

das dann weiter zersetzt wird. Man kann hieraus schließen, daß Methyl fester am Schwefel haftet als die höheren Alkyle. Es steht dies im Einklang mit dem Verhalten der homologen Thiokresoläther gegen verseifende Mittel. (Vergl. die vorhergehende Mitteilung.)

Man kann übrigens auf diese Weise den Äthyläther eines Thiophenols leicht und annähernd vollständig in den betreffenden Methyläther überführen, was wegen der schwierigen Verseifbarkeit jener Äther auf anderem Wege kaum möglich ist.

Versuche, ein ähnliches Anlagerungsprodukt aus einem aliphatischen Sulfid, dem Diäthylsulfid, darzustellen, gelangen nicht. Ebenso wenig vermochten wir, umgekehrt Jodmethyl, das sich bekanntlich leicht an aliphatische Sulfide anlagert, mit Thiophenoläthern zu vereinigen.

Aromatische und aliphatische Sulfide scheinen mithin in ihrem Additionsvermögen charakteristische Unterschiede aufzuweisen.

Greifswald, Chemisches Institut.

404. Carl Bülow: Zur Kenntnis der Amidogruppe des *N*-1-Amido-3,4-triazols.

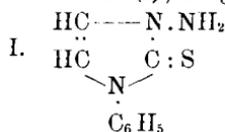
(Experimentell mitbearbeitet von Fritz Weber, Assistent.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. August 1909.)

Die Eigenschaften der am Stickstoff heterocyclischer Verbindungen hängenden Amidogruppe sind bereits verschiedentlich untersucht worden.

Emil Fischer war wohl der erste, welcher gemeinsam mit Hunsalz¹⁾ einen *N*-amidierten, heterocyclischen Körper, das »Phenylthio-amido-dihydroimidazol« (I), hergestellt und beschrieben hat.



Sie erkannten, daß sich der basische Rest durch Einwirkung von salpetriger Säure eliminieren und durch Wasserstoff ersetzen läßt. Wir legen der eigenartigen Reaktion heute diagnostischen Wert bei²⁾.

Weiterhin fanden die Beiden, daß die basische Natur der Verbindung stark herabgedrückt ist, da ihre Salze durch Wasser voll-

¹⁾ E. Fischer und Hunsalz, diese Berichte **27**, 2205 [1894].

²⁾ Bülow und Klemann, diese Berichte **40**, 4750 [1907].

kommen hydrolytisch gespalten werden; sie wiesen nach, daß das Imidazol mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung liefert, und beobachteten endlich, daß es sich mit Silbernitrat zu einem einheitlichen Salzmolekül vereinigt.

Die drei erstgenannten Reaktionen sind geradezu typisch für heterocyclische, *N*-amidierte Substanzen geworden; denn wir treffen sie wieder bei allen jenen Körpern, die früher fälschlich für Sechsringe angesehen wurden, in der Tat aber nach Busch und Bülow nichts anderes sind als am Stickstoff amidierte, 5-gliedrige Verbindungen: Trimethintriiazimid¹⁾, *N*-Dihydotetrazin²⁾, symmetrisches Dihydotetrazin³⁾, unsymmetrisches Dihydotetrazin⁴⁾, Tetrazolin⁵⁾, Iso-dihydotetrazin⁶⁾, *N*-1-Amido-3,4-triazol⁷⁾, Phenylurazin⁸⁾, *N*-Amido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säureester⁹⁾, Methenylcarbohydrazid¹⁰⁾, Dihydrazicarbonyl¹¹⁾, *N*-Amido-3-brom-2-pyridin-5-carbonsäureester¹²⁾, farblose Osotetrazole¹³⁾, Guanazin¹⁴⁾ usw.

Jetzt haben wir gezeigt, daß die *N*-Amidogruppe des Triazols, in Übereinstimmung mit dem Verhalten rein aromatischer Amine, auch noch andere Umsetzungen zeigt: sie vereinigt sich mit Isocyanaten zu Harnstoff-, mit Senfölen zu Thioharnstoffderivaten, die sich dadurch auszeichnen, daß sie mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge geben. In allen sonstigen die Amidogruppe betreffenden Reaktionen

¹⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. **38**, 531—558 [1888].

²⁾ Hantzsch und Silberrad, diese Berichte **33**, 58 [1900].

³⁾ Stollé, diese Berichte **39**, 827 [1906].

⁴⁾ Ruhemann und Merriman, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 243, 473; Proc. Chem. Soc. **21**, 258; Journ. Chem. Soc. **87**, 1768; Ruhemann, Journ. Chem. Soc. **89**, II, 1268—1273 [1905].

⁵⁾ G. Pellizzari, Chem. Zentralbl. **1899**, I, 1240.

⁶⁾ Pinner, Ann. d. Chem. **297**, 221—271 [1897].

⁷⁾ Bülow, diese Berichte **39**, 2618, 4106 [1906].

⁸⁾ Busch und Heinrichs, diese Berichte **33**, 455 [1900]; Busch, *ibid.* **34**, 2311 [1901]; Festschrift Erlangen 1901.

⁹⁾ Bülow, diese Berichte **35**, 4311 [1902].

¹⁰⁾ Curtius und Heidenreich, diese Berichte **27**, 2685 [1894]; Journ. für prakt. Chem. **52**, 475 [1895].

¹¹⁾ Curtius und Heidenreich, Journ. für prakt. Chem. **52**, 485 [1895].

¹²⁾ v. Pechmann und Mills, diese Berichte **37**, 3836 [1904].

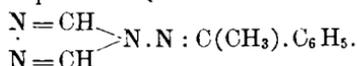
¹³⁾ v. Pechmann und Bauer, diese Berichte **42**, 659 [1909].

¹⁴⁾ G. Pellizzari und Cantoni, Gazz. chim. Ital. **35**, I, 291—202; Chem. Zentralbl. **1905**, II, 122; Stollé, Journ. für prakt. Chem. **75**, 416—432 [1907]; Pellizzari und Repette, *ibid.* **37**, I, 434, 611; **37**, II, 317—326; Stollé, l. c. **78**, 544—548; Bülow, diese Berichte **42**, 1990, 2208, 2487 und 2594 [1909].

lehnt sich das *N*-Amidotriazol an die beim μ -Phenyl-*N*-amido-2.3-naphthylglyoxalin von Franzen¹⁾ und beim *N*-1-Amido-2.3-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester von Bülow und Klemann²⁾ gewonnenen Ergebnisse an.

Experimenteller Teil.

Acetophenon-(*N*-amido-3.4-triazol),



1.6 g *N*-Amidotriazol und 3 g Acetophenon (etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge) wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol unter Zugabe eines Tropfens Pyridin 8 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man die rötlich gefärbte Lösung vorsichtig bis zur eben auftretenden Trübung mit Wasser. Alsbald beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes in grünlich-gelben Krystallnadeln. Sie wurden abgenutscht und zuerst mit 50-prozentigem Spiritus, dann mit Wasser gewaschen und im Luftbade bei 50° getrocknet. Ausbeute: 2.5 g = 71 % der Theorie.

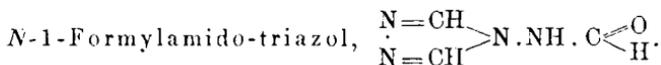
Zur weiteren Reinigung wurde das Präparat aus wäßrig-alkoholischer Lösung so oft umkrystallisiert, bis sich sein Schmp. (119°) nicht mehr ändert.

Der analysenfeste Körper besitzt eine gelbliche Färbung, ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Essigester, sehr schwierig in siedendem Wasser.

0.1421 g Sbst.: 0.3340 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 54.2 ccm N (24°, 741 mm).

C₁₀H₁₀N₄. Ber. C 64.51, H 5.35, N 30.11.

Gef. » 64.10, » 5.60, » 30.35.



3 g absolut trocknes Amidotriazol und 20 ccm wasserfreie Ameisensäure wurden 6 Stunden an einem mit offenem Chlorcalciumrohr versehenen Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Vollendung der Reaktion verdampft man die überschüssige Säure und läßt den Rückstand im Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Nach 24 Stunden ist das Öl zu einem weichen Krystallkuchen erstarrt, den man dann, auf Ton gestrichen, trocknen läßt. Ausbeute: 4.5 g. Man

¹⁾ Franzen, Journ. für prakt. Chem. **73**, 545 [1906].

²⁾ Bülow und Klemann, diese Berichte **40**, 4749 [1907].

krystallisiert das Präparat am besten aus einem Alkohol-Äther-Gemisch um.

Wie eine Reihe von Versuchen ergaben, hängt das Gelingen der Reaktion und die mehr oder weniger gute Ausbeute davon ab, daß das sehr hygroskopische Amidotriazol möglichst wasserfrei ist, und daß die absolute Ameisensäure in bedeutendem Überschuß angewandt wird.

Das einmal umkrystallisierte Rohprodukt schmilzt bei 114—116°. Um analysenreines Formylamidotriazol zu bekommen, löst man es in Alkohol und fügt die doppelte Menge Äther hinzu. Zunächst wird das Gemisch milchig trübe, dann aber setzen sich glashelle, derbere Krystalle ab, die sich selbst in kaltem Wasser ohne besondere Schwierigkeit lösen und bei 117° schmelzen: Ausbeute: 3.4 g.

Die verdünnte, wäßrige Lösung des *N*-1-Formylamido-3.4-triazols gibt, mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, einen schweren, pulverigen, weißen Niederschlag, der aus fast gleich großen, mikroskopisch kleinen, runden, stark lichtbrechenden und somit sehr charakteristischen Kügelchen, kleinen Fetttropfen ähnlich, besteht. Diese Silberverbindung löst sich beim Kochen der Reaktionsflüssigkeit auf, ohne daß dabei Zersetzungserscheinungen bemerkbar wären und scheidet sich beim Erkalten in feinen, kuglig-grupperten Nadeln oder in spiegligen Blättchen wieder aus.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Triazolabkömmlings mit Kupfersulfat, so ist keine sichtbare Veränderung bemerkbar; fügt man dann aber Natriumacetat hinzu, so wird die Flüssigkeit tief dunkelblau wie eine Fehlingsche oder ammoniakalische Kupfersalzlösung. Selbst in starken Verdünnungen kommt die Farbe noch zum Ausdruck.

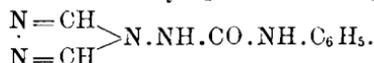
Mit Mercurio- und Mercurinitrat entstehen weiße, amorphe, nicht besonders gekennzeichnete Niederschläge, die sich in der Siedehitze lösen und sich dann, wiederum ohne Form, abscheiden.

0.1638 g Sbst.: 0.1922 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1754 g Sbst.: 76.6 ccm N (14°, 733 mm). — 0.0671 g Sbst.: 29.2 ccm N (14°, 732 mm).

C₃H₄ON₄. Ber. C 32.14, H 3.57, N 50.00.

Gef. » 31.99. » 3.79, » 49.89, 49.85.

Symmetrischer Phenyl-[1.3.4-triazol]-harnstoff,



Das Harnstoffderivat bildet sich, wenn man 2 g Amidotriazol mit 3.5 Phenylisocyanat in 10 ccm Benzol eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Lösung sich zu trüben; dann folgt die Abscheidung des Kondensationsproduktes in feinen, weißen Nadelchen. Nach 24 Stunden wird es abfiltriert und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Rohausbeute: 4.5 g = 91 % der Theorie.

Der reine Phenyl-[1.3.4-triazol]-harnstoff schmilzt bei 222°, löst sich außerordentlich leicht in kalter, stark verdünnter Alkalilauge und wird daraus durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Er ist nicht löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, leicht dagegen in Eisessig und siedendem Alkohol und kann aus ersterem durch Zusatz von Chloroform, aus letzterem durch ein Gemisch von Ligroin und Äther in feinen Krystallnadeln abgeschieden werden. Am vorteilhaftesten aber krystallisiert man ihn aus siedendem Wasser um.

Versetzt man seine wäßrige Lösung mit Eisenchlorid, so ändert sich ihre Farbe nicht wesentlich; erhitzt man sie aber zum Sieden, so wird sie dauernd braun.

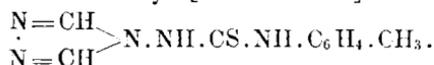
Silbernitrat erzeugt eine milchige Trübung, die beim Kochen verschwindet und beim Erkalten wieder auftritt.

0.1093 g Sbst.: 0.2119 g CO₂, 0.0449 g H₂O. — 0.1316 g Sbst.: 40.4 ccm N (16°, 729 mm).

C₉H₉ON₅. Ber. C 53.20, H 4.43, N 34.48.

Gef. » 53.15, » 4.59, » 34.78.

Symmetrischer Toly]-[1.3.4-triazol]-thioharnstoff,



Erwärmt man 2.2 g Amidotriazol, 5 g Tolylsenöl und 10 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und läßt die Lösung dann 24 Stunden stehen, so scheidet sich ein gelblich-weißer Niederschlag ab, den man abnutscht und mit Alkohol und Äther auswäscht. Ausbeute 2.2 g.

Dampft man dann das Filtrat auf die Hälfte des Volumens ein, setzt zur Beschleunigung der Reaktion nochmals 1 g Tolylsenöl hinzu und kocht die Flüssigkeit abermals eine Stunde lang, so scheiden sich nach und nach weitere 1.9 g des Thioharnstoff-kömmlings aus. Zur Reinigung löst man 4 g in 120 ccm Aceton, gibt zuerst 60 ccm Äther und dann unter gutem Durchschütteln noch 60 ccm Ligroin hinzu. Dabei wird das Gemenge zuerst milchig trübe, dann aber scheidet sich die Verbindung weißflockig krystallinisch aus: Nadeln, die anscheinend bei 156° schmelzen, dann wieder fest werden und nun bei 194—196° definitiv zu einem gelben Öl zerfließen. Diese Schmelzoperation muß sehr langsam verlaufen, wenn man die geschilderten Vorgänge beobachten will. Ausbeute 3.6 g.

Der symmetrische Toly]-[1.3.4-triazol]-harnstoff löst sich sehr leicht in verdünnter Kalilauge. Aus konzentrierteren Lösungen kann er, durch Einleiten von Kohlensäure, zum größten Teil wieder in schön krystallinischer Form abgeschieden werden. Die so ge-

reinjgte Substanz zeigte dieselben Schmelzpunktanomalien. Aus der bicarbonathaltigen Mutterlauge kann man durch Übersättigen mit Essigsäure fast den ganzen Rest des noch gelösten Harnstoffs abscheiden, doch muß man zu diesem Zwecke das saure Filtrat 24 Stunden stehen lassen.

Auch aus siedendem Wasser kann der Harnstoff umkrystallisiert werden. Versetzt man seine kalte, wäßrige Lösung mit Eisenchlorid, so ändert sie ihre Farbe im wesentlichen nicht, erhitzt man sie aber zum Kochen, so wird sie dauernd braungelb.

Noch charakteristischer ist das Verhalten seiner wäßrigen Lösung gegen Silbernitrat: in der Kälte fällt ein zuerst rein weißer, amorpher Niederschlag aus, der unter diesen Bedingungen ganz langsam, aber schnell in der Siedehitze schwarz wird: Schwefelsilber. — Dementgegen verändert sich die hellgrüne, ebenfalls amorphe Färbung mit Kupferniträt beim Kochen nicht.

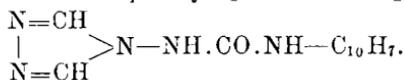
Die reine Verbindung löst sich nicht in Ligroin, in Benzol, Toluol, Xylol, sehr schwer in Chloroform und in Äther, schwierig in Essigester, besser in siedendem Aceton, gut in kochendem Alkohol und leicht in Eisessig. Aus der Lösung in letztgenanntem Solvens ist sie krystallinisch fallbar durch eine Mischung von Ligroin und Äther.

Für die Analyse wurde das Präparat noch zweimal aus Aceton durch ein Äther-Ligroingemenge gefüllt.

0.1119 g Sbst.: 0.2103 g CO₂, 0.0499 g H₂O. — 0.1063 g Sbst.: 258 ccm N (14°, 732 mm). — 0.0907 g Sbst.: 24.2 ccm N (18°, 739 mm). — 0.2084 g Sbst.: 0.2066 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁N₅S. Ber. C 51.50, H 4.72, N 30.04, S 13.73.
Gef. » 51.25, » 4.98, » 30.17, 30.43, » 13.61.

Symmetrischer Naphthyl-[1.3.4-triazol]-harnstoff,



Löst man 5.2 g Naphthylisocyanat und 2 g Amidotriazol in 10 ccm Benzol und erhitzt die Flüssigkeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, so beginnt sehr bald die Ausscheidung eines krystallinischen Kondensationsproduktes. Nach einer Stunde ist die Operation beendet. Ausbeute: 5.5 g = 91 % der Theorie.

Der Körper ist löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Äther, schwerer in aromatischen Kohlenwasserstoffen, nicht in Ligroin. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man ihn in weißen, seideglänzenden, weichen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 240° liegt.

Symmetrischer Naphthyl-[1,3,4-triazol]-harnstoff wird sehr leicht von kalter verdünnter Natronlauge aufgenommen und daraus durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden. Seine wäßrige Lösung färbt sich durch Zusatz von Eisenchlorid nicht wesentlich, erhitzt man sie aber

zum Sieden, so wird sie gelbbraun; Silbernitrat erzeugt eine weiße, milchige Trübung, die sich später zu einem Niederschlag verdichtet; Kupfersulfat gibt keine Fällung.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Harnstoff leicht und ohne Färbung auf; fügt man geringe Mengen oxydierend wirkender Substanzen, wie Kaliumbichromat, Eisenchlorid oder Natriumnitrit hinzu, so färbt sich die Säure vorübergehend schmutzigrün.

0.1343 g Sbst.: 0.3019 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.0930 g Sbst.: 22.7 ccm N (19°, 730 mm).

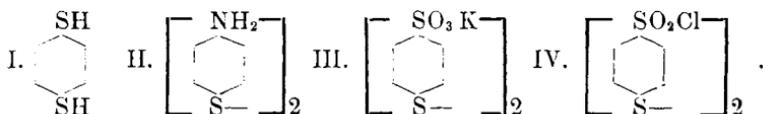
C₁₃H₁₁ON₅. Ber. C 61.66, H 4.35, N 27.67.
Gef. » 61.31, » 4.63, » 27.41.

405. Th. Zincke und W. Frohneberg: Über Dithiohydrochinon¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. Juli 1909.)

Das Dithiohydrochinon (I) ist zuerst von Körner und Monselise²⁾ durch Reduktion von *p*-Benzoldisulfochlorid dargestellt worden; später erhielt es Leuckart³⁾ aus der Diazoverbindung des *p*-Amidophenyldisulfids (II) durch Behandeln mit xanthogensaurem Kalium und Verseifen des entstandenen Produkts mit alkoholischen Kali. Diese eigenartige Bildungsweise erklärt sich leicht; die beim Verseifen des Xanthogenats entstehende Verbindung, HS·C₆H₄·S·S·C₆H₄·SH, wird durch das abgespaltene sulfokohlensäure Kalium bezw. durch Schwefelkalium reduziert:



Ungleich leichter als nach den obigen Methoden läßt sich das Dithiohydrochinon mit Hilfe der Leuckartschen Xanthogenreaktion aus Diazobenzolsulfosäure darstellen. Das Xanthogenat wird zunächst in das von Walter⁴⁾ beschriebene Kaliumsalz (III) und weiter in das Chlorid (IV) übergeführt und dieses reduziert (vergl. experiment. Teil).

¹⁾ Dissertation Marburg 1909. ²⁾ Gazz. chim. Ital. **6**, 141.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 206.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. **1895**, II, 495.