

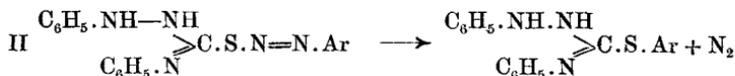
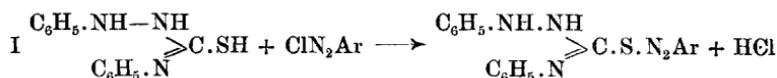
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität
Erlangen

Über die Reaktion von Diazoniumsalz mit Thioharnstoff und Derivaten

Von M. Busch und Kurt Schulz

(Eingegangen am 5. Februar 1938)

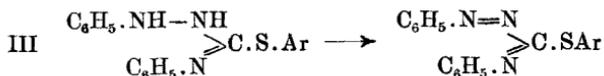
Gelegentlich der Untersuchung der isomeren Thiosemicarbazide¹⁾ wurde beobachtet, daß das 1,4-Diphenylthiosemicarbazid mit Benzol-diazoniumchlorid in Reaktion tritt, wobei die Flüssigkeit sich schön dunkelrot färbt, während gleichzeitig eine lebhaftere Stickstoffentwicklung einsetzt. Wir haben den Vorgang näher verfolgt und konnten feststellen, daß das Diazoniumsalz am Schwefel angreift, indem das Semicarbazid sich in die Form des Isothioharnstoffs einstellt, so daß intermediär ein Derivat des Diazohydrosulfids (I) entsteht. Letzteres ist aber so labil, daß es als solches nicht zu fassen war; es gibt sofort Stickstoff ab und geht in das arylierte Isothiosemicarbazid (II) über:



Neben dem S-Aryl-diphenylthiosemicarbazid, das man zweckmäßig als Hydrochlorid isoliert, entsteht noch dessen Oxydationsprodukt (III), das die rote Färbung der Reaktionsflüssigkeit bewirkt. Die schön roten Azoderivate lassen sich

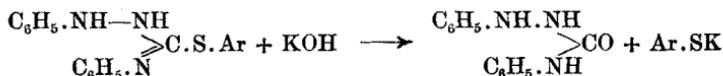
¹⁾ Busch u. Holzmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 320 (1901).

auch leicht aus den phenylierten Thiosemicarbaziden (II) durch Oxydation gewinnen; ihre Bildung bei dem Kupplungsprozeß



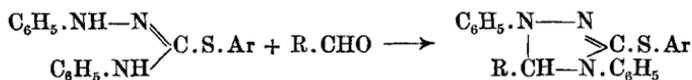
dürfte auf partieller Hydrolyse des Diazoniumsalzes und dabei auftretender salpetriger Säure beruhen¹⁾.

Die Thioaryläther sind sehr empfindlich gegen Alkalilauge, durch die sie spielend leicht in Thiophenol und Semicarbazid zerlegt werden; die hydrolytische Spaltung vollzieht sich also folgendermaßen:



Beim *p*-Nitrophenyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{N} :) \text{C.S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, ist die Empfindlichkeit gegen OH-Ion so groß, daß schon beim Versuch, aus dem Hydrochlorid durch Neutralisation mit Ammoniak die Base herzustellen, partiell *p*-Nitrothiophenol abgespalten wurde.

Während die Thioäther des Semicarbazids bei der Oxydation als Hydrazoverbindungen (III) in Reaktion treten, stellen sie sich bei der Einwirkung von Aldehyden in die tautomere Form ein:



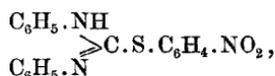
Die analoge Triazolsynthese ist schon früher bei dem *S*-Methyläther des 1,4-Diphenylthiosemicarbazids ausgeführt worden²⁾.

Als wir unsere Versuche weiterhin auf Thioharnstoffe ausdehnten und zunächst Thiocarbanilid mit Benzoldiazoniumchlorid zusammenbrachten, trat eine Reaktion nicht ein. Der Harnstoff wurde unverändert zurückerhalten, dagegen führte das bekanntlich energischer kuppelnde *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zum Ziel. Der Verlauf der Reaktion gestaltet sich analog dem beim Thiosemicarbazid; der Diazostickstoff ent-

¹⁾ Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 328 (1901).

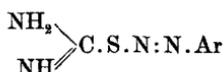
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 339 (1901).

weicht und man erhält den S-Nitrophenyl-diphenylisothioharnstoff

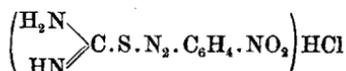


der durch Lauge leicht in Diphenylharnstoff und p-Nitrothiophenol zerlegt wird.

Legt man dagegen Diazoniumsalz mit dem Thioharnstoff selbst zusammen, so läßt sich auch das primäre Kuppelungsprodukt



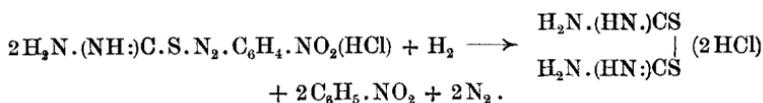
in Form seines salzsauren Salzes fassen. Diese Salze sind allerdings so labil, daß sie im trockenen Zustand beim Verreiben, häufig auch ohne erkennbare äußere Veranlassung, momentan unter Zischen und starker Rauchentwicklung sich zersetzen. Eine Reinigung durch Umkrystallisieren ist ausgeschlossen, da beim Einbringen der Substanzen in Solventien sofort der Zerfall unter Stickstoffentwicklung beginnt. Doch gelang es bei dem Produkt aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid eine Stickstoffbestimmung auszuführen, die einen dem Hydrochlorid



entsprechenden Stickstoffgehalt ergab. Überläßt man das letztgenannte Salz in abs. Alkohol der Zersetzung, so fällt gegen Beendigung der Stickstoffentwicklung ein krystalliner Körper aus, der sich als das Hydrochlorid des Thioharnstoffdisulfids $[\text{H}_2\text{N} \cdot (\text{HN} :) \text{CS} -]_2 2\text{HCl}$ erwies.

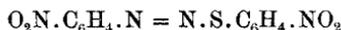
Beim Abdestillieren des alkoholischen Filtrats fiel neben wenig Schwefel das Disulfid des p-Nitro-thiophenol an, während die Lösung deutlich nach Nitrobenzol roch. Aus diesem Befund ist zu schließen, daß die Zerlegung des Kuppelungsproduktes als Derivat des Diazohydrosulfids sich hier nach zwei Richtungen hin vollzieht:

1. Unter Dehydrierung des Alkohols findet eine Spaltung in Thioharnstoff bzw. dessen Disulfid und Nitrobenzol statt:

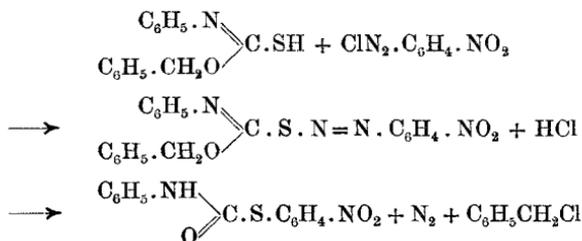


2. Der Diazohydrosulfidäther verliert den Diazostickstoff und der resultierende p-Nitrophenylthioäther erleidet die so leicht erfolgende (vgl. oben) Hydrolyse zu Harnstoff und p-Nitrothiophenol, das, leicht oxydabel, als Disulfid anfällt.

Schließlich wurden noch Thiourethane auf ihr Verhalten gegen Diazoniumsalze geprüft. Wie beim Thiocarbanilid vermag Benzoldiazoniumchlorid nicht in die Urethanmolekel einzugreifen, wohl aber das in p-Stellung nitrierte Chlorid. Das intermediär entstehende Kupplungsprodukt spaltet jedoch nicht nur den Stickstoff der Diazogruppe, sondern weiterhin Nitrothiophenol ab, das nun seinerseits mit noch unverändertem Diazoniumsalz zum p-Nitrophenyläther des p-Nitrophenyldiazohydrosulfids



sich vereinigt. Dieser Thioäther kristallisiert in intensiv gelben Nadeln, die, ihrer Natur entsprechend, beim Erhitzen verpuffen; er entsteht in wechselnden Mengen bei der Kupplung verschiedener Thiourethane mit Nitrophenyldiazoniumchlorid. Beim Urethan-benzylester (Thiocarbanilsäure-O-benzylester) gelang es, den nach dem Austritt des Diazostickstoffs zu erwartenden Nitrophenylthioäther zu fassen; seine Untersuchung ergab, daß bei der Reaktion die Benzylgruppe abgespalten worden war. Der Verlauf der Reaktion, die in Benzol ausgeführt wurde, ist demnach folgendermaßen zu formulieren:

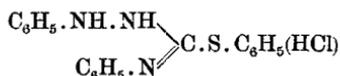


Der Endeffekt des Prozesses besteht also wie bei Xanthogenaten in der Bildung des dem Diazoniumchlorid entsprechenden Thiophenols oder dessen Äther.

Versuche

1,4-Diphenylthiosemicarbazid und Benzoldiazoniumchlorid

In die auf -5° abgekühlte Lösung von 3 g Diphenylthiosemicarbazid in 50 ccm Aceton gibt man die ebenfalls gut gekühlte Lösung von 2 g frisch bereitetem Benzoldiazoniumchlorid in Aceton oder Alkohol. Trotz weiterer Kühlung in Eismischung setzt alsbald lebhaft Stickstoffentwicklung ein, während die Flüssigkeit sich schön rot färbt. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, versetzt man die Lösung mit etwas alkoholischer Salzsäure und Äther bis zur beginnenden Trübung, worauf das Hydrochlorid des S-Phenyl-1,4-diphenyl-thiosemicarbazids



als gelbliches Krystallpulver anfällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dem man einige Tropfen alkoholische Salzsäure zufügt, erhält man das Salz des Thioäthers in zu Büscheln verwachsenen farblosen Blättern, die gegen 205° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Dioxan, schwer in Chloroform, kaum in Wasser, Äther und Benzol. Ausbeute etwa 30% der berechneten.

0,1748 g Subst.: 18,2 ccm N (20° , 730 mm). — 0,1465 g Subst.: 0,0569 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl}$	Ber. N 11,81	Cl 9,98
	Gef. „ 11,65	„ 9,61

Behufs Gewinnung der Base leitet man in die alkoholische Lösung des Salzes zur Verhütung der Autoxydation einige Blasen Schwefelwasserstoff ein und neutralisiert darauf vorsichtig mit Ammoniak; auf Zugabe von Wasser krystallisiert dann der Thiophenoläther in farblosen, derben Nadelchen aus, die bei 75° zu einem gelben Öl schmelzen.

0,1019 g Subst.: 12,1 ccm N (20° , 738 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$	Ber. N 13,16	Gef. N 13,43
--	--------------	--------------

Durch Lauge wird der Äther leicht in Diphenylsemicarbazid und Thiophenol gespalten.

Aus der roten Mutterlauge vom Kupplungsprozeß scheidet sich beim Verdunsten ein dunkelrotes Öl ab, aus dem man durch Behandeln mit Alkohol und Äther dunkelrote Nadelchen isolieren kann; sie schmolzen bei 115° und erwiesen sich identisch mit dem Oxydationsprodukt der oben beschriebenen Base. Aus letzterer, wie aus ihrem Hydrochlorid, läßt sich der rote Körper leicht gewinnen, indem man in alkoholischer Lösung mit H_2O_2 oder mit gelbem Quecksilberoxyd erwärmt, bis das Oxyd nicht mehr geschwärzt ist. Nachdem das Quecksilberoxydul entfernt ist, fällt aus dem roten Filtrat auf Zusatz von Wasser das Oxydationsprodukt des Benzolazo-phenylimino-methan-thiophenyläthers, $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C(SC_6H_5) : N \cdot C_6H_5$ in den oben bereits erwähnten roten Nadelchen vom Schmelzpunkt 115° an. Die Verbindung entsteht auch, wie schon bemerkt, durch Autoxydation der farblosen Base; in letztere kann sie durch Behandeln mit Schwefelammon in Alkohol auch leicht zurückverwandelt werden.

1,64 mg Subst.: 0,196 ccm N (23° , 738 mm).

$C_{19}H_{15}N_3S$ Ber. N 13,25 Gef. N 13,38

Diphenylthiosemicarbazid und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Die Reaktion wurde wieder in Aceton eingeleitet, da das Semicarbazid in den hier in Betracht kommenden anderen Solventien zu wenig löslich ist. Das aus 2 g p-Nitranilin hergestellte Diazoniumchlorid wird in auf -5° abgekühltem Aceton suspendiert und in die auf die gleiche Temperatur gebrachte Lösung von 3 g Thiosemicarbazid in 60 ccm Aceton eingetragen. Das Diazoniumsalz geht bald in Lösung, zugleich setzt unter Rotfärbung der Flüssigkeit eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Die Reaktionsflüssigkeit läßt man noch etwa 10 Minuten in Eismischung, wobei das Hydrochlorid des entstandenen Thioäthers zur Abscheidung kommt, die man durch Zugabe von Äther unterstützt. Ausbeute 45% der berechneten. Das Salz läßt sich aus Eisessig oder Methanol-Äther, dem man einige Tropfen alkoholische Salzäure zufügt, umkrystallisieren und wird dabei in schwach gelblichen Nadelchen gewonnen; sie zersetzen sich gegen 205° unter Gasentwicklung zu einem dunkel-

braunen Öl. Die analytischen Daten entsprachen dem Hydrochlorid des Nitrothiophenoläthers



0,1382 g Subst.: 16,4 ccm N (22°, 740 mm). — 0,1134 g Subst.: 0,0679 g BaSO₄. — 0,157 g Subst.: 0,055 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S} \cdot \text{HCl}$	Ber. N 13,98	S 7,99	Cl 8,75
	Gef. „ 13,42	„ 8,22	„ 8,66

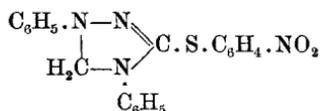
Bei dem Versuch, aus diesem Salz die Base zu gewinnen, zeigte sich, daß der Thioäther außerordentlich leicht der hydrolytischen Spaltung unterliegt, die selbst durch Ammoniak schon eingeleitet wird. Als die alkoholische Lösung des Salzes mit Ammoniak neutralisiert wurde, fielen bräunliche Krystalle an, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton farblose, derbe Nadelchen vom Schmp. 181° darstellten und sich identisch erwiesen mit dem Disulfid des p-Nitrothiophenols.

0,0936 g Subst.: 7,4 ccm N (20°, 745 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$	Ber. N 9,09	Gef. N 9,01
---	-------------	-------------

Verhalten gegen Formaldehyd

Das salzsaure Salz des Nitrothiophenoläthers wurde in Alkohol unter Zusatz von 1 Tr. alkohol. Salzsäure mit überschüssiger Formaldehydlösung versetzt. Die Lösung blieb längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, wobei das Reaktionsprodukt sich in rötlichen Nadelchen absetzte; sie waren durch Umkrystallisieren aus Alkohol farblos zu erhalten und schmolzen jetzt bei 127°. Die Verbindung ist als Diphenyl-dihydro-triazoläther des p-Nitrothiophenols anzusprechen.

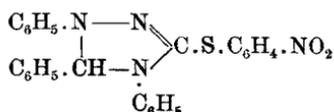


0,0908 g Subst.: 12,3 ccm N (23°, 740 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$	Ber. N 14,89	Gef. N 15,21
--	--------------	--------------

Kondensation mit Benzaldehyd. Die Kondensation geht unter den gleichen Bedingungen wie die mit Formaldehyd glatt vor sich. Das zunächst stark rot gefärbte Kondensations-

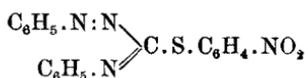
produkt krystallisiert aus Methanol, in dem es sich mit gelber Farbe löst, in lebhaft glänzenden, bräunlich-rosafarbenen Blättchen, die bei 124° zu einem roten Öl schmelzen. Löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Benzol, schwer in Petroläther. Durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in die Komponenten. Der N-Gehalt entsprach der Formel



0,0886 g Subst.: 10,0 ccm N (22°, 734 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ Ber. N 12,39 Gef. N 12,61

Die Oxydation des Nitrothiophenoläthers zur Azoverbindung



geht mittels frisch gefülltem Quecksilberoxyd leicht vonstatten. Aus Alkohol fällt die Azoverbindung in roten, derben Kryställchen an, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 118° schmolzen.

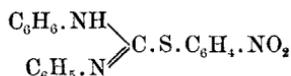
2,84 mg Subst.: 0,389 ccm N (22°, 731 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ Ber. N 15,46 Gef. N 15,25

Thiocarbanilid und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid

10 g Thiocarbanilid in Acetonlösung wurden bei -5° mit der molaren Menge Diazoniumchlorid (7 g) in Alkohol (ebenfalls gekühlt) langsam versetzt; die Flüssigkeit verblieb in Eismischung, bis die Stickstoffentwicklung beendet. Das Reaktionsprodukt ist jetzt als Krystallbrei zur Abscheidung gekommen, die man durch Zugabe von Wasser vervollständigt. Das zunächst rotbraune Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzenden, hellgelben Blättchen oder flachen Nadeln vom Schmp. 131° erhalten. Wegen der Empfindlichkeit der Substanz in siedendem Alkohol (vgl. unten) empfiehlt es sich, die Reinigung mittels Benzol-Petroläther vorzunehmen, wobei man den Körper in schwach gelblichen, spießigen Nadeln gewinnt. Löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, sehr wenig in

Petroläther. Die Ausbeute betrug etwa 90% der berechneten. Die Analysen entsprachen dem erwarteten Nitrophenoläther

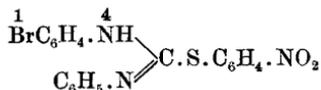


0,1581 g Subst.: 16,2 ccm N (19°, 746 mm). — 0,0872 g Subst.:
0,0600 g BaSO₄.

C₁₉H₁₅O₂N₃S Ber. N 12,03 S 9,17 Gef. N 11,76 S 9,45

Bereits beim Umkrystallisieren, d. h. beim Kochen in Alkohol, erleidet der Thioäther eine partielle Spaltung in Diphenylharnstoff und p-Nitrothiophenol; die Hydrolyse vollzieht sich restlos in Gegenwart von Kalilauge, wobei die Flüssigkeit — bewirkt durch die NO₂-Gruppe — sich rot färbt. Wasser fällt nun zunächst farblose Nadelchen, die sich identisch erwiesen mit Diphenylharnstoff. Durch Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure kommt p-Nitrothiophenol in farblosen Kryställchen vom Schmp. 76° zur Abscheidung, die schon beim Umkrystallisieren in Alkohol durch Autoxydation zum Teil in das Disulfid vom Schmp. 181° übergehen.

Auch bei der Kupplung von p-Bromthiocarbanilid und Nitrophenyldiazoniumchlorid gelang es nicht, die als Zwischenprodukt entstehende Diazoverbindung des Thioharnstoffs als solche zu fassen. Trotz guter Kühlung setzte beim Zusammenbringen der Komponenten sofort wieder Stickstoffentwicklung ein. Der bald zur Abscheidung kommende Thioäther



ist ziemlich schwer in Alkohol löslich und setzt sich aus dieser Lösung in hellgelben, blättrigen Krystallen vom Schmp. 158° ab. Aus Benzol, von dem die Substanz in der Wärme leicht aufgenommen wird, werden auf Zusatz von Petroläther sternförmige Drusen aus gelblichen, derben Kryställchen abgeschieden. Die Ausbeute betrug 75% der berechneten.

0,1593 g Subst.: 13,9 ccm N (19°, 726 mm).

C₁₉H₁₄O₂N₃SBr Ber. 9,81 Gef. 9,74

Die Spaltung in alkalischem Alkohol führte, wie erwartet, zu Monobromdiphenylharnstoff (farblose Nadelchen vom Schmelz-

punkt 245°) und p-Nitrothiophenol vom Schmp. 76° bzw. dessen Disulfid (Schmp. 181°).

0,1212 g Subst.: 9,5 ccm N (19°, 744 mm).

(C₆H₄O₂NS—)₂ Ber. 9,09 Gef. N 8,97

Thioharnstoff und Benzoldiazoniumchlorid

Äquimolekulare Mengen der Komponenten wurden in Aceton unter guter Kühlung zusammengebracht; hierbei zeigt sich keine oder nur minimale Gasentwicklung. Aus der in Eis-mischung stehenden Flüssigkeit scheidet sich bald ein körniges, gelbliches Produkt ab, das außerordentlich unbeständig ist und sich manchmal schon beim Absaugen unter lebhafter Rauchentwicklung zersetzt. In halbwegs trockenem Zustand setzt dieser Zerfall im Schmelzröhrchen gegen 50° ein. Es liegt ein salzsaures Salz vor. Beim Versuch, letzteres aus abs. Alkohol umzukristallisieren, beginnt alsbald eine lebhafte Stickstoffentwicklung, während aus der Lösung gelbliche Nadeln anschießen. Diese lösen sich sehr leicht in Wasser und werden auf Zusatz von abs. Alkohol zur konz. wäßrigen Lösung farblos (in wasserhellen Nadeln oder derben Kryställchen) zurück-erhalten; sie beginnen über 170° sich gelb zu färben und schmelzen bei 173—174° unter Aufschäumen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entweicht zunächst die Salzsäure, dann verbrennt der Schwefel und schließlich die zurückbleibende C- und N-haltige graue Masse restlos. Der Analyse zufolge liegt das Disulfid des Thioharnstoffs (Formamidindisulfid) in Form seines Hydrochlorids $\left(\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \gg \text{C.S—}\right)_2 \cdot 2\text{HCl}$ vor¹⁾.

0,1297 g Subst.: 0,0528 g CO₂, 0,0448 g H₂O. — 4,943 mg Subst.: 1,105 ccm N (22°, 736 mm).

C ₂ H ₈ N ₄ S ₂ Cl ₂	Ber. C 10,76	H 3,58	N 25,1
	Gef. „ 11,1	„ 3,86	„ 25,1

Das von der Zersetzung des Diazosalzes stammende, rot gefärbte, alkoholische Filtrat besaß den üblen Geruch des Thio-

¹⁾ Der Schmelzpunkt dieses Salzes wird in der Literatur sehr verschieden angegeben; nach Beilst. III, 194 soll es bei 80°, nach Beilst. Ergz. III, 79 bei 155° unter Zersetzung schmelzen; im übrigen stimmen die Angaben mit unserem Befund überein.

phenols; ein einheitlicher Körper ließ sich aus ihm nicht gewinnen.

Thioharnstoff und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid

Die Kupplung wurde in der oben angegebenen Weise eingeleitet. Wir erhielten das Reaktionsprodukt als hellgelbe, körnige Substanz, und zwar in einer Ausbeute von 84% der berechneten. Die Verbindung ist ebenso labil wie die oben beschriebene, doch gelang es hier bei einiger Vorsicht, eine Stickstoffbestimmung auszuführen, nachdem eine Probe der Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure sich hatte trocknen lassen ohne zu verpuffen. Der Stickstoffgehalt entspricht dem Hydrochlorid des Diazohydrosulfids



0,0836 g Subst.: 19,5 ccm N (17°, 731,5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{SCl}$ Ber. N 26,76 Gef. N 26,54

In abs. Alkohol beginnt schon bei Zimmertemperatur der Zerfall des Salzes unter Abgabe von Stickstoff; zunächst kommt dann wieder das Hydrochlorid des Harnstoffdisulfids zur Abscheidung, während beim Abdestillieren des Alkohols ein nach Nitrobenzol riechende Masse resultiert, aus der sich neben wenig Schwefel das Disulfid des p-Nitrothiophenols (Schmp. 181°) isolieren ließ.

Phenylthiourethan und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Gegenüber Benzoldiazoniumchlorid und seinem p-Chlorderivat zeigt die p-Nitroverbindung hier wieder ihre größere Reaktionsfähigkeit. Die Komponenten wurden in Aceton bei -5° zusammengebracht, nachdem das Diazoniumchlorid in etwas abs. Alkohol suspendiert werden. Die Flüssigkeit blieb in Eismischung bis die wenig lebhaft Gasentwicklung beendet war. Jetzt hatte sich die Flüssigkeit mit seidenglänzenden, intensiv zitronengelben, haarfeinen Krystallnadelchen erfüllt (0,6 g aus 2,5 g Diazoniumsalz), die sich aus Chloroformalkohol oder Aceton umkrystallisieren lassen; im Schmelzröhrchen verpuffen sie bei 142° .

In dem Reaktionsprodukt liegt der p-Nitrophenyläther des p-Nitrobenzoldiazohydrosulfids, $O_2N.C_6H_4.N:N.S.C_6H_4.NO_2$ vor, der auf dem eingangs dargelegten Wege entstanden zu denken ist und sich auch durch Synthese aus p-Nitrothiophenol und Nitrobenzoldiazoniumchlorid (in Aceton) gewinnen ließ. Das Verhalten des Körpers läßt keinen Zweifel, daß das Diazoniumchlorid am Schwefel des Thiophenols eingegriffen hat. Durch Kochen in Alkohol erleidet der Diazoäther eine Aufspaltung, bei der als Spaltprodukte Stickstoff, Nitrobenzol und Nitrothiophenol entstehen; letzteres fiel aus der Lösung in Form seines schwer löslichen Disulfids (Schmelzpunkt 181°) an.

0,1217 g Subst.: 0,2112 g CO_2 , 0,0320 g H_2O . — 0,0926 g Subst.: 15,2 ccm N (20° , 732 mm). — 0,101 g Subst.: 0,0803 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_4N_4S$	Ber. C 47,36	H 2,63	N 18,42	S 10,53
	Gef. „ 47,33	„ 2,94	„ 18,42	„ 10,92

Wie nach dem Ergebnis des vorigen Versuchs zu erwarten stand, resultiert bei der Kuppelung des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids mit Allylthiourethan (aus Allylsensoel und Äthylalkohol) wie mit dem Thiocarbanilsäure-O-methylester ebenfalls der Nitrophenyläther des Nitrobenzoldiazohydrosulfids in den gelben Nadelchen, während bei dem Benzylester, $C_6H_5.NH.CS.OCH_2.C_6H_5$ unter bestimmten Bedingungen der nach Austritt des Diazostickstoffs und Abspaltung des Benzylrestes verbleibenden Thiocarbanilsäure-S-nitrophenylester gefaßt werden konnte.

Thiocarbanilsäure-O-benzylester und Nitrobenzoldiazoniumchlorid

Fügt man zur Acetonlösung des Urethans die äquimol. Menge des Diazoniumsalzes in abs. Alkohol, so beobachtet man bei entsprechender Kühlung zunächst mäßige Stickstoffentwicklung. Nachdem die Flüssigkeit mehrere Stunden in Eismischung verweilt, hatten sich derbe, rötliche Krystalle abgeschieden, die sich als Nitrophenoldisulfid (181°) erwiesen. Beim Verdünnen mit Wasser lieferte die Reaktionsflüssigkeit ein bräunlich gelbes Produkt, aus dem sich durch Reinigen mittels Chloroform-Alkohol die gelben Nadeln des oben beschriebenen Nitrophenyläthers des Nitrobenzoldiazohydrosulfids isolieren ließen. Außerdem wurde in der Mutterlauge noch

eine schwefelhaltige Substanz vom Schmp. 204° gefunden, aber in so geringer Menge, daß auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde.

Bei einem weiteren Versuch wurde der O-Benzylester (3 g) in Benzol gelöst und Nitrobenzoldiazoniumchlorid (2,3 g) unter guter Kühlung in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem die Gasentwicklung beendet, hatte sich die Flüssigkeit mit farblosen, nadelförmigen Krystallen erfüllt. Ausbeute 1 g. Umkrystallisiert aus Benzol-Petroläther, schmolzen sie bei 158° ; N- und S-haltig. Der Stickstoffgehalt entsprach dem oben genannten Thiocarbanilsäureester $C_6H_5.NH.CO.S.C_6H_4.NO_2$.

3,14 mg Subst.: 0,2793 ccm N ($18,5^{\circ}$, 744 mm).

$C_{13}H_{10}O_3N_2S$ Ber. 10,22 Gef. N 10,2