

Gegenstücke zu der hier geschilderten Dehydrierung des Dihydroanthracens sind die von Lavaux¹⁾ durchgeführten Umwandlungen von *meso*-Dimethyl-9.10-dihydro-anthracen und *meso*-Dimethyl-9.10-dichlor-anthracen durch Aluminiumchlorid in *meso*-Dimethyl-anthracen.

42. F. Arndt, E. Milde und F. Tschenschler: Ringschlüsse an schwefel-haltigen Dicarbohydraziden, II: Thio-urazol.

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

(Eingegangen am 6. Dezember 1921.)

In der ersten Mitteilung²⁾ war als allgemeine Regel bei den Ringschlüssen der schwefelhaltigen Dicarbohydrazide festgestellt worden, daß, wenn an der einen Molekelseite eine Abspaltung erfolgt und eines der am C-Atom der anderen Molekelseite haftenden Atome den 5-Ring schließt, bei Auswahl zwischen Ringschluß durch Stickstoff oder Schwefel, in neutralem oder saurem Medium der Schwefel in den Ring eintritt unter Bildung von Thio-biazolen, in alkalischem Medium dagegen bei den gleichen Stoffen der Stickstoff unter Bildung von Triazolen. Die Gültigkeit dieser Regel konnte aber nicht entschieden werden für den Fall, daß die primäre Abspaltung, für sich allein gedacht, nicht eine Cyanamid-, sondern eine Senfö- oder Isocyanat-Gruppe übrig lassen würde; denn bei den früher besprochenen Stoffen trat eine derartige Abspaltung in alkalischem Medium nicht ein. Inzwischen liegen nun auch zahlreiche Beispiele für diesen Fall vor, und es kann zusammenfassend vorausgeschickt werden, daß die Regel sich auch hier bestätigt hat: Die gleiche Abspaltung, die beim Erhitzen für sich oder mit Säure zu Thio-biazolen führt, gibt in alkalischem Medium die isomeren Triazole, und zwar hier Dithio- oder Monothio-urazol, bzw. substituierte Derivate davon. Nur in einem, unten kurz zu erwähnenden Falle wurde neben Triazol auch Thio-biazol erhalten.

In der vorliegenden Mitteilung sollen vorwiegend Versuche von Hrn. Tschenschler beschrieben werden, die sich ebenfalls auf schwefelhaltige Hydrazodicarbonamide beziehen, und zwar auf die Verbindungen I, II, III.

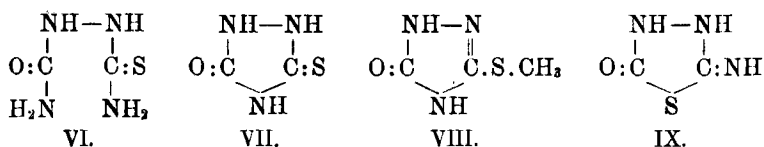
- I. $C_6H_5.NH.CO.NH.NH.CS.NH_2$. IV. $C_6H_5.NH.CO.NH.NH.C(:NH).SCH_3$.
 II. $C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CO.NH_2$. V. $C_6H_5.N:C(SCH_3).NH.NH.CO.NH_2$.
 III. $C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CS.NH_2$.

¹⁾ A. ch [8] 20, 433 [1910] = C. 1910, II 1386.

²⁾ Arndt und Milde, B. 54, 2089 [1921].

I. ist schon von Freund¹⁾ erhalten worden; II. und III. können aus Phenylsenföhl und Semicarbazid, bezw. Thio-semicarbazid leicht gewonnen werden. Untersucht wurde wesentlich das Verhalten in alkalischem Medium, weil nur dieses neue Gesichtspunkte und neue Stoffe erwarten ließ.

Das einfachste hier neu gewonnene Triazolderivat ist das Thio-urazol (VII). Auch dieser Name und Formel finden sich, wie die des Dithio-urazols und Imino-thio-urazols, schon in der Lehrbuch-Literatur, und zwar in Anwendung auf einen Stoff dieser Zusammensetzung vom Schmp. 177°, den Freund²⁾ aus Hydrazomonothiodicarbonamid (VI.) mit konz. Salzsäure erhielt.



Die Arbeiten von M. Busch³⁾, welche die von Freund für Dithio-urazol, Imino-thio-urazol usw. gehaltenen Stoffe als Thiobiazole erwiesen, gehen auf jene Verbindung nicht ein. Das von Freund beschriebene Verhalten des Stoffes widerlegt die von ihm angenommene Formel nicht ohne weiteres, denn er ist sauer; auch die genannte Bildungsweise spricht, selbst an Hand der nunmehr gewonnenen Regel, nicht eindeutig dagegen, denn man kann nicht ohne weiteres entscheiden, an welcher Seite der Molekel die Ammoniak-Abspaltung erfolgt: tritt sie an der schwefelhaltigen Seite ein, so kann der Schwefel nicht in den Ring eintreten⁴⁾, sondern es muß sich Thio-urazol bilden. Nun hat aber Freund den gleichen Stoff, wenn auch in geringer Menge, aus dem Hydrazid I mit Salzsäure erhalten; da hier der Ort der Anilin-Abspaltung feststeht, so liegt Auswahl zwischen Ringschluß durch N oder S vor, und in Anbetracht des sauren Mediums war von vornherein anzunehmen, daß letzterer erfolgt und der Stoff ein Thiobiazol ist. Bewiesen wird dies durch die tatsächliche Darstellung des isomeren Thio-urazols, welches durchaus verschieden ist (Schmp. 206°) und seine Konstitution durch Bildung eines Trisilbersalzes und eines charakteristischen Disulfides, sowie durch leichte Methylierbarkeit zum Methyläther (VIII.) klar verrät. Der Freundesche Stoff ist also Imino-thiobiazolon (IX.); eine Oxydierbarkeit zu Disulfid zeigt er dementsprechend auch nicht, während seine sauren Eigenschaften

¹⁾ M. Freund, B. 29, 2510 [1896].

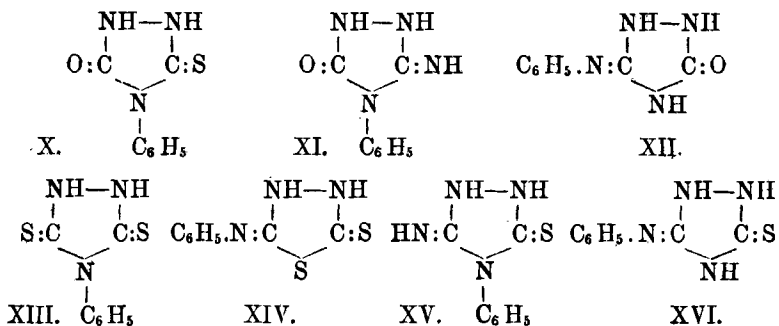
²⁾ M. Freund, a. a. O., 2509.

³⁾ M. Busch und W. Schmidt, B. 46, 2240 [1913]; M. Busch und H. Lotz, J. pr. [2] 90, 257 [1914].

⁴⁾ vergl. I. Mitt., S. 2090.

durch die Nachbarschaft von Carbonyl- und Hydrazogruppe genügend erklärt sind (siehe unten).

Das Hydrazid I. spaltet beim Kochen seiner alkalischen Lösung nebeneinander Anilin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff ab. Die Anilin-Abspaltung, welche die Hauptreaktion ist, führt zu Thio-urazol (VII.) (während Anilin-Abspaltung in saurem Medium, neben Aufspaltungsprodukten, Imino-thio-biazolon, (IX.), gibt). Das Thio-urazol wird aus der Reaktionsflüssigkeit am besten als primäres Natriumsalz isoliert, welches in der stark Na-haltigen Lösung ziemlich schwer löslich ist und aus dem mit Säure leicht das freie Thio-urazol zu gewinnen ist. Die gleichzeitige Ammoniak-Abspaltung ergibt, wie hier nicht anders möglich, 4-Phenyl-thio-urazol (X.), dessen Verhalten (starke Säure, Methylierung, Disulfid Bildung) der Formel durchaus entspricht. Das der H₂S-Abspaltung entsprechende Produkt XI. wurde bei diesem Versuch nicht gefaßt. Wohl dagegen erhält man dies 4-Phenyl-imino-urazol (XI.) glatt und ausschließlich aus dem S-Methyläther des Ausgangsstoffes (IV.) durch Kochen mit Alkali, wobei Methylmercaptan abgespalten wird. Auch dieses Triazol hat neben basischen noch saure Eigenschaften, die auf der .CO.NH-Gruppe beruhen.



Während bei Hydrazid I. in Alkali die Ammoniak-Abspaltung unter Bildung von X. geringfügige Nebenreaktion ist, tritt sie bei Verbindung II. mit Alkali fast ausschließlich ein, so daß X. auf diese Weise in guter Ausbeute darstellbar ist. Hier bedeutet seine Bildung eine neue Bestätigung unserer Regel; ferner beweist die Tatsache, daß derselbe Stoff X. aus beiden Verbindungen I. und II. entsteht, seine Konstitution mit Sicherheit. Auch der Methyläther (V.) von II. gibt beim Kochen mit Säure unter Ammoniak-Abspaltung den Methyläther von X., der auch aus X. durch direkte Methylierung entsteht (IV. dagegen ist gegen Säure auffällig beständig). Mit Alkali spaltet der Methyläther (V.) wiederum Mercaptan ab und gibt das mit XI.

isomere Anilino-urazol (XII.), bei dem, wegen der hinzukommenden Triazol-Acidität, die sauren Eigenschaften über die basischen stark überwiegen.

Aus dem Hydrazid III. werden beim Kochen der alkalischen Lösung nebeneinander Ammoniak und Schwefelwasserstoff abgespalten. Erstere Abspaltung ergibt 4-Phenyl-dithio-urazol (XIII.), letztere 4-Phenyl-imino-thio urazol (XV.). Beide sind sauer, fallen also beim Ansäuern zusammen aus, können aber durch Sodalösung getrennt werden, in der sich im wesentlichen nur das stärker saure Phenyl-dithio-urazol löst. Der bei der Ammoniak-Abspaltung zunächst verbleibende Molekelrest ist der gleiche wie bei der Abspaltung von Anilin aus dem entsprechenden zweifach phenyliertem Hydrazid, dem Hydrazodicarbonthianilid, $C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. Letztere Abspaltung ist aber nur in saurem oder neutralem Medium realisierbar¹⁾ und ergibt dort Anilido-thio-biazol-thiol (XIV., früher für XIII. gehalten). Die in Alkali erfolgende Bildung des isomeren Triazols (XIII.) zeigt, daß hier auch in eine intermediäre Senfölg-Gruppe der Stickstoff der anderen Molekelhälfte eingreift. Die Stoffe XIII. und XIV. sind äußerlich und im Schmelzpunkt nicht sehr verschieden; ihr Unterschied tritt aber u. a. bei der Methylierung scharf zutage, bei der XIV. einen Monomethyläther, XIII. dagegen einen Dimethyläther liefert; letzterer bildet ein schwerlösliches Nitrat (Triazol), ersterer nicht (Thiobiazol).

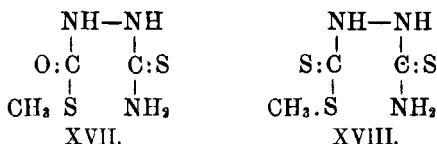
Die Konstitution des durch H_2S -Abspaltung entstehenden Stoffes als XV. geht aus der Bildungsweise, auch an Hand unserer Regel, nicht ohne weiteres hervor, da man zunächst nicht weiß, an welcher Seite der Molekel die H_2S -Abspaltung erfolgt ist; geschieht sie an der phenylierten Seite, so muß der Ringschluß in alkalischem Medium zum Anilino-thio-urazol (XVI.) führen, andernfalls zum 4-Phenyl-imino-thio-urazol (XV.); beide sind isomer und enthalten nur eine Mercaptogruppe. Die Frage wurde dadurch entschieden, daß Stoff XVI. aus Phenyl-dithio-biuret und Hydrazin dargestellt wurde²⁾, wo seine Bildungsweise eindeutig ist; er erwies sich von dem aus III. erhaltenen Isomeren als durchaus verschieden, letzterem kommt also die Formel XV. zu, wie übrigens auch aus dem Verhalten seiner Derivate hervorgeht. Demnach ist die H_2S -Abspaltung an der nicht phenylierten Seite erfolgt; dies ist insofern auffällig, als Hydrazodicarbonthianilid mit Alkali viel leichter H_2S abspaltet als das nichtsubstituierte Hydrazodicarbonthiamid³⁾.

¹⁾ vergl. I. Mitt. und Busch, a. a. O.

²⁾ B. 55, 14 [1922].

³⁾ vergl. I. Mitt., S. 2093 unten.

Was die Darstellung von Thio-urazol aus dem Hydrazid I. betrifft, so ist die hierbei zu erhaltende Menge, obschon die prozentische Ausbeute nicht schlecht ist, naturgemäß wegen des großen Gewichtsanteils des abgespaltenen Anilins und wegen der Nebenreaktionen nicht sehr groß. In größerer Menge stellt man es daher besser und bequemer aus dem Dicarbonhydrazid XVII. dar, welches beim Kochen in Alkali Methylmercaptan abspaltet und in Thio-urazol übergeht, das aus der eingekochten Lösung wiederum als Natriumsalz anfällt. Seine Bildung zeigt, ebenso wie die früher genannte, die Gültigkeit unserer Regel für intermediäre Isocyanat-Gruppe; der nach der Abspaltung zunächst verbleibende Molekelrest ist in beiden Fällen der gleiche.



Dieser Versuch, sowie die Darstellung von XVII. aus Thio-semicarbazid und Chlor-thiol-kohlensäure-methylester ist von Frl. F. Bielich ausgeführt worden im Rahmen einer Untersuchung über zahlreiche ähnlich gebaute Hydrazide mit nichtsubstituiertem Stickstoff, welche die Ringschluß-Gesetze weiter ausbaut und noch nicht ganz abgeschlossen ist. Da der eben genannte Versuch für das in dieser Mitteilung beschriebene Thio-urazol die beste Darstellungsweise abgibt, so sei er hier vorgehend mit erwähnt. Ebenso sei aus der genannten Versuchsreihe schon jetzt das Verhalten der entsprechenden 3-fach geschwefelten Verbindung XVIII. angeführt (erhalten durch Methylierung des aus Thio-semicarbazid, CS_2 und KOH entstehenden Kaliumsalzes): dieser Stoff spaltet beim Kochen mit Alkali ebenfalls Mercaptan ab, wobei nebeneinander Dithio-urazol und Imino-thiobiazol-thiol entstehen; hier also auch in alkalischem Medium teilweise das Thiobiazol. Bei intermediärer Senfölg-Gruppe scheint also die Bevorzugung der Triazol-Bildung in alkalischem Medium nicht so ausgesprochen zu sein.

Versuche.

Verhalten des Hydrazids I. gegen Natronlauge.

Das Hydrazid I. (nach M. Freund¹⁾ aus Thio-semicarbazid und Phenylisocyanat dargestellt, durch Lösen in Natronlauge, Filtrieren und Wiederausfällen gereinigt, Schmp. 217—218°, wird in der eben

¹⁾ B. 29, 2510 [1896].

nötigen Menge 2 n. Natronlauge gelöst, noch etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens 2-n. Natronlauge zugefügt und am absteigenden Kühler gekocht. Dabei geht reichlich Anilin über (als Benzanilid identifiziert), außerdem Ammoniak-Geruch. Nach etwa 25 Min. geht kein Anilin mehr über; man kocht noch 5 Min. weiter, kühlt dann ab, filtriert wenn nötig, säuert mit konz. Salzsäure an, kühlt und kratzt: dabei entweicht Schwefelwasserstoff, und es krystallisiert etwas Phenyl-thio-urazol (X.) aus. Das Filtrat davon enthält das Thio-urazol, wie daraus hervorgeht, daß eine Probe, mit Ferrichlorid versetzt und angekratzt, dessen Disulfid ausscheidet. Jedoch ist die Isolierung des Thio-urazols als solchen aus der sauren Flüssigkeit unbequem, da das viele Natriumchlorid stört. Man engt die Lösung noch etwas ein, bis Natriumchlorid-Abscheidung eben beginnt, macht mit konz. Ammoniak alkalisch, filtriert heiß vom Anorganischen ab, kühlt ab und kratzt an: hierbei krystallisiert das Mononatriumsalz des Thio-urazols reichlich in derben weißen Krystallen. Der Ammoniak-Zusatz hat nur die Bedeutung, einen zur Abscheidung des primären Natriumsalzes geeigneten Alkalitätsgrad zu schaffen; das Salz selbst enthält kein Ammonium, wie ausdrücklich festgestellt wurde.

Bei einem anderen Versuche wurde die saure Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, das Thio-urazol aus diesem Auszug mittels Jodlösung als Disulfid entfernt und wieder eingedampft: dabei blieb nur ein harziger Rückstand.

Thio-urazol (VII.).

Der bisher als Thio-urazol geführte Stoff ist Imino-thio-biazolon (IX.) Das erhaltene Natriumsalz wurde mit wenig Wasser und mit Alkohol nachgewaschen und eine Probe aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert. Glänzende Prismen, die sich als Mononatriumsalz mit 3 Mol. Krystallwasser erwiesen; das Wasser wird im Toluolkoher abgegeben, wobei die Krystalle matt werden und schrumpfen.

0.1306 g wasserhaltige Subst. verloren bei 105°: 0.0366 g. — 0.1394 g wasserhaltige Subst.: 0.0518 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}_3\text{SNa} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 28.0, Na 11.9.

Gef. » 28.0, » 12.0.

0.0940 g wasserfreie Subst.: 0.0432 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}_3\text{SNa}$. Ber. Na 16.5. Gef. Na 16.6.

Zur Gewinnung des freien Thio-urazols wird das Natriumsalz in wenig kalte, etwa 4-n. Salzsäure unter Umschütteln eingetragen, solange davon in Lösung geht. Dann wird angekratzt, worauf sich das freie Thio-urazol als weißer Krystallbrei abscheidet. Es wird

aus wenig verd. Salzsäure, oder besser aus Alkohol mit Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure, umkrystallisiert. Kleine weiße Krystalle, wasserfrei, Schmp. 206° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Stark sauer.

0.1220 g Sbst.: 0.0908 g CO₂, 0.0282 g H₂O, 0.2474 g BaSO₄. — 0.1136 g Sbst.: 35.4 ccm N (17°, 742 mm Partialdruck).

C₂H₃ON₃S. Ber. C 20.5, H 2.6, S 27.4, N 35.9.

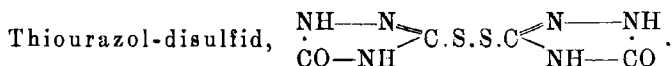
Gef. » 20.3, » 2.6, » 27.8, » 35.8.

Trisilbersalz.

Die schwach saure Lösung des Thio-urazols gibt mit Silbernitrat einen fast farblosen Niederschlag. Wird dagegen die Lösung des reinen Natriumsalzes mit überschüssiger ammoniakalischer Silberlösung versetzt, so fällt ein tiefgelber Niederschlag vom Trisilbersalze des Thiourazols.

0.1559 g Sbst.: 0.1159 g Ag.

C₂ON₃S Ag₃. Ber. Ag 73.9. Gef. Ag 74.3.



Die alkoholische Lösung des Thio-urazols reduziert alkoholische Jodlösung sofort. Wird letztere bis zum Stehenbleiben der Jodfarbe zugegeben, so krystallisiert nach Ankratzen das Disulfid aus. Dasselbe Disulfid erhält man aus angesäuerter wäßriger Thio-urazol-Lösung mit überschüssigem Ferrichlorid; nach Ankratzen scheidet es sich krystallisiert aus und wird aus ziemlich viel angesäuertem Wasser umkrystallisiert. Farblose, glänzende Nadelchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, Schmp. 246° unter Zersetzung, vorher Sintern. Die wasserfreie Substanz zeigt den gleichen Schmp. Das Disulfid ist noch ausgesprochen sauer (Triazol-Acidität und .CO.NH-Gruppe): es löst sich leicht in Ammoniak. Außerdem zeigt es aber auch schwach basische Eigenschaften: in starker Salzsäure löst es sich und wird beim Verdünnen hydrolytisch abgeschieden. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Kaliumferricyanid-Lösung nur Orange-Färbung, gleich darauf Stickstoff-Entwicklung. In Natronlauge tritt die Färbung kaum, die Stickstoff-Entwicklung stärker auf. Dies Verhalten scheinen alle Triazole zu zeigen, die an sich, ihrer Konstitution nach, zur »Azo-Reaktion« befähigt sind, aber in Nachbarschaft zur Hydrazogruppe ein Carbonyl enthalten, z. B. auch Urazol. Es sei von nun an kurz als »Urazol-Reaktion« bezeichnet.

0.0873 g wasserhaltige Sbst. verloren bei 105° 0.0117 g. — 0.1124 g wasserhaltige Sbst.: 0.0730 g CO₂, 0.0352 g H₂O. — 0.1244 g wasserhaltige Sbst.: 33.7 ccm N (20°, 751 mm Partialdruck).

C₄H₄O₂N₆S₂ + 2 H₂O. Ber. H₂O 13.4, C 17.9, H 3.7, N 31.3.

Gef. » 13.4, » 17.7, » 3.6, » 31.2.

Thio-urazol-methyläther (VIII).

Das Mononatriumsalz des Thio-urazols wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Dimethylsulfat verrieben: Krystallbrei des Methyläthers, der aus Wasser umkrystallisiert farblose, glänzende Krystallplättchen ohne Krystallwasser bildet. Schmp. nach Sintern bei 192—193°. In Wasser etwas schwerer löslich als das freie Thio-urazol, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in Ammoniak; löslich in starker Salzsäure, mit Wasser Hydrolyse. Mit Kaliumferrieyanid »Urazol-Reaktion«.

0.1210 g Sbst.: 0.1221 g CO₂, 0.0446 g H₂O.
 C₂H₅ON₃S. Ber. C 27.5, H 3.8.
 Gef. » 27.5, » 4.1.

Darstellung von Thio-urazol aus dem Hydrazid XVII.
(Frl. Bielich.)

Diese Darstellung ist bequemer und ergiebiger. Den Ausgangsstoff, das Hydrazid XVII., gewinnt man durch Lösen von 2 Mol. Thio-semicarbazid in der nötigen Menge heißen Wassers und Schütteln, anfangs in der Wärme, mit 1 Mol. Chlor-thiol kohlenensäure-methylester¹⁾, Cl.CO.SCH₃. Das Hydrazid scheidet sich nach kurzer Zeit aus, nach dem Erkalten fast quantitativ; aus dem Filtrat, welches die zweite Hälfte des Thio-semicarbazids als Chlorhydrat enthält, kann durch Zusatz von etwas konz. Ammoniak diese zweite Hälfte größtenteils zurückgewonnen werden.

Das Hydrazid XVII. bildet, aus viel Wasser umkrystallisiert, ein farbloses Krystallpulver, Schmp. 208° unter Zersetzung. Leicht löslich in Natronlauge, schwer in Ammoniak; löslich in viel heißem Alkohol und Aceton, kaum in Äther.

0.1051 g Sbst.: 0.0831 g CO₂, 0.0410 g H₂O, 0.2976 g BaSO₄.
 C₃H₇ON₃S₂. Ber. C 21.8, H 4.2, S 38.8.
 Gef. » 21.6, » 4.4, » 38.9.

Das Hydrazid XVII. wird in einem geringen Überschuß von 2-n. Natronlauge gelöst, die Lösung auf etwa den dritten Teil des Volums eingekocht (Abspaltung von Methylmercaptan), in der Hitze festes Chlorammonium zugegeben, solange solches sich leicht löst, und in einer Schale erkalten lassen. Nach einiger Zeit, nötigenfalls nach Kratzen oder Impfen, scheidet sich das oben beschriebene Natriumsalz des Thio-urazols reichlich aus. Weitere Aufarbeitung

¹⁾ Darstellung und Eigenschaften des Chlor-thiol-kohlenensäure-methylesters sollen später in einem anderen Zusammenhange beschrieben werden.

wie oben. Das so erhaltene Thio-urazol und seine Derivate wurden mit den auf dem erstgenannten Wege erhaltenen identifiziert.

S-Methyläther des Hydrazids I. (IV).

Das Hydrazid I. gibt, in der nötigen Menge Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt, eine feste Ausscheidung des Methyläthers. Das Rohprodukt ist meist rosa gefärbt; beim Lösen in heißem Alkohol verschwindet die Farbe, und beim Erkalten kristallisiert der reine Stoff in weißen, seidigen Nadeln. Schmp. unscharf bei 147° (unter Aufschäumen, etwas von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig). Leicht löslich in verd. Schwefelsäure; mit Salzsäure und Salpetersäure scheiden sich schwer lösliche Salze ab. Aus der schwefelsauren Lösung konnte nach halbstündigem Kochen durch Wiederausfällen mit Ammoniak der Stoff unverändert zurückgenommen werden.

0.1523 g Sbst.: 32.5 ccm N (19°, 753 mm Partialdruck).

$C_9H_{12}ON_4S$. Ber. N 25.0. Gef. N 24.7.

4-Phenyl-imino-urazol (XI).

Der eben beschriebene Methyläther ist als solcher in Natronlauge unlöslich. Beim Kochen mit wenig Natronlauge geht er dagegen unter Entwicklung von Methylmercaptan in Lösung; nach dem Erkalten scheidet sich nichts aus, erst nach Ansäuern mit Eisessig kristallisiert das durch Mercaptan-Abspaltung und Ringschluß entstandene Phenyl-imino-urazol aus. Aus Wasser umkristallisiert, bildet es weiße, glänzende Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten. Schmp. 231—232°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. In konz. Mineralsäuren löslich (mit Salpetersäure Nitrat-Ausscheidung; Triazolbase!), in verd. Essigäure unlöslich. Löslich in Natronlauge, auch in starkem Ammoniak. Die alkalische Lösung gibt mit Kaliumferri-cyanid-Lösung erst Orange-Färbung, dann Stickstoff-Entwicklung: Urazol-Reaktion.

0.1418 g Sbst.: 39.0 ccm N (17°, 745 mm Partialdruck).

$C_8H_8ON_4$. Ber. N 31.8. Gef. N 31.7.

Hydrazid II.

5.6 g Semicarbazid-Chlorhydrat werden mit 2.7 g wasserfreiem Natriumcarbonat in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, 6.8 g Phenylsenföhl und die zur Lösung nötige Menge Alkohol zugegeben und erwärmt. Bald scheidet sich das Hydrazid in Blättchen aus, nach dem Erkalten fast quantitativ. Aus viel Alkohol umkry-

stallisiert, bildet es glänzende, flache Nadelchen vom Schmp. 198°. Leicht löslich in Natronlauge.

0.1604 g Sbst.: 36.8 ccm N (17°, 745 mm Partialdruck).

$C_8H_{10}ON_4S$. Ber. N 26.7. Gef. N 26.5.

4-Phenyl-thio-urazol (X).

Die Gewinnung dieses Stoffes aus dem Hydrazid I wurde oben erwähnt. Viel besser stellt man ihn aus dem isomeren Hydrazid II dar. Die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate wurden, ebenso wie die des daraus zu erhaltenden Methyläthers, miteinander identifiziert. Das Hydrazid II wird in der nötigen Menge 2-n. Natronlauge gelöst und die Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Stde. ohne Rückfluß gekocht. Anfangs schwacher Isonitril-Geruch, im übrigen dauernd Ammoniak-Entwicklung. Die erkaltete Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei nur schwacher Schwefelwasserstoff Geruch auftritt; das Reaktiponsprodukt scheidet sich dabei anfangs meist ölig aus, wird aber schnell krystallisiert. Nach einigem Schütteln in der Kälte wird abgesaugt und der Niederschlag mit nicht zu viel kaltem, verd. Ammoniak geschüttelt: der größte Teil geht in Lösung, der Rückstand besteht aus unverändertem Ausgangsstoff und geringen Mengen eines bräunlichen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Produktes. Der Ammoniak-Auszug wird ohne Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert; nach dem Erkalten krystallisiert Phenyl-thio-urazol in guter Ausbeute aus. Einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser ergibt lange, derbe, farblose Prismen. Diese enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Beim Erwärmen im Toluol-Kocher auf 105° sintern sie langsam zu einer fast flüssigen Masse zusammen, die dann wieder fest wird und nunmehr wasserfrei und hellgelb gefärbt ist. Dies wasserfreie Produkt schmilzt bei 196°. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen, bei der üblichen Erhitzung, bei 130—136° stark zusammen, oft vollständig; dann beobachtet man Heraufdestillieren des Krystallwassers, die Masse wird wieder fest und schmilzt nun bei 196°. Der Stoff ist in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich. Er ist stark sauer, in verd. Ammoniak spielend löslich.

0.3528 g wasserhaltige Sbst. verloren bei 105° 0.0318 g. — 0.1376 g desgl. 0.0106 g.

$C_8H_7ON_3S + H_2O$. Ber. H_2O 8.5. Gef. H_2O 8.0, 9.0.

Die Ungenauigkeit der Werte beruht darauf, daß es schwer ist, die Krystalle ohne beginnende Abgabe des Krystallwassers ganz von Feuchtigkeit zu befreien.

0.1232 g wasserfreie Sbst.: 0.2266 g CO_2 , 0.0399 g H_2O , 0.1510 g $BaSO_4$.

$C_8H_7ON_3S$. Ber. C 49.7, H 3.6, S 16.6.

Gef. » 50.2, » 3.6, » 16.8.

kühlen scheidet sich alsbald oder nach einigem Kratzen das Anilino-urazol als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Aus heißem Wasser kleine, weiße, wasserfreie Kryställchen vom Schmp. 238°. Der Stoff ist im Wasser schwerer löslich als das isomere 4-Phenyl-imino-urazol, er ist erheblich schwächer basisch, in verd. Säure unlöslich, nur in starker Salzsäure löslich (mit starker Salpetersäure Braunfärbung und Gasentwicklung); andererseits ist er stärker sauer als das Isomere; schon in verd. Ammoniak leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Kaliumferricyanid schön rote, wenn auch nicht sehr intensive Färbung ohne Stickstoff-Entwicklung; in Natronlauge mit Kaliumferricyanid tritt zuerst auch die rote Farbe auf, dann aber Stickstoff-Entwicklung unter allmählichem Verschwinden der Farbe und Isonitril-Geruch: »Urazol Reaktion«.

0.1425 g Sbst.: 39.1 ccm N (17°, 745 mm Partialdruck).

$C_8H_8ON_4$. Ber. N 31.8. Gef. N 31.7.

Monophenyl-hydrazodicarbonthiamid (III).

6 g Thio-semicarbazid werden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, 7.3 g Phenylsenföl und die zum Lösen in der Hitze nötige Menge Alkohol zugegeben und das Ganze kurze Zeit gekocht. Bald scheidet sich das Hydrazid in glänzenden Blättchen ab, nach dem Erkalten fast quantitativ. Aus viel Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 180°. Zur weiteren Verarbeitung genügt das Rohprodukt.

0.1190 g Sbst.: 0.1852 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.0616 g Sbst.: 0.1264 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}N_4S_2$. Ber. C 42.4, H 4.4, S 28.3.

Gef. » 42.5, » 4.3, » 28.2.

Verhalten des Hydrazids III gegen Natronlauge.

5 g des Hydrazids III werden in etwa 100 ccm 2-n. Natronlauge gelöst und ungefähr $\frac{3}{4}$ Std. stark gekocht; dabei entweicht Ammoniak, kein Anilin. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung mit starker Salzsäure angesäuert, wobei Schwefelwasserstoff entweicht und ein dichter Niederschlag sich ausscheidet, welcher ein Gemisch von 4-Phenyl-dithio-urazol und 4-Phenyl-imino-thio-urazol ist; die Menge des letzteren überwiegt. Zur Trennung wird das Gemisch mit kalter $\frac{1}{2}$ —1 n. Sodalösung geschüttelt; dabei geht Phenyl-dithio-urazol in Lösung, Phenyl-imino-thio-urazol bleibt ungelöst. Ganz quantitativ ist diese Trennung zunächst nicht; jedoch werden beide Stoffe dann beim Umkrystallisieren leicht rein erhalten.

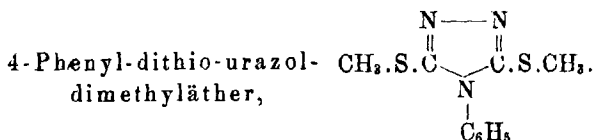
4-Phenyl-dithio-urazol (XIII.).

Der bis 1913 unter dieser Formel geführte Stoff ist Anilido-thiobiazol-thiol (XIV.). Der wie eben beschrieben erhaltene Soda-Auszug läßt beim Ansäuern das Phenyl dithio-urazol als Krystallbrei ausfallen, der abgesaugt, schnell nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert wird; man beschleunigt die Krystallisation durch Ankratzen, da der Stoff sich durch Oxydation leicht gelb färbt. In reinem Zustande erhält man ihn so als kleine, weiße, derbe Krystalle, die bei 216° unter Zersetzung schmelzen. Er ist, wie schon seine Löslichkeit in Sodalösung zeigt, stark sauer. Da die Ammoniakabspaltung aus dem Hydrazid III rein formal auch das isomere Anilino-thiobiazolthiol (XIV.) ergeben kann, so wurde auf die Unterscheidung beider Stoffe Wert gelegt. Das Thiobiazol soll nach Freund¹⁾ und Busch²⁾ unscharf bei 219° schmelzen; wir fanden seinen Schmelzpunkt an einem aus Hydrazodicarbonthianilid hergestellten Präparat, unscharf bei 217°, also fast gleich mit unserem Stoffe; ein Gemisch beider schmolz aber schon bei 180—185°. Klarer wird der Unterschied beider bei der Methylierung (siehe unten).

0.1214 g Subst.: 0.2046 g CO₂, 0.0418 g H₂O, 0.2728 g BaSO₄. — 0.1367 g Subst.: 25 ccm N (19°, 736 mm Partialdruck).

C₈H₇N₃S₂. Ber. C 45.9, H 3.4, S 30.6, N 20.1.

Gef. » 46.0, » 3.8, » 30.8, » 20.7.



Phenyl-dithio-urazol wird in verd. Ammoniak gelöst und mit Dimethylsulfat unter Kühlung geschüttelt; nach Ankratzen scheidet sich der Dimethyläther ab, der nach Absaugen und Trocknen in Benzol gelöst, wenn nötig filtriert und durch Ligroin-Zusatz zur Krystallisation gebracht wird. Lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 132.5°. Der Methyläther des Thiobiazolthiols (XIV.) schmilzt bei 127°, ein Gemisch beider schmolz bei 90—100°. Außerdem erweist die Analyse unseren Stoff als Dimethyläther; der Ausgangsstoff muß also zwei Mercaptogruppen enthalten.

Der Dimethyläther ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in Wasser und Ligroin. Er ist lediglich ausgesprochen basisch, leicht löslich in verd. Säure; mit verd. Salpetersäure scheidet sich ein schwer lösliches Nitrat aus, das bei 141° schmilzt (Triazol).

¹⁾ B. 28, 955 [1895].

²⁾ B. 46, 2245 [1913].

Der Methyläther des Anilido thiobiazolthiols gibt kein schwer lösliches Nitrat.

0.1148 g Sbst.: 0.2140 g CO₂, 0.0474 g H₂O, 0.2266 g BaSO₄. — 0.1326 g Sbst.: 20.3 ccm N (19°, 758 mm Partialdruck).

C₁₀H₁₁N₃S₂. Ber. C 50.6, H 4.7, S 27.0, N 17.7.

Gef. » 50.8, » 4.6, » 27.1, » 17.9.

Disulfide des 4-Phenyl-dithio-urazols.

Durch Oxydation geht das 4-Phenyl-dithio-urazol, ähnlich wie das einfache Dithio-urazol und ähnliche Dimercaptane, in verschiedene Disulfide über. Wird das freie Mercaptan in der eben nötigen Menge Natronlauge gelöst und Kaliumferrieyanid-Lösung zugegeben, so fällt ein gelber Niederschlag. Dies Disulfid ist in verd. Ammoniak mit tiefgelber Farbe leicht löslich, enthält also noch Mercaptogruppen. Es wurde mit Essigsäure wieder ausgefällt und durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt. Es schmilzt dann sehr unscharf bei etwa 160–180°. In heißem Eisessig geht es zunächst leicht in Lösung; dann aber scheidet sich, offenbar infolge von weiterer Oxydation, ein Produkt aus, das nun zur Lösung in der Hitze viel mehr Eisessig braucht und nach dem Erkalten in hellgelben Kryställchen sich ausscheidet, die scharf bei 228° schmelzen. Das gleiche Produkt erhält man aus der alkoholischen Lösung des Mercaptans mit Jodtinktur: letztere wird beim Zutropfen sofort reduziert; an der Einfallsstelle scheidet sich jedesmal ein mißfarbener, amorpher Niederschlag ab, der aber beim Umschütteln verschwindet. Wird Jodlösung bis zum Stehenbleiben der Jodfarbe zugesetzt, so bleibt die Lösung zunächst klar, läßt aber nach einiger Zeit das genannte Disulfid vom Schmp 288° auskrystallisieren. Auch dieses löst sich aber noch leicht in Ammoniak, enthält also ebenfalls noch Mercaptogruppen. Eine Feststellung der Oxydationsstufe und damit der Molekülgröße durch Titration mit Jod war des unscharfen Umschlags wegen nicht durchführbar. Eine völlige Oxydation zu alkali-unlöslichen Produkten wurde nicht erreicht; mit überschüssigem Ammoniak und überschüssigem Kaliumferrieyanid trat keine bleibende Fällung, sondern anscheinend weitgehende Zersetzung ein.

Die Analyse gibt natürlich über die Oxydationsstufe keinen Aufschluß.

0.0990 g Sbst.: 0.1666 g CO₂, 0.0272 g H₂O, 0.2224 g BaSO₄.

C₁₆H₁₂N₆S₄. Ber. C 46.1, H 2.9, S 30.8.

Gef. » 45.9, » 3.1, » 30.9.

4-Phenyl-imino-thio-urazol (XV.).

Der beim Behandeln des aus dem Hydrazid III mit Natronlauge und Ansäuern erhaltenen Produktes mit Sodalösung ungelöst gebliebene Anteil wird ausgewaschen und aus viel Alkohol umkrystallisiert, wenn nötig zweimal. Man erhält so lange, flache, in reinem Zustand farblose Nadeln. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser; im

Schmelzpunktröhrchen wird dies etwas über 100° unter Knistern und Schrumpfen abgegeben, Schmp. dann 267—268°. Die im Toluol-Kocher entwässerte Substanz zeigt gleichen Schmelzpunkt.

0.3020 g Sbst. verloren bei 105° 0.0262 g.

$C_8H_8N_4S + H_2O$. Ber. H_2O 8.6. Gef. H_2O 8.7.

0.1136 g wasserfreie Sbst.: 0.2089 g CO_2 , 0.0440 g H_2O , 0.1378 g $BaSO_4$.

$C_8H_8N_4S$. Ber. C 50.0, H 4.2, S 16.7.

Gef. » 50.2, » 4.3, » 16.7.

Der Stoff ist ausgesprochen sauer, wenn auch weniger als das Phenyl-dithio-urazol; er löst sich leicht in Natronlauge, schwerer in Ammoniak, kaum in Sodalösung. Daß die Acidität auf einer tautomereren Mercaptogruppe beruht, folgt aus der leichten Methylierbarkeit.

Methyläther des 4-Phenyl-imino-thio-urazols.

Das Phenyl-imino-thio-urazol wird in wenig 2-n. Natronlauge gelöst und unter Umschütteln tropfenweise, unter Vermeidung eines Überschusses, Dimethylsulfat zugesetzt; dabei scheidet sich unter spontaner Erwärmung der Methyläther ab, zuerst meist als Öl, das aber bald krystallisiert. Er wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Schön seidglänzende Nadeln, die $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten; im Toluol-Kocher wird letzteres abgegeben, wobei die Krystalle matt werden. Der wasserhaltige Stoff sintert bei etwa 117° stark zusammen, wird dann wieder fest und schmilzt bei 165°. Schmelzpunkt des wasserfreien Stoffes 168°. Spielend löslich in Alkohol, leicht auch in heißem Wasser. Der Methyläther ist lediglich ausgesprochen basisch: unlöslich in Natronlauge, also keine Triazol-Acidität, leicht löslich in verd. Säuren, auch verd. Essigsäure; mit verd. Salpetersäure Ausscheidung eines schwer löslichen Nitrates vom Schmp. 168° unter Zersetzung (Triazolbase!).

0.1156 g wasserfreie Sbst.: 27.7 ccm N (17°, 740 mm Partialdruck).

$C_9H_{10}N_4S$. Ber. N 27.2. Gef. N 27.5.

0.1320 g wasserhaltige Sbst. verloren bei 105° 0.0054 g.

$2 C_9H_{10}N_4S + H_2O$. Ber. H_2O 4.2. Gef. H_2O 4.1.

Für den Grundstoff (XV.) ergibt sich also: Er muß eine tautomere Mercaptogruppe enthalten, ein Triazol-Derivat sein und am Kern-Stickstoff in Stellung 4 substituiert sein, da seinem Methyläther die Triazol-Acidität fehlt, welche dem Methyläther des isomeren Anilino-thio-urazols (XVI.) erhalten bleibt. Aus all dem folgt die Formel XV mit Sicherheit.

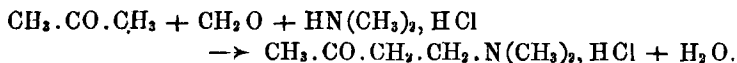
Anomal ist dagegen das Verhalten bei der Oxydation. Wird zu der alkoholischen Lösung des Mercaptans verd. Jodtinktur zugetropft, so wird nur eine ganz geringe Menge davon entfärbt; von da an bleibt die Flüssigkeit braun und scheidet auch bei längerem Stehen kein Disulfid aus. Anscheinend reagiert der Stoff nur in alkalischem Medium in der Mercapto-Form. Wird zu der Lösung in 4-n. Ammoniak Kaliumferricyanid-Lösung zugetropft, so wird diese offensichtlich reduziert; an der Einfallsstelle scheidet sich ein amorpher Niederschlag ab, der aber beim Umschütteln verschwindet; schließlich tritt auch mit einem Überschuß von Kaliumferricyanid keine Ausscheidung ein; anscheinend ist das Disulfid unbeständig und wird weitergehend zersetzt. Die Lösung in wenig Natronlauge scheidet mit Kaliumferricyanid einen schmutzig-gelben, amorphen Niederschlag aus. Dieser besteht aber wahrscheinlich nicht aus Disulfid; denn ein ähnliches Verhalten zeigt auch der Methyläther, bei dem Disulfid-Bildung nicht in Frage kommt. Wird dieser in soviel heißem Wasser gelöst, daß er sich in der Kälte nicht ausscheidet, und mit etwas Natronlauge und Kaliumferricyanid versetzt, so fällt ein schmutzig-ockergelber, amorpher Niederschlag, der in Säuren und Basen unlöslich ist. Mit der »Azo-Reaktion« hat dies Verhalten nichts gemein, spricht also nicht gegen die Formel. Eine Erklärung fehlt aber; anscheinend tritt weitgehende Zersetzung ein.

43. C. Mannich und G. Heilner: Synthese von β -Ketobasen aus Acetophenon, Formaldehyd und Aminsalzen.

[Mitteilung aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1921.)

Wie der eine von uns (M.) gezeigt hat, reagieren manche Ketone leicht mit Formaldehyd und Aminsalzen unter Bildung der Salze von β -Amino-ketonen, z. B.:



Die Reaktion war bisher an einigen aliphatischen Ketonen¹⁾, sowie dem Cyclohexanon²⁾ studiert worden. Vorliegende Arbeit soll eine Synthese von β -Amino ketonen aus Formaldehyd, Aminsalzen und Acetophenon, als einem Vertreter der fettaromatischen Ketone, behandeln. Das Verhalten von Acetophenon gegen Formaldehyd und Ammoniumchlorid ist bereits vor längerer Zeit von Tollens und seinen Mitarbeitern v. Marle³⁾ und Schäfer⁴⁾ untersucht worden. Ihre Ergebnisse sind aber ziemlich unbeachtet geblieben.

¹⁾ Ar. 255, 261 [1917].

²⁾ B. 53, 1874 [1920].

³⁾ B. 36, 1351 [1903].

⁴⁾ B. 39, 2181 [1906].