

Auffassung¹⁾ der hochschmelzenden stabilen Verbindung die oben verzeichnete Formel I, der labilen die Formel IIa oder IIb zuerteilt werden müsse²⁾.

Die beiden isomeren Diphenyl-thiourazole entstehen bei der Einwirkung von Phosgen auf α -Diphenylthiosemicarbazid neben einander, so daß ein Gemenge beider ausfällt; man trennt sie am rationellsten auf Grund ihrer verschiedenen Acidität. Die labile Form schmilzt bei 139°, die stabile, bereits von Marckwald³⁾ erhaltene, bei 219—220°. Für die Beurteilung ihrer Konstitution sind folgende Punkte maßgebend:

1. Die hochschmelzende Verbindung wird im Gegensatz zum Isomeren von Natriumacetat-Lösung aufgenommen, bezw. aus alkalischer Lösung nur durch Mineralsäure gefällt. Da nach meinen früheren Untersuchungen für die beiden Isomeren nur die eingangs verzeichneten Formeln in Betracht kommen können, so weist die höhere Acidität der stabilen Form deutlich auf die Thiolformel I hin.

2. Ausschlaggebend für die Entscheidung über die Konstitution ist vor allen Dingen das Verhalten der beiden Isomeren bei der Oxydation. Wird die alkoholische Lösung der niedrig schmelzenden Verbindung mit Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich schön rot, und diese Färbung erleidet auf weiteren Zusatz von Chlorid auch bei längerem Stehen keine Veränderung; das hochschmelzende Isomere erweist sich dagegen als typisches Mercaptan, indem es zum Disulfid oxydiert wird.

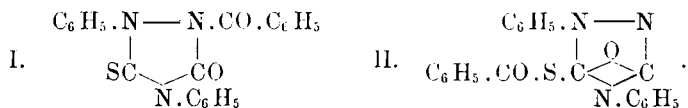
3. Das niedrig schmelzende Produkt liefert eine schwer, das hochschmelzende eine sehr leicht verseifbare Benzoylverbindung;

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte **37**, 2334 [1904], wo die Formeln entsprechend abzuändern.

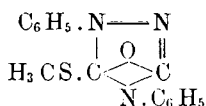
²⁾ Da Hr. S. F. Acree mich vor einiger Zeit gebeten hatte, ihm die physicochemische Untersuchung der isomeren Triazole zu überlassen, setzte ich ihn von meiner Beobachtung in Kenntnis. Darauf teilt mir Hr. Acree jetzt mit, daß seine schon vor langer Zeit aufgenommenen Versuche zu demselben Schluß geführt hätten und er weiter die interessante Entdeckung gemacht habe, daß in der niedrig schmelzenden labilen Form ein Gemenge der Desmotropen IIa und IIb vorliege. In Rücksicht auf diese Mitteilung Acrees habe ich die Arbeit abgebrochen und berichte nur über die Resultate, die von J. Reinhardt und neuerdings in Gemeinschaft mit C. Limpach bezügl. der von uns aufgefundenen isomeren Diphenylthiourazole bisher erhalten worden sind. Hr. Limpach wird dagegen das merkwürdige Verhalten der Triazole gegen Aminbasen weiter verfolgen.

³⁾ Diese Berichte **25**, 3109 [1892].

man wird deshalb der ersteren Formel I, der letzteren Formel II zuteilen:

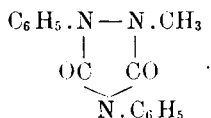


4. Bei der Methylierung sollte die Thiolverbindung ein Sulfid liefern, das unter geeigneten Bedingungen Methylmercaptan abspaltet. Nun ist bereits durch Marckwald (l. c.) das Methylierungsprodukt der hochschmelzenden Verbindung bekannt; von Busch und Holzmann¹⁾ wurde dann die gleiche Methylverbindung aus dem Methyläther des α -Diphenylthiosemicarbazids erhalten und hiermit deren Konstitution durch die Formel



festgelegt. Sofern bei der Methylierung eine Umlagerung nicht stattgefunden hatte, war somit auch für das hochschmelzende Produkt die Thiolform gegeben.

Beim Erhitzen der isomeren Natriumsalze mit Jodmethyl in Methylalkohol erhielt Reinhardt in beiden Fällen eine schwefelfreie Verbindung, wobei er irrtümlicherweise glaubte, beobachtet zu haben, daß nur aus dem niedrig schmelzenden Salz Methylmercaptan entweiche. Das Methylierungsprodukt erwies sich identisch mit dem früher von Busch und Heinrichs²⁾ auf anderem Wege gewonnenen Methyl-diphenyl-urazol,



Unter der genannten Bedingung scheinen also beide Verbindungen zunächst in der Thiolform zu reagieren; dann wird Methylmercaptan abgespalten und das intermediär entstandene Urazol am Stickstoff methyliert³⁾. Bei der Nachprüfung der Versuche wurde ein klareres Bild gewonnen: Das Salz der hochschmelzenden Verbindung beginnt bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl zu reagieren (typisch für Mercaptide), wobei zugleich der Geruch nach Methyl-

¹⁾ Diese Berichte **34**, 340 [1901].

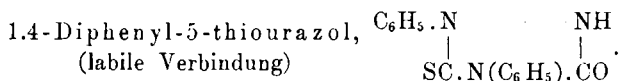
²⁾ Diese Berichte **34**, 2337 [1901]. ³⁾ Diese Berichte **35**, 1562 [1902].

mercaptan bemerkbar wird, während das niedrigschmelzende Salz unverändert bleibt. Mittels Dimethylsulfat kann man aus dem hochschmelzenden Salz auch den Thioäther Marckwalds gewinnen.

Das Silbersalz der labilen Verbindung liefert in Übereinstimmung mit Formel II ein schwefelhaltiges Methylderivat, aus dem sich Methylmercaptan nicht abspalten läßt.

Experimentelles.

[Mit J. Reinhardt und O. Limpach.]



Zur Darstellung dieser Verbindung suspendiert man α -Diphenyl-thiosemicarbazid (10 g) möglichst fein in Benzol (200 ccm) und läßt die Flüssigkeit mit überschüssigem Phosgen (30 g der 20-prozentigen Lösung in Toluol) 2—3 Stunden auf der Maschine schütteln. Alsdann entzieht man der Reaktionsflüssigkeit die entstandenen Urazole durch Behandeln mit 5-prozentiger Natronlauge (ca. 150 ccm) und säuert unter guter Kühlung mit Essigsäure an; dabei fällt die labile Verbindung in Nadelchen aus. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden in Eiswasser gestanden hat, filtriert man ab und kann nun aus dem Filtrat das gleichzeitig entstandene Endoxydihydro-triazolthiol (stabile Form) durch Salzsäure zur Abscheidung bringen; es fällt ebenfalls gleich krystallinisch in weißen, feinen Nadeln aus. Die Ausbeute an beiden Produkten schwankt je nach der Art des Arbeitens. Unter den oben bezeichneten Bedingungen erhielten wir 5—6 g der niedrig schmelzenden Verbindung und $\frac{1}{2}$ —1 g des Isomeren; bleibt die Reaktionsflüssigkeit mit Phosgen längere Zeit stehen, so nimmt die Menge des letzteren zu. In der Benzollösung findet man etwas unverändertes α -Diphenyl-thiosemicarbazid und Phenyl-anilido-thiobiazolon¹⁾.

Diphenyl-thiourazol wird ziemlich leicht von Alkohol, sehr leicht von Eisessig, schwer von Äther und Benzol aufgenommen. In kaltem, absolutem Alkohol gelöst, krystallisiert es auf Zusatz von Petroläther in farblosen Nadelchen; in reinem Zustand schmilzt es, je nachdem man langsamer oder schneller die Temperatur ansteigen läßt, bei 139—140° und erstarrt momentan wieder unter Übergang in die stabile Form, um dann gegen 220° sich wieder zu verflüssigen. Auch in siedendem Alkohol wird die Umlagerung bereits eingeleitet.

¹⁾ M. Freund, diese Berichte **23**, 2821 [1890].

0.1410 g Sbst.: 20.2 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3S$. Ber. N 15.60. Gef. N 15.65.

Natriumsalz. Das Thiourazol wird von Ätzlauge wie von Alkali-carbonat glatt aufgenommen, dagegen nicht von Natriumacetat-Lösung. Versetzt man die Lösung in ganz verdünnter Natronlauge bei guter Kühlung bis zur beginnenden Trübung mit konzentrierter Lauge, so krystallisiert nach einiger Zeit das Natriumsalz in ganz feinen, verfilzten, weißen Nadelchen aus; die Abscheidung wird durch weiteren Zusatz von Lauge vollständig. Übrigens fällt das Salz leicht als dickes, gelbes Öl aus, das jedoch mit der Zeit krystallinisch erstarrt; es schmilzt bei 60° und beginnt bei 120° aufzuschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, auch in Methyl- wie Äthylalkohol. Aus der wäßrigen Lösung des Salzes wird das Triazol beim Ansäuern unverändert zurückerhalten.

Dieses Natriumsalz reagiert mit Jodmethyl in Methylalkohol auch beim Erwärmen auf dem Wasserbad nicht, im Rohr bei 100° resultiert Methyl-diphenyl-urazol (siehe unten).

Silbersalz. Löst man das Triazol in Wasser unter Zusatz der gerade genügenden Menge Ammoniak und fügt Silbernitrat hinzu, so fällt das Silbersalz als weiße, breiige Masse aus. Dieses Salz, in Methylalkohol suspendiert, setzt sich mit Jodmethyl im Verlauf einiger Stunden um. Aus dem Filtrat vom Jodsilber fällt zunächst ein Öl aus, während dann durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser bei guter Kühlung zu Büscheln vereinigte Nadelchen auskrystallisieren, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 86° erweichen und bei 88° schmelzen¹⁾. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Die Substanz enthält Schwefel, beim Erhitzen mit Ätzalkali wird jedoch kein Methylmercaptan abgespalten; daher kommt dieser Methylverbindung wahr-

scheinlich die Formel
$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \text{-----} N \\ | \qquad \qquad \qquad || \\ SC.N(C_6H_5).C.OCH_3 \end{array}$$
 zu.

Benzoyl-diphenyl-thiourazol. Wird das labile Urazol in wenig Pyridin gelöst und nun unter Zugabe einer entsprechenden Menge Wasser mit überschüssigem Benzoylchlorid behandelt, so scheidet sich bald ein gelbes, flockiges Produkt ab, das aus Benzol-Petroläther in gelblichen Nadeln vom Schmp. 146° anschießt. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol, kaum löslich in Gasolin.

Dieses Benzoylderivat bleibt auch in Alkohol bei Gegenwart von Ätzalkali unverändert, weshalb wir ihm die eingangs verzeichnete Formel eines *N*-Benzoyl-diphenyl-thiourazols, $C_{14}H_{10}ON_3S.CO.C_6H_5$, erteilen.

¹⁾ In der Mutterlauge fand sich noch ein bei ca. 60° schmelzendes Produkt. In Rücksicht auf die Arbeiten Acrees sind die Methylierungsprodukte nicht weiter untersucht worden.

Temperatur bald Lösung, indem Verseifung zum Ausgangsmaterial eintritt.

0.1738 g Sbst.: 17.3 ccm N (13°, 736 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N_3S$. Ber. N 11.27. Gef. N 11.38.

Das Natriumsalz des Endoxytriazolthiols kann ohne Mühe auf dem gleichen Wege wie das des Isomeren gewonnen werden; es besitzt jedoch besseres Krystallisationsvermögen und scheidet sich sofort in feinen, weißen Nadelchen ab, die bei 121° zu einer trüben Masse schmelzen. Die Trübung ist jedenfalls durch das dem Salz noch anhaftende Alkali beziehungsweise Alkalicarbonat bedingt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Wird das Salz in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl versetzt, so macht sich in der Kälte nach einiger Zeit bereits der Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar; erwärmt man auf dem Wasserbad, kocht nach circa einer Stunde eine Probe mit Natronlauge und säuert an, so entweichen Ströme von Mercaptan. Aus der Lösung wurde auf Zusatz von Wasser eine schwefelfreie Verbindung gewonnen, die aus Alkohol in prächtig glänzenden, wasserhellen Nadeln vom Schmp. 134° anfiel und identisch ist mit dem von Busch und Heinrichs, loc. cit., beschriebenen 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol.

Durch Dimethylsulfat wird aus dem Natriumsalz zwar auch wieder Mercaptan entwickelt, jedoch gelingt es bei einiger Vorsicht (Arbeiten bei niedriger Temperatur) den Marckwaldschen Thioäther vom Schmp. 184° aus dem Reaktionsprodukt zu isolieren.

In der folgenden Tabelle seien die von Hrn. Reinhardt aus verschiedenen α -Diaryl-thiosemicarbaziden und Phosgen dargestellten isomeren Triazole unter Angabe ihrer Schmelzpunkte zusammengestellt.

2.4-Diarylthiosemicarbazid	Thiourazol	Endoxy-dihydro-triazolthio
2-m-Tolyl-4-phenyl-	125°	259°
2-m-Bromphenyl-4-phenyl-	118—119°	257°
2-m-Chlorphenyl-4-phenyl-	108—110°	259—260°
2- β -Naphthyl-4-phenyl-	133—134°	295°
2-p-Tolyl-4-phenyl-	144°	239—240°
p-Bromphenyl-4-phenyl-	169—170°	255°