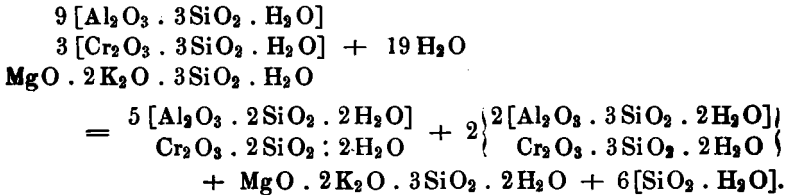


lich, dass diese zwei Mineralien durch die hydratische Zersetzung des Ayalits entstanden sind, welche uns die folgende Gleichung veranschaulichen kann:



524. Max Busch: Synthese von Biazolinderivaten.

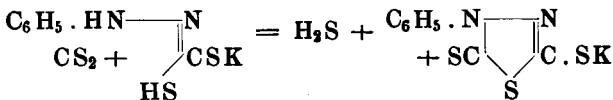
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. October.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass primäre Hydrazine sich bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit 2 Molekülen Schwefelkohlenstoff zu Mercaptoderivaten des Dithiobiazolons



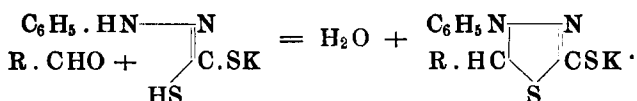
vereinigen, und zwar zeigte sich, dass bei dieser Reaction intermediär das Kaliumsalz der Fischer'schen Phenylsulfocarbazinsäure entsteht, welches dann weiter mit Schwefelkohlenstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff in der tautomeren Form reagirt im Sinne folgender Gleichung:



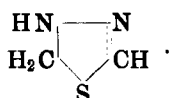
Nachdem im Verlaufe der angeführten Untersuchung sich weiterhin ergeben hatte, dass die Phenylsulfocarbazinsäure in Form des relativ beständigen Kaliumsalzes in analoger Weise mit Phosgen sowie mit Aethylenbromid unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure in Reaction tritt, habe ich nunmehr die Einwirkung von Aldehyden auf die Phenylsulfocarbazinsäure studirt. Nach den bisherigen Beobachtungen war zu erwarten, dass dabei eine Condensation stattfindet, indem der Sauerstoff des Aldehyds mit dem

¹⁾ Diese Berichte 27, 2507.

Wasserstoff der Imid- und der Sulphydratgruppe als Wasser austritt, entsprechend:

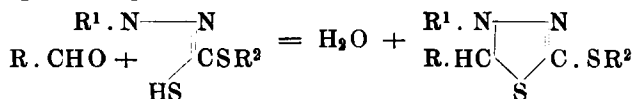


Die nachfolgenden Versuche lehren, dass in der That die Phenylsulfocarbazinsäure mit Aldehyden im Sinne der vorstehenden Gleichung reagirt; es resultiren Derivate des Thiobiazolins



Die Reaction verläuft bei Anwendung von aliphatischen Aldehyden meist schon bei gewöhnlicher Temperatur ungemein leicht und glatt, während bei aromatischen Aldehyden die Einwirkung erst unter Wärmezufuhr erfolgt. Bei höherer Temperatur wird aber gleichzeitig eine Nebenreaction veranlasst, sodass in diesem Falle die Ausbeute an Biazolin mehr oder weniger beeinträchtigt wird. Beim Erhitzen der Lösung des phenylsulfocarbazinsäuren Kaliums spaltet sich dasselbe, wie dies E. Fischer bereits bei der Säure constatirte, theilweise wieder in Hydrazin und Schwefelkohlenstoff; Hydrazin und Aldehyd vereinigen sich alsdann zu Hydrazon, welches deshalb in grösserer oder geringerer Menge als Nebenproduct gewonnen wird.

Um diese Nebenreaction zu vermeiden, habe ich anstatt der Phenylsulfocarbazinsäure die Aether derselben, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CSSR}$, in Anwendung gebracht. Letztere bilden sich sehr leicht bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf das Kaliumsalz der Säure; sie stellen schön krystallisirende Verbindungen dar, die sich, wie zu erwarten stand, gegenüber der Säure bzw. deren Kaliumsalz durch grössere Beständigkeit auszeichnen. Dementsprechend verläuft auch die Condensation dieser Aether mit Aldehyden ohne Bildung der oben genannten Nebenproducte, jedoch liess sich beobachten, dass die Condensation weniger leicht von statten geht. Man erhält auf diese Weise je nach Wahl des Aethers und des Aldehyds die verschiedenen Thioäther der oben genannten Thiobiazolinsulphydrate nach folgender allgemeinen Gleichung:

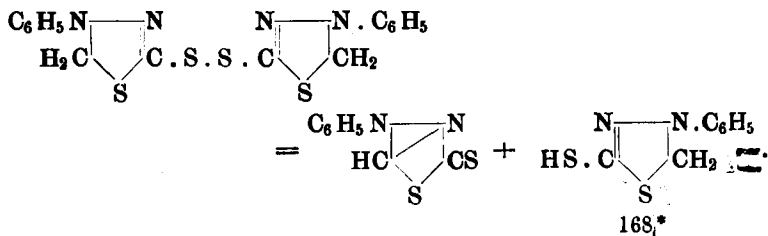


Die Mercapthothiobiazoline sind gleich den letztgenannten Thioäthern gut krystallisirende Verbindungen; sie besitzen stark saure Eigenschaften, jedoch ist die Acidität gegenüber den Dithiobiazolonsulphydraten etwas abgeschwächt. Mit Alkalien bilden sie wohl

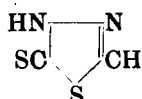
charakterisirte, beständige Salze, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, aber durch concentrirtes Alkali aus diesen Lösungen ausgeschieden werden. Gegen verdünnte Mineralsäuren ziemlich beständig, werden die Thiobiazoline beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien — im Gegensatz zu den beständigen Dithiobiazolonsulfhydraten — wieder in ihre Componenten, Aldehyd und Sulfocarbaminsäure, zerlegt.

Die Thiobiazolinsulfhydrate werden durch Oxydation leicht in die entsprechenden Disulfide übergeführt. Diese Disulfide erregen besonderes Interesse, insofern dieselben unter gewissen Bedingungen eine merkwürdige Spaltung erleiden. Ich wurde auf diese Thatsache durch das eigenthümliche Verhalten des Phenylthiobiazolindisulfids beim Schmelzen aufmerksam gemacht. Erhitzt man diesen orange-farbenen Körper bis zum Schmelzpunkt, so bemerkt man, dass das beim Schmelzen zunächst entstehende rothe Oel fast momentan hell citronengelb wird. Das gelbe, beim Erkalten bald erstarrende Product löst sich schwer in Alkohol und krystallisirt daraus in grünlich gelben, flachen Nadeln oder Blättchen aus. Die Elementaranalyse ergab annähernd dieselben Daten wie das Disulfid, jedoch zeigte das neue Product wesentlich andere Eigenschaften.

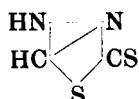
Aufklärung über die Bildung und Constitution der neuen Verbindung erhielt ich durch die Beobachtung, dass das Disulfid dieselbe Umwandlung bei längerem Stehen der Lösung in Chloroform erfährt; man bemerkt dabei, dass die dunkel orangerothe Farbe der Lösung nach ca. 15—20 Stunden einer hellgelben Platz gemacht hat, während sich zugleich zu Büscheln vereinigte, schmale Blättchen abgeschieden haben; daneben enthält die Mutterlauge und zwar in eben der gleichen Quantität noch einen in derben Prismen krystallisirenden Körper, der sich als identisch mit Phenylthiobiazolinsulfhydrat erwies. Dieser Befund wies darauf hin, dass eine Spaltung des Disulfids in Sulfhydrat und das vorhin beschriebene Product stattfindet. Die dementsprechend geführte Untersuchung der in Frage stehenden Verbindung ergab dann, dass deren Molekulargrösse halb so gross wie diejenige des Disulfids ist, und fernerhin weist die Analyse einen Mindergehalt von 1 Atom Wasserstoff gegenüber dem Disulfid auf. Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass das Disulfid im Sinne folgender Gleichung gespalten wird:



Die neue Verbindung ist danach der Repräsentant einer neuen Reihe von Biazolonderivaten, welche ich in Anlehnung an die von M. Freund ¹⁾ auf diesem Gebiete eingeführte Nomenclatur mit dem Namen »Isodithiobiazolone« belegen möchte, entsprechend folgenden Schemata:



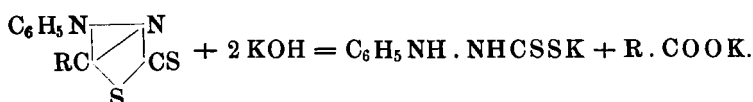
Dithiobiazolon.



Isodithiobiazolon.

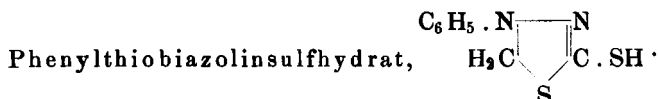
Die in Frage stehende Spaltung konnte bei allen bisher dargestellten Thiobiazolindisulfiden durchgeführt werden.

Die Isodithiobiazolone sind indifferent gegen Säure und Alkali. Bei gelindem Erwärmen mit alkoholischem — z. T. auch mit wässrigem — Alkali tritt Lösung unter gleichzeitiger Entfärbung ein; aus dieser Lösung fällt auf Säurezusatz die Phenylsulfocarbazinsäure aus. Durch das Alkali ist also eine Sprengung des Biazolringes bewirkt worden, die gemäss folgender Gleichung verläuft:



Die hiernach als zweites Spaltungsproduct entstehende Carbon säure konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Mit diesem Verlauf des Spaltungsprocesses ist aber zugleich auch ein weiterer Anhaltspunkt für die Richtigkeit der angeführten Constitution der Isodithiobiazolone gegeben.

Experimenteller Theil.



Diese Verbindung bildet sich ausserordentlich leicht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf phenylsulfocarbazinsäures Kalium; zur Darstellung derselben löst man das genannte Kaliumsalz in kaltem Wasser, versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss an Formaldehyd (in 40proc. wässriger Lösung) und erwärmt nun langsam auf 40—50°. Nach dem Erkalten filtrirt man von geringen Ausscheidungen ab und fällt das Reactionsproduct durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure; aus der dabei entstehenden weissen Milch wird durch kräftiges Schütteln ein gelbliches Harz abgeschieden, welches nach einiger Zeit erstarrt. Zur Reinigung wird das neue Product am besten aus Benzol

¹⁾ Diese Berichte 23, 2823.

umkrystallisirt; aus der heiss concentrirten Lösung setzen sich beim Erkalten grosse Krystalldrusen ab, die sich aus weissen, derben Blättchen zusammensetzen. Aus Chloroform erhält man wasserhelle, schön ausgebildete, quadratische Tafeln. Die Krystalle färben sich bei längerem Liegen an der Luft gelb.

Das Phenylthiobiazolinsulfhydrat wird von Alkohol, Benzol, Chloroform leicht aufgenommen, etwas schwerer von Aether; es ist fast unlöslich in niedrig siedendem Ligoïn und schmilzt bei 112° zu farblosem Oel.

Kohlensaure Alkalien lösen das Mercaptan in der Kälte langsam, kaustische in ganz verdünnter, wässriger Lösung sehr leicht. Von conc. Schwefelsäure wird es mit malachitgrüner Farbe aufgenommen, die beim Erwärmen in braungelb umschlägt; dabei tritt Geruch nach Formaldehyd und schwefliger Säure auf.

Beim Kochen mit wässrigem Alkali bemerkt man ebenfalls, dass Formaldehyd abgespalten wird, aus der erkalteten Lösung fallen auf Zusatz von Salzsäure weisse Nadelchen aus, die sich durch ihren Schmelzpunkt¹⁾ und sonstige Eigenschaften als Phenylsulfocarbazinsäure charakterisirten.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2S_2$.

Procente: H 4.08, C 48.98, S 32.65.

Gef. » » 4.29, » 48.84, » 32.54.

Die Condensation zwischen Formaldehyd und der Phenylsulfocarbazinsäure geht auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, jedoch bedarf es dann bis zur Beendigung der Reaction eines Zeitraumes von 10—12 Stunden.

Um das Kalisalz des neuen Mercaptans darzustellen, verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

Das fein pulverisirte Mercaptan wird mit wenig Wasser aufgeschlemmt und mit conc. wässrigem Alkali versetzt; dabei findet zunächst Lösung statt. Auf weiteren Zusatz von Alkali scheidet sich das Kalisalz in silberglänzenden Blättchen aus. Die Analyse ergab etwas zu viel Kalium, da dem aus stark alkalischer Lösung auskrystallisirenden Salz naturgemäss immer etwas Alkali anhaftet.

Phenylthiobiazolindisulfid, $C_8H_7SN_2 \cdot S \cdot S \cdot C_8H_7SN_2$.

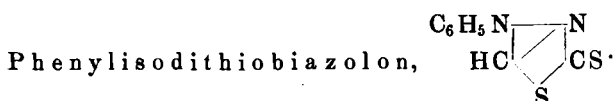
Dasselbe wird am einfachsten durch Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung des Sulfhydrats gewonnen; es fällt dabei als orangegelber Niederschlag aus, der nur von Chloroform in grösserer Menge aufgenommen wird. Aus der Lösung in Chloroform erhält man auf Zusatz von Alkohol orangerothe, glänzende Blättchen, die

¹⁾ Die Phenylsulfocarbazinsäure schmilzt bei 103—104° unter lebhaftem Aufschäumen.

nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol bei 135° schmelzen; das im Moment des Schmelzens entstehende dunkelrothe Oel wird sofort hell citronengelb.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4S_4$.

Procente: H 3.59, C 49.23.
Gef. » » 3.42, » 48.90.



Lässt man die Lösung des vorstehenden Disulfids in Chloroform längere Zeit stehen, so wird die anfangs dunkelrothe Lösung immer heller und nimmt schliesslich eine hellgelbe Färbung an, dabei scheiden sich zugleich an den Wandungen des Gefässes Büschel von grünlich oder schwach bräunlichgelben, schmalen Blättchen ab. Dieselben lösen sich in den gebäuchlichen Solventien schwer; zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Alkohol. Das gereinigte Product schmilzt bei 190° unter Zersetzung zu braunem Oel.

Wie eingangs angedeutet, kann man denselben Körper auch durch Erhitzen des Disulfids auf 130° gewinnen.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2S_2$.

Procente: H 3.09, C 49.48, N 14.43.
Gef. » » 3.14, » 49.25, » 14.43.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Phenol als Lösungsmittel ergab Daten, die der obigen Zusammensetzung entsprechen:

Berechnet $M = 194$.

Gefunden $M = 184$.

Das Phenylisodithiobiazolon löst sich in der Kälte weder in Säuren noch in Alkalien, beim Erwärmen mit letzteren tritt Lösung unter Entfärbung ein; aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren ein Product in glänzenden, weissen Nadeln gefällt, dessen Identität mit der Phenylsulfocarbaminsäure festgestellt werden konnte; auch ergab eine zur Controlle ausgeführte Stickstoffbestimmung die entsprechenden Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2S_2$.

Procente: N 15.22.
Gef. » » 15.21.

Engt man die mit Alkohol versetzte Chloroformlösung, aus welcher das Phenylisodithiobiazolon erhalten wurde, stark ein, so krystallisiren beim Verdunsten der letzten Antheile des Lösungsmittels grosse, rautenförmige Tafeln aus. Dieses Product besitzt alle Eigenschaften des Phenylthiobiazolinsulfhydrats, denselben Schmelzpunkt, dieselbe Löslichkeit; es liefert bei der Oxydation dasselbe Disulfid, sodass es zweifellos mit dem genannten Sulfhydrat identisch ist.

Merkwürdiger Weise krystallisirt das auf die eben beschriebene Art gewonnene Präparat immer in rautenförmigen, das direct synthetisch dargestellte in mehr quadratischen Gebilden; auch zeigen beide Krystallformen im polarisirten Licht ein verschiedenes Verhalten¹⁾.



aus Phenylsulfocarbazinsäure und Acetaldehyd. Die Condensation findet fast momentan statt, wenn man die kalte, wässrige Lösung des sulfocarbazinsäuren Kaliums mit Acetaldehyd versetzt. Die neue Verbindung scheidet sich auf Säurezusatz zunächst harzig ab, wird aber nach einiger Zeit fest. Man nimmt das Product in wenig heissem Benzol auf; beim Erkalten setzt sich eine feste, schwach gelblich gefärbte Krystallkruste an den Wandungen des Gefässes ab. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von wenig Ligoïn erhält man grosse, derbe, gefiederte Blätter, die bei 132° schmelzen. Dieselben lösen sich in Alkohol, Aether und heissem Chloroform sehr leicht, ferner in Benzol und Eisessig, sie sind sehr schwer löslich in niedrig siedendem Ligoïn. Aus Chloroform wie aus nicht zu concentrirter Benzollösung wird der neue Körper in prächtigen, wasserhellen, grossen Krystallen gewonnen, die nach längerer Zeit trübe und vollkommen weiss werden. Das Mercaptan wird von verdünnten wässrigen Alkalien sehr leicht aufgenommen, ebenso von Sodalösung bei schwachem Erwärmen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$.

Procente: N 13.33, S 30.48.

Gef. » » 13.30, » 30.69.

Das Kaliummercaptid fällt aus der Lösung in Kalilauge bei hinlänglicher Concentration des Alkalis in weissen, glänzenden Blättchen aus. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, an der Luft färbt es sich nach einiger Zeit gelb. — Die alkalische Lösung darf nicht stark erwärmt werden, da hierbei das Biazolin in Acetaldehyd und Phenylsulfocarbazinsäure gespalten wird.

Die Ausbeute an Phenylmethylthiobiazolinsulphydrat entspricht nahezu der theoretischen.

Disulfid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{SN}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_9\text{H}_9\text{SN}_2$.

Zur Darstellung desselben verfährt man in derselben Weise wie beim Phenylthiobiazolindisulfid. Wird Eisenchlorid langsam und bei guter Kühlung zur alkoholischen Lösung des Sulphydrats gegeben, so fällt das Disulfid als orangefelbes Mehl aus, im anderen Falle als

¹⁾ Hr. Dr. von Elterlein im hiesigen mineralog. Institut hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle daraufhin zu prüfen.

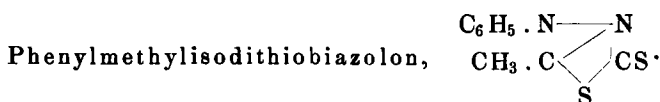
zähe, rothe Masse; es ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in siedendem Benzol, sehr leicht in Chloroform. Aus letztgenanntem Lösungsmittel krystallisirt es auf Zusatz von Alkohol sofort in schön orangefarbigem Blättchen aus, die bei 140° schmelzen; lässt man die Lösung in Chloroform langsam verdunsten, so gewinnt man braunrothe, dicke, rautenförmige Tafeln.

Durch kurzes Erhitzen mit alkoholischem Kali wird das Disulfid wieder zum Sulfhydrat reducirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}N_4S_4$.

Procente: H 4.30, C 51.70.

Gef. » » 4.58, » 52.12.



Wie aus obigen Angaben ersichtlich, erleidet das Phenylmethylthiobiazolindisulfid in der Lösung in Chloroform keinerlei Veränderung; um dasselbe in das entsprechende Isodithiobiazolon überzuführen, bezw. in letzteres und das Sulfhydrat zu spalten, bedarf es einer höheren Temperatur. Man erhitzt die Lösung in Chloroform am besten kurze Zeit bei Wasserbad-Temperatur im geschlossenen Rohr; dabei schlägt die rothe Farbe der Lösung in Gelb um; auf Zusatz von Benzol wird alsdann ein hellgelbes Krystallpulver gefällt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den neuen Körper vollkommen rein in büschelförmig verwachsenen Blättchen, bei mehrmaligem Umkrystallisiren sowie beim längeren Stehen der alkoholischen Lösung färbt er sich mehr und mehr schmutzig-grün. Das gereinigte Product schmilzt bei 216° zu braunschwarzem Oel; es wird mit Ausnahme von Chloroform von den gebräuchlichen Solventien schwer aufgenommen. — Die Ausbeute aus 5 g Disulfid betrug 2.4 g an Dithiobiazolon; die Spaltung verläuft also fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2S_2$.

Procente: H 3.84, C 51.92.

Gef. » » 4.15, » 51.49.

Von verdünnter Natronlauge wird das Phenylmethylisodithiobiazolon beim Erwärmen farblos gelöst, es findet dabei eine Spaltung in Essigsäure und Phenylsulfocarbaminsäure statt; die letztere wird aus der alkalischen Lösung in weissen Nadelchen abgeschieden.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Isodithiobiazolonderivat auch beim Erhitzen nicht verändert.

Versuche, durch Reduction das Phenylmethylthiobiazolinsulfhydrat zurückzugewinnen, blieben bisher ohne Erfolg.

Einwirkung von Jodmethyl. Suspendirt man das Phenylmethylisodithiobiazolon in Methylalkohol und fügt die molekulare

Menge Jodmethyl hinzu, so geht das Biazolon nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler in Lösung. Bei genügender Concentration der Flüssigkeit erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist; es stellt dann sehr schöne, lange, glänzende Nadeln dar, die sich in Wasser, Methylalkohol und gewöhnlichem Alkohol leicht lösen, dagegen in Aether, Benzol, Toluol fast unlöslich sind. Die Substanz beginnt bei 160° braun zu werden, erweicht bei 176° und schmilzt bei 180° zu dunkelbraunem Oel. Die alkoholische Mutterlauge wird scheinbar durch Abscheidung von Jod bei längerem Stehen dunkel, während zugleich dunkle, stahlblaue Nadelchen ausfallen.

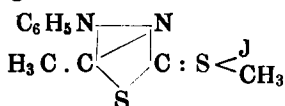
Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2S_2 \cdot CH_3J$.

Procente: J 36.28.

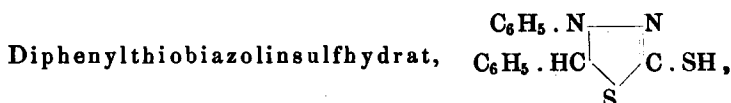
Gef. » » 36.14.

Die wässrige Lösung des vorliegenden Productes giebt mit Aetzalkalien wie mit Alkalicarbonaten einen gelben Niederschlag, der leicht von Aether aufgenommen wird, sich jedoch aus diesem wie aus anderen Lösungsmitteln stets ölig abscheidet. Das erhaltene gelbe Oel verschmiert sehr schnell. Die ölige Base wird auch bereits durch Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt.

Aus dem ganzen Verhalten des jodhaltigen Körpers geht hervor, dass derselbe nicht als ein Jodmethylat betrachtet werden kann, ebenso scheint bei dem Fehlen von Wasserstoff die Möglichkeit ausgeschlossen, dass ein jodwasserstoffsaurer Salz vorliegt. Vielleicht steht die Verbindung den von v. Oefele¹⁾ entdeckten Sulfinjodiden nahe, es wäre dann folgende Constitution anzunehmen:



Es soll noch versucht werden, durch Darstellung geeigneter Derivate über die Natur der betr. Base Anschluss zu erlangen.



aus Phenylsulfocarbazinsäure und Benzaldehyd. Bei der Darstellung dieses Mercaptans arbeitet man zweckmässig unter folgenden Bedingungen. 4 Theile phenylsulfocarbazinsaures Kalium werden mit etwa der gleichen Menge Benzaldehyd und der 10fachen Gewichtsmenge 96procentigen Alkohols übergossen, dazu fügt man eine alkoholische

¹⁾ Ann. d. Chem. 132, 82.

Lösung von 1 Gewichtstheil Aetzkali¹⁾ und erhitzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade — zunächst gelinde bei langsamer Steigerung der Temperatur — eine Stunde unter Rückfluss zum mässigen Sieden. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, versetzt man dieselbe mit reichlichen Mengen Wasser, wobei das als Nebenproduct entstehende Benzylidenphenylhydrazon in gelben Nadeln ausfällt, filtrirt und giebt zum Filtrat Salzsäure bis zur stark sauren Reaction. Dabei fällt das entstandene Sulphydrat als bräunliches Oel aus, welches noch Spuren von Benzaldehyd enthält. Zur Entfernung des letzteren behandelt man das Product kurze Zeit mit Wasserdampf; alsdann erstarrt das Oel beim Erkalten zu einer krystallinischen, festen Masse. Behufs Reinigung wird dieselbe in wenig siedendem Benzol gelöst; beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich zuweilen noch geringe Mengen Benzylidenhydrazon in gelben Nadelchen aus; man giesst von denselben ab und gewinnt nun das Mercaptan durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin als schwach gelb gefärbte Krystallmasse. Bei nochmaliger, gleicher Behandlung mit Benzol-Ligroin setzt sich das neue Product vollkommen rein als nahezu farblose Krystallkruste ab, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von schönen, wasserhellen Tafeln und Prismen erscheint. Durch langsames Verdunsten der Lösung in Benzol kann man wohlausgebildete, rhomboëderähnliche Krystalle gewinnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 156.5°, bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung unter Blasenwerfen ein.

Auch dieses Mercaptobiazolin löst sich leicht in verdünnt-wässrigen Alkalien und wird beim Kochen mit denselben in Benzaldehyd und Phenylsulfocarbazinsäure gespalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_2S_2$.

Procente: N 10.30, S 23.53.

Gef. » » 10.34, » 23.51.

Man kann zur Reinigung des nach dem Behandeln mit Wasserdampf resultirenden Rohproductes auch in der Weise vorgehen, dass man dieses mit verdünnter Natronlauge bei etwa 40—50° behandelt, das Ungelöste abfiltrirt und das Filtrat mit stark concentrirter Natronlauge versetzt; dabei scheidet sich das Natriummercaptid in silberglänzenden Blättchen ab, die durch nochmaliges Lösen in Wasser und Füllen mit Natronlauge vollkommen rein erhalten werden. Das Salz färbt sich in trockenem Zustande bald goldgelb, indem es oberflächlich in Disulfid übergeht; es erweicht bereits bei 100° unter Gelbfärbung. Der Analyse gemäss krystallisirt das Mercaptid mit 3 Mol. Wasser.

¹⁾ Die Versuche ergaben, dass die Ausbeute an Biazolin bei Gegenwart einer geringen Menge freien Alkalis erheblich gesteigert wird, scheinbar weil dadurch die Zersetzung der Sulfocarbazinsäure hintangehalten wird.

Analyse des auf Thon getrockneten Productes:

Ber. für $C_{14}H_{11}N_2S_2Na + 3H_2O$.

Procente: Na 6.6.

Gef. » » 6.8, 7.0.

Durch längeres Erhitzen im Trockenschrank bei 100° verlor das Salz 15.4 pCt. an Gewicht, für 3 Mol. Wasser berechnen sich 16.1 pCt. Wasser. Die Analyse dieser bei 100° getrockneten Substanz ergab ebenfalls den entsprechenden Gehalt an Natrium.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_2S_2Na$.

Procente: Na 7.8.

Gef. » » 7.5.

Das Kaliummercaptid bildet weisse Nadeln und gleicht im Uebrigen ganz der vorigen Verbindung; es erweicht gegen 70° und und schmilzt bei 210° zu einem braunen Oel.

Diphenylthiobiazolin-methylsulfid, $C_{14}H_{11}SN_2 \cdot S \cdot CH_3$, entsteht durch gelindes Erwärmen der alkoholischen Lösung des Natriummercaptids mit Jodmethyl; es wird aus der alkoholischen Lösung als gelbes, in der Kälte erstarrendes Oel gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in zu Büscheln verwachsenen Nadeln von schwach gelbgrüner Farbe gewonnen, die bei $93-94^{\circ}$ schmelzen und identisch sind mit dem später beschriebenen, aus Phenylsulfocarbazinsäuremethylester und Benzaldehyd resultirenden Sulfid.

Disulfid, $C_{14}H_{11}SN_2 \cdot S \cdot S \cdot C_{14}H_{11}SN_2$.

Dasselbe wird zweckmässig in der Weise dargestellt, dass man die alkoholische Lösung des Mercaptans mit etwas mehr als der molekularen Menge Jod, gelöst in Alkohol, versetzt; dabei fällt das Disulfid gleich ziemlich rein als orangefarbiger, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag aus, die Abscheidung wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser eine vollständige. Das Disulfid löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther, schwer in Alkohol, kaum in niedrig siedendem Ligroin. Zur Reinigung eignet sich nur Aether-Alkohol, beim Verdunsten des Aethers setzen sich braune, kugelige Krystallaggregate oder ein braunes, glänzendes Krystallpulver ab, das aus schmalen Blättchen besteht. Schmp. 138° .

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{22}N_4S_4$.

Procente: H 4.06, C 61.99.

Gef. » » 4.09, » 61.89.

Diphenylisodithiobiazolon, $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array} N \cdot CS$.

Erhitzt man das Diphenylthiobiazolindisulfid in Chloroform im geschlossenen Rohr auf 100° , so bemerkt man kaum eine Aenderung

in der Farbe der rothbraunen Lösung, erst bei 110—120° wird die Lösung bräunlich orangefarben; es bedarf hierzu eines ca. zwei-stündigen Erhitzens. Versetzt man die Reactionsflüssigkeit mit Alkohol und destillirt das Chloroform ab, so scheidet sich bereits in der Wärme ein Körper in glänzenden, derben Kryställchen von röthlich brauner Farbe ab; beim langsamen Verdunsten des Chloroforms bildet sich ein Netzwerk von schönen, wohl ausgebildeten Säulen. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol in orangefarbenen, durchsichtigen Krystallen erhaltene Biazolon schmilzt bei 223—224° zu einem dunkelrothen Oel, welches beim Erkalten sofort wieder erstarrt; es löst sich schwer in Alkohol, Aether und Benzol, am besten in heissem Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2S_2$.

Procente: H 3.70, C 62.22.

Gef. » » 4.07, » 61.97.

Die durch Abdestilliren des Chloroforms zunächst sich ergebende alkoholische Mutterlauge enthält Diphenylthiobiazolinsulfhydrat, welches aus den letzten Antheilen Lösungsmittel isolirt werden konnte. Das Diphenylisodithiobiazolon löst sich nicht in wässrigem Alkali, von alkoholischem Kali wird es beim Erwärmen farblos gelöst; beim Eindampfen dieser Lösung hinterbleibt ein Product in weissen Blättchen, welches nach der Untersuchung aus einem Gemenge von phenylsulfocarbazinsäurem und benzoësaurem Kalium besteht, ein Beweis, dass das Isodithiobiazolon unter dem Einfluss von Alkali in der eingangs angegebenen Weise gespalten wird.

Phenylsulfocarbazinsäuremethylester,



Phenylsulfocarbazinsäures Kalium wird in 70 procentigem Alkohol gelöst und die molekulare Menge Jodmethyl hinzugefügt. Nach kurzer Zeit — Zufuhr von Wärme ist nicht erforderlich — schießt der Ester in glänzenden, wasserhellen Nadeln an, durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird er vollständig ausgeschieden.

Der Körper ist durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; aus Alkohol krystallisirt er in wunderschönen, flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 135° liegt; sie lösen sich leicht in Essigäther und heissem Chloroform, weniger in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin, nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2S_2$.

Procente: H 5.05, C 48.48, N 14.14.

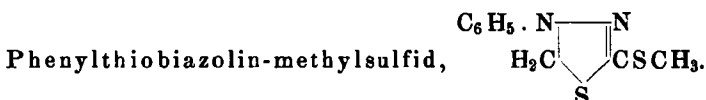
Gef. » » 5.15, » 48.65, » 14.27.

Der Methyläther wird von verdünnter Natronlauge unter schwacher Färbung der Lösung aufgenommen und fällt auf Säurezusatz wieder farblos aus; er zeichnet sich im Gegensatz zur Säure durch grosse Beständigkeit aus. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren

wird er nicht verändert, ebenso wenig wird er beim Kochen der alkoholischen Lösung bei Gegenwart von Alkali oder von Salzsäure angegriffen.

Condensation mit Formaldehyd.

Die alkoholische Lösung des Phenylsulfocarbazinsäuremethylesters wird mit einem Ueberschuss an Formaldehyd kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten fällt Wasser ein gelbliches Oel aus, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Lässt man die verdünnt alkoholische Lösung des Oeles an einem kühlen Ort langsam verdunsten, so schießt das Reactionsproduct in wasserhellen, langen Nadeln an, die sich durch die ganze Flüssigkeit hinziehen; dieselben zerfliessen bereits bei Handwärme, der Schmelzpunkt wurde bei 34—35° gefunden. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, weniger in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Die Verbindung ist



Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$.

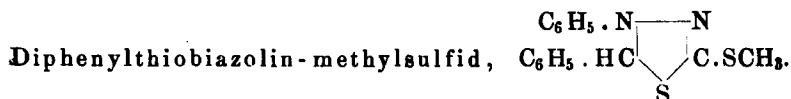
Procente: H 4.76, C 51.43.

Gef. » » 4.70, » 51.42.

Zum Vergleich wurde der Thioäther des Phenylthiobiazolinsulfhydrats durch Einwirkung von Jodmethyl auf das betr. Kaliummercaptid dargestellt. Das entstandene Methylsulfid erwies sich mit dem obigen identisch.

Condensation mit Benzaldehyd.

Der Methyleneester wurde mit der für 1 Mol. berechneten Menge Benzaldehyd eine Stunde bei Wasserbadtemperatur erhitzt; es scheiden sich dabei an den Wandungen des Gefässes Wassertröpfchen ab, ein Zeichen, dass die Reaction vor sich geht. Das entstandene dickflüssige Oel krystallisirt aus alkoholischer Lösung in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 93—94° schmelzen; sie werden von Aether, Benzol und siedendem Alkohol leicht aufgenommen, schwerer von Ligroïn und garnicht von Wasser; gegen Säure und Alkali ist die Substanz indifferent. Der Körper ist identisch mit dem bereits direct aus dem Diphenylthiobiazolinsulfhydrat dargestellten



Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$.

Procente: N 9.79.

Gef. » » 9.81.