

30 g des Äthoxymethylenmalonsäureesters lieferten so 13 g der Carbonsäure und 10 g reines Phenyl-3-pyrazolon vom Schmp. 154°. Wenn diese Ausbeute auch, verglichen mit der theoretischen, zu wünschen übrig läßt, so gestattet sie doch, das Pyrazolon in größerer Menge zu gewinnen.

Das 1-Phenyl-3-pyrazolon bildet nach der Destillation eine harte krystallinische Masse von oben angegebenem Schmelzpunkt; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmale, lange Blättchen von lebhaftem Glanz und dem noch etwas höheren Schmp. 155—156°. Es löst sich leicht in Alkalien, schwerer in verdünnter Salzsäure.

0.1369 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1449 g Sbst.: 22.5 ccm N (20°, 750 mm).

C₉H₉ON₂. Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » 67.6, » 5.3, » 17.4.

Wir beabsichtigen, eine eingehende Untersuchung des 1-Phenyl-3-pyrazolons auszuführen.

Die große Anwendbarkeit der Methode von Michaelis und Mayer ergibt sich auch daraus, daß nach Versuchen von Hrn. Kleist durch Kondensation von Acetondicarbonsäureester, Acetylphenylhydrazin und Phosphortrichlorid in guter Ausbeute 1-Phenyl-3-pyrazolon-5-essigsäure erhalten wird.

146. M. Busch u. Ed. Meußdörffer: Über die inneren Anhydride von Thiosemicarbazid-essigsäuren.

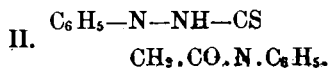
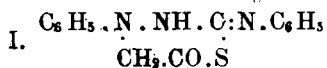
[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. März 1907.)

Der *asymm.* Phenylhydrazino-essigester C₆H₅.N(NH₂).CH₂.CO₂C₂H₅ vereinigt sich mit Phenylsenföl zum Diphenylthiosemicarbazid-essigester. C₆H₅.N.NH.CS.NH.C₆H₅, der bei vorsichtiger Verseifung



neben der entsprechenden Säure deren inneres Anhydrid liefert, für welches die beiden Formeln



in Betracht kommen. In der früheren Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand wurde Formel I bevorzugt, da es einerseits nicht gelang, den Schwefel gegen Sauerstoff auszutauschen und andererseits auch die

¹⁾ Diese Berichte 36, 3888 [1903].

große Empfindlichkeit der Substanz gegen Alkali, das sofort die Ringmolekel aufspaltet, mehr auf die Formel I hindeutete.

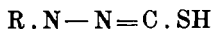
Um hier eine Entscheidung zu bringen, haben wir zunächst das Verhalten des Phenylthiosemicarbazidessigesters



und Phenyläthylthiosemicarbazidessigesters



geprüft, Derivate, die sich ohne Schwierigkeit aus *asymm.* Phenylhydrazinoessigester und Rhodanwasserstoff bzw. Äthylsenfölaufbauen ließen. Beide Ester lieferten bei vorsichtigem Behandeln mit alkoholischem Kali neben der entsprechenden Säure ein inneres Anhydrid, letzteres entstand beim Phenylthiosemicarbazidessigester fast ausschließlich. Die neuen, ringförmigen Anhydroverbindungen zeigen nun gegenüber dem oben erwähnten Diphenylderivat eine größere Beständigkeit gegen Alkali, insofern sie ohne Gefahr in kalter Ätzlauge gelöst werden können und erst beim Erwärmen Spaltung der Ringmolekel, bzw. beim Kochen tiefer greifende Zerstörung erfahren. Wenn schon dieser Befund die Formel II wieder zur Diskussion stellte, so brachte die weitere Beobachtung, daß die in Rede stehenden Kondensationsprodukte leicht ein Wasserstoffatom abgeben und zu Disulfiden oxydiert werden, vollends eine eindeutige Lösung der schwebenden Frage: Unsere Verbindungen tragen Mercaptancharakter, d. h. sie reagieren bei der Oxydation in der tautomeren Form



der Formel II.

Auch wird beim Methylieren das Alkyl am Schwefel aufgenommen. Demnach bleibt kein Zweifel, daß in den fraglichen Anhydriden der Thiosemicarbazid-essigsäuren Abkömmlinge des 1.2.4-Triazins vorliegen.

Experimentelles.

Phenylthiosemicarbazid-essigester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5.$

Salzsaurer Phenylhydrazinoessigester wird mit der gleichen Gewichtsmenge Rhodankalium in wenig Wasser ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt; dabei scheidet sich ein dickflüssiges, gelbliches Öl ab, das nach längerer Zeit zu erstarren beginnt. Wir haben dasselbe mit wenig Alkohol aufgenommen und Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt; nach einiger Zeit setzt sich dann das Semicarbazid in weißen Krystallwarzen an den Wandungen des Gefäßes ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren schmolz der Körper

bei 115—116°. In Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich, weniger leicht in Äther und siedendem Wasser.

0.1308 g Sbst. 19.3 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N_3S$. Ber. N 16.60. Gef. N 16.52.

Löst man den Ester in wenig absolutem Alkohol und fügt konzentriertes alkoholisches Kali in der Kälte hinzu (auf 5 g Ester 20 ccm konzentriertes alkoholisches Kali), so geseht die Flüssigkeit alsbald zu einem dicken Brei silberglänzender Blättchen, die das Kaliumsalz des

Phenyl-ketotetrahydro-1.2.4-triazinthiol, $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \text{---} C \cdot SH$
 $CH_2 \cdot CO \cdot NH$

darstellen. Durch Eintragen des Salzes in verdünnte Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gewannen wir die Mercaptoverbindung in gelblichen Blättchen, die sich als einheitlich erwiesen und konstant bei 172—173° schmolzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Äther und schwer löslich in Benzol; auch von siedendem Wasser wurden erhebliche Mengen aufgenommen.

0.0717 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 719 mm).

$C_9H_9ON_3S$. Ber. N 20.29. Gef. N 20.39.

Das Triazinthiol wird von wäßrigem Alkali gelöst, ohne daß eine Aufspaltung des Ringes erfolgt, wenigstens fällt die Verbindung beim Ansäuern wieder unverändert aus. Auch das Verhalten beim Methylieren (siehe unten) deutet darauf hin, daß die Salzbildung nicht unter Lösen des Ringes erfolgt. Durch Erhitzen der alkalischen Lösung wird eine tiefer greifende Zersetzung eingeleitet, die Flüssigkeit färbt sich gelb und läßt beim Ansäuern ein schmieriges, gelbes Öl fallen. Im übrigen kennzeichnet sich das Mercaptan als schwache Säure; es wird noch von Alkalicarbonat, nicht aber von Bicarbonatlösung aufgenommen.

Methyläther, $C_6H_5 \cdot N \text{---} N \text{---} C \cdot SCH_3$
 $CH_2 \cdot CO \cdot NH$

Das bei der Darstellung des Triazinthiols anfallende Kaliumsalz wird in wenig Alkohol suspendiert und Jodmethyl im Überschuß hinzugefügt. Die Umsetzung geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und ist bei gelindem Erwärmen in kürzester Frist beendet. Auf Zusatz von Wasser und Ansäuern mit Essigsäure fällt der Methyläther in Nadelchen aus. Zur Entfernung der Methylierung etwa entgangener Anteile wurde das Rohprodukt mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gewaschen und dann aus Alkohol um-

krystallisiert, von dem es bei Siedetemperatur relativ leicht gelöst wird. Man erhält so lebhaft glänzende, lange Nadeln, die über 190° zu erweichen beginnen und bei $196-197^{\circ}$ zu einem dunkelbraunen Öl schmelzen. In siedendem Benzol ziemlich leicht löslich, schwer in Äther.

Die Substanz gibt sich als Methylsulfid durch ihr Verhalten gegen Ätzlaugen zu erkennen, welche bei Kochen Mercaptan abspalten; sie besitzt infolge ihres Imid- (bzw. Hydroxyl-)Wasserstoffs schwach saure Natur. Basische Eigenschaften kommen nicht zum Ausdruck.

0.1029 g Sbst.: 17.6 ccm N (20° , 742 mm).

$C_{10}H_{11}ON_3S$. Ber. N 19.00. Gef. N 19.01.

Disulfid, ($C_9H_8ON_2S_2$).

Löst man das Mercaptotriazin in der erforderlichen Menge $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge und läßt $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung eintropfen, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag aus. Daß hierbei Oxydation zu Disulfid erfolgt, läßt sich schon daran erkennen, daß im Filtrat Jodid, aber nicht Jodat nachzuweisen ist.

Für die Darstellung des Disulfids wählt man zweckmäßiger Eisenchlorid als Oxydationsmittel. Man löst das Mercaptan in reichlich Alkohol und läßt Eisenchloridlösung eintropfen, wobei das Oxydationsprodukt als intensiv gelbes, voluminöses Produkt zur Abscheidung kommt, das die ganze Flüssigkeit bald zum Gestehen bringt. Das Disulfid wird abgesaugt und mit Wasser und Alkohol bis zur Entfernung des Eisenchlorids gewaschen; es ist sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, etwas leichter in Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigäther. Aus letztgenanntem Solvens, das sich zum Umkrystallisieren am besten eignet, schießt der Körper in lebhaft glänzenden, verfilzten, gelben Nadeln an, die bei 159° schmelzen.

Die Substanz ist außerordentlich schwer verbrennlich, weshalb die Zahlen bei wiederholten Stickstoffbestimmungen stets etwas zu niedrig ausfielen. Die folgende Analyse wurde durch Mischen der Substanz mit sehr viel feinst gepulvertem Bleichromat ausgeführt.

0.1225 g Sbst.: 22 ccm N (16° , 727 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_6S_2$. Ber. N 20.39. Gef. N 20.02.

Phenylthiosemicarbazid-essigsäure, $C_6H_5.N.NH.CS.NH_2$
 $CH_3.COOH$

Wird der *asymm.* Phenylthiosemicarbazidessigester durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge verseift, so entsteht die entsprechende Säure und nicht eine Spur Triazin, wie sich schon daraus zu erkennen gibt, daß das mit Schwefelsäure gefällte Reaktionsprodukt

von Natriumbicarbonat unter Aufbrausen restlos aufgenommen wird. Die Säure wird kaum von Benzol, auch sehr schwer von Äther gelöst; sie ist leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, aus dem sie sich in farblosen, kugeligen Krystallaggregaten absetzt. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie über 170° sich zu bräunen und schmilzt bei 186° unter schwachem Aufschäumen.

0.1432 g Sbst.: 23.9 ccm N (22°, 747 mm).

$C_6H_{11}O_2N_3S$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.60.

1-Phenyl-4-äthyl-thiosemicarbazid-1-essigester,

$C_6H_5.N.NH.CS.NH.C_2H_5$

$CH_2.CO_2C_2H_5$

symm. Phenylhydrazinoessigsäureäthylester, aus dem Chlorhydrat mittels Ammoniumcarbonat in Freiheit gesetzt, wird mit der äquimolekularen Menge Äthylsenföls einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit bald zähflüssig wird und beim Erkalten zu einem klaren, durchsichtigen Harz erstarrt. Aus der Lösung in Äther-Gasolin krystallisieren beim langsamen Verdunsten des Äthers schön ausgebildete, wasserhelle Prismen des monoklinen Systems aus. Schmp. 84°. Leicht löslich in Äther und Benzol, auch ziemlich leicht in Alkohol und Ligroin.

0.1792 g Sbst.: 24.3 ccm N (19°, 729 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N_3S$. Ber. N 14.94. Gef. N 14.93.

Wird der Ester mit alkoholischem Kali (siehe oben) in der Kälte behandelt, so geht er bald in Lösung; läßt man diese Lösung nunmehr in kalte, verdünnte Schwefelsäure eintropfen, so kommt ein schwach rot gefärbtes Produkt zur Abscheidung, das beim Schütteln mit einer Lösung von Natriumbicarbonat zum Teil wieder gelöst wird. Der Rückstand stellt das

1-Phenyl-4-äthyl-5-keto-tetrahydro-1.2.4-triazinthiol,

$C_6H_5.N=N=C.SH$

$CH_2.CO.N.C_2H_5$

dar. Es krystallisiert aus Benzol-Gasolin in zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die bei 145° schmelzen und oberhalb 190° sich zersetzen; sie erwiesen sich als leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien.

Das Triazin besitzt den Charakter einer schwachen Säure, die noch in Lösungen von Ammoniak und Alkalicarbonat, nicht aber in solchen von Bicarbonat zur Salzbildung befähigt ist. Aus alkalischen Lösungen läßt sich die Verbindung beim Ansäuern unverändert wiedergewinnen, beim Erwärmen in Natronlauge tritt jedoch Spaltung unter tiefer greifender Zersetzung ein.

0.231 g Sbst.: 0.4752 g CO₂, 0.112 g H₂O. — 0.1763 g Sbst.: 28 ccm N (18°, 738 mm).

C₁₁H₁₃ON₃S. Ber. C 56.17, H 5.53, N 17.87.

Gef. » 56.10, » 5.42, » 17.80.

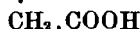
Aus der alkoholischen Lösung vorstehenden Mercaptans erhält man mittels Eisenchlorid das

Disulfid, (C₁₁H₁₃ON₃S)₂, sofort als orangegelbe, krystalline Fällung. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und krystallisiert daraus in orangeroten Nadeln vom Schmp. 123°. In Chloroform-Alkohol bilden sich sehr hübsche, zu Büscheln vereinigte, glänzende Säulen. Gleich dem oben beschriebenen Disulfid ist auch dieses schwer verbrennlich.

0.155 g Sbst.: 24 ccm N (17°, 744 mm).

C₂₂H₂₄O₂N₆S₂. Ber. N 17.93. Gef. N 17.58.

Phenyl-äthyl-thiosemicarbazid-essigsäure,



Die Säure befindet sich in der Bicarbonatlösung, mit welcher das Verseifungsprodukt des Esters behandelt worden war; da sie in Wasser ziemlich löslich ist, so erfolgt beim Ansäuern mit Schwefelsäure Fällung erst bei hinlänglicher Konzentration. In wenig heißem Wasser gelöst, fällt die Säure beim Erkalten der Flüssigkeit in farblosen Krystallen nieder, die bei 155° schmelzen und gegen 180° sich zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, auch ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol und kaum in Gasolin.

0.1665 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 746 mm).

C₁₁H₁₅O₃N₃S. Ber. N 16.60. Gef. N 16.66.

Wird der Phenyläthylthiosemicarbazidessigester in warmer Natronlauge verseift, so bildet sich die vorstehende Säure ausschließlich.

Das früher (l. c.) beschriebene Anhydrid der Diphenylthiosemicarbazidessigsäure, welches nunmehr als Diphenyl-ketotetrahydro-

triazinthiol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} = \text{C} \cdot \text{SH}$

$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, anzusprechen ist, liefert bei

der Oxydation mit Eisenchlorid ebenfalls ein Disulfid, das aus Alkohol in ockergelben Nadeln vom Schmp. 190° anschießt.