

sichtig, die Fällungen sind also ultramikroskopisch oder mikroskopisch, aber nicht dem unbewaffneten Auge sichtbar.

Folgende Tabelle möge den Vorgang erläutern:

	Tröpfzhl.
10 ccm 0.2-proz. Wollviolett . . . . .	55.65
dazu 1 Tropfen = 0.075 ccm 2-proz. Cocainchlorhydrat . . . . .	64.8
» 1 » = 0.09 ccm 0.4-proz. Tannin . . . . .	63.7
» 2 » » » . . . . .	63.2
» 5 » » » . . . . .	61.9
» 10 » » » . . . . .	60.6
Dazu noch weitere 5 Tropfen 2-proz. Tannin . . . . .	58.2
+ weitere 15 Tropfen 2-proz. Tannin . . . . .	55.4
10 ccm Wollviolett . . . . .	55.65
zugesezt 1 Tropfen = 0.09 ccm $\frac{1}{100}$ -proz. Aconitinchlorhydrat . . . . .	55.95
» 2 » » » . . . . .	56.2
» 4 » » » . . . . .	56.65
» 10 » » » . . . . .	58.0
» 20 » » » . . . . .	60.2
zugesezt zu dieser Lösung:	
2 Tropfen $\frac{1}{100}$ -proz. Tannin . . . . .	59.9
5 » » » . . . . .	59.55
20 » » » . . . . .	58.4
40 » » » . . . . .	56.95
70 » » » . . . . .	56.0

Diese auch pharmakologisch und biologisch sehr bemerkenswerte Entgiftung von Alkaloiden gestattet, Mengen zu bestimmen, wie dieselben nach den bisherigen Fällungsreaktionen nicht bestimmbar sein dürften.

Charlottenburg, Techn. Hochschule.

## 78: M. Busch und Otto Limpach: Über intramolekulare Umlagerungen.

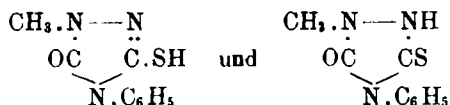
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. Februar 1911.)

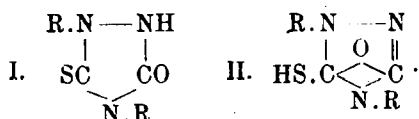
Die bei der Einwirkung von Phosgen auf  $\alpha$ -Dialkyl-thiosemicarbazide auftretenden isomeren Säuren sind im Laufe der beiden letzten Jahrzehnte wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Marckwald und Sedlaczek<sup>1)</sup>, die diese Isomerieerscheinung

<sup>1)</sup> B. 29, 2920 [1896].

beim Studium des Methyl-phenyl-thiosemicarbazids zuerst beobachteten, erblickten in den fraglichen Verbindungen die Formen



und glaubten somit, hier den ersten Fall von Desmotropie gefunden zu haben; der niedrig schmelzenden, labilen Verbindung sollte die erste, dem Isomeren die zweite Formel entsprechen. Nachdem späterhin durch Busch und Holzmann<sup>1)</sup> die Konstitution der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thiosemicarbazide aufgeklärt worden war, mußte obige Formulierung fallen; sie wurde durch die folgende ersetzt:



Unlängst<sup>2)</sup> zeigten wir dann, daß entgegen der früheren Auffassung die hochschmelzenden, stabilen Isomeren Thiolverbindungen sind und ihnen demgemäß Formel II zu erteilen ist. Zu dem gleichen Resultat sind unabhängig von uns und aus anderen Gründen Nirdlinger und Acree<sup>3)</sup> gekommen, indem sie im übrigen obige Formulierung der beiden Isomeren akzeptieren.

Gelegentlich der letzten Untersuchung hatten wir nun, wie dort bereits kurz erwähnt wurde, die auffallende Beobachtung gemacht, daß die niedrig schmelzenden Isomeren sich leicht mit Phenylhydrazin und primären Aminbasen vereinigen. Wie sich herausgestellt hat, werden die Basen in bimolekularem Verhältnis aufgenommen, wobei stets Gemenge zweier Körper, eines geschwefelten und eines schwefelfreien, entstehen: ein Zeichen, daß die Ringmolekel der Ausgangsverbindung einer Aufspaltung anheimgefallen. Letztere vollzieht sich z. B. bei Einwirkung von Anilin auf die niedrig schmelzende Verbindung aus  $\alpha$ -Diphenyl-thiosemicarbazid und Phosgen derart, daß

<sup>1)</sup> B. 34, 320 [1901].      <sup>2)</sup> B. 42, 4763 [1909].

<sup>3)</sup> Am. 44, 219 [1910]. Ich möchte übrigens bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, daß die Abhandlung der HHrn. Nirdlinger und Acree den Eindruck erweckt (vergl. auch das Ref. im C. 1910, II, 1663), als ob die Konstitution der Thiosemicarbazide erst jetzt durch diese neueste Untersuchung sichergestellt sei, während in Wirklichkeit die Isomerie dieser Semicarbazide schon vor 9 Jahren durch die oben zitierte Arbeit von Holzmann und mir so vollkommen aufgeklärt wurde, daß seither Zweifel an der Richtigkeit dieser Resultate nicht betehen.

zunächst  $\alpha$ -Thiocarbanilido- $\beta$ -carbanilido-phenylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , entsteht. In derartigen Diharnstoffen ist aber, wie diesbezügliche Versuche lehrten, der am  $\alpha$ -N haftende Senfölrrest außerordentlich locker gebunden, so daß er bei Schmelztemperatur und sogar schon in siedendem Alkohol abgegeben wird; in unserem Falle vereinigt sich nun das abgespaltene Phenylsenföl mit überschüssigem Anilin, und als Reaktionsprodukte findet man dementsprechend Thiocarbanilid und  $\alpha$ -Diphenylsemicarbazid.

Durch Ammoniak wird die niedrig schmelzende Verbindung glatt unter Salzbildung gelöst, während beim Erwärmen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Salzes Umwandlung in die hochschmelzende Thiolverbindung (II.) erfolgt. — Phenylhydrazin wirkt in ganz analoger Weise wie Anilin ein, indem  $\beta$ -Diphenylthiosemicarbazid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  und Diphenylcarbazid,  $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2 \cdot CO$ , entstehen.

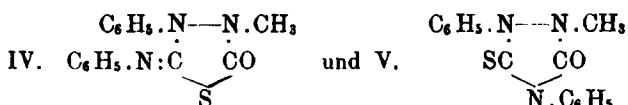
Dieses Verhalten der niedrig schmelzenden Säure ließ sich mit der oben verzeichneten Formel I eines Diphenylthiourazols insofern nicht vereinbaren, als der Ringkomplex der Urazole eine weit größere Beständigkeit aufweist; es legte vielmehr zunächst die Vermutung nahe, daß eine den Isocyanaten analog gebaute Carbonylverbindung des  $\alpha$ -Thiosemicarbazids der Formel (III),  $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CO$  vorliege. Mit einer derartigen Formel verträgt sich jedoch durchaus nicht die Beständigkeit in alkalisch-wäßriger oder alkoholischer Lösung. Vollends wird diese Möglichkeit ausgeschlossen durch das Ergebnis der Methylierungsversuche.

Während beim Erhitzen mit Jodmethyl ein Gemenge verschiedener Körper entsteht, darunter Methylmercaptan und 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol, wodurch die frühere Täuschung über die Konstitution der Verbindung veranlaßt wurde<sup>1)</sup>, erhält man bei vorsichtiger Methylierung mittels Dimethylsulfat zwei verschiedene Methylverbindungen, deren eine — das Hauptprodukt — bei 92°, die andere bei 78° schmilzt. In beiden ist die Methylgruppe nicht an Schwefel gebunden, ein Thiosemicarbazid der Formel III sollte aber nach den Erfahrungen von Busch und Holzmann (l. c.) Methyl am Schwefel aufnehmen, d. h. in der tautomerer Thiolform methyliert werden. Bei den Bemühungen, den Sitz des Methyls festzustellen, ließ uns die Zeiselsche Probe im Stich, insofern in beiden Fällen Jodmethyl abgespalten wurde. Während aber bei der Verbindung vom Schmp. 92° im

<sup>1)</sup> Vergl. B. 42, 4765 [1909].

Zeiselschen Apparat neben Jodsilber viel Schwefelsilber entstand, also zweifellos eine tiefer greifende Zerstörung der Molekel Platz gegriffen hatte, erhielten wir bei dem niedrig schmelzenden Methyl-derivat (78°) eine quantitative Abspaltung von Jodmethyl und nur Spuren von Schwefelsilber, ein Zeichen einerseits, daß hier Methyl an Sauerstoff gebunden, andererseits, daß ein weit widerstandsfähigerer Komplex vorliegt; diese Methoxyverbindung kann sich keinesfalls von einem Isocyanat der Formel III ableiten.

Im nächsten Zusammenhang mit der labilen Säure steht nun ihrem Verhalten nach die Methylverbindung vom Schmp. 92°, insofern in ihr die Reaktionsfähigkeit gegenüber Aminbasen nicht nur erhalten geblieben, sondern in verstärktem Maße zum Ausdruck kommt. Aufschluß über den Sitz der Methylgruppe erlangten wir durch die Aufspaltung der Molekel mittels Ätzalkali, die sich außerordentlich leicht vollzieht und unter Bildung von Alkalicarbonat zum 1-Methyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazid,  $C_6H_5.N(CS.NH.C_6H_5).NH.CH_3$ , führt. Nach diesem Ergebnis konnten für das Methylderivat nur noch die beiden Formeln

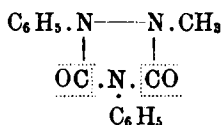


in Betracht kommen. Die Entscheidung zwischen ihnen war zugleich maßgebend für die Konstitution der Säure, die sich bisher vermöge ihrer Labilität so hartnäckig der näheren Erforschung zu entziehen wußte, bot aber wegen der Empfindlichkeit unserer Methylverbindung gegen chemische Agenzien einige Schwierigkeit. Die aufgewandte Mühe hat sich jedoch verlohnt, da sie uns mit der Lösung des Problems zugleich Einblick in interessante Umlagerungen dieser heterocyclischen Verbindungen gebracht hat.

Der nächstliegende Weg, durch Behandeln der Methylverbindung mit Quecksilberoxyd festzustellen, ob der Schwefel im Ring gebunden sei, führte irre; eine Schwärzung des Oxyds trat ein, aber, wie sich später herausstellte, hervorgerufen durch einen partiellen Zerfall der Ringmolekel. Immerhin blieb ein erheblicher Teil auch bei höherer Temperatur und großem Überschuß an Quecksilberoxyd unverändert. Außerdem ließ sich mit Formel V nicht vereinbaren, daß die Verbindung eine ausgesprochene Base ist, während bei keinem der bekannten Urazole basische Eigenschaften zu erkennen sind, auch keins unter den gleichen Bedingungen mit Aminen oder Phenylhydrazin zu reagieren vermag. Sprach somit die Basizität unserer

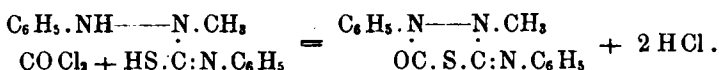


zeitig teils am Kohlenstoff in 3-, teils an dem in 5-Stellung aufgespalten wird:

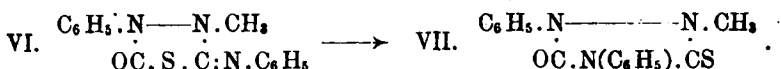


und uns somit neben einander die sonst schwer zugänglichen beiden Methyl-diphenyl-semicarbazide,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$  ( $\alpha$ -Verbindung) und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ( $\beta$ -Verbindung), zu fielen.

Unsere Bemühungen, aus dem zuletzt genannten Semicarbazid und Thiophosgen direkt das Methyl-diphenyl-thiourazol (Formel V) aufzubauen, scheiterten an der Indifferenz der  $\beta$ -Verbindung, doch war der gleiche Weg bei dem reaktionsfähigeren  $\alpha$ -Isomeren gangbar. Die weitere Untersuchung führte uns nämlich zu einem analogen Paar von isomeren Methylverbindungen. Nach den Erfahrungen von Busch und Holzmann (l. c.) war anzunehmen, daß das oben erwähnte  $\alpha$ -Methyl-diphenyl-thiosemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , sich in die  $\beta$ -Verbindung,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , werde umlagern lassen. Der Prozeß vollzieht sich hier zwar weniger leicht als beim  $\alpha$ -Diphenyl-thiosemicarbazid, er läßt sich aber durch Erhitzen über Schmelztemperatur erzwingen. Phosgen führt das neue Semicarbazid wiederum in einen Thiobiazol-Komplex über, entsprechend der Gleichung:

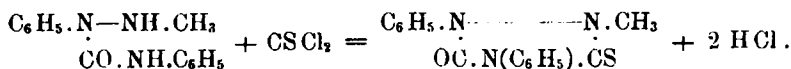


Dieses Methyl-phenyl-thiobiazolon-anil schmilzt bei  $102^\circ$  und zeigt ganz das chemische Verhalten der Methylverbindung vom Schmp.  $92^\circ$ . Unter dem Einfluß von alkoholischem Kali oder Ammoniak wird auch hier der Thiobiazol- in den Thiourazol-Ring umgewandelt:



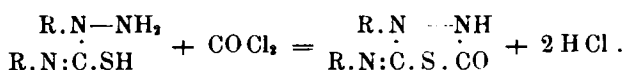
Das neue 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-thiourazol ist der isomeren 5-Thioverbindung (Formel V) zum Verwechseln ähnlich, zeigt selbst nahezu den gleichen Schmelzpunkt und liefert im Einklang mit der gegebenen Formulierung beim Entschwefeln das gleiche Methyl-diphenyl-urazol.

Hier ließ sich nun, wie oben angedeutet, auch direkt die Synthese aus  $\alpha$ -Methyl-diphenyl-semicarbazid und Thiophosgen durchführen:

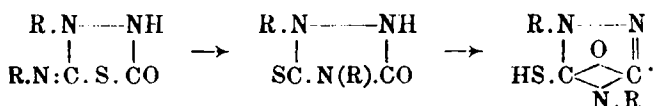


In dieser Synthese liegt, insofern sie die Bildung eines Thiobiazols ausschließt, eine weitere wesentliche Stütze für die angegebene Konstitution.

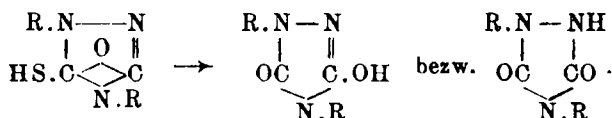
Die vorliegenden Tatsachen lassen nun keinen Zweifel mehr über den Verlauf der Reaktion zwischen Phosgen und  $\alpha$ -Thiosemicarbaziden: Die zunächst entstehenden labilen Verbindungen sind Thiobiazolon-anile, entstanden nach der Gleichung:



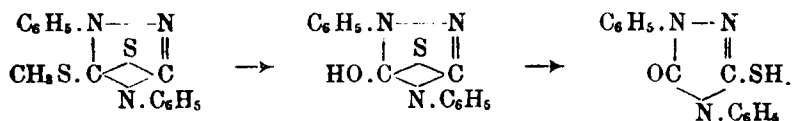
Ihre beim Schmelzen oder in Alkohol erfolgende Umlagerung in die stabilen Isomeren, die Endoxytriazolthiole, dürfte sich nach den nunmehr gesammelten Erfahrungen wohl über die Thiourazole als Zwischenphase vollziehen, wobei nicht ausgeschlossen ist, daß in der hochschmelzenden Säure Tautomerie im Sinne der beiden letzten Formen obwaltet<sup>1)</sup>:



Wird der Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht (beim Spalten der Thiomethanverbindung), so geht die Molekel wieder in die normale Urazolform zurück:



Interessant ist, daß auch bei der Abspaltung von Methylmercaptan aus dem Diphenyl-endothio-dihydro-triazol-thiomethan<sup>2)</sup> die Brückenbindung aufgehoben wird:

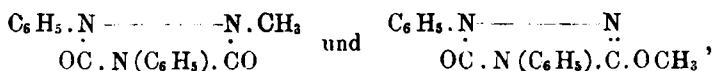


<sup>1)</sup> Vergl. auch B. 35, 974 [1902].    <sup>2)</sup> B. 34, 342 [1901].

Bei diesen Vorgängen kommt in charakteristischer Weise zum Ausdruck, daß die Tendenz obwaltet, die acide Thiolform zu bilden, selbst wenn dabei, wie in der ersten Gleichung, so weitgehende Veränderungen innerhalb der Molekel stattfinden müssen.

Es ist bereits erwähnt worden, daß bei der Methylierung des Phenylthiobiazolon-anils (labile Säure) neben der *N*-Methylverbindung ein Isomeres vom Schmp. 78° entsteht; letzteres ist wahrscheinlich identisch mit dem von Nirdlinger und Acree<sup>1)</sup> mittels Diazomethan erhaltenen Derivat, für welches sie den Schmp. 74.5—75.5° angeben, und stellt nach seinem Verhalten den *O*-Methyläther,

$$\text{C}_6\text{H}_5.\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\text{CH}_3$$
, dar. Bemerkenswert ist, daß diese Methoxyverbindung gegenüber dem Isomeren eine ganz erhebliche Beständigkeit besitzt; sie wird durch Ätzlauge nicht gespalten, da die Angriffsstelle, die Carbonylgruppe, »verlegt« ist. Denselben Unterschied hinsichtlich der Beständigkeit gegen Alkali finden wir auch bei den beiden tautomeren Formen des 1.4-Diphenylurazols, bzw. deren Methylderivaten,



welch letzteres wir jetzt ebenfalls gefunden haben..

Nirdlinger und Acree studieren in der eingangs zitierten Abhandlung: »Über die Umlagerung der tautomeren Salze des 1.4-Diphenyl-5-thion-urazols und 1.4-Diphenyl-5-thiol-urazols« zeitlich und quantitativ den Verlauf des Umlagerungsprozesses in wäßriger Lösung. Da sie weder die Säuren, noch deren Salze einigermaßen quantitativ trennen konnten, haben sie für ihre Untersuchung eine besondere Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß das jeweilig in der Lösung vorhandene Gemenge der Isomeren methyliert und die Menge eines jeden durch die verschiedene Spaltbarkeit ihrer Methylverbindungen bestimmt wird. Das Methylderivat des vermeintlichen Diphenylthion-urazols wird unter den gewählten Bedingungen nicht, das des Thiolorazols dagegen leicht unter Abspaltung von Methylmercaptan hydrolysiert. Nirdlinger und Acree folgern aus ihren Untersuchungsergebnissen, daß es sich bei der fraglichen Umlagerung um einen umkehrbaren Prozeß handle, und zwar soll bei 60° nach langer Zeit ein Gleichgewicht sehr zugunsten der Thiolverbindung sich einstellen.

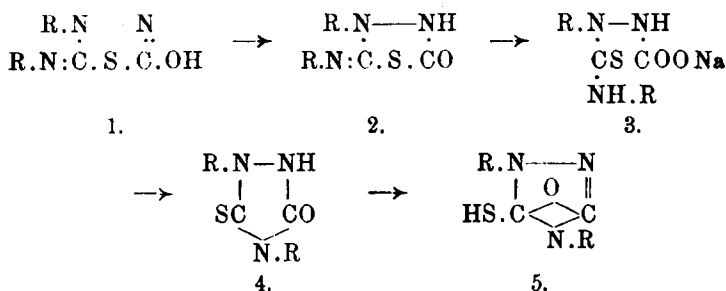
<sup>1)</sup> l. c. S. 240 Fußnote.



Leider haben die amerikanischen Forscher ihre langwierige, mühevollere Untersuchung am untauglichen Objekt ausgeführt. Der Vorgang ist kein reversibler! Der ölige Rückstand, den die Herren bei ihren Versuchsreihen als das Produkt des rückläufigen Prozesses in Rechnung bringen, stellt gar nicht die Methylverbindung des niedrig schmelzenden Isomeren, sondern ein Gemenge verschiedener Körper dar.

Wir konnten experimentell feststellen, daß der Umlagerungsprozeß auch in der wäßrigen Lösung der Alkalisalze sich nur in der Richtung Thiobiazol  $\rightarrow$  Thiotriazol bewegt, und zwar läßt er sich unter Umgehung der umständlichen und nicht zuverlässigen Methode von Nirdlinger und Acree in einfacher Weise mittels Titration einigermaßen genau verfolgen; er ist z. B. bei  $100^\circ$  in ca. 12, bei  $80^\circ$  in 36 Stdn. praktisch beendet.

Nach der jetzt gewonnenen Erfahrung wird der Vorgang wahrscheinlich dadurch eingeleitet, daß das tautomere Thiobiazolon-anil in der aufspaltbaren Ketoform in Reaktion tritt und intermediär das Salz der Carbazinsäure entsteht, das sich nun zum Triazolring verdichtet:



Die Methylverbindungen der 1., 2. und 4. Form, wo  $R = C_6H_5$ , haben wir im Laufe dieser Arbeit in die Hand bekommen, jene von 5. ist schon früher sowohl durch Methylieren des Triazolthiols<sup>1)</sup>, wie durch direkte Synthese<sup>2)</sup> erhalten worden, während wir von der Carbazinsäure (Formel 3) den Äthylester<sup>3)</sup> kennen, und es spricht für die eben geäußerte Auffassung, daß letzterer durch Alkalilauge unter intermediärer Verseifung sehr leicht zum Endoxytriazolthiol kondensiert wird. Diese Synthese kann übrigens auch direkt aus Phenylcarbazinsäureester und Phenylsenföhl in alkalisch-alkoholischer Lösung bewerkstelligt werden.

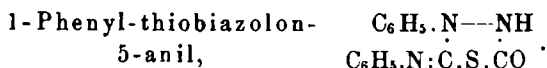
<sup>1)</sup> W. Marckwald, B. 25, 3111 [1892].

<sup>2)</sup> Busch und Holzmann, B. 34, 340 [1901].

<sup>3)</sup> Busch und Grohmann, B. 34, 2327 [1901]; 35, 974 [1902].

Durch die vorliegende Untersuchung ist die fragliche Isomerieerscheinung (labile und stabile Säure) aus dem Gebiete der Desmotropie in jenes der Strukturisomerie gerückt.

### Experimentelles.



Die Darstellung dieser Verbindung aus  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid und Phosgen hat sich gegenüber dem früheren Verfahren vereinfachen und zugleich bezgl. der Ausbeute verbessern lassen, nachdem wir beobachtet hatten, daß man ohne Gefahr bei etwas höherer Temperatur arbeiten darf.

50 g  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid werden in 1.7 l siedendem, über Natrium getrocknetem Benzol gelöst, die Flüssigkeit auf ca. 50° abgekühlt und nun Phosgen im Überschuß (120 g einer 20-proz. Lösung) in Toluol auf einmal hinzugegeben. Alsdann steigert man die Temperatur unter wiederholtem Schütteln auf 60–70°, kühlt ab und extrahiert die entstandenen Säuren mit verdünnter Natronlauge. Aus der möglichst von Benzol befreiten, wäßrigen Lösung wird unter guter Kühlung durch Essigsäure das Thiobiazolon gefällt, während aus dem Filtrat das gleichzeitig in geringer Menge entstandene, hochschmelzende Isomere, das Endoxy-dihydrotriazol-thiol, durch Salzsäure zur Abscheidung kommt. Rohausbeute: 38 g Thiobiazol, 1.5 g Triazol.

Behufs Reinigung löst man das Phenylthiobiazolon am besten in kaltem 50-prozentigem Alkohol durch Zugabe der entsprechenden Menge Natronlauge; säuert man jetzt unter Kühlung mit Essigsäure an, so krystallisiert das Anil in derben Nadeln aus, die das bekannte Verhalten beim Schmp. 140° zeigen. Besonders schön und rein fällt die Verbindung aus Chloroform aus; jedoch enthalten die glasglänzenden, wasserhellen, derben Nadeln 1 Mol. Krystallchloroform, das bei 100° entweicht.

0.76 g Sbst.: Gewichtsverlust = 0.2316 g.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{SCl}_2$ . Ber.  $\text{CHCl}_3$  30.75. Gef.  $\text{CHCl}_3$  30.47.

Bei dem Erwärmen bis zur Gewichtskonstanz war übrigens das Thiobiazol in das Endoxytriazol umgelagert worden. — Das Thiobiazol hat amphoterer Charakter; neben den deutlich sauren sind die basischen Eigenschaften schwach ausgeprägt. Leitet man Salzsäure in die Chloroformlösung, so kommt das Chlorhydrat alsbald als Krystallmasse (Nadeln) zur Abscheidung. Das Salz wird durch weiße Wasser sofort zerlegt; es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. In Schwefelsäure von 170–180° getaucht, erweicht es, gibt dabei unter schwachem Blasenwerfen Salzsäure ab und wird dann bei 220°, dem Schmelzpunkt des Diphenyl-endoxy-dihydrotriazol-thiols, flüssig, ein Zeichen, daß Umlagerung in das stabile Isomere erfolgt ist.

0.1826 g Sbst.: 0.0879 g AgCl.

$C_{14}H_{13}ON_3SCl$ . Ber. Cl 11.62. Gef. Cl 11.9.

Analyse des Natriumsalzes<sup>1)</sup> (bei 110° getrocknet): 0.3202 g Sbst.: 0.083 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{14}H_{10}ON_3SNa$ . B.r. Na 7.9. Gef. Na 8.36.

Der Natriumgehalt erscheint etwas zu hoch, da das Salz nur aus ziemlich konzentrierter Lauge auskrystallisiert und Waschen wegen der großen Löslichkeit ausgeschlossen ist.

Verhalten gegen Jod: Marckwald und Sedlaczek haben l. c. bei dem Studium der aus Methyl-phenyl-thiosemicarbazid und Phosgen erhaltenen labilen Verbindung aus deren Verhalten gegen Jod den Schluß gezogen, daß ein Mercaptan vorliege. Nachdem J. Reinhardt<sup>2)</sup> diese Versuche bei der niedrig schmelzenden, jetzt als Thiobiazol erkannten Säure aus Diphenyl-thiosemicarbazid mit dem gleichen Resultat wiederholt hatte, haben wir, um den Widerspruch mit der jetzt festgestellten Konstitution aufzuklären, das Verhalten der beiden isomeren Säuren nochmals geprüft. Läßt man zu der Lösung des Phenylthiobiazolonanils in der entsprechenden Menge  $\frac{7}{10}$ -Kalilauge  $\frac{7}{10}$ -Jodlösung fließen, so scheidet sich sofort ein schmutzig grüner Körper von schleimiger Beschaffenheit aus, der sich nach längerem Schütteln, schneller beim Erwärmen, abfiltrieren läßt. Das amorphe Produkt, das noch Spuren Jod enthält, ist in den gebräuchlichen Solvenzien sehr schwer löslich und wird aus den Lösungen in dunkler, ölig oder amorpher Form wieder abgeschieden. Wegen dieser unerquicklichen Eigenschaft haben wir einstweilen auf die weitere Untersuchung verzichtet. — Dagegen erhielten wir bei dem gleichen Versuch mit der hochschmelzenden Säure (Diphenyl-endoxydihydrotriazol-thiol) eine orangefarbene, ebenfalls sehr schwer lösliche Substanz, die reichlich Jod enthielt und ihrem ganzen Verhalten nach ein Jodadditionsprodukt des in normaler Weise entstandenen, auch durch Oxydation der Thiolverbindung mit Eisenchlorid erhältlichen Disulfids<sup>3)</sup> darstellt.

Einwirkung von Anilin: Wird Phenyl-thiobiazolon-anil mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin 1—2 Stdn. im siedenden Wasserbad erwärmt, so entsteht unter geringer Schwefelwasserstoff-Entwicklung eine zähflüssige Masse, aus deren alkoholischer Lösung Krystallblätter zur Abscheidung kommen. Das Produkt erwies sich als nicht einheitlich. Aus siedendem Benzol fielen beim Erkalten zunächst glänzende Nadeln vom Schmp. 177° an, die sich als schwefelfrei und identisch erwiesen mit  $\beta$ -Diphenyl-semicarbazid, während beim Einengen des Filtrats glänzende Blättchen vom Schmp. 153° auskrystallisierten, die als Thiocarbanilid erkannt wurden.

#### Phenyl-thiobiazolon-anil und Benzylamin

lieferten in analoger Weise Phenyl-benzyl-thioharnstoff,  $C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.C_6H_5$ , der aus der alkoholischen Lösung der Schmelze zunächst

<sup>1)</sup> B. 42, 4767 [1909].

<sup>2)</sup> Dissertation, Erlangen 1906.

<sup>3)</sup> B. 42, 4768 [1909].

auskrystallisierte und nach nochmaligem Umkrystallisieren den in der Literatur angegebenen Schmp.  $153^{\circ}$  besaß, während aus der Mutterlauge auf Zusatz von Wasser weiße, schwefelfreie Blättchen abgeschieden wurden, die nach dem Umkrystallisieren bei  $118^{\circ}$  schmolzen und aller Wahrscheinlichkeit nach das bisher noch nicht bekannte 2-Phenyl-4-benzyl-semicarbazid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , darstellten.

Mit Phenylhydrazin tritt Thiobiazolon-anil bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion; erwärmt man kurze Zeit (mit 2 Mol. Hydrazin) im Wasserbad, so entweicht wenig Schwefelwasserstoff, und nach kurzer Zeit erstarrt die Schmelze zu einem festen Krystallbrei. Wird das Produkt in Alkohol gelöst, so krystallisiert zunächst  $\beta$ -Diphenyl-thiosemicarbazid in glänzenden Nadeln aus, die in bekannter Weise bei  $176$ — $177^{\circ}$  unter Aufschäumen schmelzen, während in der Mutterlauge, neben etwas unverändertem Hydrazin, als zweites Reaktionsprodukt Diphenyl-carbazid verblieb. Letzteres wurde durch fraktionierte Krystallisation von dem noch beigemengten, schwerer löslichen Semicarbazid getrennt. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Produktes lag zwar um einige Grade niedriger als in der Literatur angegeben, jedoch zeigte es das von seinem Entdecker<sup>1)</sup> angegebene charakteristische Verhalten gegen alkoholisches Kali (Rotfärbung).

Zum Vergleich haben wir auch das Methyl-thiobiazolon-anil (von Marckwald und Sedlacek<sup>2)</sup> irrtümlich als Methylphenyl-triazolon-thiol angesprochen) mit Phenylhydrazin zusammengebracht. Die Reaktion vollzog sich ebenso leicht und mit dem gleichen Verlauf. Aus der alkoholischen Lösung der bald krystallinisch erstarrten Schmelze fiel zunächst  $\beta$ -Diphenyl-thiosemicarbazid aus; in den letzten Mutterlaugen blieb ein gelbliches Öl zurück, aus dem sich ein einheitliches Produkt nicht isolieren ließ. Da es mit alkoholischem Kali die charakteristische Rotfärbung der Carbazide zeigte, so ist anzunehmen, daß es das erwartete Methyl-phenyl-carbazid,  $CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ , enthielt.

Aus den eingangs erörterten Gründen wurden auch einige Triazole mit den genannten Aminbasen bei verschiedenen Temperaturen erhitzt; geprüft wurden zunächst das hochschmelzende Isomere des Thiobiazolon-anils, das Diphenyl-endoxy-dihydrotriazolthiol, dann 1-Phenyl-urazol, 1.4-Diphenyl-urazol und dessen Methylierungsprodukt, 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol. Bis zu  $150^{\circ}$  war in keinem Falle irgend eine Einwirkung zu bemerken.

Diphenyl-endoxy-dihydrotriazolthiol erwies sich so beständig, daß es selbst in siedendem Anilin unverändert blieb.

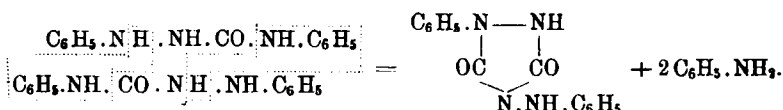
Bei Monophenylurazol und Phenylhydrazin trat erst gegen  $200^{\circ}$  merkliche Umsetzung unter Ammoniak-Entwicklung ein. Aus der Reaktionsmasse konnte ein einheitliches Produkt nicht isoliert werden, jedoch schien sie nach ihrem Verhalten gegen alkoholisches Kali Diphenylcarbazid zu enthalten, während das weiter erwartete Phenylsemicarbazid unter Abspaltung von

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 22, 1935 [1889]; ferner G. Heller, A. 263, 262.

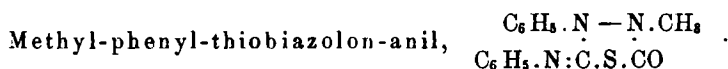
<sup>2)</sup> B. 29, 2923 [1896].

Ammoniak wohl zum Teil in Anilidourazol übergegangen sein dürfte (siehe unten).

Aus Diphenylurazol und Anilin entstand bei 200° im wesentlichen nur Diphenylharnstoff, während das zweite Reaktionsprodukt Diphenylsemicarbazid z. T. bereits eine weitere Umwandlung in Anilidourazol erfahren hatte. Wird nämlich Diphenylsemicarbazid einige Zeit bei 200° im Schmelzfluß erhalten, so wird durch Vereinigung von 2 Molekülen unter Abspaltung von Anilin (neben geringer Menge von Ammoniak) Phenyl-anilido-urazol gebildet, ein Zeichen, daß der Prozeß sich folgendermaßen abspielt:



Bei einstündigem Erhitzen auf 200° konnten aus 1 g Diphenylsemicarbazid 0.35 g Anilidourazol mittels verdünnter Natronlauge der Schmelze entzogen werden. — Bei sechsstündigem Erhitzen mit Anilin auf 170° wurde ein erheblicher Teil des Diphenylurazols aufgespalten, wobei in normaler Weise neben Diphenylharnstoff  $\beta$ -Diphenylsemicarbazid entstand, das vermöge seiner größeren Löslichkeit in Alkohol von ersterem getrennt werden konnte.



Bei der Methylierung des Thiobiazolonanils erhielten wir mit Dimethylsulfat die besten Resultate. Man übergießt die Substanz mit Methylsulfat in reichlichem Überschuß und läßt über Nacht stehen. Schneller kommt man durch direktes Erwärmen auf dem Wasserbad zum Ziel, erhält dann aber leicht etwas dunkler gefärbte Produkte. Wenn das Sulfat nunmehr durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge zerstört wird, ist Erwärmen zu vermeiden.

Das resultierende Öl wird mit Äther aufgenommen, der Äther nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat zum größten Teil abdestilliert. Beim Verdunsten der letzten Anteile Äther bleibt eine in bräunliches, übelriechendes Öl eingebettete Krystallmasse zurück; letztere wird durch Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol von dem Öl befreit und nunmehr wiederholt aus Alkohol oder Benzol-Petroläther umkrystallisiert, wobei man schließlich schöne, wasserhelle, glasglänzende, derbe Blätter erhält, die in reinem Zustande den Schmp. 92° zeigen. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol, schwer in Petroläther.

Die Ausbeute an dieser Methylverbindung beträgt 30—40% des angewandten Thiobiazolons. In siedendem Alkohol oder Benzol wird die Substanz durch Quecksilberoxyd nicht angegriffen, dagegen wird das Oxyd beim Erhitzen im Rohr auf 120—130° geschwärzt, doch

rührt die Bildung von Quecksilbersulfid hier von einem partiellen Zerfall des Thiobiazolons her, denn auch nach dem Erhitzen in Benzol auf 150° konnte der größte Teil der Substanz unverändert zurückgewonnen werden.

0.2281 g Subst.: 31.4 ccm N (25°, 739 mm).

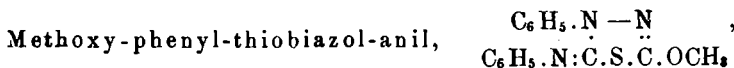
$C_{15}H_{13}ON_2S$ . Ber. N 14.84. Gef. N 14.92.

Das Chlorhydrat,  $C_{15}H_{13}ON_2S, HCl$ , setzt sich aus Alkohol-Äther in farblosen Nadelbüscheln ab; es ist leicht löslich in Alkohol, von Wasser wird es teilweise zerlegt. Das Salz schmilzt bei 165° und gibt unter Aufschäumen die Salzsäure ab.

0.252 g Subst.: 0.1172 g AgCl.

$C_{15}H_{14}ON_2SCl$ . Ber Cl 11.1. Gef. Cl 11.49.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen der Methylverbindung kommt beim Einengen, vorsichtigen Verdünnen mit Wasser bis zur Trübung und Wiederklären mit Äther ein Gemenge von farblosen und gelblichen oder schwach bräunlichen Krystallen zur Abscheidung, die beide basisch sind, in allen Solvenzien fast die gleiche Löslichkeit zeigen und sich infolgedessen schwer trennen lassen. Die mühsame mechanische Trennung zeigte, daß in den farblosen Krystallen die Methylverbindung vom Schmp. 92° vorliegt, während die anderen unscharf etwas über 70° schmolzen. Nach vielen Versuchen gelang eine Trennung und Reindarstellung in befriedigender Weise auf folgende Art: Man löst das Gemenge in Eisessig, gibt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, dann Äther, bis die Flüssigkeit wieder klar wird und läßt nun längere Zeit am kühlen Ort stehen. Hierbei kommt das



in derben Krystallen zur Abscheidung. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man große, bis 1 cm lange, glänzende, spießige Krystalle, die aus aneinander gelagerten länglichen Prismen bestehen und bei 77—78°<sup>1)</sup> schmelzen.

0.1582 g Subst.: 20.7 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{15}H_{13}ON_2S$ . Ber. N 14.84. Gef. N 14.88.

Aus der Eisessiglösung krystallisiert auf weiteren Zusatz von Wasser wieder ein Gemenge aus, in dem die Methylverbindung 92° überwiegt. Will man bei der Trennung die letztere verloren geben, so kocht man das Gemisch einmal mit alkoholischem Kali auf, kühlt

<sup>1)</sup> Vermutlich identisch mit der von Nirdlinger und Acree l. c. beschriebenen Methylverbindung, für welche sie den Schmp. 74.5—75.5° angeben.

sofort ab und versetzt mit Wasser, worauf zunächst die gegen Alkali beständige Methoxyverbindung zur Abscheidung kommt, während aus dem Filtrat bei weiterem Verdünnen mit Wasser, schneller beim Ansäuern mit Essigsäure 1-Methyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazid, das Spaltungsprodukt der *N*-Methylverbindung (siehe unten), ausfällt. Auch aus dem oben erwähnten bräunlichen Öl läßt sich mittels Eisessig noch Methoxyverbindung gewinnen.

Maßgebend für die angenommene Konstitution sind folgende Tatsachen: Die Verbindung zeigt als Thiobiazol-anil basische Natur und gibt in Benzollösung im Rohr erhitzt an das Quecksilberoxyd auch selbst bei einer Temperatur von 150° nicht die Spur Schwefel ab. Im Zeiselschen Apparat wurde durch siedende Jodwasserstoffsäure das  $\text{CH}_3$  quantitativ als  $\text{CH}_3\text{J}$  abgespalten.

0.268 g Sbst.: 0.2292 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S}$ . Ber.  $\text{CH}_3$  5.3. Gef.  $\text{CH}_3$  5.45.

Die *N*-Methylverbindung erleidet im Zeiselschen Apparat eine tiefergreifende Zersetzung, was daran zu erkennen ist, daß neben relativ wenig Jodsilber viel Schwefelsilber entstand.

Während der *O*-Methyläther durch Aminbasen nicht angegriffen wird, wirken

#### Methyl-phenyl-thiobiazolon-anil und Anilin

bei Wasserbad-Temperatur sofort auf einander ein. Das Reaktionsprodukt, das aus Alkohol in wasserhellen Blättern ausfällt, erwies sich als ein Gemenge verschiedener Körper, die zweifellos durch Spaltung des zunächst gebildeten Diharnstoffs  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  entstanden sind. Wir haben uns mit deren Trennung nicht weiter befaßt, nachdem über die Aufspaltung des methylierten Thiobiazolon-anils der folgende Versuch hinreichenden Aufschluß gebracht hatte.

Methyl-phenyl-thiobiazolon-anil und Phenylhydrazin vereinigen sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit einander; im Wasserbad ist die Reaktion innerhalb weniger Minuten beendet, wobei das ölige Gemisch der Komponenten krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol schießt das Reaktionsprodukt in weißen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen an, die bei 187° schmelzen und sich schwer in Alkohol und Chloroform, kaum in Benzol und Äther lösen. Der Analyse zufolge ist der Körper durch Addition äquimolekularer Menge Thiobiazolon und Phenylhydrazin entstanden.

0.1816 g Sbst.: 28.9 ccm N (19°, 740 mm). — 0.1888 g Sbst.: 0.1135 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}_5\text{S}$ . Ber. N 17.9, S 8.18.

Gef. » 17.8, » 8.23.

Wir schreiben der Verbindung die Formel eines 2-Methyl-1.5-diphenyl-1-thiocarbanilidocarbazids,  $C_6H_5.N(CS.NH.C_6H_5).N(CH_3).CO.NH.NH.C_6H_5$ , zu, mit der sich ihre Eigenschaften gut in Übereinstimmung befinden. Als Thioharnstoff besitzt der Körper schwach saure Natur, d. h., er löst sich in alkoholischem Kali; bei der Einwirkung von Jodmethyl auf diese Lösung wird Methyl am Schwefel aufgenommen, denn das Methylierungsprodukt spaltet bereits bei gelindem Erwärmen mit Alkali Methylmercaptan ab. Bei einem Versuch, das Carbazid mit Eisenchlorid zu dem entsprechenden Azokörper zu oxydieren, wurde unter Ringkondensation Phenylhydrazin abgespalten, wobei das unten beschriebene 2-Methyl-1.4'-diphenyl-5-thiourazol vom Schmp.  $165^\circ$  entstand.

Im Gegensatz zu Methyl-phenyl-thiobiazolon-anil wird Methyl-diphenyl-urazol von Phenylhydrazin auch bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$  nicht angegriffen; also auch der trialkylierte Urazolring erweist sich hier beständigcr als der des Thiobiazolons.

#### Spaltung des Methyl-phenyl-thiobiazolon-anils mittels Alkali.

Wird die Methylverbindung vom Schmp.  $92^\circ$  (3 g) mit alkoholischem Kali (40 ccm einer 8-prozentigen Lösung) kurz aufgeköcht, so macht sich alsbald die Abscheidung von Kaliumcarbonat bemerkbar; beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure entweicht Kohlensäure, und man erhält einen krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol in wasserhellen, gefiederten Blättern oder auch in lebhaft glänzenden, großen Nadeln ausfällt, Schmp.  $138^\circ$ . In Benzol, Alkohol und Chloroform bei Siedetemperatur leicht löslich, weniger leicht in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Der Körper besitzt neben den schwach sauren auch basische Eigenschaften; aus salzsaurer, alkoholischer Lösung wird durch Äther das Chlorhydrat in glänzenden Nadeln gefällt.

In der Substanz liegt das bisher noch nicht bekannte 1-Methyl- $\alpha$ -diphenyl-thiosemicarbazid,  $C_6H_5.N(CS.NH.C_6H_5).NH.CH_3$ , vor.

0.1088 g Sbst.: 0.261 g  $CO_2$ , 0.0574 g  $H_2O$ . — 0.1888 g Sbst.: 27.5 ccm N ( $18^\circ$ , 735 mm).

$C_{14}H_{15}N_3S$ . Ber. C 65.37, H 5.83, N 16.34.

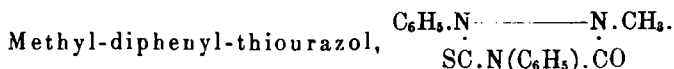
Gef. » 65.42, » 5.86, » 16.26.

Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  lagert sich das Semicarbazid in die  $\beta$ -Verbindung  $C_6H_5.NH.N(CH_3).CS.NH.C_6H_5$  um; die Schmelze erstarrt bald wieder, um sich nun erst über  $170^\circ$  wieder zu verflüssigen. Aus Alkohol gewinnt man blättrige Krystalle, die bei  $176$ — $177^\circ$



schmelzen. Marckwald<sup>1)</sup>, der die Verbindung aus *symm.* Methylphenylhydrazin und Phenylsenföhl synthetisiert hat, gibt den Schmp. 175° an; die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie die von dem genannten Forscher verzeichneten. Gleich dem  $\beta$ -Diphenyl-thiosemicarbazid zeigt dieses Methylderivat keine basischen Eigenschaften.

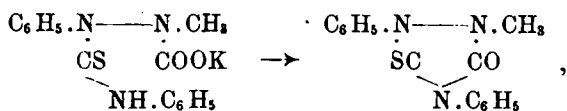
Wird das  $\alpha$ -Methyl-diphenyl-thiosemicarbazid in Benzol gelöst und bei 50–60° mit überschüssigem Phosgen versetzt, so macht sich eine ziemlich lebhaftere Reaktion bemerkbar; zunächst kommt das Chlorhydrat des Semicarbazids zur Abscheidung, geht jedoch bei weiterem Erwärmen bald wieder in Lösung. Läßt man die Flüssigkeit jetzt erkalten, so schießen weiße Nadelchen an, die sich identisch erwiesen mit dem oben beschriebenen Chlorhydrat des Methyl-phenyl-thiobiazolon-anils. Zur Entfernung des überschüssigen Phosgens wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung behandelt, das Benzol getrocknet und nunmehr das Anil in Form des Chlorhydrats durch alkoholische Salzsäure und Äther vollkommen ausgefällt. Aus der alkoholischen Lösung des Salzes fiel dann auf Zusatz von verdünntem Ammoniak das Methyl-phenyl-thiobiazolon-anil in den bekannten glänzenden Blättern vom Schmp. 92° aus.



Wie eingangs erwähnt, bildet sich dieses Urazol aus Methylphenyl-thiobiazolon-anil sowohl unter dem Einfluß von alkoholischem Ammoniak, wie durch vorsichtiges Behandeln mit alkoholischem Kali. Nimmt man die Methylverbindung (Schmp. 92°) unter gelindem Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak auf und überläßt nun die Lösung längere Zeit (24 Stunden) sich selbst, so hat sich die Flüssigkeit mit glänzenden, weißen Nadelchen erfüllt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165° schmelzen und das Thiourazol in reiner Form darstellen. Schneller gelangt man zu demselben Ziel, wenn das fein pulverisierte Thiobiazolon-anil (3 g) in alkoholischem Kali (30 ccm einer 10-proz. Lösung) ev. unter ganz gelindem Erwärmen gelöst wird. Die Flüssigkeit erstarrt nun innerhalb weniger Augenblicke zu einem Krystallbrei, der aller Wahrscheinlichkeit nach das Kaliumsalz der Carbazinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CS.NH.C}_6\text{H}_5).\text{N}(\text{CH}_3).\text{COOK}$ , enthält. Die Analyse ergab allerdings einen zu geringen Alkaligehalt, da das Salz sehr leicht der Hydrolyse anheim-

<sup>1)</sup> B. 25, 3114 [1892].

fällt. Diese Hydrolyse, verbunden mit gleichzeitiger Kondensation zum Urazolring,



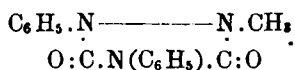
vollzieht sich in Wasser momentan. Fügt man nämlich das doppelte Volumen Wasser zur Reaktionsflüssigkeit, so fällt reines Urazol aus; bei weiterem Zusatz von Wasser kommt ein Gemenge von diesem und  $\alpha$ -Methyl-diphenyl-thiosemicarbazid (s. oben) zur Abscheidung, während schließlich beim Ausäuern mit Essigsäure noch eine geringe Menge Semicarbazid gefällt wird. Die Ausbeute an Urazol ist jedoch gut, sie beträgt ca. 75% vom angewandten Thiobiazolon. Das Methyl-diphenyl-thiourazol ist leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther. Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden farblosen Nadeln, die bei 165° schmelzen.

0.1844 g Sbst.: 0.4296 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O. — 0.2212 g Sbst.: 29.8 ccm N (16°, 726 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. C 63.6, H 4.59, N 14.84.

Gef. • 63.54, • 4.62, • 14.99.

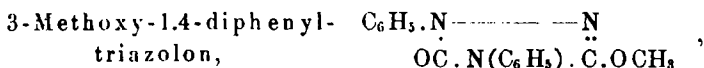
Die siedende alkoholische Lösung des Thiourazols schwärzt Quecksilberoxyd bereits, jedoch wurde eine glatte Entschwefelung erst durch Erhitzen in Benzol auf 140—150° erreicht. Aus der Benzollösung konnte nunmehr ein Körper isoliert werden, der aus Alkohol in lebhaft glänzenden Nadeln vom Schmp. 133° krystallisierte und sich identisch erwies mit 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol,



Dieses Urazolderivat hat sich für die weitere Untersuchung sehr wertvoll erwiesen, da es uns bei der hydrolytischen Aufspaltung neben einander die beiden isomeren Semicarbazide, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).NH.CH<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.N(CH<sub>3</sub>).CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, lieferte. Zu seiner Darstellung kann man sowohl von Diphenylurazol<sup>1)</sup> wie von Endoxy-diphenyltriazolthiol ausgehen. Wird nämlich letzteres, das relativ leicht zu erhalten ist und uns in größerer Menge zur Verfügung stand, einige Zeit mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbad erwärmt, die Flüssigkeit alsdann unter nochmaligem Zusatz von Sulfat mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, so spaltet das intermediär gebildete Triazolthiomethan Methylmercaptan ab, worauf

<sup>1)</sup> Busch und Heinrichs, B. 34, 2336 [1901]; 35, 1562 [1902].

das entstandene Urazol wieder eine Methylgruppe aufnimmt<sup>1)</sup>. Das bald krystallinisch erstarrende Methylierungsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. In den alkoholischen Mutterlaugen vom 2-Methyl-diphenyl-urazol befindet sich stets eine relativ geringe Menge des *O*-Methyläthers,



der erheblich löslicher ist als die *N*-Methylverbindung. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz schließlich in wasserhellen, glasglänzenden Blättern vom Schmp. 110–111°. Sehr leicht löslich in Benzol, warmem Alkohol und in Äther. Im Gegensatz zu ihrem oben beschriebenen Isomeren bleibt die Verbindung in alkalisch-alkoholischer Lösung intakt.

0.1741 g Sbst.: 24 ccm N (18°, 746 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. N 15.73. Gef. N 15.62.

Wird 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol mit alkoholischem Kali (auf 1 g ca. 10 ccm der 10-proz. Lösung) gekocht, so macht sich der Beginn der Spaltung bald durch Ausscheidung von Kaliumcarbonat bemerkbar; man erwärmt dann noch wenige Minuten und verdünnt mit Wasser, solange noch eine Trübung erfolgt. Der erhaltene weiße Niederschlag krystallisierte aus Alkohol, in dem er in der Wärme leicht löslich war, in farblosen Nadeln vom Schmp. 138°. Die Verbindung zeigt die Zusammensetzung des erwarteten Methyl-diphenyl-semicarbazids und zwar liegt, da basische Eigenschaften fehlen, die  $\beta$ -Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.N(CH}_3\text{).CO.NH.C}_6\text{H}_5$  vor.

0.1722 g Sbst.: 26.6 ccm N (18°, 744 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Ber. N 17.42. Gef. N 17.46.

Dasselbe Semicarbazid entsteht auch aus *symm.*-Methyl-phenylhydrazin und Phenylisocyanat durch kurzes Erwärmen der Komponenten in ätherischer Lösung. Diese Synthese zeigt also, daß Phenylhydrazin auch in seinen  $\beta$ -alphylierten Derivaten das Isocyanat am  $\beta$ -Stickstoff aufnimmt<sup>2)</sup>.

Aus dem alkalischen Filtrat des  $\beta$ -Methyl-diphenyl-semicarbazids fällt beim Ansäuern mit Essigsäure das Isomere aus, das sich in überschüssiger Mineralsäure wieder löst und sich somit schon als die basische  $\alpha$ -Verbindung,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CO.NH.C}_6\text{H}_5\text{).NH.CH}_3$ , zu erkennen gibt. Die Substanz ist in Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich, weniger leicht in Äther, kaum löslich in Petroläther.

<sup>1)</sup> Vergl. auch B. 42, 4769 [1909].

<sup>2)</sup> Vergl. B. 42, 4596 [1909].



Nacht stehen, so ist die Umwandlung in das Urazol bereits beendet. Es setzt sich aus Alkohol in farblosen Nadeln ab, die gleiche Löslichkeit, auch fast den gleichen Schmelzpunkt (165.5°), wie die isomere Thioverbindung zeigen; die Mischprobe schmolz jedoch schon zwischen 130° und 140°.

0.1438 g Subst.: 18.8 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{15}H_{13}ON_3S$ . Ber. N 14.84. Gef. N 14.83.

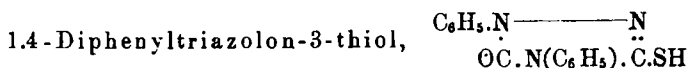
Das gleiche Thiourazol läßt sich auch aus Thiophosgen und 1-Methyl-2.4-diphenyl-semicarbazid ( $\alpha$ -Verbindung) aufbauen. Bringt man die Komponenten in Benzollösung zusammen, so kommt zunächst das Chlorhydrat des Semicarbazids zur Abscheidung, geht aber beim Erwärmen wieder in Lösung, indem es der Reaktion wieder zugeführt wird. Die Benzollösung enthält nunmehr das Thio-carbonylchlorid der Formel  $C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5).N(CH_3).CS.Cl$ , das nach dem Einengen bei Zusatz von Petroläther in Krystallkörnern ausfällt, übrigens bei einiger Vorsicht auch aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, auch löslich in Äther, woraus zu schließen ist, daß nicht etwa ein Salz vorliegt. Es schmilzt gegen 150° unter Salzsäure-Abspaltung und Kondensation zum Thiourazol.

0.1262 g Subst.: 14.7 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{15}H_{14}ON_3S.Cl$ . Ber. N 13.14. Gef. N 13.16.

Behufs Gewinnung des Thiourazols bringt man zur alkoholischen Lösung des Säurechlorids etwas Kalilauge und verdünnt mit Wasser, worauf die Substanz gleich krystallinisch gefällt wird. Die Indifferenz gegen Säuren und Basen, die Löslichkeit und der Schmelzpunkt ließen die Identität mit dem oben beschriebenen Thiourazol unzweifelhaft erkennen.

Wird die Substanz in Alkohol mit Quecksilberoxyd gekocht, so macht sich nach einiger Zeit die einsetzende Entschwefelung in bekannter Weise bemerkbar; nach zweistündigem Kochen wurde die Operation unterbrochen; aus der alkoholischen Lösung konnte nun tatsächlich das erwartete 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol in den lebhaft glänzenden Nadeln vom Schmp. 134° isoliert werden.



Das aus dem *S*-Methyläther des  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazids entstehende Endothiodihydrotriazol-thiomethan<sup>1)</sup>, dessen Schmelzpunkt übrigens bei 166° (nicht 156°) liegt, spaltet in alkalisch-alko-

<sup>1)</sup> B. 34, 334 [1901].

holischer Lösung bereits bei gelindem Erwärmen Methylmercaptan ab. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser fällt das vorstehende Triazolthiol direkt krystallinisch aus. Das schon durch seine stark saure Natur als Mercaptan gekennzeichnete Produkt bildet, aus Alkohol krystallisiert, farblose oder schwach gelbliche Nadeln, die bei 135° schmelzen und identisch sind mit dem bereits von Busch und Wolpert<sup>1)</sup> in geringer Menge auf anderem Wege erhaltenen Diphenyltriazolonthiol.

0.165 g Sbst.: 22.6 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3S$ . Ber. N 15.61. Gef. N 15.62.

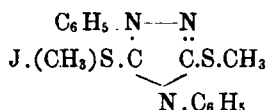
Versetzt man die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so tritt Oxydation zum Disulfid ein, das in schwer löslichen, citronengelben Blättern vom Schmp. 197° (umkrystallisiert aus Alkohol) ausfällt.

Wird Endothio-dihydrotriazol-thiomethan in Alkohol mit überschüssigem Jodmethyl erwärmt, so geht die sonst schwer lösliche Substanz innerhalb weniger Minuten in Lösung. Aus der Reaktionsflüssigkeit scheidet sich bald, namentlich auf Zugabe von etwas Äther, das Additionsprodukt in weißen oder schwach gelblichen Krystallbüscheln ab. Schmp. 127°.

0.1627 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{16}H_{16}N_3S_2J$ . Ber. N 9.52. Gef. N 9.64.

Auf Grund früherer Erfahrungen<sup>2)</sup> ist anzunehmen, daß Jodmethyl unter Aufhebung der Brückenbindung in die Molekel aufgenommen wurde und dem Jodmethylat die Konstitution



zu erteilen ist.

Schließlich haben wir aus dem eingangs dargelegten Grunde die Umlagerungsversuche von Nirdlinger und Acree unter möglichst genauer Innehaltung der angegebenen Versuchsbedingungen mit größeren Mengen Endoxy-triazolthiol wiederholt, um festzustellen, ob das »not hydrolysed« Reaktionsprodukt denn überhaupt die Methylverbindung des zurückgebildeten Thiobiazolon-anils vom Schmp. 92° enthalte. Es wurden einige Versuche mit 1 g, schließlich ein solcher mit 3.5 g Substanz angestellt, die Lösung in der entsprechenden Menge  $\frac{1}{4}$ -Kalilauge bis zu 8 Stdn. bei 60° erwärmt, um die Umlagerung herbeizuführen, dann methyliert, mit  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge bei 60° verseift und endlich der der Hydrolyse entgangene Auteil mit Chloroform extrahiert. Der bei vorsichtigem Abdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand (ungefähr 0.5 g) war ein unangenehm riechendes,

<sup>1)</sup> B. 34, 312 [1901].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 67, 205.

dickflüssiges, bräunliches Öl, das auch bei längerem Stehen keine Ansätze zur Krystallisation zeigte. Es enthält basische und nichtbasische Bestandteile; erstere, die mittels Salzsäure aus der ätherischen Lösung abgeschieden wurden, bilden jedoch die geringere Menge; in ihr sollte die Methylverbindung 92° enthalten sein, jedoch gelang es nicht, ihre Gegenwart mit Sicherheit nachzuweisen. Aus dem nicht basischen Anteil konnten wir einen krystallinen, schwefelfreien Körper isolieren, der, nach seinem Schmelzpunkt (134°) zu urteilen, Methyl-diphenyl-urazol war und dessen Bildung nach obigen Ausführungen nicht weiter verwundern kann. Jedenfalls zeigten uns die Versuche, daß methyliertes Thiobiazolon-anil, wenn überhaupt, so nur in geringer Menge in dem öligen Chloroformauszug enthalten sein kann.

Um festzustellen, ob denn der rückläufige Prozeß Endoxy-dihydro-triazolthiol  $\longrightarrow$  Thiobiazolon überhaupt in der wäßrigen Lösung des Thioisalzes erfolge, haben wir einen viel einfacheren Weg eingeschlagen, auf den der ziemlich erhebliche Unterschied in der Acidität der beiden fraglichen Verbindungen hinwies. Thiobiazolon-anil ist eine schwache Säure, die auf schwach saure Indicatoren mit Phenolcharakter wenig einzuwirken vermag, während die Thiolverbindung mit Hilfe der letzteren glatt titriert werden kann. Nach einigen Vorproben fanden wir, daß Lackmus, wenn auch nicht gerade ideal, so doch für unsere Zwecke immerhin brauchbar ist, insofern das Thiobiazol mit dem Farbstoff nur die Zwischenfarbe, Zwiebelrot, erzeugt, während das Thiol sofort den deutlichen Umschlag in Rot gibt. Läßt man demgemäß in eine mit Alkohol versetzte, wäßrige Lösung, die ein Gemenge der beiden Alkalisalze enthält,  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure fließen, so stellt sich zunächst die Zwischenfarbe ein, die erst in Rot umschlägt, sobald die Thiolverbindung mit der höheren Konzentration an Wasserstoffion in Wirkung tritt. Tatsächlich kann auf diese Weise bei einiger Übung die Menge des vorhandenen Thiobiazols ziemlich genau mit einer Fehlergrenze von etwa 2% bestimmt werden, wie verschiedene Proben mit abgewogenen Mengen zur Genüge zeigten. Jedenfalls erlaubt uns die Methode — und darauf kam es hier zunächst an — sofort und mit Sicherheit zu entscheiden, ob eine gegebene Lösung neben Thiol- auch Thiobiazolsalz enthält. — Wir haben nun eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen wir das Endoxy-triazolthiol in der genau berechneten Menge  $\frac{1}{10}$ - wie  $\frac{1}{4}$ -Kalilauge bis zu 10 Stdn. bei 60° erwärmten, dann die Versuche mit einem Tropfen Säure- oder Alkaliüberschuß wiederholten, stets mit dem gleichen Resultat: Es bedurfte immer nur 3–4 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure, um die Farbe des Indicators in ausgesprochenes Rot überzuführen. Dabei kamen solche Mengen Thiol zur Anwendung, daß bei einem Gleichgewichte mit ca. 10% Thiobiazol, wie Nirdlinger und Acree gefunden zu haben glauben, 2–4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure bis zur Rotfärbung erforderlich gewesen wären. Die Versuche wurden dann auch auf 1-Methyl- sowie auf 1-Benzyl-4-phenyl-endoxy-triazolthiol ausgedehnt, auch die Versuchstemperatur beim Methylderivat bis auf 100° gesteigert, da nach einer früheren Notiz bei Wasserbad-Temperatur hier eine Rückbildung des Thiobiazols erfolgen sollte. Das Ergebnis war jedoch in allen Fällen ein negatives.

Schließlich haben wir uns das Vergnügen nicht versagen wollen, die Umlagerung Thiobiazol  $\longrightarrow$  Triazolthiol, die nach Nirdlinger und Acree bei einem Gleichgewicht mit 10% Thiobiazol ihr Ende finden soll, an der Hand der Titration zu verfolgen, um zugleich auf diese Weise die Brauchbarkeit unserer Methode zu prüfen.

2.0798 g Phenyl-thiobiazolon-anil wurden in 77.8 ccm  $\frac{N}{10}$ -KOH (berechnet 77.3 ccm) gelöst, die Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt und im verschlossenen Gefäß im Wasserbad bei 80° erwärmt. Nach den angegebenen Zeiträumen wurden dann jedesmal 10 ccm herauspipettiert und mit  $\frac{N}{10}$ -Salzsäure titriert durch Zwiebelrot bis Rot. Die erste, vor dem Erwärmen zur Kontrolle ausgeführte Titration zeigte, daß fast reines Thiobiazol in der Lösung vorhanden war; anstatt 7.8 ccm wurden 7.7 ccm  $\frac{N}{10}$ -Salzsäure verbraucht. Die geringe Differenz liegt innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

t	Verbrauch an ccm $\frac{N}{10}$ - Salzsäure	% Triazol- thiol	$k_1$
3½ Stdn.	4.2	45	0.0028
10½ »	1.45	81.4	0.0026
15½ »	0.75	90.5	0.0024
21½ »	0.4	95	0.0023
36 »	0.2	97.5	0.0016

Bei der Berechnung von  $k_1$  wurde natürlich t in Minuten eingesetzt; in Anbetracht des Umstandes, daß es sich nur um eine provisorische Versuchsreihe handelt, die Versuchstemperatur nicht vollkommen konstant war und die Titrationmethode nur innerhalb gewisser Grenzen genau ist, weisen die gefundenen Werte für  $k_1$  leidliche Übereinstimmung auf. Jedenfalls zeigt die Untersuchung, im Gegensatz zu den Resultaten von Nirdlinger und Acree, daß die Umlagerung praktisch zu Ende geführt werden kann, denn der letzte Wert beweist nicht etwa die Anwesenheit von 2.5% Thiobiazol, da bei Lackmus bekanntlich immer (namentlich in Gegenwart von Alkohol) einige Tropfen  $\frac{N}{10}$ -Säure erforderlich sind, bis die Mischfarbe in Rot übergeht. — Auch in siedendem Alkohol wie im Schmelzfluß ist die Umlagerung Thiobiazol  $\longrightarrow$  Triazolthiol praktisch eine vollkommene.