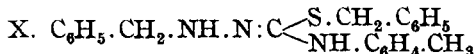


$C_{22}H_{23}N_3S$ und könnte nach folgender Summen-Gleichung entstanden sein:
 $C_{16}H_{20}O_2N_4S + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl = CO_2 + NH_3 + HCl + C_{22}H_{23}N_3S$.

Da weder VIII noch IX die Möglichkeit bieten, daß ein Kohlenstoffatom als CO_2 austreten kann, ohne daß gleichzeitig entweder Schwefel oder ein Toluidinrest verloren geht, so liegt die Annahme nahe, daß nicht ein Benzylrest, sondern zwei eingetreten und dafür Toluidin neben Kohlendioxyd ausgetreten sind: $C_{16}H_{20}O_2N_4S + 2 C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl = CO_2 + 2 HCl + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_{22}H_{23}N_3S$. Der so entstandenen Verbindung käme dann die Formel X zu:



Zur weiteren Stützung der hypothetischen Formeln V—X werden die Untersuchungen fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

3,5-Di-*o*-toluidino-[4-thio-1,2-diazol], $C_{16}H_{16}N_4S$ (III).

I. 3 g Di-*o*-tolyl-hydrazodithiodicarbonamid werden mit 7 g Benzoylchlorid bis zur klaren Lösung erhitzt und etwa 1—2 Min. weiter gekocht. Nach dem Erkalten wird reichlich Alkohol zugesetzt, die Fällung abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 220° . Gibt, mit dem von Fromm und Soffner auf anderem Wege dargestellten 3,5-Di-*o*-toluidino-[4-thio-1,2-diazol] gemischt, keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.0798 g Sbst.: 0.1902 g CO_2 , 0.0394 g H_2O . — 0.1264 g Sbst.: 20.7 ccm N (22° , 749 mm).

$C_{16}H_{16}N_4S$. Ber. C 64.82, H 5.44, N 18.91. Gef. C 65.02, H 5.53, N 18.68.

II. Nach Praphulla Chandra Guha⁵⁾: a) Di-*o*-tolyl-hydrazodithiodicarbonamid wird mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid etwa $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht, dann mit Wasser versetzt und bis zur Abscheidung eines schmutzigen Niederschlages erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 250° . b) Obige Verbindung wird unter Rückfluß etwa 1 Stde. mit etwa 2-n. Lauge gekocht, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert, die entstandene Fällung abfiltriert. Aus Alkohol Schmp. 220° .

3,5-Di-*o*-toluidino-[4-thio-1,2-diazol]-dibenzoat, $C_{30}H_{24}O_2N_4S$.

I. 3 g Di-*o*-tolyl-hydrazodithiodicarbonamid werden mit 15 g Benzoylchlorid unter Rückfluß etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Alkali und Wasser gewaschen oder mit Alkohol aufgekocht; der Rückstand aus Alkohol weiße, verfilzte Nadeln. Schmp. 252° . Gibt, mit dem von Fromm und Soffner auf anderem Wege dargestellten Dibenzoat des obigen Diazols gemischt, keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

II. 3,5-Di-*o*-toluidino-[4-thio-1,2-diazol] (III) wird mit überschüssigem Benzoylchlorid $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht, das Reaktionsprodukt wie bei I behandelt.

III. 3-Thio-4-*o*-tolyl-5-toluidino-1,2,4-triazol (IV) wird mit überschüssigem Benzoylchlorid etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht, das Reaktionsprodukt wie bei I behandelt.

0.1034 g Sbst.: 10.1 ccm N (22° , 751 mm). — 0.0976 g Sbst.: 0.0464 g $BaSO_4$.
 $C_{30}H_{24}O_2N_4S$. Ber. N 11.11, S 6.35. Gef. N 11.17, S 6.52.

⁵⁾ Am. Soc. 45, 1036.

Verbindung $C_{23}H_{24}O_3N_4S$ (Schmp. 156°) (V oder VI).

I. Di-*o*-tolyl-hydrzodithiodicarbonamid wird nach Schotten-Baumann benzoyliert, nach dem Waschen mit Lauge, Wasser und Alkohol aus Alkohol umkrystallisiert; derbe Nadeln, Schmp. 156°.

II. 3-Thio-4-*o*-tolyl-5-*o*-toluidino-1.2.4-triazol (IV) wird nach Schotten-Baumann benzoyliert und wie unter I weiter behandelt.

0.0815 g Sbst.: 0.1900 g CO_2 , 0.0385 g H_2O . — 0.1072 g Sbst.: 11.8 ccm N (11°, 742 mm). — 0.2292 g Sbst.: 0.1277 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{24}O_3N_4S$. Ber. C 63.27, H 5.54, N 12.84, S 7.35. Gef. C 63.60, H 5.29, N 12.92, S 7.65.

Verbindung $C_{23}H_{20}ON_4S$ (Schmp. 188°) (VII).

Die Verbindung $C_{23}H_{24}O_3N_4S$ vom Schmp. 156° wird mit wenig Benzoylchlorid (etwa 1:2 oder 1:3) bis zur klaren Lösung erwärmt und dann noch 2–3 Min. gekocht, nach dem Erkalten reichlich Alkohol zugesetzt; nach längerem Stehen, schneller beim Eindunsten im Vakuum scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Aus Alkohol weiße Blättchen, Schmp. 188°. Gibt, mit der von Fromm und Soffner auf anderem Wege dargestellten Verbindung von gleicher Zusammensetzung gemischt, keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem unten beschriebenen Spaltprodukt durch Erhitzen mit Benzoylchlorid.

Verbindung $C_{16}H_{20}O_2N_4S$ (Schmp. 154°) (VIII oder IX).

1 g vom Stoff (Schmp. 188°) wird mit 10 ccm etwa 2-n. alkoholischer Kalilauge 1½ Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser gefällt. Aus Alkohol feine Nadeln, Schmp. 154°. Gibt, mit dem von Fromm und Soffner dargestellten Spaltprodukt des Stoffes vom Schmp. 188° gemischt, keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.0680 g Sbst.: 0.1444 g CO_2 , 0.0366 g H_2O .

$C_{16}H_{20}O_2N_4S$. Ber. C 57.80, H 6.00. Gef. C 57.93, H 6.02.

Wird dieser Stoff mit überschüssigem Benzoylchlorid etwa ½ Stde. gekocht und nach dem Erkalten mit viel Alkohol versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der sich nach Umkrystallisieren aus Alkohol als identisch mit der Verbindung $C_{23}H_{20}ON_4S$ vom Schmp. 188° erweist.

Verbindung $C_{22}H_{23}N_3S$ (Schmp. 112°) (X).

3.6 g des Spaltproduktes $C_{16}H_{20}O_2N_4S$ (VIII oder IX) werden in einer Lösung von 0.5 g Ätznatron in Alkohol gelöst, dann 1.3 g Benzylchlorid zugesetzt und etwa 15 Min. auf dem Wasserbade gekocht; nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert, die Mutterlauge genau mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und die (nötigenfalls bei vorsichtigem Eindunsten) entstandene Fällung aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmp. 112°.

0.0886 g Sbst.: 0.2382 g CO_2 , 0.0468 g H_2O . — 0.0872 g Sbst.: 9.2 ccm N (28°, 749 mm). — 0.0780 g Sbst.: 0.0522 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{23}N_3S$. Ber. C 73.08, H 6.41, N 11.63, S 8.87. Gef. C 73.34, H 5.91, N 11.79, S 9.19.

4-*o*-Tolyl-5-*o*-toluidino-1.2.4-triazol-3-disulfid, $C_{32}H_{30}N_3S_2$.

I. Eine alkoholische Aufschlammung des 3-Thio-4-*o*-tolyl-5-*o*-toluidino-1.2.4-triazols (IV) nach Fromm und Soffner⁶⁾ wird bei

⁶⁾ A. 434, 290.

Siedehitze tropfenweise mit einer alkoholischen Jodlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, wobei Lösung eintritt. Beim Erkalten, nötigenfalls beim Einengen, schwach gelbe Ausscheidung. Aus wenig Alkohol weißes Pulver, Schmp. 168°.

II. Eine wäßrige Aufschlammung des Triazols wird mit überschüssigem Bromwasser versetzt, wobei es sich tief dunkelbraun färbt, dann wird das überschüssige Brom durch Kochen entfernt, wobei das Reaktionsprodukt wieder fast weiß wird. Aus Alkohol Schmp. 168°.

0.0815 g Sbst.: 13.8 ccm N (16°, 736 mm).

Mol.-Gew.-Bestimmung (Gefrierpunkts-Erniedrigung). 0.2157 g Sbst. in 10 g Naphthalin: Δ 0.24°.

$C_{32}H_{30}N_3S_2$. Ber. N 19.31, M.-G. 580. Gef. N 19.37, M.-G. 609.

Durch Erwärmen mit wäßrigem Alkali und Neutralisieren mit verd. Salzsäure wird wieder das ursprüngliche Triazol erhalten.

183. R. Stollé: Zu Phenyl-bis-[phenyl-cyan-methoxy]-methan,
 $C_6H_5.CH(O.CH[CN].C_6H_5)_2$.

(Eingegangen am 24. März 1925.)

Dasselbe bildet sich leicht bei der Darstellung von Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd-Natriumbisulfit und Cyankalium als Nebenprodukt und ist schon vor längerer Zeit als Bis-[benzaldehyd-cyanhydrin]-benzyliden-acetal erkannt und aus Benzaldehyd und Benzaldehyd-cyanhydrin mit alkoholischer Salzsäure erhalten worden¹⁾. Ch. E. Wood und H. S. Lilley²⁾ sprechen nun den beim Aufbewahren von Mandelsäurenitril erhaltenen Körper von gleichem Schmelzpunkt und gleichen Eigenschaften wie das Acetal als Mandelisonitril, $C_6H_5.CH(OH)NC$, — die für Stickstoffgehalt und Molekulargröße angegebenen Werte sind offenbar falsch — und ein Reduktionsprodukt desselben als α -Hydroxybenzylmethylamin, $C_6H_5.CH(OH).NH.CH_3$, an. Beide Körper sollten nicht weiter in das Schrifttum übergehen.

Heidelberg, den 22. März 1925.

¹⁾ R. Stollé, B. 35, 1590 [1902]; vergl. auch M. Savelsberg, J. pr. [2] 93, 271 [1916] und 96, 186 [1917].

²⁾ Soc. 127, 95 [1925].