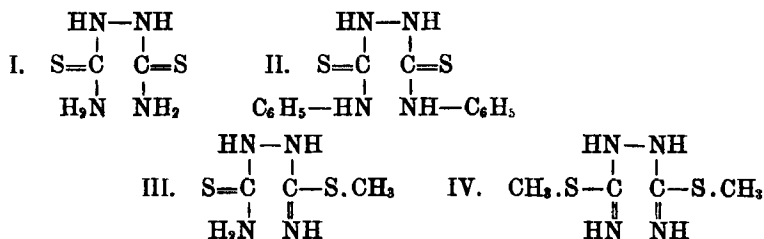


237. F. Arndt und E. Milde: Ringschlüsse an schwefelhaltigen Dicarbonhydraziden, I.: Dithio-urazol und Imino-thiourazol.

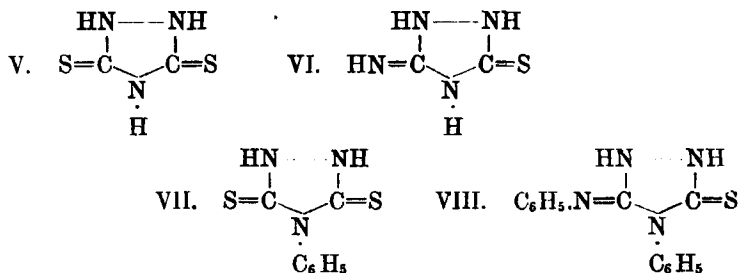
[Aus dem Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. Juni 1921.)

Zur Durchführung anderer, später mitzuteilender Untersuchungen war es für uns erforderlich, eine möglichst genaue Kenntnis der Ringschluß-Reaktionen zu gewinnen, die bei schwefelhaltigen Dicarbonhydraziden unter verschiedenen Versuchsbedingungen eintreten. Dabei handelte es sich zunächst um Hydrazo-dicarbon-thiamid (I.) und substituierte Derivate desselben vom Typus des Hydrazo-dicarbon-thianilids (II.), sowie um deren *S*-alkylierte Mono- und Dialkyläther (z. B. III. und IV.).



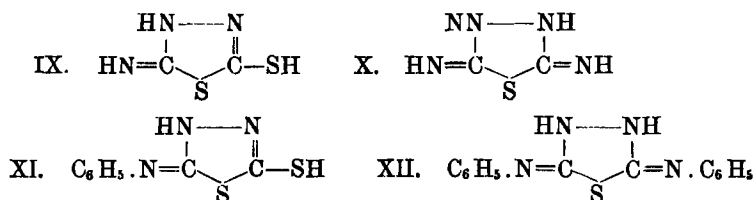
Die nicht-alkylierten Thiamide I. und II. hat schon ihr Entdecker M. Freund¹⁾ mit konz. Salzsäure oder Phosgen behandelt und festgestellt, daß dabei 2 Stoffe nebeneinander sich bilden, von denen der eine durch Verlust von 1 NH₃ bzw. Anilin, der andere durch Verlust von 1 H₂S entsteht. Freund bezeichnete diese Stoffe als Dithiourazol (V.) und Imino-thiourazol (VI.) bzw. als Phenyl-dithiourazol (VII.) und Diphenyl-imino-thiourazol (VIII.)



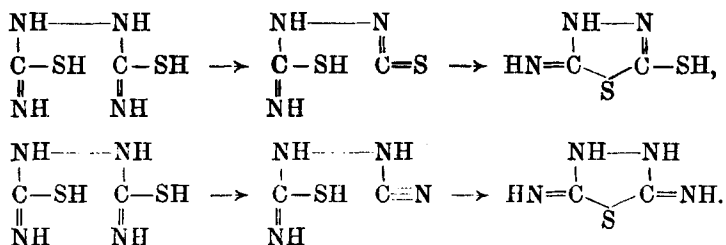
Mit diesen Namen und Formeln sind namentlich die beiden einfachen Verbindungen in die Lehrbücher übergegangen. 1913—1914

¹⁾ M. Freund, B. 27, 1774 [1894]; 28, 946 [1895].

zeigte jedoch M. Busch¹⁾, daß die genannten Reaktionen (die bei der Verbindung II. auch bei bloßem Erhitzen eintreten) anders verlaufen und die von Freund wie oben als Triazole formulierten Stoffe in Wirklichkeit die isomeren Thiobiazole sind:



Man kann sich den Reaktionsverlauf des Ringschlusses so vorstellen, daß zunächst auf einer Seite der Thiamid-Molekel die Abspaltung von NH_3 bzw. Amin oder von H_2S erfolgt, wobei im ersten Falle eine Senfölg-Gruppe, im zweiten eine Cyanamid-Gruppe übrig bleibt, und daß dann die Mercapto-Gruppe der anderen Molekelhälfte sich mit diesen Gruppen kondensiert:



Diese Formulierung in zwei Phasen benutzen wir bislang nur zur Erleichterung der Übersicht; nach neueren Erfahrungen scheint es jedoch, daß sie, wenigstens in einigen Fällen mit Mercaptan-Abspaltung, eine über das rein Formale hinausgehende Bedeutung besitzt. — Zunächst erkennt man so leicht, daß, wenn an dem einen C-Atom eine Abspaltung von NH_3 oder H_2S (bzw. Amin oder Mercaptan) erfolgt ist, dann die an diesem C-Atom noch haftenden Atome nicht in den Ring eintreten können, sondern der Ringschluß von einer der funktionellen Gruppen an dem anderen C-Atom übernommen werden muß. Bei den oben formulierten Fällen kann dies rein formal sowohl die Amino- wie die Mercaptogruppe sein; die von Busch gefundenen Tatsachen zeigen, daß es in saurem oder neutralem Medium nur die letztere ist; anders jedoch, wie unten zu zeigen, in alkalischem Medium. Diese allgemeinen Überlegungen be-

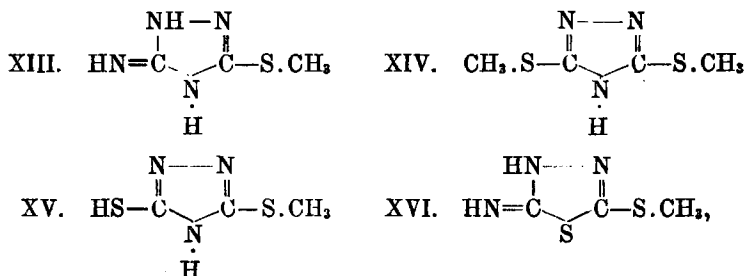
¹⁾ M. Busch und W. Schmidt, B. 46, 2240 [1913]; M. Busch und H. Lotz, J. pr. [2] 90, 257 [1914].

ziehen sich sowohl auf die vorliegende, wie auf spätere Mitteilungen über Vorgänge dieser Art.

Der ursprüngliche Gegenstand unseres Interesses waren nun die am Schwefel alkylierten Hydrazo-thiamide, in erster Linie die Methyläther III. und IV. Beide erhält man sehr leicht durch Methylieren des Thiamids I. in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Die Methylierung erfolgt stufenweise; zunächst bildet sich nur der Monomethyläther III.; hat man zum Lösen des Thiamids I. nur die gerade nötige Menge Alkali verwandt, die dann bei der Methylierung verbraucht wird, so fällt der Monomethyläther aus; ist überschüssiges Alkali zugegen, so bleibt er, da er noch eine tautomere Mercapto-gruppe besitzt, gelöst, und erst der Dimethyläther scheidet sich aus. Nach allen unseren Erfahrungen scheint es, daß ganz allgemein bei derartigen Stoffen mit mehreren funktionellen S-Atomen die Alkylierung stufenweise erfolgt und durch geeignete Wahl der Alkalität bzw. Acidität bei den einzelnen Stufen festgehalten werden kann. — Wie die Formeln erwarten lassen, ist der Monomethyläther amphoter (er löst sich in wäßrigen Mineralsäuren und in Alkalilauge), der Dimethyläther nur stark basisch (in verdünnter Essigsäure löslich).

Bei dem Dimethyläther ist nun ein Ringschluß durch Schwefel natürlich ausgeschlossen. Andererseits verläuft auch bei ihm die Abspaltungs-Reaktion glatt und hier ziemlich eindeutig: Beim Erhitzen für sich oder mit Alkalilauge wird fast nur Methylmercaptan, beim Kochen in saurer Lösung nur Ammoniak, beide Male wiederum je 1 Molekel, abgespalten. Da hier die Iminogruppe der anderen Molekel-seite den Ringschluß übernehmen muß, so können auf diesem Wege jene Triazole, die Freund in Händen zu haben glaubte, zunächst in Form ihrer Methyläther tatsächlich dargestellt werden.

Der durch Mercaptan-Abspaltung entstehende Stoff ist also als Imino-thiourazol-Methyläther (XIII.) anzusprechen. Sein Ver-



halten entspricht dieser Formel: er ist ausgesprochen amphoter und löst sich sowohl in Säuren (auch verd. Essigsäure), wie in Ammoniak

unter Salzbildung. Die sauren Eigenschaften kommen dem am Triazol-Stickstoff haftenden Wasserstoff zu, und zwar wahrscheinlich dem zwischen den beiden C-Atomen befindlichen NH , da das Thiobiazol-Derivat XVI. nicht sauer ist. Der Imino-thiourazol-Methyläther bildet ein schwer lösliches Nitrat; diese Eigenschaft teilt er mit sämtlichen Triazolbasen, die wir in Händen hatten, während die Nitrate der Thiobiazol-Basen leicht löslich sind.

Durch Kochen mit Säuren dagegen entsteht aus dem Dimethyläther IV. glatt Dithio-urazol-Dimethyläther (XIV.). Auch dieser ist amphoter und bildet ein schwer lösliches Nitrat; seine Base-Eigenschaften sind etwas schwächer als bei dem Imino-thiourazol-Methyläther. Bei dem Monomethyläther III. führt Kochen in saurer Lösung ebenfalls ausschließlich zu einem Stoff, der um 1 NH_2 ärmer ist. Hier folgt dessen Konstitution aber nicht ohne weiteres aus der Bildungsweise. Erfolgt nämlich die NH_2 -Abspaltung an der nicht alkylierten Seite der Molekel, so muß Dithio-urazol-Monomethyläther (XV.) entstehen; wird Stickstoff der anderen Molekelseite als NH_2 abgespalten, so kann entweder ebenfalls Dithio-urazol-Monomethyläther entstehen oder aber, was nach den bisher beobachteten Ringschlüssen in saurem Medium von vornherein wahrscheinlicher ist, der Methyläther des Thiols IX. von der Formel XVI. Die Eigenschaften des entstehenden Stoffes weisen nun schon darauf hin, daß er letzterer Formel entspricht: er hat so gut wie keine sauren, wohl aber ausgesprochen basische Eigenschaften, bildet jedoch kein schwerlösliches Nitrat. Außerdem geht das nach Freund¹⁾ und Busch¹⁾ dargestellte Thiol IX. durch Methylierung in den gleichen Stoff über; wenn also die von Busch aufgestellte Formel IX. richtig ist, so muß auch hier der Ringschluß in derselben Weise durch den Schwefel bewirkt sein. Endgültig bewiesen wird dies, und damit auch die Formel IX., durch die unten beschriebene tatsächliche Darstellung des isomeren Dithio-urazol-Monomethyläthers XV., der völlig andere Eigenschaften zeigt.

Wird dagegen die Lösung des Monomethyläthers III. in Alkalilauge gekocht, so tritt ausschließlich Abspaltung von Methylmercaptan ein. Nach den bisherigen Erfahrungen wurde erwartet, daß hierbei wiederum die freie Mercaptogruppe der anderen Molekelhälfte den Ringschluß übernehmen und das Thiobiazol-düimin X. entstehen würde. In Wahrheit scheidet sich aber keine Base aus, sondern erst nach dem Ansäuern krystallisiert ein Stoff aus, der zwar die erwartete Zusammensetzung besitzt, sich jedoch von jener Base schon

¹⁾ a. a. O.

durch seine ausgesprochene Säurenatur unterscheidet. Es muß hier also im alkalischen Medium nicht die Mercapto-, sondern die Imino-gruppe den Ringschluß übernommen haben und der entstandene Stoff das wirkliche Imino-thiourazol VI. sein. Von einem Stoff dieser Formel sind, wie schon Busch hervorhebt, tatsächlich stark saure Eigenschaften zu erwarten. Außerdem wird seine Formel dadurch bewiesen, daß er durch Methylierung (die wegen der Wasserlöslichkeit und amphoteren Natur des Methyläthers gewisser Kunstgriffe bedarf), in den schon erwähnten Imino-thiourazol-Methyläther XIII. übergeht, dessen frühere Bildungsweisen einen Zweifel über seine Konstitution ausschließen. Die Mercaptan-Natur des Imino-thiourazols folgt ferner aus seiner Oxydation zum Disulfid.

Aus dem Thiamid I. konnten, ebenfalls durch Dosierung des Alkalis, auch sein Mono- und Dibenzyläther dargestellt werden. Der Monobenzyläther verhält sich dem Monomethyläther analog: Kochen mit Säure gibt den schon von Busch erhaltenen Benzyläther des Thiols IX.; Kochen mit Alkali führt unter Abspaltung von Benzylmercaptan zum Imino-thiourazol. Kochen des Dibenzyläthers mit Säure gibt Dithiourazol-dibenzyläther, der nur saure und keine basischen Eigenschaften besitzt. Gegen Alkali ist der Dibenzyläther dagegen für einen Isothioharnstoff auffällig beständig; nur Kochen mit alkoholischer Kalilauge führt schließlich zur Bildung von Benzylmercaptan, ohne daß sich der zu erwartende Ringkörper, Imino-thiourazol-Benzyläther, fassen läßt.

Nach den genannten Erfahrungen in alkalischem Medium wurde nunmehr versucht, ob nicht auch bei den nicht-alkylierten Thiamiden I. und II. die Abspaltungen, die in saurem Medium zu Thiobiazolen führen, in alkalischem Medium die isomeren Triazole ergeben. Das Hydrazo-dicarbonthiamid I. erleidet durch Kochen seiner wäßrig-alkalischen Lösung keine Veränderung. Bei Einkochen mit konzentriertester Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern wird jedoch reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, und Imino-thiourazol scheidet sich aus, womit die Erwartung bestätigt ist. Ammoniak wird nicht abgespalten; für diesen Fall konnte die Frage hier also nicht beantwortet werden.

Bei dem Hydrazo-dicarbon-thianilid (II.) genügt schon Kochen seiner Lösung in verd. Natronlauge, um Abspaltung von 1 H₂S zu bewirken; der nach Ansäuern ausfallende Stoff ist Phenyl-anilino-thiourazol (VIII.), während beim Erhitzen für sich die Schwefelwasserstoff-Abspaltung zum Thiobiazol-dianil (XII.) führt. Das Triazolderivat VIII. hat schon M. Busch¹⁾ früher er-

¹⁾ Busch und Ulmer, B. 35, 1712 [1902].

halten durch Einwirkung von Hydrazin und Alkali auf Thio-carbanilid. Diese Reaktion, die Busch anders formuliert, dürfte nunmehr einfach so aufzufassen sein:



worauf dann aus dem entstandenen Hydrazo-dicarbonthioanilid durch das anwesende Alkali (das mithin als wesentlich erscheint) das Triazolderivat gebildet wird. Der Dimethyläther des Hydrazo-dicarbonthioanilids spaltet unter allen Versuchsbedingungen, auch mit Säure, immer nur sehr leicht Methylmercaptan ab und geht in den Methyläther des Triazolthiols VIII. über.

Die hier in allen Fällen bestätigte Gesetzmäßigkeit — daß nämlich in alkalischem Medium, im Gegensatz zum sauren, bei Auswahl zwischen Ringschluß durch S oder N, der letztere unter Triazolbildung eintritt — bezieht sich aber, wie man sieht, zunächst nur auf solche Reaktionen, bei denen, im Sinne der eingangs erwähnten Formulierung, die intermediäre Bildung einer Cyanamid-Gruppe anzunehmen ist, und sie darf nicht ohne weiteres auf solche Fälle verallgemeinert werden, wo eine intermediäre Senf-öl-Gruppe sich mit der anderen Molekelhälfte kondensieren würde. Da die hier beschriebenen Stoffe aber in alkalischem Medium immer nur Schwefelwasserstoff bzw. Mercaptan, gar nicht oder kaum dagegen Ammoniak bzw. Amin abspalten, so tritt der zweite Fall bei ihnen nicht ein. Versuche, die ihn realisieren und damit die genannte Frage beantwortet werden, sind im Gange.

Die bisherige Gesetzmäßigkeit kann man damit in Zusammenhang bringen, daß die Kondensation von Mercaptan und Cyanamid, wenn sie nicht zu einem Ringschluß führt, durch Alkali geradezu rückgängig gemacht wird¹⁾; es erscheint daher verständlich, daß sie auch hier durch Alkali zum mindesten erschwert wird, so daß dann die damit konkurrierende Triazolkondensation die Oberhand gewinnt. Nahe liegt ja auch die Auffassung, daß im alkalischen Medium sich der möglichst saure Stoff (Triazol), in saurem der möglichst basische (Thiobiazol) zu bilden sucht. Einige neuere Erfahrungen scheinen jedoch dieser Auffassung vorläufig zu widersprechen.

Nachdem von den beiden, lange für bekannt gehaltenen einfachen Stoffen der eine, das Imino-thiourazol, tatsächlich dargestellt war, erschien es uns wünschenswert, auch das Dithiourazol (V.) als solches zu gewinnen. Zunächst versuchten wir, es aus seinem

¹⁾ Vergl. A. 384, 322 [1911].

oben erwähnten Dimethyläther zu erhalten. Obgleich Alkyl sehr fest am Schwefel haftet, ist doch beim Methyläther des Mercapto-tetrazols von Freund¹⁾ eine Entmethylierung durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure erreicht worden. Dieselbe Methode wurde auch hier versucht; das Reaktionsprodukt enthält jedoch, neben unverändertem Dimethyläther, nur den Dithiourazol-Monomethyläther (XV.), welcher stark sauer und auffällig schwer löslich ist, und durch Oxydation in ein amphoterer Disulfid übergeht. Seine Konstitution wird durch Rückverwandlung in den Dimethyläther bewiesen.

Hier verläuft also auch die Entmethylierung stufenweise und bleibt bei der ersten Stufe stehen. Behandlung des isolierten Monomethyläthers mit Jodwasserstoff bewirkt entweder keine Veränderung oder völlige Zersetzung; Dithiourazol konnte, obgleich es leicht zu erkennen ist, nicht nachgewiesen werden. Wir sahen uns daher nach anderen Wegen zu seiner Darstellung um. Da E. Fromm²⁾ durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Xanthanwasserstoff nebeneinander das in der Hydrazogruppe phenylierte Dithiourazol und ebensolche Imino-thiourazol erhalten hat, so lag es nahe, die analoge Reaktion mit wäßrigem Hydrazin und Xanthanwasserstoff zu versuchen. Tatsächlich entstehen hierbei Imino-thiourazol und Dithio-urazol. Ersteres ist leicht zu isolieren; da jedoch immer etwas davon in der Mutterlauge bleibt und außerdem infolge von Nebenreaktionen sich rhodanwasserstoffsäure Salze bilden, so kann das leicht lösliche, empfindliche und ziemlich schwer krystallisierbare Dithiourazol auf diesem Wege nicht rein erhalten werden.

Zum reinen Dithiourazol führt schließlich Kochen von Tri-thioalophansäure-Monomethylester, $\text{CH}_3\text{.S.CS.NH.CS.NH}_2$, mit der berechneten Menge von wäßrigem Hydrazin. Dabei entsteht unter Abspaltung von Mercaptan und Ammoniak Dithiourazol. Die Bildung des Dithiourazols verläuft hier fast quantitativ; seine Reindarstellung ist jedoch verlustreich. Seine Konstitution wird dadurch bewiesen, daß seine mit Essigsäure angesäuerte wäßrige Lösung mit Dimethylsulfat glatt den oben erwähnten Dithiourazol-monomethyläther gibt, welcher dann in alkalischer Lösung zum Dimethyläther weiter methyliert wird. Also auch hier stufenweise Methylierung; nunmehr erscheint es auch verständlich, daß die Entmethylierung mit Jodwasserstoff beim Monomethyläther stehen bleibt. Dithiourazol ist, wie zu erwarten, sehr stark sauer und ziemlich leicht oxydierbar. Auffällig ist, daß es in Wasser, Alkohol, Aceton leicht löslich, sein

¹⁾ M. Freund, B. 34, 3117 [1901].

²⁾ E. Fromm und K. Schneider, A. 348, 174 [1906].

Monomethyläther dagegen nicht nur in Wasser, sondern auch in organischen Lösungsmitteln recht schwer löslich, der Dimethyläther dagegen wieder leicht löslich ist. Möglicherweise ist diese Anomalie durch Tautomerie-Erscheinungen zu erklären.

Durch die Überführung in den Monomethyläther läßt sich Dithio-urazol in wäßrigen Lösungen leicht nachweisen und sogar seine Menge annähernd feststellen. Die nähere Untersuchung seiner Reaktionen steht noch aus.

Versuche.

Hydrazo-dicarbonthiamid-Monomethyläther (III.).

10 g Hydrazo-dicarbonthiamid (durch Lösen in Natronlauge, Filtrieren und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt) werden in möglichst wenig (etwa 30 ccm) 2-n. Natronlauge gelöst und mit 20 g Dimethylsulfat unter Kühlung geschüttelt, wobei sich der Monomethyläther als dichter Niederschlag abscheidet; man saugt rasch ab und wäscht mit Wasser nach. Ausbeute 9 g. Je eine Probe muß sich in verd. Natronlauge (Abwesenheit von Dimethyläther) und verd. Salzsäure (Abwesenheit von unverändertem Thiamid) klar lösen; andernfalls nimmt man das Ganze in verd. Salzsäure auf, filtriert, wenn nötig, und scheidet den reinen Monomethyläther durch Zusatz von Natriumacetat-Lösung ab.

Aus Alkohol erhält man glänzende Nadeln, Schmp. 174° (unkorr.). Unlöslich in Benzol und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser. Unlöslich in verd. Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren, ohne daß Salze mit diesen sich ausscheiden.

0.2134 g Sbst.: 0.1719 g CO₂, 0.0936 g H₂O, 0.6074 g BaSO₄.

C₈H₈N₄S₂. Ber. C 21.9, H 4.9, S 39.0.

Gef. » 22.0, » 4.9, » 39.1.

Hydrazo-dicarbonthiamid-Dimethyläther (IV.).

10 g gereinigtes Hydrazo-dicarbonthiamid werden in überschüssiger 2 n. Natronlauge (70—80 ccm) gelöst und mit 25 g Dimethylsulfat unter Kühlung geschüttelt; dabei scheidet sich nach kurzer Zeit der Dimethyläther in Krystallen ab, die rasch abgesaugt und gut ausgewaschen werden. Ausbeute 10 g. Eine Probe muß sich in verd. Essigsäure klar lösen; andernfalls behandelt man das Ganze mit verd. Essigsäure, filtriert und scheidet die Base durch vorsichtigen Zusatz von konz. Ammoniak unter Kühlung wieder aus; man erhält sie dann rein und schön krystallisiert. Umkrystallisieren aus Benzol ergibt breite Nadeln vom Schmp. 132°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol und Aceton. Riecht stets etwas nach Methylmercaptan.

0.1484 g Subst.: 0.1474 g CO₂, 0.0741 g H₂O, 0.3890 g BaSO₄.

C₄H₁₀N₄S₂. Ber. C 27.0, H 5.6, S 36.0.

Gef. » 27.1, » 5.6, » 36.0.

Nitrat und Sulfat sind leicht löslich. Wird dagegen die Base mit wäßriger 2-n. Salzsäure behandelt, so scheidet sich, nach vorübergehender Lösung, das Dichlorhydrat aus, das man auch durch Versetzen der essigsauren Lösung mit starker Salzsäure erhält. Es ist in reinem Wasser leicht löslich, dagegen um so schwerer, je mehr Cl¹ vorhanden. Schmp. 198°. Durch Verreiben mit verd. Ammoniak geht es leicht wieder in die freie Base über. Seine Bildung wird mit Vorteil zur Erkennung und Abscheidung des Dimethyläthers verwendet, wovon in später mitzuteilenden Untersuchungen Gebrauch gemacht wurde.

0.1654 g Subst.: 33.2 ccm N (22°, 753.6 mm)¹⁾.

C₄H₁₂N₄S₂Cl₂. Ber. N 22.4. Gef. N 22.5.

Dasselbe Dichlorhydrat fällt auch beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung der Base aus.

0.2580 g Subst.: 52.1 ccm N (22°, 755.4 mm).

Ber. N 22.4. Gef. N 22.8.

Imino-thiourazol-Methyläther (XIII).

1. 5 g gereinigter Hydrazo-dicarbonthiamid Dimethyläther werden im Probierglas im Paraffinbad erhitzt. Von 155° an beginnt die Abspaltung von Methylmercaptan, die bald in lebhaftes Schäumen übergeht. In geringen Mengen entweicht auch Ammoniak. Bei 180—200° ist die Reaktion beendet. Die abgekühlte, etwas gelbliche Schmelze bleibt zunächst viscos; nach Lösen in wenig heißem Alkohol, Abkühlen und Zusatz von Äther erhält man eine reichliche Krystallisation. (Der durch Ammoniak-Abspaltung in geringen Mengen entstandene Dithiourazol-Dimethyläther, der zunächst die Krystallisation hindert, bleibt hierbei in Lösung.) Durch mehrmaliges Krystallisieren aus Alkohol, zuletzt aus Wasser, erhält man rein weiße, derbe Krystalle. Schmp. 135°. Ausbeute an Reinprodukt 2.1 g. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Essigester, Aceton; unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Spielend löslich in verd. Laugen und Ammoniak, ebenso in verd. Essigsäure.

0.1028 g Subst.: 0.1044 g CO₂, 0.0436 g H₂O, 0.1857 g BaSO₄.

C₃H₆N₄S. Ber. C 27.7, H 4.6, S 24.6.

Gef. » 27.7, » 4.8, » 24.8.

Erhitzen des Dimethyläthers auf höhere Temperatur änderte an dem Versuchsergebnis nichts; ebenso wenig Erhitzen im Vakuum. Bequemer ist die Reinigung des Schmelzproduktes über das Nitrat; s unten.

¹⁾ Der Stickstoff wurde, wo nichts anderes vermerkt, stets über 23-proz. Kalilauge aufgefangen.

2. 5 g Thiamid-Dimethyläther werden mit 8 ccm 2-n. Natronlauge erhitzt, wobei bald völlige Lösung und Geruch nach Methylmercaptan eintritt. Man erhält 5 Min. am Sieden; nach Abkühlen scheidet sich nichts aus — ein Beweis, daß der Thiamid-Methyläther umgewandelt ist. Zur Abscheidung des Imino-thiourazol-Methyläthers aus seiner Alkalisalz-Lösung wird etwa $\frac{1}{2}$ Stde. Kohlendioxyd eingeleitet; die Fällung wird ausgewaschen und ergibt bei einmaligem Umkrystallisieren ein reines, weißes Produkt. Ausbeute 2 g.

3. Der gleiche Stoff entsteht auch glatr, wenn Cyanimido-dithiokohlensäure-Dimethyläther¹⁾, $(\text{CH}_2.\text{S})_2.\text{C}:\text{N}:\text{C}:\text{N}$, in konz. alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat gekocht wird.

Das

Nitrat

scheidet sich beim Versetzen der essigsäuren Lösung der Base mit starker Salpetersäure reichlich in Krystallen aus. Wird die durch Erhitzen des Thiamid-Dimethyläthers erhaltene viscose Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen, filtriert und mit starker Salpetersäure versetzt, so erhält man das Nitrat sogleich rein weiß. Nach Umkrystallisieren aus Wasser: Schmp. 157°. Behandeln mit wenig konz. Sodalösung ergibt die freie Base.

Das

Silbersalz

fällt beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Imino-thiourazol-Methyläthers mit ammoniakalischer Silberlösung als weißer Niederschlag; mit Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen, bildet es ein weißes Pulver. Die Analyse erweist es als Monosilbersalz:

0.1335 g Sbst.: 0.0610 g Ag.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{SAg}$. Ber. Ag 45.6. Gef. Ag 45.7.

Benzoyl-Derivat

nach Schotten-Baumann zu erhalten, aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 144—145°. Die Analyse erweist es als Monobenzoat. Da dem Stoff saure Eigenschaften fehlen, so muß man schließen, daß das saure Wasserstoffatom am Triazolring benzyliert ist.

0.0722 g Sbst.: 15.6 ccm N (22°, 750.4 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_4\text{S}$. Ber. N 23.9. Gef. N 24.1.

Die alkalische oder ammoniakalische Lösung des Imino-thiourazol-Methyläthers gibt mit Kaliumferricyanid-Lösung eine ungewein intensive Rotfärbung, die beim Ansäuern verschwindet. Diese Reaktion erhält man, mit der gleichen Empfindlichkeit, bei allen nicht anderweitig oxydierbaren Triazolen, bei denen eine der möglichen tautomeren Formulierungen eine freie Hydrazingruppe enthält; bei den

¹⁾ Hantzsch und Wolvekamp, A. 331, 286 [1904].

übrigen Triazolen dagegen nicht. Die Reaktion hängt daher sicher mit der Bildung einer Azogruppe zusammen, ist jedoch noch nicht in allen Punkten klar. Sie sei hier vorläufig kurz als »Azo-Reaktion« bezeichnet. Amylnitrit oder Perhydrol geben mit Imino-thiourazol-Methyläther keine Färbungen.

Imino-thiourazol (VI).

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß der in der Literatur bis 1914 unter diesem Namen und Formel geführte Stoff Tetrahydrothiobiazol-diimin (X) ist. Die Formel VI. für das wirkliche Imino-thiourazol kann natürlich auch tautomer als Mercaptan geschrieben werden, wie überhaupt bei allen hier beschriebenen Stoffen sämtliche tautomeren Möglichkeiten in Erscheinung treten.

1. 1 Tl. gereinigtes Hydrazo dicarbothiamid wird mit 3 Tln. Kaliumhydroxyd und 5 Tln. Wasser erwärmt und die entstandene gelbe Lösung eingekocht, bis die Masse Blasen wirft und vorübergehend ankrystallisierende Kaliumsalze wieder verflüssigt sind. Die nach dem Abkühlen erstarrte, gelbrot gefärbte Masse wird in wenig Wasser gelöst (Eine Probe darf mit Kaliumferricyanid-Lösung keinen Schwefel mehr ausscheiden, sondern muß eine nur schwach getrübe, tiefrote Lösung ergeben, andernfalls ist das Einkochen mit mehr Alkali zu wiederholen.) Die Lösung wird unter Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei reichlich Schwefelwasserstoff entweicht und Imino-thiourazol ausfällt. Nach Absaugen, Waschen mit etwas kaltem Wasser zur Entfernung des mitausgefallenen Chlorkaliums und Umkrystallisieren, ans Wasser erhält man farblose, kurze Nadelchen, die bei 303° unter Aufschäumen schmelzen.

2. Bequemer und sicherer ist folgende Darstellung: Eine mit einem kleinen Überschuß von 2% Natronlauge bereitete Lösung von 2 g Thiamid-Monomethyläther wird 5–10 Min. gekocht und nach Abkühlen mit starker Salzsäure angesäuert. Unter Entweichen von Methylmercaptan scheidet sich Imino-thiourazol als dichter, feinkörniger Niederschlag ab; Ausbeute 0,9 g. Nach Umkrystallisieren Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt wie bei 1.

3. Endlich entsteht Imino-thiourazol auch auf folgende Weise: Rohes Xanthanwasserstoff wird mit etwas mehr als 1 Mol. Hydrazinhydrat, verdünnt mit der 5-fachen Menge Wasser, zuerst in der Kälte und zuletzt in der Wärme geschüttelt. Man filtriert heiß vom Schwefel ab, filtriert nach dem Erkalten nochmals, säuert mit konz. Salzsäure an, kühlt ab und kratzt, wobei sich Imino-thiourazol abscheidet, während Dithio-urazol gelöst bleibt. Die Ausbeute an Imino-thiourazol ist hier aber gering, und das Rohprodukt ist noch ziemlich unrein.

Imino thiourazol ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Äther, Aceton, Benzol. Es ist stark sauer: seine wäßrige Lösung rötet Lackmus, und in Natriumcarbonat und Ammoniaklösung löst

es sich spielend. Basische Eigenschaften sind nicht merkbar. Die alkalische oder ammoniakalische Lösung gibt mit Kaliumferricyanid intensive »Azo Reaktionen«, wobei aber zuvor Oxydation zum Disulfid eintritt; siehe unten. Eine Oxydation durch Luftsauerstoff in Lösungen oder beim Aufbewahren tritt nicht ein. Wohl aber wird die wäßrige Lösung von Ferrichlorid- oder Jodlösung zum Disulfid oxydiert, welches gelöst bleibt.

0.1349 g Sbst.: 0.1015 g CO₂, 0.0412 g H₂O — 0.1231 g Sbst.: 0.2618 g BaSO₄. — 0.1448 g Sbst.: 61.2 ccm N (17°, 753.6 mm).

C₂H₄N₄S. Ber. C 20.7, H 3.5, S 27.6, N 48.3.

Gef. » 20.5, » 3.4, » 28.1, » 48.4.

Konstitutionsnachweis: Das Imino thiourazol wurde mit wenig Wasser unter Erwärmen angefeuchtet und tropfenweise mit 2 n. Natronlauge versetzt, bis eben Lösung erfolgte. Dann wurde unter tropfenweisem Zusatz mit Dimethylsulfat geschüttelt, bis eine Probe beim Versetzen mit einigen Tropfen Säure kein Imino-thiourazol mehr ausschied. Nun wurde unter Kühlung halbkonz. Salpetersäure zugegeben, und das ausgeschiedene Nitrat nach Umkrystallisieren aus Wasser durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als das des Iminothiourazol-Methyläthers identifiziert. Die entsprechende Identifikation wurde mit dem durch konz. Soda-lösung daraus gewonnenen freien Methyläther ausgeführt.

Silbersalze: Eine stark ammoniakalische Lösung des Iminothiourazols gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelben Niederschlag, der nach Erwärmen des Reaktionsgemisches gut filtrierbar ist und mit Alkohol und Äther trocken gewaschen wird. Die Analyse zeigt, daß er im wesentlichen das Di-Silbersalz darstellt:

0.1863 g Sbst.: 0.1194 g Ag.

Ber. Ag 65.3 (für das Di-Silbersalz).

» » 48.3 (» » Mono-Silbersalz).

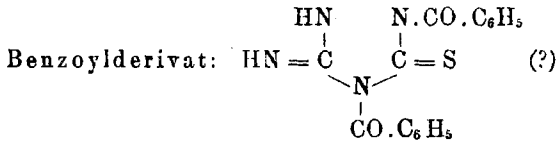
Gef. » 64.1.

Wird dagegen eine warme wäßrige Lösung von Imino-thiourazol mit einer mit Salpetersäure schwach angesäuerten Silbernitrat-Lösung versetzt, so fällt ein weißer Niederschlag, dessen Analyse annähernd einem Mono-Silbersalze entspricht.

0.1823 g Sbst.: 0.0840 g Ag.

Gef. Ag 46.1.

Allgemein erhält man die N-Silbersalze nur in ammoniakalischer Lösung, die S-Silbersalze auch in schwach saurer Lösung; das gelbe Silbersalz würde also sowohl am Triazol-Stickstoff wie am Mercaptan-Schwefel Silber enthalten, das weiße nur an letzterem.



Nach Schotten-Baumann mit einem Überschuß von Lauge und Benzoylchlorid dargestellt. Aus wenig Alkohol krystallisiert es in schön glänzenden Nadeln, Schmp. 177°. Gegen heiße, wäßrige Alkalilauge beständig.

0.1342 g Sbst.: 0.2919 g CO₂, 0.0462 g H₂O, 0.0977 g BaSO₄. — 0.1796 g Sbst.: 27.8 ccm N (22°, 750.8 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₄S. Ber. C 59.3, H 3.7, S 9.9, N 17.3.
Gef. » 59.3, » 3.9, » 10.0, » 17.3.

Die Analyse beweist, daß zwei Benzoylgruppen eingetreten sind. Da das Imino-thiourazol sowohl als Mercaptan wie als Triazol Säure-Funktionen besitzt, welche dem Dibenzoat aber fehlen, so könnte man annehmen, daß an der Triazol-Imidgruppe und am Schwefel Benzoylierung erfolgt sei. Jedoch müßte dann die eine, am Schwefel haftende Benzoylgruppe leicht abspaltbar sein, was nicht der Fall ist. Obige Formulierung wird allen Tatsachen gerecht; sie läßt auch verstehen, warum hier ein Dibenzoat, beim Imino-thiourazol-Methyläther und beim Dithiourazol-Dimethyläther dagegen nur ein Monobenzoat entsteht: nur beim Imino-thiourazol ist eine tautomere Formel möglich, bei der sowohl eine Imino- wie eine Hydrazo-Gruppe im Kern enthalten ist. Siehe aber Näheres beim Disulfid.

Imino-thiourazol-Disulfid.

Imino-thiourazol wird mit wenig Wasser zu einem Brei vermengt, erhitzt, wieder abgekühlt und tropfenweise unter Schütteln mit 2-n. Natronlauge versetzt, bis gerade alles gelöst ist. Dann wird kaltgesättigte Kaliumferricyanid Lösung zugegeben, bis deren Farbe stehen bleibt. Nach wenigen Sekunden scheidet sich das Disulfid in farblosen Krystallen in guter Ausbeute ab. Aus Wasser umkrystallisiert, sintert es bei 238° und schmilzt unter Aufschäumen bei 240° (bei sehr langsamem Erhitzen schon vorher Zersetzung). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Unlöslich in Sodalösung und in verd. Essigsäure; leicht löslich in verd. Salzsäure, ebenso in kalter Natronlauge, aus welcher Lösung es durch Ansäuern mit Essigsäure unverändert wieder ausgeschieden wird; etwas schwerer löslich in Ammoniak. Kochen der Lösung in Natronlauge führt zu Zersetzung unter teilweiser Rückbildung von Imino-thiourazol.

0.0619 g Sbst.: 27.2 ccm N (23°, 749.0 mm).

C₄H₆N₈S₂. Ber. N 48.7. Gef. N 48.6.

Das Nitrat scheidet sich beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Salpetersäure in Krystallen ab; aus salpetersäure-haltigem Wasser umkrystallisiert, schmilzt es bei 130° unter Verpuffung.

Wird das Disulfid in der gerade nötigen Menge Natronlauge gelöst und mit Kaliumferricyanid-Lösung versetzt, so entsteht eine intensiv rote Lösung, aus der sich etwas braunroter Niederschlag abscheidet, dessen Menge auf vorsichtigen Zusatz von verd. Essigsäure etwas zunimmt, aber doch gering bleibt. Abfiltriert bildet er ein braunrotes amorphes Pulver, das sich in Natronlauge wieder mit tieferer Farbe löst.

Mit Natronlauge und Benzoylchlorid konnte in der Kälte kein Benzoylderivat erhalten werden. In der Wärme entstand ein Produkt, das sich mit dem aus Imino-thiourazol erhaltenen als identisch erwies. Man könnte also annehmen, daß das Fehlen von Säure-Eigenschaften bei dem letzteren auf einer, bei seiner Entstehung aus Imino-thiourazol eingetretenen Oxydation der Mercaptogruppe beruhe. Viel wahrscheinlicher ist aber der umgekehrte Schluß, daß seine Bildung aus dem Disulfid auf vorübergehender Rückbildung des Mercaptans beruht, zumal da sie in der Kälte nicht erfolgt, während in der Wärme das Disulfid durch Natronlauge nachweislich z. T. in Mercaptan zurückverwandelt wird; auch ist Imino-thiourazol nicht so leicht oxydierbar, und es wäre ferner nicht einzusehen, warum beim Disulfid zwei, beim Methyläther nur eine Benzoylgruppe in den Triazolring treten sollte.

Dithiourazol-Dimethyläther (XIV.).

2 g Hydrazo-dicarbonthiamid-Dimethyläther (durch Lösen in verd. Essigsäure und Wiederabscheiden mit Ammoniak gereinigt) werden in 20 ccm 2-n. Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf das halbe Volumen eingekocht; dabei tritt zu Anfang schwacher Mercaptan-Geruch auf. Schon beim Kochen tritt Trübung ein; beim Abkühlen scheidet sich das Reaktionsprodukt teilweise als Öl aus, vollständiger auf vorsichtigen Zusatz von starker Sodalösung. Durch Abkühlen und Kratzen erhält man das Produkt meist schnell krystallisiert. Es wird abgesaugt, mit wenig warmem Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus wenig Benzol, mit nachträglichem Zusatz von Ligroin, umkrystallisiert; man erhält ein mikrokrystallinisches Pulver. Auch aus Wasser kann der Stoff in weißen Nadeln krystallisiert werden. Er erweicht bei 90° und schmilzt bei 91°. Rein-Ausbeute 1.5 g. In Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig schon in der Kälte spielend löslich, in Benzol in der Wärme; schwer löslich in Ligroin. Spielend löslich in Natronlauge und Ammoniak, leicht auch in Mineralsäuren, kaum in verd. Essigsäure.

0.1314 g Sbst.: 0.1441 g CO₂, 0.0523 g H₂O, 0.3825 g BaSO₄. — 0.1299 g Sbst.: 29.3 ccm N (18°, 755 mm).

C₄H₇N₃S₂. Ber. C 29.8, H 4.4, S 39.8, N 26.1.

Gef. > 29.9, > 4.5, > 40.0, > 25.8.

Auch beim Kochen der wäßrigen Lösung des salzsauren Hydrazodicarbonthiamid-Dimethyläthers entsteht unter Abspaltung von Salmiak Dithiourazol-Dimethyläther.

Die ammoniakalische Lösung des Stoffes gibt mit Kaliumferricyanid keinerlei Färbung. Da auch die Lösung des Hydrazodicarbonthiamid-Dimethyläthers in Säure, nach Kochen und Umwandlung, mit Ammoniak und Kaliumferricyanid keine Färbung gibt, so folgt, daß bei der Umwandlung in saurer Lösung nur Dithiourazol-dimethyläther und keine Spur Imino-thiourazol-Methyläther entstanden ist.

Das Nitrat scheidet sich beim Versetzen der schwefelsauren Lösung mit starker Salpetersäure in langen, feinen Nadeln ab. Schmp 95°.

Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung mit Silber-Ammoniakalzlösung als weißer amorpher Niederschlag.

0.1539 g Sbst.: 0.0625 g Ag.

$C_4H_6N_3S_2Ag$. Ber. Ag 40.3. Gef. Ag 40.6.

Benzoylderivat. Nach Schotten-Baumann dargestellt. Schmp. 95°. Unlöslich in Äther. Wie zu erwarten, ist es ein Mono-Benzooat. Die Benzoylgruppe muß hier jedenfalls an den Triazol-Stickstoff getreten sein; man ist daher berechtigt, dasselbe auch von den übrigen in dieser Mitteilung beschriebenen Benzoylderivaten anzunehmen.

0.1103 g Sbst.: 0.2021 g CO_2 , 0.0417 g H_2O , 0.1946 g $BaSO_4$. — 0.1423 g Sbst.: 20.4 ccm N (22°, 749.8 mm).

$C_{11}H_{11}ON_3S_2$. Ber. C 49.8, H 4.2, S 24.2, N 15.8.

Gef. » 50.0, » 4.2, » 24.2, » 16.0.

Dithiourazol-Monomethyläther (XV.).

2 g Dithiourazol-Dimethyläther wurden in einem kleinen Destillierkölbchen mit 4 ccm frisch dargegebener höchstkonzentrierter rauchender Jodwasserstoffsäure langsam zum Sieden erhitzt und die Säure vorsichtig abdestilliert; die zuerst fast farblose Lösung färbte sich gegen Schluß durch ausgeschiedenes Jod etwas bräunlich. Nach Abdestillieren des größten Teils der Säure wurde der Rückstand abgegossen und erstarrte dabei. In verd. Ammoniak ging er mit schwacher Farbe völlig in Lösung; beim Ansäuern mit Salzsäure schied sich sofort ein weißer Niederschlag von Dithiourazol-Monomethyläther ab; Ausbeute 0.4 g. Aus ziemlich viel Alkohol krystallisiert der Stoff in fast farblosen Nadelchen, die bei 250° zu sintern beginnen und bei 254° unter Aufschäumen schmelzen.

Weitaus bequemer stellt man diesen Monomethyläther aus Dithiourazol-Lösung dar, siehe unten, während für den Dimethyläther die obige Darstellungsweise die beste ist.

Der Monomethyläther ist sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform, spielend

löslich in Ammoniak und Sodalösung, unlöslich in Säuren, also stark sauer. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen gelblich weißen Niederschlag.

0.1071 g Sbst.: 0.0949 g CO₂, 0.0338 g H₂O, 0.3405 g BaSO₄. — 0.1208 g Sbst.: 30.7 ccm N (19°, 749.4 mm).

C₂H₅N₃S₂. Ber. C 24.5, H 3.4, S 43.5, N 28.6.
Gef. » 24.2, » 3.5, » 43.7, » 28.7.

Zum Konstitutionsnachweis wurde der Stoff in wenig Natronlauge gelöst, unter tropfenweisem Zusatz mit Dimethylsulfat geschüttelt, wobei sich schon etwas öliges Dimethyläther ausschied, dessen Abscheidung durch vorsichtigen Zusatz von verd. Essigsäure vervollständigt wurde. Nach einigem Stehen und Kratzen wurde er kristallisiert und konnte, aus Benzol-Ligroin umkristallisiert, nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als Dithiourazol-Dimethyläther identifiziert werden.

Die Ausbeute an Monomethyläther bei obigem Verfahren konnte durch zahlreiche Versuche nicht verbessert werden. In der sauren Mutterlauge konnte Dithiourazol nicht nachgewiesen werden: bei Versetzen mit Natriumacetat und Schütteln mit Dimethylsulfat entstand kein weiterer Monomethyläther (siehe beim Dithiourazol). Auch bei nochmaligem Abrauchen des isolierten Monomethyläthers mit Jodwasserstoff wurde dieser entweder unverändert zurückgewonnen, oder — namentlich bei höherem Erhitzen unter Druck — unter Schwefelwasserstoff-Bildung völlig zersetzt.

Dithiourazol-monomethyläther-Disulfid.

1 g des Mercaptans wurde in wenig kaltem Ammoniak gelöst und eine wäßrige Lösung von 2.4 g Kaliumferricyanid zugegeben. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel das Disulfid aus; nach Auswaschen und Umkristallisieren aus Alkohol begann es bei 201° zu sintern und schmolz bei 203°. Ausbeute quantitativ. In Alkohol, Eisessig und Aceton leichter löslich als das Mercaptan. Es ist noch ausgeprägt sauer; spielend löslich in Ammoniak; daneben aber auch schwach basisch: in nicht zu verdünnter Salzsäure löst es sich. Mit starker Salpetersäure scheidet sich das Nitrat aus.

0.0995 g Sbst.: 25.6 ccm N (22°, 749.6 mm).

C₆H₈N₆S₄. Ber. N 28.8. Gef. N 28.6.

Zur Darstellung von Dithiourazol (mitbearbeitet von Frl. F. Biellich) dient der

Trithio-allophansäure-Monomethylester,
CH₃.S.CS.NH.CS.NH₂.

Dieser Stoff ist von Rosenheim¹⁾ aus dem entsprechenden Kaliumsalz mit Jodmethyl erhalten worden. Wir stellen ihn ohne Isolierung der Zwischenstufen direkt aus Xanthanwasserstoff dar: Man bereitet nach der Vorschrift von Hantzsch²⁾ aus 25 g rohem Xanthanwasserstoff eine wäßrige Lösung von cyanimido-dithiokohlensäurem Kalium und sättigt diese, nach Abfiltrieren vom Schwefel, durch etwa einstündiges Einleiten mit Schwefelwasserstoff, bringt das teilweise auskristallisierte trithio-allophan-säure Kalium durch Wasserzusatz wieder in Lösung, fügt verd. Essigsäure bis zur beginnenden Trübung zu und schüttelt unter Kühlung mit überschüssigem Dimethylsulfat: Dabei scheidet sich der Monomethyläther als dicker, hellgelber Niederschlag ab, der schnell abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther bis zur Trockne gewaschen wird. Ausbeute 11–12 g. Dies Produkt ist für die Darstellung von Dithio-urazol genügend rein. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man hellgelbe Prismen, deren Schmelzpunkt wir, übereinstimmend mit Rosenheim, zu 164° fanden.

0.1274 g Sbst.: 0.1016 g CO₂, 0.0412 g H₂O, 0.5348 g BaSO₄.

C₇H₆N₂S₃. Ber. C 21.7, H 3.6, S 57.8.

Gef. » 21.8, » 3.6, » 57.7.

Dithio-urazol (V.).

Der bis 1914 als Dithio-urazol geführte Stoff ist Imino-thiobiazolthiol (IX.).

6 g Trithio-allophan-säure-Monomethylester werden mit 50 ccm Wasser übergossen, von einer Lösung von 2 g Hydrazinhydrat in 5 ccm Wasser zunächst die Hälfte zugegeben, erwärmt, bis Entwicklung von Methylmercaptan eintritt, darauf unter allmählicher Steigerung der Temperatur die zweite Hälfte der Hydrazinlösung allmählich zugesetzt und solange gekocht, bis kein Mercaptan mehr entweicht und die zuerst gelbe Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Meist geht bei dieser Operation schnell alles in Lösung; bei minder reinem Trithio-allophanester bleibt manchmal ein wenig dunkelgelber Rückstand, von dem heiß abfiltriert wird. Ebenso haben wir manchmal die Bildung eines fast farblosen, noch nicht näher untersuchten Stoffes beobachtet, welcher nach dem Erkalten in feinsten Nadelchen in geringer Menge auskristallisiert, mitunter auch erst beim Ansäuern ausfällt; aus reinem Trithioallophanester scheint dieser Stoff sich nicht zu bilden.

¹⁾ Rosenheim, Lévy und Grünbaum, B. 42, 2929 [1909].

²⁾ Hantzsch und Wolvekamp, A. 331, 284 [1904].

Die erhaltene Lösung wird mit 6 ccm konz. Salzsäure versetzt (wenn nötig von dem eben genannten Beiprodukt abfiltriert) und nun im Erlenmeyer-Kölbchen schnell auf 7—8 ccm eingedampft, stark abgekühlt, gekratzt und geschüttelt: dabei scheidet sich Dithiourazol als Brei von fast farblosen, undurchsichtigen Kryställchen ab, zusammen mit etwas Ammoniumchlorid und Hydrazin-Chlorhydrat. Man saugt ab und wäscht mit etwas eiskalter verd. Salpetersäure nach (wobei die Chlorhydrate in Lösung gehen). Das Produkt wird aus sehr wenig 2-n. Salzsäure umkrystallisiert (Eiskühlung, Kratzen!), schnell abgesaugt, mit wenig eiskalter, verd. Salpetersäure, dann mit Eisessig, zuletzt zur schnellen Trocknung mit Äther nachgewaschen. Man erhält so etwa 1 g Reinprodukt; jedoch gelingt die Isolierung nur bei genauer Einhaltung obiger Vorschrift und flottem Arbeiten; andernfalls erhält man nach dem Einengen viscose Massen, aus denen nur Chlorhydrate zur Krystallisation zu bringen sind; wahrscheinlich ist dann teilweise Oxydation oder teilweise Aufspaltung des Dithiourazols erfolgt, deren Produkte seine Krystallisation hindern; vorhanden ist es in jedem Falle reichlich.

Das Endprodukt darf bei Lösen in überschüssigem Ammoniak und Versetzen mit überschüssiger Kaliumferricyanid-Lösung keinerlei Gasentwicklung zeigen (Abwesenheit von Hydrazin) und sich nicht intensiv rot färben (Reaktion auf Imino-thiourazol). Eine gewisse Rotfärbung, die fast alle unsere Präparate nach 1—2 Min. gaben, schadet nicht; zwar kommt sie nicht dem Dithiourazol, sondern beigemengten Spuren von Imino-thiourazol zu, die aber, in Anbetracht der ungemeynen Empfindlichkeit der »Azo-Reaktion«, die Analysenwerte und den Schmelzpunkt nicht beeinflussen.

Die vereinigten Mutterlaugen, die die Hauptmenge des entstandenen Dithiourazols enthalten, kann man auf seinen Monomethyläther verarbeiten, der nach Zusatz von Natriumacetat und Schütteln mit Dimethylsulfat in guter Ausbeute sich ausscheidet und mit dem aus dem Dimethyläther erhaltenen Präparat identifiziert wurde. Selbstredend haben wir diesen Versuch auch mit dem reinen Dithiourazol in essigsaurer Lösung ausgeführt und dadurch seine Konstitution bewiesen; zur Sicherheit wurde der Monomethyläther noch wie oben in sein Disulfid und in den Dimethyläther übergeführt. Zurzeit verarbeiten wir die Mutterlaugen auf Oxydationsprodukte.

Dithiourazol bildet fast farblose Kryställchen und schmilzt bei 195—196°; diesen Schmelzpunkt haben wir bei allen Präparaten übereinstimmend gefunden. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Aus diesen Lösungen kann es nicht krystallisiert werden; bei sehr starkem Einengen entstehen z. T. unlösliche Oxydationsprodukte. Umkrystallisieren kann man es aus Eisessig, wobei es sich jedoch stark gelb färbt, sowie am besten aus wäßriger Salzsäure. Die

geringere Löslichkeit in Gegenwart von Säure erklärt sich aus seiner eigenen starken Säurenatur; Schon in sehr verdünnter wäßriger Lösung rötet es Lackmus. Beim Aufbewahren oxydiert es sich allmählich zu wasserunlöslichen Produkten, von denen es durch Lösen in Wasser, Abfiltrieren, Zusatz von etwas konz. Salzsäure und Einengen wieder befreit werden kann. Beim Versetzen der wäßrigen, am besten essigsäuren, Lösung mit Ferrichlorid, fällt nach vorübergehender Schwarzfärbung ein farbloses Oxydationsprodukt aus (charakteristisch). Dieses ist aber nicht einheitlich, und die Oxydation des Dithiourazols, obschon sie natürlich in der Bildung von Disulfiden besteht, noch nicht in allen Punkten klar; es scheint, daß sie der Oxydation des 1-Phenyl dithiourazols¹⁾ nicht analog ist. Sämtliche Oxydationsprodukte sind infolge der erhalten gebliebenen Triazol-Acidität in Ammoniak löslich.

0.1511 g Sbst.: 0.1015 g CO₂, 0.0343 g H₂O. — 0.0985 g Sbst.: 27.7 ccm N (20°, 750 mm, 33-proz. KOH). — 0.1363 g Sbst.: 0.4809 g BaSO₄.

C₂H₃N₃S₂. Ber. C 18.0, H 2.3, N 31.6, S 48.1.

Gef. » 18.3, » 2.5, » 31.8, » 48.4.

Silbersalze: In schwach salpetersaurer Lösung gibt Dithiourazol mit überschüssigem Silbernitrat einen gelben Niederschlag. Die Analysen, mit getrennt dargestellten Präparaten ausgeführt, zeigen, daß er aus annähernd reinem Disilbersalz besteht.

0.1082 g Sbst.: 0.0684 g Ag. — 0.2613 g Sbst.: 0.1612 g Ag.

C₂HN₃S₂Ag₂. Ber. Ag 62.2. Gef. Ag 63.2, 61.7.

In ammoniakalischer Lösung dagegen entsteht ein gelber Niederschlag, welcher das Trisilbersalz ist, in dem aller Wasserstoff durch Silber ersetzt ist:

0.0887 g Sbst.: 0.0630 g Ag, 0.0177 g CO₂, 0.0002 g H₂O.

C₂N₃S₂Ag₃. Ber. Ag 71.3, C 5.3, H 0.0.

Gef. » 71.0, » 5.4, » 0.0.

Diese Ergebnisse stehen mit denen beim Imino-thiourazol und mit der Formel des Dithiourazols im besten Einklang.

Imino-thiobiazol-thiol-Methyläther (XVI).

2 g Hydrazo-dicarbonthiamid-Monomethyläther wurden in einem kleinen Überschuß von 2-n. Salzsäure gelöst und gekocht. Dabei trat keinerlei Geruch nach Mercaptan oder Schwefelwasserstoff auf. Die Lösung wurde bis zum Einengen auf die Hälfte im Sieden erhalten, dann abgekühlt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Dabei fiel der Thio-methyläther in weißen kurzen Nadeln aus; Ausbeute 1.4 g. Aus ganz wenig Alkohol erhält man lange spitze Nadeln vom Schmp. 176—178°. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton.

¹⁾ E. Fromm, A. 361, 338 [1908].

0.1375 g Sbst.: 0.1246 g CO₂, 0.0435 g H₂O, 0.4396 g BaSO₄. — 0.1374 g Sbst.: 33.6 ccm N (18°, 757 mm).

C₂H₅N₃S₂. Ber. C 24.5, H 3.4, S 43.5, N 28.6.

Gef. » 24.7, » 3.5, » 43.9, » 28.6.

Der Äther ist stark basisch: spielend löslich in verd. Säuren, auch Essigsäure. Mit starker Salzsäure bildet er ein schwer lösliches Chlorhydrat; mit Salpetersäure keine Fällung. Ammoniakalische Kaliumferricyanid-Lösung ist ohne Einwirkung. Saure Eigenschaften sind im allgemeinen nicht merkbar; jedoch bildet der Stoff ein Silbersalz, in dem das Silber am Kern-Stickstoffatom haften dürfte:

Das Silbersalz entsteht, wenn die heiße wäßrige Lösung des Methyläthers in ammoniakalische Silberlösung gegossen wird, als gelber Niederschlag.

0.1570 g Sbst.: 0.0672 g Ag.

C₃H₄N₃S₂Ag. Ber. Ag 42.5. Gef. Ag 42.8.

Das der Formel XVI. für den Methyläther entsprechende freie Mercaptan, Imino-thiobiazol-thiol (IX.), wurde nach Freund und Busch durch Kochen von Hydrazo-dicarbonthiamid mit konz. Salzsäure dargestellt. Wir fanden es vorteilhaft, das feste Reaktionsprodukt (Gemisch von Thiol IX. und salzsaurem Thiobiazoldiimin X.) aus verd. Schwefelsäure zu krystallisieren; dabei erhält man das Thiol gleich rein in gelblichen Nadeln, während amorphe basische Verunreinigungen in Lösung bleiben; aus dem Filtrat kann durch Zusatz von konz. Salzsäure direkt das reine salzsaure Diimin abgetrennt werden.

Das Thiol wurde mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert und der Methyläther mit dem auf oben genannten Wege erhaltenen identifiziert.

Hydrazo-dicarbonthiamid-Monobenzyläther.

3 g gereinigtes Thiamid werden mit ca. 25 ccm Alkohol übergossen und unter Erwärmen gepulvertes Kaliumhydroxyd zugegeben, bis gerade alles gelöst ist, 6 g Benzylchlorid zugefügt und kurze Zeit lauwarm gehalten, bis Chlorkalium ausfällt. Dann wird in kaltes Wasser gegossen, der ausgefallene dicke Niederschlag mit Wasser und wenig Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält kurze derbe Nadeln vom Schmp. 148°. Schwer löslich in Chloroform und Äther, unlöslich in Benzol. Löslich in Natronlauge und Mineralsäuren.

0.1551 g Sbst.: 32.4 ccm N (23°, 751.4 mm).

C₉H₁₃N₄S₂. Ber. N 23.3. Gef. N 23.2.

Die Lösung des Monobenzyläthers in Schwefelsäure wurde kurze Zeit gekocht und dann mit Ammoniak übersättigt; der ausgeschiedene

Stoff wurde nach Schmelzpunkt (157°) und Misch-Schmelzpunkt als der von Busch durch Benzylieren des Thiols erhaltene Imino-thiobiazolthiol-benzyläther identifiziert.

Ebenso wurde die Lösung in Natronlauge gekocht und dann angesäuert; es fiel Benzyl-mercaptan und Imino-thiourazol aus, die durch Äther leicht getrennt werden konnten.

Hydrazo-dicarbonthiamid-Dibenzyläther.

2.3 g Natrium werden in ca. 30 ccm Alkohol gelöst, 5 g gereinigtes Thiamid zugegeben und unter Umschütteln Wasser zugefügt, bis alles gelöst ist, dann 12.6 g Benzylchlorid zugefügt und einige Minuten gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in kaltes Wasser gegossen. Der nach einigem Schütteln erstarrte Niederschlag besteht aus Dibenzyläther, etwas anhaftendem Benzylchlorid und etwas Monobenzyläther. Man trennt durch Ausziehen mit Äther, von dem fast nur der Dibenzyläther aufgenommen wird, der durch Ligroin-Zusatz in Eiskälte wieder abgeschieden wird; man krystallisiert ihn einmal aus Benzol und nochmals aus viel Ligroin um. Schmp. 94°. Sehr schöne, glänzende Blättchen erhält man durch nochmaliges Krystallisieren des Reinproduktes aus sehr wenig Alkohol. Spielend löslich in Äther, schwer in Wasser und Ligroin.

0.1452 g Sbst.: 22.1 ccm N (22°, 749.7 mm).

$C_{16}H_{18}N_4S_2$. Ber. N 17.0. Gef. N 16.9.

Der Dibenzyläther ist stark basisch. Wäßrige Säuren wirken freilich infolge von Oberflächen-Erscheinungen nicht ein; um diese aufzuheben, wurde der Stoff in ganz wenig Alkohol gelöst und dann die wäßrige Säure zugesetzt: bei Verwendung von Essigsäure entstand eine klare Lösung; mit Mineralsäuren dagegen fallen sofort schwerlösliche Salze aus. Gegen heiße Alkalilauge sowie gegen Erhitzen für sich ist der Dibenzyläther auffällig beständig. Kochen mit alkoholischer Kalilauge führt zur Zersetzung, unter deren Produkten nur Benzylmercaptan zu fassen war.

Dithiourazol-Dibenzyläther.

1 g Hydrazo-dicarbonthiamid-Dibenzyläther wurden in wenig Alkohol gelöst, 5 ccm 2-n. Schwefelsäure zugesetzt und das ausgeschiedene Sulfat isoliert. Da der Monobenzyläther kein schwerlösliches Sulfat bildet, so war seine Anwesenheit nunmehr ausgeschlossen. Das Sulfat wurde mit 5 ccm 2-n. Schwefelsäure zum Sieden gebracht. Zunächst tritt Lösung ein; nach einigem Kochen schied sich das Reaktionsprodukt als Öl aus, vollständiger nach Abkühlen und Ammoniak-Zusatz. Durch Kratzen wurde es zur Krystallisation gebracht. Nach

Umkrystallisieren aus Alkohol sintert es bei 108° und schmilzt bei 111°. Unlöslich in Wasser und Ligroin; leicht löslich in kaltem Äther, Aceton und Chloroform. Spielend löslich in Natronlauge, unlöslich in Säuren.

0.2334 g Sbst.: 28 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{16}H_{18}N_4S_2$. Ber. N 13.4. Gef. N 13.3.

Verhalten des Hydrazo-dicarbon-thianilids (II.)
gegen Alkalilauge.

Das Thianilid wurde in 2-n. Natronlauge gelöst und die Lösung in einem Destillierkolben 5—10 Min. gekocht. In dem übergegangenen Destillat konnten mittels der Chlorkalk-Reaktion geringe Mengen von Anilin nachgewiesen werden. Die abgekühlte alkalische Lösung gab beim Ansäuern unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung eine weiße Fällung, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol als das von Busch¹⁾ beschriebene Phenyl-anilino-thiourazol (VIII.) identifiziert wurde: Schmp. 205°. Methylieren mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung ergab den Methyläther, dessen Schmelzpunkt (226°) und sonstigen Eigenschaften ebenfalls mit den von Busch angegebenen Eigenschaften übereinstimmen. Auch diese Base bildet ein schwer lösliches Nitrat.

Hydrazo-dicarbon-thianilid-Dimethyläther.

4 g Thioanilid werden in 20 ccm 2-n. Natronlauge in der Kälte gelöst und unter Kühlung mit 5 g Dimethylsulfat geschüttelt, wobei der Dimethyläther ausfiel. Da dieser gegen Säure und Dimethylsulfat sehr empfindlich ist, so wurde, um letzteres vollkommen zu entfernen, das Rohprodukt mit Wasser, Alkohol und Äther gut nachgewaschen, dann mit kaltem Chloroform behandelt, vom Ungelösten abfiltriert und durch Äther-Zusatz der Dimethyläther in glitzernden Nadeln wieder abgeschieden. Nach Umkrystallisieren aus Essigester: Schmp. 140°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Aceton, Essigester, Benzol, Toluol.

0.1146 g Sbst.: 0.2447 g CO_2 , 0.0566 g H_2O , 0.1636 g $BaSO_4$. — 0.1299 g Sbst.: 19.3 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{16}H_{18}N_4S_2$. Ber. C 58.2, H 5.5, S 19.4, N 17.0.

Gef. » 58.2, » 5.5, » 19.6, » 16.9.

Der Dimethyläther löst sich in Säuren. Schon bei kurzem Erwärmen wird aber Methylmercaptan abgespalten, und nach dem Alkalischemachen fällt der oben erwähnte Phenyl-anilin-O-thiourazol-Methyläther (Schmp. 226°) aus. Ebenso wirkt Erwärmen in Kalilauge. Auch die heiße Lösung in Toluol gibt bei Zusatz einer Spur Dimethylsulfat sofort Abspaltung von Methylmercaptan, wobei sich der erwähnte Methyläther, der in Toluol unlöslich ist, abscheidet.

¹⁾ Busch und Ulmer, B. 35, 1712 [1902].