

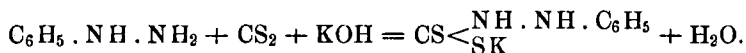
**463. Max Busch: Ueber eine neue Reaction
zwischen Schwefelkohlenstoff und primären Hydrazinen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

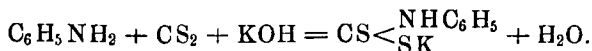
(Eingegangen am 13. August).

Gelegentlich meiner Untersuchungen über *o*-Amidobenzylamine¹⁾ hatte sich gezeigt, dass Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylamin glatt unter Bildung eines ringförmigen Thioharnstoffs, des Tetrahydrothiochinazolins, einwirkt, während die monosubstituirten *o*-Amidobenzylamine beim blossen Kochen mit Schwefelkohlenstoff unverändert bleiben. Die gewünschte Reaction trat jedoch auch hier ein beim Erhitzen auf 150° im Robr, sie verlief vollkommen glatt, wenn die betr. Basen mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von alkoholischem Kali einige Zeit unter Rückfluss erhitzt wurden. Eine ähnliche Beobachtung ist bereits früher von Weith²⁾ gemacht worden, der fand, dass Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von alkoholischem Kali energischer auf Anilin einwirkt, indem die Bildung von Sulfocarbanilid weit schneller verläuft.

Ich habe nun gefunden, dass Phenylhydrazin, welches sich mit Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu phenylsulfocarbazinsäurem Phenylhydrazin³⁾ vereinigt, unter den angegebenen Bedingungen ein neues Kondensationsproduct mit Schwefelkohlenstoff liefert. Man erhält das Kaliumsalz einer stark sauren Verbindung, das den Ergebnissen der Analyse zufolge dadurch entstanden, dass 1 Mol. Phenylhydrazin sich mit 2 Mol. Schwefelkohlenstoff unter Austritt der Elemente des Schwefelkohlenstoffs vereinigt hat. Wie die nähere Untersuchung ergab, geht die Bildung dieses Productes vor sich, indem zunächst das Kaliumsalz der Fischer'schen Phenylsulfocarbazinsäure entsteht, welches sich leicht isoliren lässt:



Der Process verläuft also zunächst in der von Losanitsch⁴⁾ beim Anilin beobachteten Weise, wo sich intermediär das Kaliumphenyldithiocarbamat bildet:



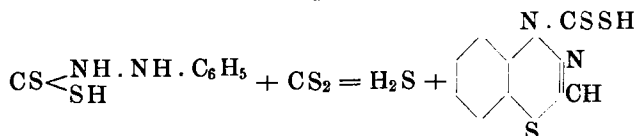
Auf die Phenylsulfocarbazinsäure wirkt dann unter Austritt von Schwefelwasserstoff ein zweites Molekül Schwefelkohlenstoff ein, wo-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2853 und »Synthesen von Stickstoffkohlenstoffringen«, Habilit.-Schrift, Erlangen 1893.

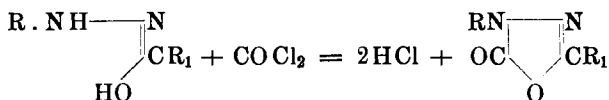
²⁾ Diese Berichte 6, 967. ³⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 114.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3021.

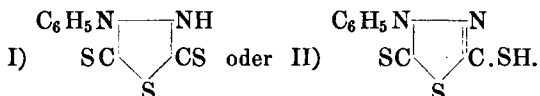
bei zunächst die Entstehung einer Sulfo carbazindithiocarbonsäure denkbar, welcher nach den kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von Harries und Löwenstein¹⁾ folgende Formel zukommen müsste:



Die grosse Beständigkeit der neuen Verbindung machte jedoch von vornherein eine derartige Constitution, d. h. das Vorhandensein einer Dithiocarbonsäure unwahrscheinlich. Ferner ist durch die Untersuchungen von M. Freund u. A.²⁾ gezeigt worden, dass bei der Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Säurederivate der primären Hydrazine nicht Derivate des Sulfo carbazins entstehen, indem die genannten Verbindungen nicht als $\text{RNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}(\text{S})\text{R}_1$, sondern in der tautomeren Form reagieren und Biazolone bzw. Thiobiazolone entstehen, z. B.



Die Untersuchung der später beschriebenen neuen Verbindung lässt nun keinen Zweifel darüber, dass sich auch im vorliegenden Falle ein Derivat des Biazolons gebildet hat, indem bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die intermediär gebildete Phenylsulfo carbazinsäure ein Schwefelatom mit einem Imid- und dem Sulfohydrylwasserstoff ausgetreten, wobei entsprechend folgender Formel die Entstehung zweier tautomerer Formen möglich:



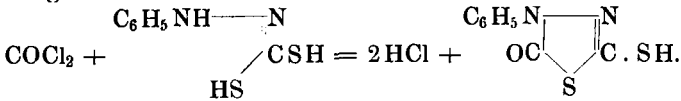
Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln bot keine Schwierigkeit, da die neue Verbindung sich in ihrem ganzen Verhalten unzweifelhaft als ein Thiophenol charakterisirte, eine Eigenschaft, wodurch sowohl die Formel I wie auch die oben in Erwägung gezogene Form des Sulfo carbazins ausgeschlossen wird. Es ist demnach auch hier analog den Beobachtungen von M. Freund (loc. cit.) die Phenylsulfo carbazinsäure in der tautomeren Form $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{H}$

in Reaction getreten, die neu gewonnene Verbindung ist ein Phenyl-dithiobiazolonsulfohydrylat.

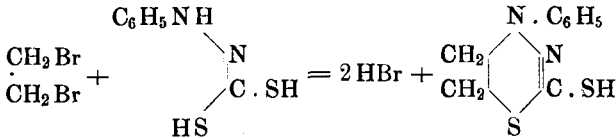
¹⁾ Diese Berichte 27, 861.

²⁾ Diese Berichte 23, 2821; 24, 4178.

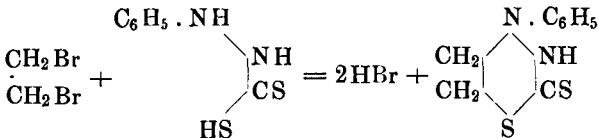
Ich habe bereits angeführt, dass sich — unter den im experimentellen Theile näher angegebenen Bedingungen — das bei der Reaction auftretende Zwischenprodukt, das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure, leicht isoliren lässt. Es lag nun nahe, zu versuchen, ob dasselbe mit Phosgen in analoger Weise wie mit Schwefelkohlenstoff reagiren, d. h. ein Thiobiazolonsulphydrat resultiren würde. In der That verlief auch hier die Reaction im Sinne folgender Gleichung:



In ähnlicher Weise vereinigt sich die Phenylsulfocarbazinsäure mit einem Molekül Aethylenbromid unter Austritt von 2HBr, wobei die beiden Componenten aller Wahrscheinlichkeit zu einem sechsgliedrigen Ringcomplex, einem Derivat des 1.3.4-Diazthins¹⁾ zusammentreten. Verlief der Process in diesem Falle analog wie beim Phosgen, so war wiederum die Entstehung eines Thiophenols zu erwarten:

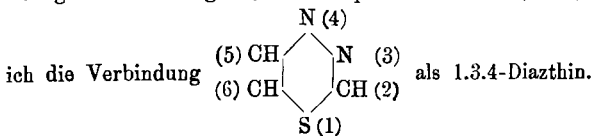


Das Reactionsproduct zeigt jedoch nicht die sauren Eigenschaften eines Thiophenols, es erwies sich vielmehr als eine ausgesprochene Base, die mit Mineralsäuren wohlcharakterisirte Salze liefert und sich durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure als secundäre Base kennzeichnet. Dieser Thatsache trägt die folgende Bildungsgleichung Rechnung, nach welcher der neue Körper als ein Phenylthiopenta-hydro-1.3.4-diazthiin anzuspprechen ist:



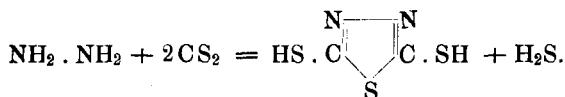
Was die Beständigkeit des vorliegenden Ringcomplexes anbetrifft, so bestätigte sich die schon mehrfach gemachte Beobachtung (vergl.

¹⁾ In Anlehnung an die Widman'schen Vorschläge zur Nomenclatur von gemischten Ringen (Journ. f. prakt. Chem. 38, 185; 45, 200) bezeichne

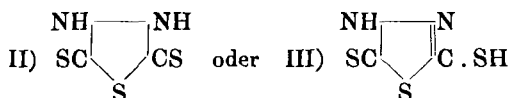


z. B. Penthiophen¹⁾, Pentoxazolin²⁾, Pentiazolin³⁾), dass sauerstoff- und schwefelhaltige sechsgliedrige Ringe eine geringere Beständigkeit — namentlich auch gegen oxydirende Agentien — aufweisen, wie die entsprechenden fünfgliedrigen Atomcomplexe.

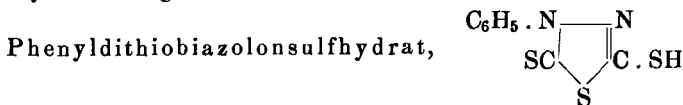
Die eingangs erwähnte Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin scheint, soweit die Untersuchungen⁴⁾ bisher ein Urtheil gestatten, allgemein auf primäre Hydrazine Anwendung zu finden. Es war nun von besonderem Interesse, zu sehen, wie sich das Hydrazin selbst unter den angegebenen Bedingungen gegen Schwefelkohlenstoff verhalte. Der Versuch zeigte, dass auch hier die Reaction in demselben Sinne verläuft. Ein Molekül Diamid vereinigt sich glatt mit 2 Mol. Schwefelkohlenstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff:



Es ist dabei zwar die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, dass dem entstandenen Biazolderivat auch eine der beiden folgenden tautomeren Formen zukommen kann:



Die diesbezügliche Untersuchung ist noch nicht zum Abschluss gelangt, und wird sich diese Frage erst durch das Verhalten der Substanz bei der Oxydation entscheiden lassen, jedoch scheinen mir die im Folgenden dargelegten Eigenschaften der neuen Verbindung schon jetzt darauf hinzudeuten, dass ihr thatsächlich die zuerst bezeichnete symmetrische Form zukommt, dass also in ihr ein Biazol-disulphydrat vorliegt.



Nach mehrfach wiederholten Versuchen verfährt man zur Darstellung der obigen Verbindung am besten in folgender Weise. 5 Gewichtstheile Phenylhydrazin, verdünnt mit 20 Th. Alkohol werden mit 12 Th. Schwefelkohlenstoff versetzt; dabei erstarrt die Flüssigkeit

¹⁾ K. Kreckler, diese Berichte 19, 3267.

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 3213.

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte 23, 94; 26, 1078.

⁴⁾ Die Reaction ist von einigen Praktikanten des hiesigen Instituts auf andere Hydrazine ausgedehnt worden, worüber ich bald näher zu berichten gedenke.

zu einem Brei von Krystallen des Fischer'schen phenylsulfo-carbazinsäuren Phenylhydrazins. Man fügt jetzt 6 Th. reines Aetzkali, gelöst in 30 Th. absolutem Alkohol hinzu. Wird dabei eine Temperatursteigerung vermieden, so löst sich die Krystallmasse vorübergehend, die Lösung färbt sich dunkel und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, dem Kaliumsalz der Phenylsulfo-carbazinsäure.

Da sich dieses Salz schwer löst und dadurch der weiteren Reaction weniger leicht zugänglich wird, so empfiehlt es sich, den Zusatz des alkoholischen Kalis auf mässig erwärmtem Wasserbade durch den Rückflusskühler vorzunehmen. Die Flüssigkeit wallt dabei lebhaft auf und färbt sich gelb bis gelbroth. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs (der vermuthlich in der Form des xanthogen-säuren Kalis in Reaction tritt) ist nach zehnstündigem Kochen beendet. Man filtrirt jetzt heiss von geringen, ungelösten Bestandtheilen ab und lässt erkalten; dabei scheidet sich das Kaliumsalz der neuen Verbindung in langen, glänzenden Nadeln ab. Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man noch eine beträchtliche weitere Menge des Salzes, sodass die Ausbeute der theoretischen nahe kommt. Da das Rohproduct meist mit geringen Mengen unveränderten phenylsulfo-carbazinsäuren Kaliums verunreinigt ist, so muss es durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das unveränderte Salz fast unlöslich, gereinigt werden. Man erhält so das

Kaliumsalz

in fast farblosen, prächtigen Nadeln, die gegen 240° schmelzen. Es löst sich in 8 Gewichtsth. Wasser bei 15° und kann auch aus letzterem umkrystallisirt werden. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_3K$.

Procente: K 14.77.

Gef. « » 14.58.

Das Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes in feinen, verfilzten Nadeln aus, welche die Flüssigkeit wawellitartig erfüllen. Einer Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gemäss kommt 1 Ba auf 1 Mol. des Sulhydrates, darnach entspricht dem Salz wohl die Formel: $(C_8H_5N_2S_3)_2Ba_2$

Analyse: Ber. Procente: Ba 37.84.

Gef. » » 37.80.

Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser, das Magnesiumsalz fällt als weisser Niederschlag aus. Mit Metallsalzen liefert die Lösung des Kaliumsalzes charakteristisch gefärbte Niederschläge, so giebt z. B. Silber weissen, bald schmutzig-grün werdenden, Quecksilber und Blei intensiv gelben, Kupfer braungelben und Nickel schmutzig-grünen Niederschlag.

Das Phenylthiobiazolonsulfhydrat fällt auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Kaliumsalzes in glänzenden, weissen Blättchen oder Nadelchen aus, die sich am Licht sehr bald gelb färben, indem eine Oxydation zu dem gelben Disulfid eintritt. Um das Sulfhydrat frei von Disulfid zu erhalten, löst man dasselbe in möglichst wenig Aether, — das Disulfid ist darin sehr schwer löslich — setzt niedrig siedendes Ligoïn bis zur Trübung hinzu und lässt nun den Aether im dunklen Raume verdunsten. Man gewinnt so dicke, spießförmige Blätter, die fast wasserhell sind und sich am Licht nunmehr sehr langsam gelb färben. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Wasser und niedrig siedendem Ligoïn; — aus absolutem wie aus verdünntem — krystallisirt er erst auf Zusatz von conc. Salzsäure aus und zwar in glänzenden, weissen Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 90—91°, zu einem gelben Oel, das sich bei weiterem Erhitzen dunkelgelb färbt und gegen 230° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2S_3$.

Procente: C 42.48, H 2.65, N 12.39, S 42.48.

Gef. » » 42.56, » 2.97, » 12.37, » 42.93.

Eine mit dem Beckmann'schen Apparate nach der Gefrierpunktmethode (Phenol als Lösungsmittel) ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergab die entsprechenden Zahlen:

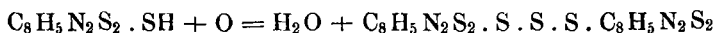
Analyse: Ber. M 226.

Gef. » 239.

Das Sulfhydrat besitzt stark saure Eigenschaften; es löst sich in Soda unter lebhaftem Aufbrausen, Essigsäure vermag nicht die Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen. Mit Anilin und Phenylhydrazin erhält man schön krystallisirte Salze. Durch organische Säureanhydride und Säurechloride wird die Verbindung sehr leicht acylirt; das Kaliumsalz setzt sich ferner mit Halogenalkylen bereits in der Kälte zu den entsprechenden Thiophenoläthern um.

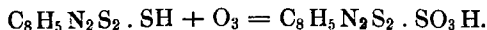
Gegen reducirende Agentien ist das Molekül unbeständig; deshalb gelingt es auch nicht, den Schwefel der CS-Gruppe mittels energischer Reduction durch Wasserstoff zu ersetzen. Bei der Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung resultirte ein unangenehm, mercaptanartig riechendes Oel, aus dem sich Phenylhydrazin isoliren liess, ein Zeichen, dass Sprengung des Ringes stattgefunden hatte.

Bei der Oxydation zeigt sich der Ringkomplex dagegen beständig. Zunächst tritt immer eine Oxydation zu dem entsprechenden Disulfid ein



so u. a. durch den Luftsauerstoff, bei der Einwirkung von Eisenchlorid, salpetriger Säure, Salpetersäure, Kaliumpermanganat in der

Kälte. Lässt man unter Erwärmen etwas mehr als die für 3 O berechnete Menge Permanganat einwirken, so erhält man die Phenyl-dithiobiazolonsulfosäure:



Fährt man mit dem Zusatz von Permanganat fort, so geht die Oxydation unter Zerstörung des Moleküls weiter.

Acetylphenyldithiobiazolonsulfhydrat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_3 \cdot \text{COCH}_3$, bildet sich bei gelindem Erwärmen des Sulfhydrats mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten in Nadeln aus. Dieselben können aus Alkohol umkrystallisirt werden, jedoch muss man ein längeres Sieden des Lösungsmittels vermeiden, da hierbei schon eine partielle Verseifung stattfindet. Setzt man zur alkoholischen Lösung Salzsäure, so tritt vollkommene Verseifung ein und das Sulfhydrat scheidet sich in den charakteristischen, sich bald gelb färbenden Nadeln aus. Die Acetylverbindung schmilzt unscharf bei 121—122°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_3 \cdot \text{COCH}_3$.

Procente: N 10.41.

Gef. » » 10.41.

Methyläther: $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Kaliumsulfhydrats Jodmethyl und erwärmt gelinde, so giebt sich der Eintritt der Reaction durch Aufkochen der Flüssigkeit zu erkennen, und nach kurzer Zeit fällt die Methylverbindung in schneeweissen Blättchen aus. Zur Lösung des nebenher gebildeten Jodkaliums verdünnt man mit Wasser und krystallisirt das Product aus Alkohol um. Man erhält so prächtige, flache Nadeln von beliebiger Grösse; dieselben erweichen bei 106° und schmelzen bei 108—109°. Der Körper zeichnet sich durch ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Kühlt man die concentrirte alkoholische Lösung schnell ab und lässt einige Zeit stehen, so wandeln sich die ausgeschiedenen Nadelchen allmählich in derbe, wasserhelle Kryställchen um. Der Körper löst sich in Aether und siedendem Ligroin, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Essigäther, er ist unlöslich in Wasser; gegen Alkali wie gegen verdünnte Mineralsäuren ist er beständig; beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_3$.

Procente: C 45.00, H 3.33, N 11.66.

Gef. » » 45.47, » 3.58, » 11.95.

Disulfid, $(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2)_2\text{S}_2$.

Dasselbe erhält man am einfachsten, indem man die alkoholische Lösung des Sulfhydrats oder des Kaliumsalzes mit Eisenchlorid-

Lösung versetzt, bis ein weiterer Zusatz des Oxydationsmittels nicht mehr den schwarzen Niederschlag des mit dem Biazolonsulphydrat sich bildenden Eisensalzes hervorrufft. Durch Zusatz von Wasser wird das entstandene, gelbe Disulfid vollkommen ausgefällt. Dasselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich mit Ausnahme von siedendem Essigäther und Chloroform; zur Reinigung löst man es in letzterem und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol. Die neue Verbindung krystallisirt dann in schönen, intensiv gelben Blättchen aus, die bei 124—125° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_4S_6$.

Procente: C 42.66, H 2.22, N 12.44, S 42.66.

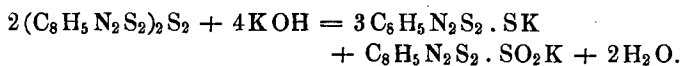
Gef. » » 43.10, » 2.55, » 12.46, » 43.00.

Die Gefrierpunktserniedrigung (in Phenol-Lösung) entsprach dem aus obiger Formel sich ergebenden Moleculargewicht.

Ber. M 450.

Gef. » 457, 444.

Das Disulfid löst sich in wässrigem Alkali. Beim Kochen mit alkoholischem Kali, in welchem es sich leicht löst, wird es wieder zu dem Mercaptan reducirt, entsprechend der von Schiller und Otto¹⁾ gefundenen Reaction.



Das Kaliummercaptid krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit aus, während es bisher nicht gelang, das Nebenproduct, die entsprechende Sulfinssäure, zu isoliren.

Das Disulfid bildet sich ausser durch die früher erwähnten Reagentien auch bei Einwirkung von Jod und Phosphorpentachlorid auf das Kaliummercaptid.

Phenyldithiobiazolonsulfonsäure, $C_8H_5N_2S_2 \cdot SO_3H$.

Das Kaliummercaptid wird in etwa der zehnfachen Menge Wasser gelöst und hierzu langsam die wässrige Lösung der für 3 O berechneten Menge (2 Mol.) Kaliumpermanganat gegeben. Die Entfärbung nach Zusatz von Permanganat tritt fast momentan bei gewöhnlicher Temperatur ein, auch noch bei grossem Ueberschuss des Oxydationsmittels (der Verlauf der weiteren Oxydation soll noch verfolgt werden). Die vom Braunstein abfiltrirte hellgelbe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salzsäure keine Ausscheidung gab, wurde zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser löste und aus dieser Lösung nach dem Erkalten in Nadeln ausfiel. Schmp. 268°. Dieselben sind einer Kaliumbestimmung gemäss das Kaliumsalz der oben beschriebenen Sulfonsäure.

¹⁾ Diese Berichte 9, 1637.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_2 \cdot SO_3K$.

Procente: K 12.50.

Gef. » » 12.69.

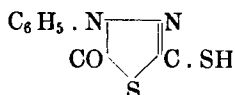
Da auch aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch Säuren keine Ausscheidung erfolgt, so versuchte ich die Gewinnung der freien Säure aus dem Silbersalz; dasselbe fällt als weisser, unlöslicher Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes aus. Um daraus die Sulfosäure zu erhalten, wurde es in Wasser fein suspendirt, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und das gebildete Chlorsilber abfiltrirt. Nach dem Eindampfen des Filtrates hinterblieb ein gelbbraunes Oel, das noch geringe Mengen Chlorsilber enthielt; dieselben wurden durch Fällen mit Alkohol entfernt und der Alkohol im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure zur Verdunstung gebracht. Es resultirte auf diese Weise ein braunes Oel, das nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte. Da die nähere Untersuchung dieses Productes jedoch zeigte, dass dasselbe zum grössten Theile verharzt, so musste von einer Analyse Abstand genommen werden. Es wurde deshalb eine Verbrennung des Kaliumsalzes ausgeführt, welche die entsprechenden Zahlen lieferte.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_2 \cdot SO_3K$.

Procente: C 30.77, H 1.60.

Gef. » » 30.43, » 1.77.

Phenylthiobiazolonsulphydrat,



aus phenylsulfocarbazinsäurem Kalium und Phosgen. Zur Bereitung des vorstehenden Kaliumsalzes verfährt man in folgender Weise: 10 g Phenylhydrazin werden in 50 g Alkohol gelöst und hierzu unter Abkühlen 15 g Schwefelkohlenstoff gegeben. Die breiige Masse wird darauf mit der gut gekühlten Lösung von 6 g Aetzkali in 50 g Alkohol versetzt. Es findet dabei Lösung statt, die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend grün und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem weissen Krystallbrei, dem phenylsulfocarbazinsäurem Kali. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Salz löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. In trockenem Zustande lässt es sich unter Luftabschluss längere Zeit aufbewahren. An der Luft färbt es sich langsam grün und zersetzt sich nach einiger Zeit vollkommen unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CS_2K$.

Procente: K 17.57.

Gef. » » 17.44.

Behufs Darstellung des Biazolons wird das genannte Salz in Benzol suspendirt und die Flüssigkeit in kleinen Portionen mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosgen in 20procentiger Toluol-

lösung versetzt. Die Reaction giebt sich durch lebhaftes Erwärmen und Ausscheiden von Chlorkalium kund. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt und destillirt das Lösungsmittel zum grössten Theile ab. Der ölige Rückstand wird kräftig mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, wobei der grösste Theil in Lösung geht. Aus der alkalischen Lösung lässt sich alsdann die neue Verbindung durch Mineralsäuren in glänzenden Nadeln ausfällen. Dieselben werden von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Man krystallisirt das Product am besten aus niedrig siedendem Ligroïn um, in dem es sich relativ schwer löst, und erhält so wasserhelle, dicke, spiessförmige Nadeln, die bei 86—87° schmelzen.

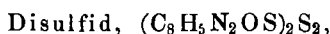
Die neue Verbindung zeigt in allen ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen Dithiobiazolonderivat.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2OS_2$.

Procente: C 45.71, H 2.85, S 30.48.

Gef. » » 46.08, » 3.19, » 30.10.

Fügt man zur alkoholischen Lösung Eisenchlorid, so scheidet sich das

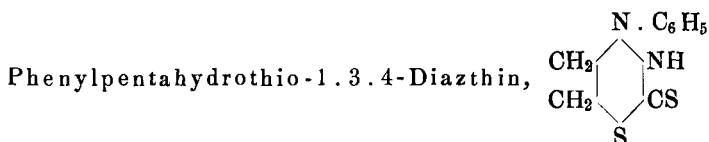


als gelbes, bald erstarrendes Oel ab. Dasselbe zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie das entsprechende Derivat des Dithiobiazolons; man krystallisirt es ebenfalls am besten aus Chloroform-Alkohol um. Glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 78—79° gefunden wurde.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_4O_2S_4$.

Procente: C 45.93, H 2.39.

Gef. » » 46.10, » 2.59.



Das in der vorhin beschriebenen Weise bereitete Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure wird in der zehnfachen Gewichtsmenge Alkohol suspendirt und die Flüssigkeit mit der berechneten Menge Aethylenbromid 3 Stunden im Rohr bei 100° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit liefert auf Zusatz von Wasser ein gelbes Oel, das in der Kälte theilweise erstarrt; zur Entfernung des anhaftenden Oeles wurde das Product auf Thon gestrichen; es blieb dabei eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück, die leicht von Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten der noch mit etwas niedrig siedendem Ligroïn versetzten Lösung erhielt ich derbe, zu Büscheln vereinigte, spiessförmige Nadeln. Schmp. 94°. Der neue Körper löst sich sehr leicht in Benzol und Essigäther; aus der alkoholischen Lösung scheiden

sich auf Zusatz von Wasser Nadeln ab, die durch theilweise Zersetzung mehr oder weniger grünlich gefärbt erscheinen. Bei längerem Stehen der Lösungen tritt Verharzung unter Bräunung ein.

Die alkoholische Lösung nimmt bei vorsichtigem Zusatz von Eisenchlorid-Lösung eine schöne, intensiv blauviolette Färbung an, bei einem Ueberschuss des Oxydationsmittels geht die Färbung in ein schmutziges Braun über. Bei concentrirter Lösung scheidet sich der Farbstoff als schwarze, amorphe Masse an den Wandungen des Gefässes ab; derselbe zersetzt sich jedoch so leicht, dass eine nähere Untersuchung bisher unmöglich war. Durch Zusatz von Alkali verschwindet die Färbung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2S_2$.

Procente: C 51.43, H 4.76, N 13.33, S 30.47.

Gef. » » 51.32, » 4.92, » 13.34, » 30.10.

Die schwach angesäuerte alkoholische Lösung des Diazthins liefert auf Zusatz von Natriumnitrit ein krystallinisches Product, das sich sehr schnell braun färbt; dasselbe zeigt die Liebermann'sche Reaction, dürfte demgemäss das entsprechende Nitrosamin vorstellen. Das nitrihaltige Filtrat wird nach kurzer Zeit schön violetroth.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2S_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus der mit Salzsäure versetzten, alkoholischen Lösung des Diazthins in glänzenden, weissen Nadeln aus, die sich bei längerem Liegen an der Luft grünlich färben. Das Salz ist leicht löslich in heissem Alkohol, es löst sich nicht in Wasser, beim Erhitzen dissociirt es. Das Product erweicht gegen 180^0 und schmilzt bei 188^0 unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2S_2 \cdot HCl$.

Procente: Cl 14.40.

Gef. » » 13.98.

Acetylverbindung, $C_9H_9N_2S_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

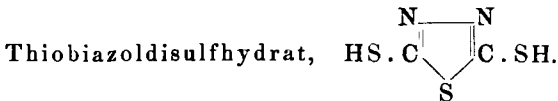
Die Base wurde eine Stunde mit Essigsäureanhydrid gekocht, die Flüssigkeit heiss mit Wasser versetzt und das dabei in geringer Menge ausgeschiedene Harz abfiltrirt. Die Lösung blieb auch nach dem Erkalten klar, erst auf Zusatz von Soda fiel ein fast farbloses Oel aus, das auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war; die alkoholische Lösung liefert jedoch mit alkoholischer Salzsäure — eventuell unter Hinzufügen von Aether — ein Salz in derben, weissen Nadeln. Die Chlorbestimmung ergab Zahlen, die dem Chlorhydrat der Acetylverbindung entsprechen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2S_2O \cdot HCl$.

Procente: N 9.70.

Gef. » » 9.58.

Das vorliegende Salz giebt mit Eisenchlorid eine grünbraune Färbung.



Für die Darstellung dieser Verbindung wurde das im Handel befindliche Hydrazinsulfat verwandt; es erwies sich zweckmässig, dabei die folgenden Bedingungen einzuhalten. 10 g Hydrazinsulfat werden in möglichst wenig Wasser gelöst und hierzu 20 g Schwefelkohlenstoff gegeben, der mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol verdünnt wurde; das Gemisch soll sich in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben befinden. Man trägt jetzt in kleinen Portionen eine Lösung von 11 g Aetzkali in 50 ccm Alkohol ein, wobei die Flüssigkeit jedesmal stark aufkocht. Nach circa dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet. Alsdann wird die ausgeschiedene weisse Krystallmasse, die zum grössten Theil aus Kaliumsulfat besteht, abfiltrirt. Lässt man das Filtrat längere Zeit stehen, so scheiden sich aus demselben derbe, gelbliche Nadeln ab, die der Analyse zufolge das Hydrazinsalz der neuen Verbindung sind. Schmp. 185°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

Procente: N 30.76.

Gef. » » 30.3.

Zur Gewinnung des Sulhydrates versetzt man das Filtrat gleich mit concentrirter Salzsäure, worauf die Säure in glänzenden, weissen Nadelchen ausfällt, die sich am Licht bald gelb färben. Um das Product vor der Oxydation zu schützen, saugt man es gleich ab, trocknet möglichst schnell auf einer guten Thonplatte und löst in Aether; während des Abdestillirens des letzteren krystallisirt das Sulhydrat in glänzenden, derben Kryställchen von gelber Farbe aus; dieselben sind vollkommen rein; sie erweichen bei 167° und schmelzen bei 168° unter lebhaftem Aufschäumen zu gelbem Oel. Die Ausbeute ist sehr gut. Die aus Aether umkrystallisirte Substanz wird von Benzol und Chloroform schwer aufgenommen, leichter von Essigäther und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_3$.

Procente: C 16.00, H 1.33, N 18.66, S 64.00.

Gef. » » 16.10, » 1.80, » 18.67, » 64.5.

Das Disulhydrat löst sich leicht in wässrigen Alkalien, ebenso in Soda unter lebhaftem Aufbrausen.

Ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure gemäss besitzt die Verbindung keine Imidgruppe; das mit Nitrit entstehende gelbe Product ist kein Nitrosamin, sondern ein Oxydationsproduct, dessen Untersuchung noch aussteht.

Fügt man zur absolut-alkoholischen Lösung alkoholisches Kali, so scheidet sich das Kaliumsalz, $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{K}_2$, sofort in weissen

Blättchen ab; dieselben sind fast unlöslich in absolutem Alkohol, ausserordentlich leicht löslich in Wasser; sie schmelzen bei 285° unter momentaner Zersetzung. Das Salz ist hygroskopisch. Anfangs geschmacklos, hinterlässt es einen sehr bitteren, unangenehmen Geschmack im Munde.

Analyse: Ber. für $C_2N_2S_3K_2$.

Procente: K 34.56.

Gef. » » 34.29.

Das Natriumsalz ist leichter in absolutem Alkohol löslich wie das vorige und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether in glasglänzenden, rhomboëderähnlichen Krystallen aus. Auch dieses Salz zerfliesst gleich dem vorigen bald an der Luft.

Die wässrige Lösung der vorstehenden Salze giebt mit Metallsalzen meist gefärbte Niederschläge; charakteristisch sind die mit folgenden Metallen:

Ag grünlich-weiss, bald dunkler werdend;

Cu braun, Hg und Pb citronengelb, Sb intensiv gelb;

Ferro schmutzig-gelb, Ferri schwarz, Stanno fleischfarben, Stanniziegelroth.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Disulphydrates Benzoylchlorid, so bildet sich das

Monobenzoylthiobiazoldisulphydrat, $C_3HN_2S_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von mikrokrystallinischen Blättchen. Dieselben werden von siedendem Alkohol und Benzol schwer aufgenommen, leichter von Essigäther und Chloroform. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erweichen dieselben über 200° unter Bräunung und schmelzen gegen 220° unter Blasenwerfen. Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird der Säurerest abgespalten.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2S_3O$.

Procente: N 11.02.

Gef. » » 10.84.

Das

Dibenzoylthiobiazoldisulphydrat, $C_2N_2S_3(CO \cdot C_6H_5)_2$,

wird gewonnen, wenn man Benzoylchlorid auf die heisse, alkoholische Lösung des Kaliumsalzes einwirken lässt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei vorübergehend gelb und bald fällt das Reactionsproduct in glänzenden, weissen Nadelchen aus; dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten wird es von siedendem Alkohol und Essigäther aufgenommen; beim Erhitzen mit diesen findet jedoch bereits eine theilweise Verseifung und Uebergang in das vorhin beschriebene Monobenzoylderivat statt. Zur Analyse wurde des-

halb das mehrmals mit Wasser und Alkohol gewaschene Rohproduct verwandt. Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2S_3O_2$.

Procente: N 7.83.

Gef. » » 7.87.

Dibenzyläther, $C_2N_2S_3(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$.

Diese Verbindung bildet sich ebenfalls leicht aus dem Kaliumsalz des Disulphhydrats durch Kochen der alkoholischen Lösung desselben mit der berechneten Menge Benzylchlorid. Man erhält den Körper, der sich durch ein besonderes Krystallisationsvermögen auszeichnet, aus Alkohol in langen, flachen Nadeln, die bei 89° schmelzen und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2S_3$.

Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.88.

464. F. W. Semmler: Ueber Linaloolen $C_{10}H_{18}$.

(Eingegangen am 11. August.)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über das Linalool¹⁾ beschreibe ich im Folgenden zwei Kohlenwasserstoffe, welche ich neuerdings aus diesem ungesättigten aliphatischen Alkohol dargestellt habe.

Linaloolen.

Reducirt man Linalool mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol, so wird ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ erhalten, welchen ich Linaloolen nenne. Noch besser geschieht die Sauerstoff-Entziehung auf folgende Weise.

20 Einschmelzröhren wurden mit etwa 150 g Linalool und Zinkstaub (gleiche Gewichtsmengen) $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden auf 220—230° erhitzt. Das Reactionsproduct wird der Destillation mit Wasser unterworfen, das Destillat abgehoben und mit metallischem Natrium am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht. Destillirt geht das Ganze bei 165—168° über.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}$.

Procente: C 86.96, H 13.04.

Gef. » » 87.12, » 12.99.

Volumgewicht = 0.7882 bei 20°; $n_D = 1.455$.

¹⁾ F. W. Semmler, Diese Berichte 24, 206, F. W. Semmler und F. Tiemann ibidem 25, 1180 und 26, 2711.