

**389. F. Arndt und F. Bielich: Ringschlüsse an schwefel-haltigen Dicarbonhydraziden, IV.: Über den Mechanismus intramolekularer Verdrängungen.**

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

(Eingegangen am 1. September 1923.)

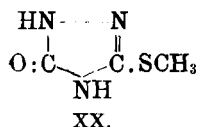
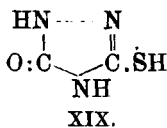
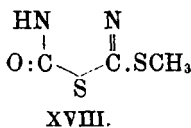
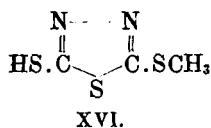
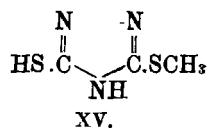
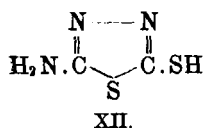
Die bisher mitgeteilten Untersuchungen über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> erfolgten teilweise der Reaktions-Produkte wegen; als allgemeinerer Gesichtspunkt war gleichzeitig die Regel gefunden und benutzt worden, daß »bei Auswahl zwischen Ringschluß durch Stickstoff oder Schwefel, in neutralem oder saurem Medium der letztere, in alkalischem Medium der erstere eintritt«. Diese Regel hatte sich bei den bisher beschriebenen Versuchen ausnahmslos bestätigt. Die nunmehr als letzte mitzuteilende Versuchsreihe, die mit den übrigen gleichzeitig ausgeführt wurde, bezweckte, zusammen mit den übrigen womöglich einen etwas tieferen Einblick in den Mechanismus derartiger Reaktionen, die auf eine »Verdrängung« im Inneren der Molekel hinauslaufen, zu gewinnen. Als Objekte dienten die Hydrazide I—XI, deren Benennung sich im Versuchsteil findet. Von diesen sind V und VII schon von Busch<sup>2)</sup> beschrieben; auch III scheint Busch in Händen gehabt, aber, unter Vorbehalt, für IV gehalten zu haben. Da Arbeitsweise und Ziel der Buschschen Untersuchung anders waren als bei uns, soll unsere Versuchsreihe zunächst unabhängig dargestellt werden.

- |   |  |
|---|--|
| I. $\text{NH}_2.\text{CS}.\text{NH}.\text{NH}.\text{CS}(\text{SK}).$                            | VI. $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{NH}.\text{CS}(\text{SK}).$              |
| II. $\text{NH}_2.\text{CS}.\text{NH}.\text{NH}.\text{CS}(\text{SCH}_3).$                        | VII. $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{NH}.\text{CS}(\text{SCH}_3).$          |
| III. $\text{NH}_2.\text{CS}.\text{NH}.\text{N}:\text{C}(\text{SCH}_3)_2.$                       | VIII. $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{N}:\text{C}(\text{SCH}_3)_2.$         |
| IV. $\text{NH}_2.\text{C}(\text{SCH}_3):\text{N}.\text{NH}.\text{CS}(\text{SCH}_3).$            | IX. $\text{NH}_2.\text{CS}.\text{NH}.\text{NH}.\text{CO}.\text{SCH}_3.$            |
| V. $\text{NH}_2.\text{C}(\text{SCH}_3):\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{SCH}_3)_2.$             | X. $\text{NH}_2.\text{C}(\text{SCH}_3):\text{N}.\text{NH}.\text{CO}.\text{SCH}_3.$ |
| XI. $\text{NH}_2.\text{C}(\text{SCH}_3):\text{N}:\text{N}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{SCH}_3.$ |  |

Das Kaliumsalz (I) wird aus Thiosemicarbazid, Schwefelkohlenstoff und Kaliumhydroxyd gewonnen; stufenweise Methylierung ergibt den stark sauren Monomethyläther II, den sauren Dimethyläther III und den basischen Trimethyläther V. Die der Formel III entsprechende Stellung des zweiten Methyls ergibt sich durch eindeutige Synthese von IV aus Thiosemicarbazid-*S*-methyläther und Chlordithiokohlensäure-methylester: Die Stoffe III und IV sind verschieden (IV ist amphoter); beide Formeln gehen auch aus dem gleich zu beschreibenden Verhalten der Stoffe hervor. Beide geben den gleichen Trimethyläther V. — Die Reihe VI—VIII (VII sauer, VIII schwach basisch) wird entsprechend vom Semicarbazid aus erhalten, wie z. T. schon Busch beschreibt. IX wird aus Thiosemicarbazid und Chlorthiol-kohlensäure-methylester dargestellt und gibt, bei stufenweiser Methylierung, nicht nur einen (ausgesprochen amphoteren) Dimethyläther X, sondern auch einen (stark basischen) Trimethyläther XI; Begründung dieser Formel siehe unten.

<sup>1)</sup> I.: B. 54, 2089 [1921]; II.: B. 55, 341 [1922]; III.: B. 56, 809 [1923].

<sup>2)</sup> M. Busch und F. Biehler, J. pr. [2] 93, 339 [1916].



Das Salz I ist gegen alkalische Einflüsse beständig; Oxydation führt in neutralem wie in alkalischem Medium zu Schwefel-Abspaltung unter Bildung des Thiobiazols XII. Der Mono-methyläther II spaltet mit Alkali nur Mercaptan ab und bildet nebeneinander das Thiobiazol XII und Dithio-urazol (XIV), beide in etwa gleicher Menge; Erhitzen für sich führt unter Mercaptan-Abspaltung nur zu XII, Kochen mit Säure dagegen unter Ammoniak-Abspaltung zu Thiobiazol-dithiol-monomethyläther (XVI). Der Dimethyläther III gibt beim Erhitzen für sich und mit Säure langsam Mercaptan ab unter Übergang in den Thiobiazoläther XIII; seine Lösung in Natronlauge ist in der Kälte beständig, in der Hitze erleidet sie mäßig schnell die gleiche Umwandlung in XIII; Dithiourazol-monomethyläther (XV) entsteht dabei nicht. Bei dem isomeren Dimethyläther IV läßt schon die kalte alkalische Lösung in kürzester Zeit die Base XIII ausfallen, mit Säure dagegen bildet sich Thiobiazol-dithiol-dimethyläther (XVII). Der Trimethyläther V endlich ist gegen Säuren und Basen völlig beständig. Der Monomethyläther VII geht mit Alkali teilweise in Thio-urazol (XIX) über, größtenteils wird er völlig zersetzt. Beim Erhitzen für sich dagegen spaltet er  $\text{NH}_3$  ab und bildet Thiobiazolon-thiol-methyläther (XVIII). Der Dimethyläther VIII ist wiederum gegen Alkali beständig, während starke Säure ihn in Semicarbazid und Dithio-kohlensäure-dimethylester spaltet, wie beides auch von Busch bei analogen Stoffen mit anderen Alkylen gefunden wurde. Der mit VII isomere Monomethyläther IX gibt, wie schon früher mitgeteilt, mit Alkali glatt Thio-urazol (XIX), der Dimethyläther X mit Alkali wie mit Säure Thio-urazol-methyläther (XX). Der Trimethyläther XI endlich gibt mit Alkali einen Thiourazol-methyläther, in dem noch ein zweites H-Atom durch Methyl ersetzt ist. Da dieser nicht durch Methylieren von Thiourazol-methyläther zu erhalten ist, so wird angenommen, daß das zweite Methyl in ihm, und demnach auch im Ausgangsstoff, am Hydrazo-stickstoff und nicht am Sauerstoff sitzt.

Für die eingangs erwähnte, früher gefundene Regel der Bildung von Thiobiazol in saurem, Triazol in basischem Medium lag, wie schon in Mitteilung I erwähnt, die Erklärung nahe, daß sich in saurem Medium der möglichst basische Stoff (Thiobiazol), in alkalischem der möglichst saure Stoff (Triazol) zu bilden suche. Wäre dem aber so, so müßte die genannte Regel in allen Fällen gelten, wo die formelmäßige Möglichkeit zu ihrer Erfüllung besteht. In Wahrheit versagt aber bei III, IV, V und VIII sowohl die Regel wie die genannte Erklärungsweise; besonders kraß ist der Widerspruch bei III, wo, bei Gleichwertigkeit beider  $\text{SCH}_3$ -Gruppen, aus dem sauren Ausgangsstoff in alkalischem Medium sich aus-

schließlich der rein basische Stoff XIII bildet, obschon rein formal genau so gut der isomere stark saure Stoff XV entstehen könnte.

Das gesamte Tatsachen-Material zeigt vielmehr, daß bei derartigen intramolekularen Verdrängungen zwei Teil-Reaktionen zu unterscheiden sind: erstens die Abspaltung (von Schwefelwasserstoff, Mercaptan, Ammoniak, Anilin), zweitens der Ringschluß; und daß die Abspaltung das Primäre ist, nach dem der Ringschluß sich richten muß. Die Abspaltung ihrerseits kann aber in zweierlei Art erfolgen:

Der erste Fall ist der, daß die Abspaltung formal an einer Molekel-seite allein und ohne Ringschluß denkbar ist (unter den hier erwähnten Reaktionen ist dies die Mercaptan-Abspaltung aus II, IV, VII, IX, X, die Ammoniak-Abspaltung aus VII), wobei aus dem einen Hydrazo-stickstoff sich eine Cyanamid-, Isocyanat- oder Senfö-Gruppe bilden würde. Derartige, stark ungesättigte Hydrazide haben nun aber, trotz vieler Versuche, nie isoliert werden können; man muß annehmen, daß ihr Einlagerungs-Vermögen so groß ist, daß das Gleichgewicht zwischen ihnen und der abgespaltenen Molekel einerseits, dem Ausgangsstoff andererseits, ganz zugunsten des letzteren verschoben bleibt. Dies Gleichgewicht wird aber dauernd gestört, wenn eine an C der anderen Molekel-seite haftende Gruppe in die ungesättigte Gruppe sich einlagern kann; die Folge ist dann vollständige Abdrängung der abzuspaltenen Molekel unter Ringschluß. Die Frage, welche Gruppe diesen Einlagerungs-Ringschluß bewirkt, ist dann von der Art der Abspaltung nicht mehr abhängig, sondern kann besonderen Gesetzen folgen; zu diesen gehört dann die erwähnte Regel. Ist solche Ringschluß-Einlagerung dagegen nicht möglich, so tritt, wegen der genannten Lage des Gleichgewichts, auch die Abspaltung praktisch nicht ein; es sei denn, daß völlige Hydrolyse der ganzen Molekel erfolgt. Während z. B. bei IV die linke  $\text{SCH}_3$ -Gruppe durch Alkali mit Leichtigkeit abgespalten wird, ist dies bei der ganz gleichen linken Molekelhälfte von V nicht möglich; bei VII läßt sich vom linken C Ammoniak abspalten, aus der ganz gleichen Molekel-seite von VIII nicht.

Der zweite Fall ist der, daß die abzuspaltenen Molekel sich grundsätzlich nur aus beiden Molekelhälfen gleichzeitig bilden kann (hier wäre dies Mercaptan-Abspaltung aus III, V, VIII und XI, Ammoniak-Abspaltung aus IV), so daß Abspaltung und Ringschluß unzertrennlich miteinander verbunden sind. Die Tatsachen zeigen nun, daß eine Mercaptan-Abspaltung dieser Art schwerer stattfindet als in der ersten Art, und nur unter günstigen Umständen überhaupt eintritt. Solche günstigen Umstände sind (abgesehen von besonders geringer Haftfestigkeit des  $\text{SCH}_3$ , wie in XI) vor allem durch leichte Abdissoziierbarkeit, d. h. Acidität des abzuspaltenen Wasserstoffs gegeben. Wo diese gering ist, wie bei V und VIII, ist keine Mercaptan-Abspaltung zu erreichen. Solche Stoffe vom Typus VIII dagegen, welche an den beiden N der linken Formelhälfte noch je ein Phenyl tragen, spalten leicht Mercaptan ab unter Bildung von Thiourazol-äthern, wie Busch in einer schönen Untersuchung<sup>3)</sup> zeigte. Dieser Unterschied, der auch Busch aufgefallen ist, erklärt sich offenbar durch die acidifizierende Wirkung der beiden Phenyle. Besonders lehrreich ist der Vergleich von III und IV: Die Mercaptan-Abspaltung aus IV (die jedenfalls

<sup>3)</sup> M. Busch, B. 45, 73 [1912].

an der linken Seite geschieht, weil sich sonst nicht XIII bilden könnte) erfolgt ungleich leichter als bei III, wo sie in der zweiten Art erfolgen muß. Bei IV kann dann, von der rechten Seite aus, nur die tautomere Mercapto-Gruppe sich einlagern, so daß nur das Thiobiazol XIII entstehen kann. Bei III ist die Mercaptan-Abspaltung nur deshalb, im Gegensatz zu VIII, möglich, weil hier das  $\text{SCH}_3$  mit dem stark aciden tautomeren Mercapto-H der linken Seite austreten kann; dabei kann aber wiederum, trotz des alkalischen Mediums, nur das Thiobiazol XIII entstehen. Bei II finden offenbar beide Arten der Mercaptan-Abspaltung gleichzeitig statt; die der zweiten Art wird hier durch die starke Acidität der linken Molekel-Hälfte erleichtert und führt zum Thiobiazol XII, die der ersten Art zum Dithio-urazol (XIV). Die eingangs erwähnte Regel für die Bildung von Triazolen und Thiobiazolen gilt also nur, wenn nach der Abspaltung beide Möglichkeiten noch offen sind (sämtliche einschlägigen Fälle der früheren Mitteilungen; hier IX). Innerhalb dieses Geltungsbereiches hängt sie offenbar damit zusammen, daß Bindung von stark mit negativen Atomen besetztem C am S gegen Alkali empfindlich ist. In einigen Fällen hat Busch<sup>4)</sup> Thiobiazolone durch alkalische Mittel nachträglich in die isomeren Triazole umlagern können; bei unseren Stoffen wurde solche Umlagerung nicht beobachtet. Der Furodiazol-Ring bildet sich aus Dicarbonhydraziden anscheinend niemals.

Zur Voraussagung des Reaktionsverlaufs kommt es natürlich zunächst auf die zu erwartende Abspaltung an, für welche, außer den erörterten Gesichtspunkten, die Haftfestigkeit des abzuspaltenen Radikals maßgebend ist; diese richtet sich nach dem einwirkenden Medium und nach der Natur der am gleichen C haftenden Atome. Hier geben die Tatsachen aller Mitteilungen, einschließlich der Buschschen, folgendes Bild: Saures Medium begünstigt Abspaltung von Ammoniak oder Amin, alkalisches die von Schwefelwasserstoff und besonders Mercaptan. Andererseits wird sowohl  $\text{NH}_2$  bzw. NHR, wie auch SH bzw. SR, am leichtesten abgespalten, wenn es an einem CO, schon schwerer, wenn es in der Gruppe  $\text{C}(:\text{NH})(\text{SR})$ , am schwersten, wenn es an einem CS haftet. Da diese verschiedenen Faktoren sich in ihrer Wirkung überlagern, so treten öfters mehrere Abspaltungen gleichzeitig ein; aber jede Abspaltungsart führt, in ein- und demselben Medium, nur zu einem Ringschluß.

Diesen Gesichtspunkten fügen sich alle bisher bekannten Fälle. Weitere Versuche zu ihrer Prüfung werden hier, u. a. im Hinblick auf die Hrn. Fromm gegebene Zusage, seit 3 Semestern nicht mehr unternommen<sup>5)</sup>.

<sup>4)</sup> Busch und Limpach, B. 44, 560 [1911].

<sup>5)</sup> Neuerdings hat sich auch Pr. Ch. Guha, Am. 44, 1502, 1510 [1922], 45, 1036 [1923], mit diesem Gebiet beschäftigt und dabei die Formulierung der von Freund für Dithio-urazol und Imino-thio-urazol gehaltenen Stoffe als Thio-biazole teils von sich aus wiederholt, teils Fromm und mir zugeschrieben. Diese Aufklärung wurde aber bereits 1913—14 erschöpfend von Busch geliefert, auf dessen Arbeiten in den meinen lediglich Bezug genommen wurde. Von mir wurde dann (außer der Darstellung des wirklichen Dithio-urazols usw.) nur das Freundsche sog. »Thio-urazol« (Schmp. 177°) als Imino-thio-biazolon aufgeklärt. Letztere Konstitution wird jetzt von Guha einem von ihm erhaltenen Stoff vom Schmp. 240° zuerteilt. Hr Guha wird, nach privater Mitteilung, hierauf zurückkommen. Arndt.

### Beschreibung der Versuche.

**Thiosemicarbazid-dithiocarbonsaures Kalium (I)<sup>6)</sup>:** 3 g Kaliumhydroxyd, 50 ccm Alkohol, 4,8 g Thiosemicarbazid, Kochen am Rückfluß, Zugabe von 5–6 g Schwefelkohlenstoff, Farbumschlag von rot in gelb; nach einigem Kochen Abscheidung des neuen Salzes zunächst als Öl, weiterhin als derbe, weiße Krystalle; Versuchsdauer etwa 1 Stde., Ausbeute 7–9 g. Zur (meist nicht nötigen) Reinigung kann man in wenig Wasser lösen und durch Alkoholzusatz zur Krystallisation bringen.

0.1895 g Subst.: 0.0795 g  $K_2SO_4$ .

$C_2H_4N_3S_3K$ . Ber. K 19.0. Gef. K 18.8.

Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat eine gelbe Fällung des Di-silbersalzes:

0.1230 g Subst.: 0.0695 g Ag.

$C_2H_3N_3S_3Ag_2$ . Ber. Ag 56.6. Gef. Ag 56.5.

**Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-monomethylester (II):** Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat; oder auch aus Thiosemicarbazid und Chlordithiokohlensäure-methylester analog wie IX. Aus viel Alkohol weiße, derbe Kryställchen, Schmp. 153°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton und Wasser, kaum in Äther und Benzol. Stark sauer.

0.1448 g Subst.: 0.1077 g  $CO_2$ , 0.0502 g  $H_2O$ . — 0.1205 g Subst.: 0.4642 g  $BaSO_4$ .

$C_3H_7N_3S_3$ . Ber. C 19.9, H 3.9, S 53.0. Gef. C 20.1, H 3.9, S 52.9.

1 g des Esters wurde in etwas mehr als der nötigen Menge 1-n. Natronlauge gelöst, etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, erkalten lassen und mit starker Salzsäure angesäuert: Fällung von  $\frac{1}{4}$  g Amino-thiobiazol-thiol (XII), Schmp. 245°. Das Filtrat wurde, nach Zusatz von konz. Natriumacetat-Lösung, mit Dimethylsulfat geschüttelt: Ausscheidung von  $\frac{1}{4}$  g Dithiourazol-monomethyläther (XV), Schmp. 254°. Wird der Monomethylester II in heißer konz. Salzsäure gelöst und kurze Zeit gekocht, so scheidet sich Thiobiazol-dithiol-monomethyläther (XVI)<sup>7)</sup> aus, Nadeln aus Benzol, Schmp. 136°.

**Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-dimethylester (III):** Aus dem Monomethylester II oder dem Kaliumsalz I in jeweils 1 Äquivalent Alkalilauge mit Dimethylsulfat. Aus Essigester kleine, derbe Krystalle, Schmp. 106°. Leichter löslich als der Monomethylester; noch ausschließlich sauer: leicht löslich in Laugen, unlöslich in verd. Säuren. Der Stoff ist offenbar identisch mit dem, den Busch<sup>8)</sup> direkt aus Thiosemicarbazid, Alkali, Schwefelkohlenstoff und Jodmethyl erhielt. Allerdings gibt Busch den Schmp. zu 101–102° an und bezeichnet seinen Stoff als »außerordentlich labil«, was nach unseren Erfahrungen nicht behauptet werden kann; anscheinend war Buschs Präparat noch nicht ganz rein.

0.1134 g Subst.: 0.1012 g  $CO_2$ , 0.0448 g  $H_2O$ , 0.4090 g  $BaSO_4$ .

$C_4H_5N_3S_3$ . Ber. C 24.6, H 4.6, S 49.3. Gef. C 24.3, H 4.4, S 49.5.

Aus der kalten alkalischen Lösung läßt sich der Ester durch Ansäuern unverändert zurückgewinnen; beim Kochen mit Alkali wird langsam Methylmercaptan abgespalten, wobei, u. U. erst nach dem Erkalten, Amino-thiobiazolthiol-methyläther (XIII) sich ausscheidet. Kochen mit verd. Säure führt unter Mercaptan-Abspaltung langsam zur Lösung; mit konz. Ammoniak fällt dann ebenfalls das genannte Thiobiazol-Derivat.

<sup>6)</sup> Inzwischen auch von Pr. Ch. Guba dargestellt.

<sup>7)</sup> Busch und Biehler, a. a. O., S. 355. <sup>8)</sup> a. a. O., S. 356.

**S-Methylthiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-monomethylester (IV):** 2.34 g Thiosemicarbazid-methyläther-Jodhydrat<sup>9)</sup> werden in ca. 5 ccm Wasser gelöst, 1.26 g Chlordithiokohlensäure-methylester<sup>10)</sup> und unter Eiskühlung eine Lösung von 0.46 g Natrium in 20 ccm absol. Alkohol zugegeben. Nach etwa 20 Min. Schütteln bei 0° wird mit Wasser verdünnt, von geringen amorphen Ausscheidungen abfiltriert und durch Kühlen und Kratzen der Ester IV zum Auskrystallisieren gebracht, der Niederschlag in kalter verd. Salzsäure gelöst, filtriert, unter guter Kühlung mit konz. Ammoniak wieder ausgefällt, nach Trocknen in kaltem Aceton gelöst und durch Ligroin-Zusatz zum Krystallisieren gebracht. Krystallpulver, Schmp. 133—135° (bei sehr langsamem Erhitzen kein Schmelzen, weil schon vorher Übergang in XIII). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton. Amphoter: löslich in Natronlauge, wobei aber die Lösung schon in der Kälte innerhalb einer Minute das Thiobiazol XIII ausscheidet; löslich in verd. Salzsäure, leiche Lösung beim Kochen den öligen Thiobiazol-dithiol-dimethyläther ausfallen läßt.

0.1216 g Sbst.: 0.1081 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O, 0.4384 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 24.6, H 4.6, S 49.3. Gef. C 24.3, H 4.4, S 49.5.

**S-Methyl-thiosemicarbazon des Dithiokohlensäure-dimethylesters (V):** Dieser Trimethylester bildet sich aus dem Kaliumsalz I und den Estern II und III in überschüssiger Alkalilauge mit Dimethylsulfat; desgleichen auch aus IV, jedoch muß hier, wegen der außerordentlichen Angreifbarkeit von IV durch Alkali, zuerst das Dimethylsulfat und dann die berechnete Menge Natronlauge zugegeben werden. Den Trimethylester hat schon Busch a. a. O. beschrieben. Wir erhielten ihn aus Petroläther in großen, schön ausgebildeten Pyramiden und fanden den Schmp. auch in dieser reinsten Form zu 58—59° (Busch: 60°); ferner ist der Stoff, nach unseren Erfahrungen, gegen wäßrige Laugen und Säuren völlig beständig.

0.1291 g Sbst.: 0.1352 g CO<sub>2</sub>, 0.0623 g H<sub>2</sub>O, 0.1328 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 28.7, H 5.3, S 45.9. Gef. C 28.6, H 5.4, S 46.0.

**Semicarbazid-dithiocarbonsaures Kalium (VI):** 3 g Semicarbazid-Chlorhydrat werden in einer alkohol. Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd gelöst, vom Kaliumchlorid abfiltriert und mit 3—4 g Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß gekocht, nach 1 Stde. mit dem gleichen Volum Äther versetzt, wobei sich das Kaliumsalz VI als Öl abscheidet. Durch mehrmaliges Dekantieren mit Methylalkohol kann man es krystallisiert erhalten.

0.2145 g Sbst.: 0.0976 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>3</sub>S<sub>2</sub>K. Ber. K 20.6. Gef. K 20.5.

**Semicarbazid-dithiocarbonsäure-monomethylester (VII):** Aus dem festen oder öligen Kaliumsalz in wäßriger Lösung mit Dimethylsulfat; aus viel Alkohol kleine Krystalle, Schmp. 193—194° (Busch: 191—192°). Leicht löslich in Laugen, Ammoniak und Sodalösung; Säuren fällen unverändert wieder aus. Beim Kochen der bräunlichen, natron-alkalischen Lösung Mercaptan-Abspaltung unter Entfärbung; beim Ansäuern fällt nichts aus; wird die saure Flüssigkeit aber mit Ferrichlorid-Lösung versetzt, gekühlt und gekratzt, so scheidet sich eine geringe Menge von Thio-urazol-disulfid (Schmp. 246°) aus.

0.1341 g Sbst.: 0.1050 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O, 0.3821 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 21.8, H 4.3, S 38.8. Gef. C 21.4, H 4.3, S 39.1.

<sup>9)</sup> M. Freund, B. 34, 3114 [1901]. <sup>10)</sup> B. 56, 1984 [1923].

**Thiobiazolon-thiol-methyläther (XVIII):** Entsteht beim Erhitzen des Methylesters VII über seinen Schmp. unter Ammoniak-Abspaltung und krystallisiert aus der in wenig heißem Wasser gelösten Schmelze in kleinen Prismen vom Schmp. 96°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Amphoter: löslich in Laugen und in starker Salzsäure. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Kaliumferricyanid unter vorübergehender Dunkelfärbung Aufschäumen.

0.1191 g Sbst.: 0.1070 g CO<sub>2</sub>, 0.0310 g H<sub>2</sub>O, 0.3761 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 24.3, H 2.7, S 43.3. Gef. C 24.4, H 2.9, S 43.3.

**Semicarbazon des Dithiokohlensäure-dimethylesters (VIII):** Aus dem Monomethylester VII in Natronlauge mit Dimethylsulfat. Aus wenig Alkohol derbe Blättchen, Schmp. 124°. Wenig löslich in Äther, leicht in heißem Wasser; unlöslich in Laugen, löslich in starker Salzsäure. Gegen kochende Alkalilauge beständig; Kochen mit starker Säure spaltet in Semicarbazid und Dithiokohlensäure-dimethylester (Sdp. 165°).

0.1421 g Sbst.: 0.1386 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O, 0.3701 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 26.8, H 5.1, S 35.8. Gef. C 26.6, H 5.3, S 35.8.

**Thiosemicarbazid-thiokohlensäure-methylester (IX) und seine Überführung mit Laugen in Thio-urazol (XIX)** wurden, als Darstellungsmethode für letzteres, schon vor 1 $\frac{1}{2}$  Jahren beschrieben<sup>11)</sup>. Kürzlich berichtet Fromm<sup>12)</sup> über die analoge Gewinnung des Thio-urazols (3-Oxy-5-mercapto-triazols) aus einem Ausgangsstoff, der statt SCH<sub>3</sub> der Formel IX OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> enthält und mit Laugen Alkohol abspaltet. Fromms Versuch kann nunmehr als der einfachste Weg zum Thio-urazol gelten; nur wird man dabei letzteres nicht über das Bleisalz isolieren, sondern einfacher, wie früher beschrieben, über das Natriumsalz, welches auch hier nach Einengen der mit Ammoniumchlorid versetzten, alkalischen Flüssigkeit direkt in reiner Form auskrystallisiert. Der Schmp. auch des auf diesem Wege gewonnenen Thio-urazols wird hier nach wie vor zu 206° gefunden (Fromm: 202°); allerdings erfolgt schon etwas tiefer eine geringe Zersetzung, die bei sehr langsamem Erhitzen zum Zusammenschmelzen führen kann.

**S-Methyl-thiosemicarbazid-thiokohlensäure-methylester (X):** Entsteht neben dem Trimethylester XI durch Behandeln der Lösung des Mono-esters IX in der nötigen Menge Natronlauge mit Dimethylsulfat unter Kühlung. Man behandelt den Niederschlag mit Natronlauge und filtriert; der Rückstand ist der Trimethylester XI, aus dem Filtrat wird durch Neutralisation mit Eisessig der Dimethylester X ausgeschieden. Krystalle aus wenig Wasser, Schmp. 128° (unt. Zers.). Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther und Benzol. Ausgesprochen amphoter: löslich in verd. Essigsäure und Ammoniak.

0.1725 g Sbst.: 0.1690 g CO<sub>2</sub>, 0.0813 g H<sub>2</sub>O, 0.4515 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 26.8, H 5.1, S 35.8. Gef. C 26.7, H 5.3, S 36.0.

Nach Einkochen der natron-alkalischen Lösung und Ansäuern, ebenso nach Einengen mit Säure, krystallisiert der früher beschriebene Thio-urazol-methyläther aus.

**Thiosemicarbazid-thiokohlensäure-trimethylester (XI) (?)**: Gewinnung siehe oben; aus wenig Wasser Krystalle, Schmp. 185° (unt. Zers.), unlöslich in Laugen, leicht löslich in verd. Säuren.

0.1636 g Sbst.: 0.1861 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O. — 0.1214 g Sbst.: 0.2929 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 31.1, H 5.7, S 33.2. Gef. C 31.0, H 5.5, S 33.1.

<sup>11)</sup> B. 55, 348 [1922].    <sup>12)</sup> B. 56, 1374 [1923].

*N*-Methyl-thio-urazol-methyläther: Entsteht durch Kochen des Trimethylesters XI mit Natronlauge bis zur Lösung, Einengen, Ansäuern und Ankratzen. Aus wenig Wasser Nadelchen, Schmp. 204°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther; nur sauer, nicht basisch; in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumferricyanid nur Aufschäumen, keine Färbung.

0.1070 g Sbst.: 0.1304 g CO<sub>2</sub>, 0.0179 g H<sub>2</sub>O, 0.1740 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1407 g Sbst.: 36.0 ccm N (23°, 750 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. C 33.1, H 1.9, N 29.0, S 22.1. Gef. C 33.2, H 5.0, N 29.1, S 22.3.

### 390. Richard Willstätter und Walther Duisberg: Zur Kenntnis des Trichlor- und Tribrom-äthylalkohols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. September 1923.)

Furfurol und Chloralhydrat sind die ersten Beispiele gewesen, an denen C. J. Lintner, H. J. von Liebig und H. Lüers<sup>1)</sup> die Methode der phytochemischen Reduktion entdeckt haben, die seitdem in den Händen von C. Neuberg<sup>2)</sup> und seinen Schülern zu großer und vielseitiger Bedeutung gelangt ist. Diese moderne, feine Methode der Reduktion von Carbonylverbindungen ist eigentlich die älteste Reduktionsmethode der organischen Chemie; ist sie doch das Verfahren für die Reduktion von Indigoblau in der Jahrtausende alten Gärküpe.

Bei Versuchen mit dieser Methode, um den noch wenig untersuchten Trichlor-alkohol anzuwenden und den noch unbekannten Tribrom-alkohol darzustellen, begegneten wir der Aufgabe, die Gärung, ohne welche die Hefe das Bromal nicht zu reduzieren vermag, im Gang zu halten bei Gegenwart eines so ausgesprochenen Helegiftes, wie es der gebromte Aldehyd ist. Diese Schwierigkeit ist so behoben worden, daß wir den Tribrom-alkohol in bedeutender Ausbeute gewannen. Allerdings leidet diese infolge einer Nebenerscheinung; die Reduktion geht nämlich weiter, auch Dibrom-alkohol tritt in nennenswerter Menge auf, möglicherweise auch Monobrom-alkohol, den wir indessen nicht isoliert haben.

#### Reduktion von Bromal.

Die Bierhefe ist gegen die Bromverbindungen so empfindlich, daß es nötig ist und doch nicht genügt, Bromal in den Gäransatz sehr langsam einzuführen. Die Reduktion gelang nur dann, wenn die Konzentration von Bromalhydrat mitsamt dem entstehenden gebromten Alkohol unter 0.2% gehalten war.

Die Lösung von 6 kg Zucker in 95 l Wasser brachten wir mit 2 kg abgepreßter untergäriger Hefe in lebhafte Gärung; sobald sie in Gang gekommen, ließen wir unter gelindem Rühren während 10 Stdn. das Bromal gleichmäßig eintropfen, nämlich 120 g Bromalhydrat, gelöst in kohlenensäure-haltigem Wasser (5 l), worin die Verbindung weniger leicht zersetzlich ist als in reinem Wasser. Am zweiten Tage, als die Gärung anfang, träger zu werden, wurde

<sup>1)</sup> C. J. Lintner und H. J. v. Liebig, H. 72, 449 [1911]; C. J. Lintner und H. Lüers, H. 88, 122 [1913].

<sup>2)</sup> C. Neuberg und J. Korb, B. 46, 2225 [1913] und zahlreiche Abhandlungen aus den folgenden Jahren in der Biochem. Zeitschrift.