

Die vorstehende Reaction tritt sofort ein, wenn man eine alkoholische Suspension des Jodids mit Methylamin (33-procentige, wässrige Lösung) versetzt; die Flüssigkeit wird vorübergehend klar und scheidet dann die Endothioverbindung in glänzenden, gelben Krystallen aus.

348. M. Busch und Erich Opfermann: Ueber Um-  
lagerungen in der Urazolreihe. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 2. Juni 1904.)

Bei den aus Phosgen und 2.4-Dialkylthiosemicarbaziden entstehenden Triazolabkömmlingen tritt, wie vor einiger Zeit dargelegt wurde<sup>1)</sup>, eine eigenartige Tautomerie zu Tage, die in den Formeln:



zum Ausdruck kommt. Gleichzeitig liess sich zeigen, dass den s. Zt. von Marckwald und Sedlaczek<sup>2)</sup> aus Methylphenylthiosemicarbazid<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von Phosgen erhaltenen beiden isomeren Verbindungen die desmotropen Formen:



zu Grunde liegen, die sich auch gegenseitig in einander umwandeln liessen. Gelegentlich des weiteren Studiums der isomeren Thiosemicarbazide (vergl. die voranstehende Abhandlung) ist diese interessante

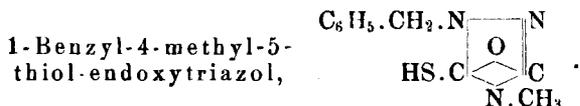
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 973 [1902].

<sup>2)</sup> Nach der letzten Mittheilung Acree's »Ueber die Constitution des Phenylurazols« (diese Berichte 36, 3139 [1903]) wäre die Enolformel zu bevorzugen. Auf die Bemerkungen Acree's über meine letzte, die Urazole betreffende Abhandlung (diese Berichte 35, 1562 [1902]), möchte ich übrigens bei dieser Gelegenheit erwidern, dass ich die Diketoformel des Phenylurazols durchaus nicht als bewiesen angesehen habe. In der erwähnten kurzen Mittheilung habe ich vielmehr meine Zweifel an der damals von Acree aufgestellten und inzwischen auch verlassenen Formel geäußert und sodann ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich um einen Tautomeriefall handle, der hier fünf verschiedene Möglichkeiten lasse.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2920 [1896].

<sup>4)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.

Erscheinung weiter verfolgt worden mit dem Resultat, dass auch bei anderen Triazolabkömmlingen der in Rede stehenden Art die desmotropen Formen isolirt werden konnten. Desmotropie scheint merkwürdiger Weise nur bei solchen Triazolen aufzutreten, die Alkylhydrazinen entstammen, d. h. in 1-Stellung einen aliphatischen Rest tragen, während bei Arylderivaten, deren eine grosse Anzahl von Marckwald<sup>1)</sup> und seinen Schülern dargestellt und als »Imidobiazolone« beschrieben worden sind, die beiden Formen nicht beobachtet wurden, sondern Tautomerie obwaltet.



2-Benzyl-4-methylthiosenicarbazid<sup>2)</sup> wird in siedendem Benzol gelöst, die noch warme Lösung in überschüssiges Phosgen (20-procentige Toluollösung) eingetragen und die Flüssigkeit einige Zeit auf nicht siedendem Wasserbad digerirt. Nachdem der Kolbeninhalt vollkommen erkaltet, wird der Niederschlag, der neben dem Triazol noch das salzsaure Salz des Semicarbazids enthält, abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei das aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Semicarbazid ungelöst zurückbleibt. Aus dem gut gekühlten alkalischen Filtrat fällt das Triazolthiol auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure gleich krystallinisch aus. Der Körper schmolz unscharf bei 117°, erstarrte dann sofort und verflüssigte sich wieder bei 157°. Die niedrig schmelzende Form erwies sich so labil, dass es nicht möglich war, sie beim Umkrystallisiren zu erhalten; selbst beim Lösen der Substanz in kaltem Alkohol und Ausfällen durch Gasolin war bereits ein erheblicher Theil in das höher schmelzende Isomere übergegangen; deshalb muss man auch bei der Darstellung des Körpers mit einiger Vorsicht zu Werke gehen. Um das Product ganz rein zu gewinnen, löst man dasselbe in Ammoniak, wozu ein erheblicher Ueberschuss erforderlich ist, und fügt unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung Salzsäure bis zur beginnenden Trübung hinzu; es kommen dann bald zu Büscheln vereinigte, weisse Nadelchen zur Abscheidung, die vollkommen einheitlich sind und nunmehr ziemlich scharf bei 117° vorübergehend schmelzen. Die Substanz wird von kaltem Alkohol in ziemlich erheblichen Mengen aufgenommen, wenig von Benzol, sie ist fast unlöslich in Aether und Ligroin. Wird das Endoxytriazolthiol aus heissem Wasser umkry-

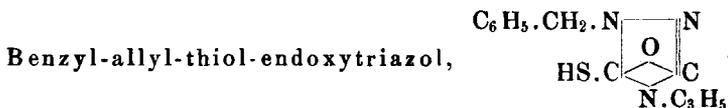
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1084 [1899]. <sup>2)</sup> Siehe die voranstehende Abhandlung.

stallisirt oder seine alkalische Lösung in der Wärme angesäuert, so resultirt ebenso wie beim Schmelzen das isomere



Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Urazol seiden-glänzende, flache Nadeln vom Schmp. 157°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ferner löslich in siedendem Benzol und Aether. 0.105 g Sbst.: 17.7 ccm N (17°, 744 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$ . Ber. N 19.00. Gef. N 19.14.

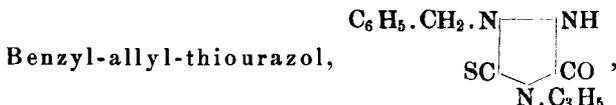


Aus 2-Benzyl-4-allylthiosemicarbazid und Phosgen. Das Darstellungsverfahren war dasselbe wie beim Benzylmethylderivat, jedoch erwies es sich im Interesse der Ausbeute als zweckmässig, das Semi-carbazid immer nur in ganz kleinen Quantitäten (ca.  $\frac{1}{4}$  g) zu verarbeiten. Das unter den oben angegebenen Cautelen isolirte und ebenfalls durch Fällen aus seiner ammoniakalischen Lösung gereinigte Endoxytriazol bildet farblose Nadelchen, die sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und kaum in Aether lösen. Die Substanz schmilzt bei 108°, erstarrt alsbald, um weiterhin bei 160° wieder flüssig zu werden.

0.138 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 730 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S}$ . Ber. N 17.00. Gef. N 17.10.

Die Umlagerung in das höher schmelzende Isomere, das



findet ebenso leicht und unter denselben Bedingungen wie bei der Benzylmethylverbindung statt. Das Urazol krystallisirt in haarfeinen, glänzenden Nadeln, die bei 161° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol, auch löslich in Aether.

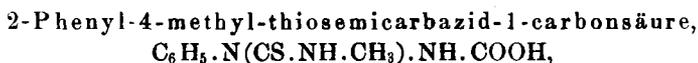


2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid, gelöst in warmem Benzol, wird in überschüssige Phosgenlösung eingetragen, kurze Zeit auf dem



zenden Körper statt, der, in Wasser unlöslich, unter diesen Umständen sofort auskrystallisirt.

Der Analyse zu Folge stellt die niedrig schmelzende Verbindung die



dar; ihrer Säurenatur entsprechend löst sie sich leicht in Bicarbonat unter Kohlensäureentwicklung.

0.2164 g Sbst.: 35.6 ccm N (19°, 749 mm).

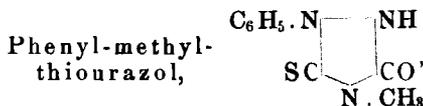
$C_9H_{11}O_2N_3S$ . Ber. N 18.66. Gef. N 18.63.

Die Säure verliert im Toluolbade ein Molekül Wasser und geht in ihr inneres Anhydrid, das unten genannte Thiourazol, über.

0.2352 g Sbst.: 0.0182 g  $H_2O$ .

$C_9H_9ON_3S + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  8.00. Gef.  $H_2O$  7.74.

Das bei der inneren Condensation resultirende



krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, aus Alkohol ebenfalls in seidenglänzenden Nadeln oder aus verdünnterer Lösung in schön ausgebildeten, quadratischen Tafeln. Die Substanz besitzt den oben angegebenen Schmelzpunkt von 203°.

Die Verbindung ist sicherlich identisch mit dem von Illgen l. c. beschriebenen Körper, für welchen allerdings ein etwas höherer Schmelzpunkt (208°) angegeben wird, die Löslichkeit ist jedoch dieselbe. Das Urazol besitzt stark saure Natur, löst sich in Dicarbonat unter Aufbrausen und verhält sich indifferent gegen Eisenchlorid wie Jod, d. h. Disulfid-Bildung konnte nicht beobachtet werden.

Dagegen wird bei der Methylierung die Methylgruppe am Schwefel aufgenommen. Erhitzt man das Urazol nämlich mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl im Rohr auf 100°, so macht sich beim Oeffnen des Rohres der Geruch nach Methylmercaptan deutlich bemerkbar; aus der Flüssigkeit krystallisiren nach einiger Zeit lange, feine Nadelchen, die sich schwefelfrei und identisch erwiesen mit dem von Busch und Heinrichs<sup>1)</sup> dargestellten 1-Phenyl-4-methyl-urazol. Eine Stickstoff-Bestimmung bestätigte diesen Befund.

0.1695 g Sbst.: 33.5 ccm N (17°, 732 mm).

$C_9H_9O_2N_3$ . Ber. N 21.99. Gef. N 22.08.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2332 [1901].

