekühlt und gekratzt: Krystallbrei des Kondensates, das aus heißem Wasser als weiße, körnige Krystallmasse krystallisiert. Amphoter, aber überwiegend basisch: löslich in verd. Essigsäure (mit Salzsäure schwerlösliches Chlorhydrat) und in Natronlauge. Schmp. 146—148° u. Zers.

0.1049 g Sbst.: 0.1761 g CO₂, 0.0498 g H₂O, 0.1172 g Ba SO₄.
 $C_9H_{11}N_5S$. Ber. C 45.9, H 5.3, N 15.3. Gef. C 45.8, H 5.3, N 15.4.

S-Methyläther: Aus der alkalischen Lösung des Phenylguanylthiocarbazids mit Dimethylsulfat. Weiße, seidige Nadeln aus Benzol. Stark basisch. Sintert bei etwa 115° unter Übergang in festes Phenylguanazol.

0.1035 g Sbst.: 0.1834 g CO₂, 0.0525 g H₂O, 0.1084 g Ba SO₄.
 $C_9H_{13}N_5S$. Ber. C 48.4, H 5.9, S 14.4. Gef. C 48.3, H 5.7, S 14.4.

Wird der Methyläther in verd. Essigsäure gelöst, überschüssige Kaliumferricyanid-Lösung zugegeben und unter Kühlung ammoniakalisch gemacht, so fällt die entsprechende offene Azoverbindung (untersucht von Hrn. Ecker) als tiefroter Niederschlag. Aus Benzol rote Nadelchen, Schmp. 110°. Löst sich, wie der in voranstehender Mitteilung beschriebene basische Azostoff, in wäßrigen Säuren unter fast sofortiger Entfärbung. Bei der thermischen Zersetzung tritt, außer Methyldisulfid, ein geringes gelbes Sublimat auf, das schwefelfrei und basisch ist und bei 196–198° schmilzt.

0.1297 g Sbst.: 0.2136 g CO₂, 0.0580 g H₂O, 0.1399 g Ba SO₄. — 0.2015 g Sbst.: 54.4 ccm N (19°, 757 mm korrig.).

$C_9H_{11}N_5S$. Ber. C 48.9, H 5.0, S 14.5, N 31.7. Gef. C 48.7, H 5.0, S 14.8, N 31.4.

4-Phenyl-guanazol: Der Methyläther (Rohprodukt) wird mit wenig Wasser gekocht, bis alles unter Abspaltung von Methylmercaptan gelöst ist, dann nötigenfalls filtriert und bis fast zur Trockne eingedampft (Wasserbad) und der Rückstand aus feuchtem Aceton umkristallisiert. So erhält man das 4-Phenyl-guanazol als derbe, farblose, krallwasser-haltige Prismen. Bei etwas über 100° wird das Krallwasser unter Schrumpfen abgegeben; Schmp. in jedem Falle 226–228°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Stark basisch; mit Salpetersäure relativ schwerlösliches Nitrat vom Schmp. 212° u. Zers. (Triazolbase!) in Natronlauge nicht löslicher als in Wasser. Bildung des isomeren Anilido-imino-urazols tritt bei der Synthese, obschon theoretisch möglich, nicht ein.

0.2012 g wasserhaltige Sbst. verloren bei 105°: 0.0206 g.

$C_8H_9N_5 + H_2O$. Ber. H₂O 9.3. Gef. H₂O 10.2.

0.1050 g wasserfreie Sbst.: 0.2116 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 39.2 ccm N (19°, 732 mm).

$C_8H_9N_5$. Ber. C 54.8, H 5.2, N 40.0. Gef. C 55.0, H 5.2, N 40.1.

**328. Julius v. Braun, Georg Blessing und Friedrich Zobel:
 Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickel-
 salzen, VI.: Nitrile.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. Juni 1923.)

Wenn man Nitrile in Dampfform in Gegenwart von feinverteiltem Nickel katalytisch hydriert, so entstehen bekanntlich nebeneinander primäre, sekundäre und tertiäre Basen; die gleichzeitige Bildung von primärem und sekundärem Amin stellten auch in wäßrig-alkoholischer Lösung bei der Reduktion mit durch Palladium aktiviertem Wasserstoff vor 14 Jahren Paal und Gerum¹⁾ am Beispiel des allerdings nur in sehr

¹⁾ B. 42, 1553 [1909].