

Abkömmlinge von einfach und doppelt substituierten Hydrazodithiocarbonamiden

Von

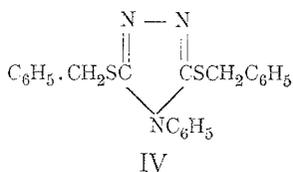
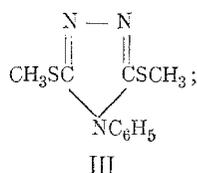
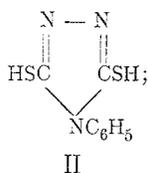
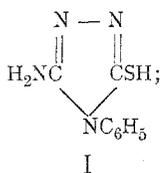
E. Fromm und P. Jokl

(Aus dem Universitätsinstitut für angewandte medizinische Chemie in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1923)

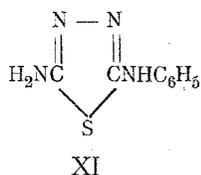
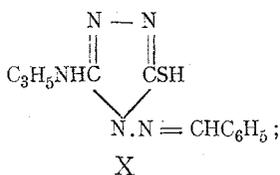
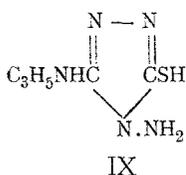
Hydrazinhydrat wirkt nach Fromm und Nerz¹ auf Diphenylhydrazodithiocarbonamid spaltend wie Kalilauge, dagegen nach Fromm und Layer¹ auf unsubstituiertes Hydrazodithiocarbonamid, indem es unter Ringbildung in das Dicarbonamid eintritt.

Auf Monophenylhydrazodithiocarbonamid wirkt Hydrazinhydratlösung wieder ebenso wie Alkali ein, es wird sowohl Schwefelwasserstoff wie Ammoniak abgespalten und es entstehen zwei Stoffe, nämlich das bereits von Arndt² aus Monophenylhydrazodithiocarbonamid mit Natronlauge erhaltene Triazol I, dessen Methylderivat und Acetylverbindung hergestellt wurden und das 4-Phenyl-3-5-dithiotriazol II, welches das Dithiomethylderivat III und das Dithiobenzylderivat IV liefert.

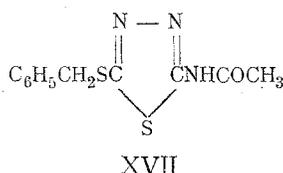
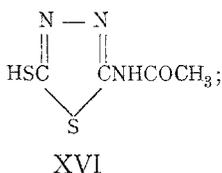
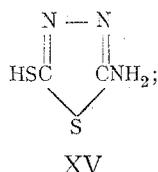
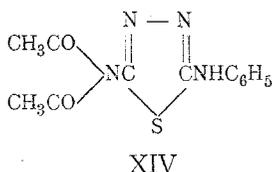
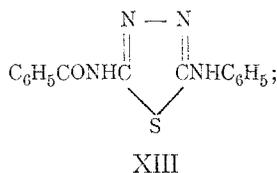
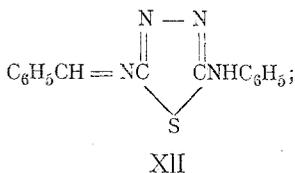


¹ Ann. 433, 1.

² Ber. 55, 355.



Durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung verwandelt sich Monophenylhydrazodithiodicarbonamid über ein hypothetisches Disulfid mit benachbarten Doppelbindungen unter Schwefelabspaltung in das Aminophenylaminothiobiazol XI, dessen Benzalverbindung XII, dessen Monbenzoylverbindung XIII und dessen Diacetylverbindung XIV dargestellt wurden. Chlorwasserstoff und Eisessig verwandeln das Monophenylhydrazodithiodicarbonamid in das 3-Thio-5-aminothiobiazol XV, welches durch Eisessig und Chlorwasserstoff sogleich in das Monoacetylderivat XVI verwandelt wird.



Die Sulfhydrylgruppe dieses Stoffes konnte durch Überführung in das Thiobenzylderivat XVII sowie durch die in ein Bleimerkaptid nachgewiesen werden. Den Stoff XV hat Freund¹ bereits in Händen gehabt, ebenso Fromm und Föhrenbach,² endlich Busch.³

Freund hat die Konstitution nicht richtig erkannt, welche von den anderen Autoren später zutreffend gedeutet worden ist.

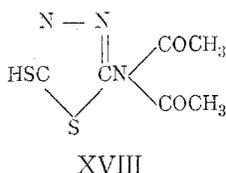
¹ Ber. 28, 949.

² A. 426, 342.

³ J. pr. Ch. 90, 260.

Auch über die Monoacetylverbindung XVI macht Freund unzutreffende Angaben. Man erhält diese letztere, wie oben erwähnt, in der Entstehungslösung, erhält sie auch dann, wenn man die nach Freund dargestellte Verbindung XV in Eisessig mit Chlorwasserstoff behandelt. Sie schmilzt in allen diesen Fällen bei 282° und nicht, wie Freund angibt, erst gegen 300° .

Verfährt man nach den Angaben von Freund, d. h. kocht man das Thioaminothiothiazol XV oder dessen Monoacetylverbindung XVI mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so erhält man das Diacetylderivat XVIII vom Fp. 202° .



3-Amino-4-phenyl-5-thiotriazol I.

Monophenylhydrazodithiodicarbonamid wird in 10prozentiger Hydrazinhydratlösung gelöst und eine Stunde gekocht, dann wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein Gemisch von I und II ausfällt. Das Triazol I wird durch Ausschütteln mit *n*-Sodalösung gereinigt. Aus Alkohol weiße Nadeln Fp. 268° , leicht löslich in Natronlauge.

3·047 mg; 0·766 cm³ N (20° , 753 mm).

0·0921 g; 0·1087 g BaSO₄.

Ber. für C₈H₈N₄S: N 29·16%, S 16·68%;

gef.: N 29·02%, S 16·21%.

4-Phenyl-3-5-dithiotriazol II.

Aus dem Sodauszug (s. oben) mit verdünnter Salzsäure. Aus Alkohol Fp. 216° .

3·324 mg; 0·578 cm³ (22° , 753 mm).

0·0817 g; 0·1802 g BaSO₄.

Ber. für C₈H₇N₃S₂: N 20·09%, S 30·65%;

gef.: N 19·99%, S 30·29%.

3-Amino-4-phenyl-5-methylthiotriazol.

Eine Lösung von 1 Mol. I in 2 *n*-Natronlauge wird unter Kühlen und Schütteln mit einem Mol. Dimethylsulfat versetzt. Aus Wasser Fp. 180° (Arndt gibt denselben Schmelzpunkt an).

3-Acetyl-amino-4-phenyl-5-thiotriazol.

I wird mit Essigsäureanhydrid erhitzt, nach dem Erkalten wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Schütteln mit Wasser zerstört. Aus Alkohol Fp. 187°.

2·682 mg; 0·554 cm³ N 18°, 747 mm.

Ber. für C₁₀H₁₀ON₄S: N 23·920/0;
gef.: N 23·820/0.

4-Phenyl-3-5-dimethyldithiotriazol III.

Eine Lösung von 1 Mol. II in verdünntem Ammoniak wird mit 2 Mol. Dimethylsulfat unter Kühlung geschüttelt. Aus sehr wenig Alkohol, weiße Nadeln. Fp. 132°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwerer löslich in Wasser und Petroläther.

4·126 mg; 0·635 cm³ N 16°, 750 mm.

Ber. für C₁₀H₁₁N₃S₂: N 17·710/0;
gef.: N 17·940/0.

4-Phenyl-3-5-dimethyldisulfontriazol V.

Eine Lösung von III in wenig Äther wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und unter Kühlung bis zur bleibenden Violettfärbung gesättigte Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. — Der Braunstein wird durch Einleiten von Schwefeldioxyd zerstört. Aus Alkohol Fp. 218°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und in Wasser.

0·0842 g; 0·1234 g CO₂, 0·0274 g H₂O.

5·458 mg; 0·686 cm³ N, 19°, 742 mm.

0·1005 g; 0·1565 g BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₁₁O₄N₃S₂: C 39·850/0, H 3·680/0, N 13·950/0, S 21·280/0.
gef.: C 39·980/0, H 3·640/0, N 14·350/0, S 21·390/0.

4-Phenyl-3-5-dibenzylthiotriazol IV.

Ein Mol. II wird in einer alkoholischen Natriumalkoholatlösung (2 Mol. Natrium) gelöst und mit 2 Molen Benzylchlorid unter Rückfluß 10 Minuten erhitzt. Dann wird am Wasserbad bis zur Sirupkonsistenz eingeengt, beim Erkalten Krystalle. Aus Alkohol Fp. 110°

4·287 mg; 0·399 cm³ N, 17°, 747 mm.

Ber. für C₂₂H₁₉N₃S₂: N 10·79;
gef.: N 10·770/0.

3-Methylsulfon-4-phenyl-5-oxotriazol VII.

Eine Lösung von V in 2 n-Natronlauge wird nach halbstündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Aus

Alkohol glänzend weiße Prismen. Fp. 221°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

0·0960 g; 0·1598 g CO₂ und 0·0355 g H₂O.

3·782 mg; 0·578 cm³ N, 14°, 749 mm.

0·0946 g; 0·0960 g BaSO₄.

Ber. für C₉H₉O₃N₃S: C 45·17⁰/₀, H 3·79⁰/₀, N 17·57⁰/₀, S 13·40⁰/₀.
gef.: C 45·41⁰/₀, H 4·13⁰/₀, N 17·91⁰/₀, S 13·94⁰/₀.

4-Allyl-3-5-dithiotriazol VIII.

Diallylhydrazodithiodicarbonamid wird mit einer 10prozentigen Hydrazinhydratlösung eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht, dann mit verdünnter Salzsäure das Triazol ausgefällt. Aus Wasser Fp. 148°.

0·0800 g; 0·1025 g CO₂ und 0·0310 g H₂O.

3·675 mg; 0·781 cm³ N, 15°, 730 mm.

Ber. für C₅H₇N₃S₂: C 34·65⁰/₀, H 4·07⁰/₀, N 24·26⁰/₀;
gef.: C 34·95⁰/₀, H 4·33⁰/₀, N 24·19⁰/₀.

4-Allyl-3-5-dithiotriazol-bleimerkaptid.

Eine wässrige Lösung von VIII wird mit Bleiacetatlösung gefällt. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, zersetzt sich bei 290°.

10·250 mg; 0·994 cm³ N, 21°, 747 mm.

Ber. für C₅H₅N₃S₂Pb: N 11·11⁰/₀;
gef.: N 11·07⁰/₀.

4-Allyl-3-5-dithiotriazol-merkurimerkaptid.

Eine wässrige Lösung von VIII wird mit Sublimatlösung gefällt. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Beginnt bei 150° zu sintern, schmilzt bei 188° und zersetzt sich bei 280°.

Quecksilberbestimmung:

Eine gewogene Menge von Merkurisalz wird fein verrieben mit viel Wasser aufgenommen, das Gemisch erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Salz wird dabei zerlegt, das gebildete Allyldithiotriazol VIII bleibt in Lösung und schwarzes HgS setzt sich am Boden ab. Ist alles Merkurisalz zerlegt, so hat man über dem am Boden liegenden HgS eine klare Lösung. Das Sulfid wird nun im Goochtigel abfiltriert, getrocknet und gewogen.

0·1444 g; 0·0902 g HgS.

Ber. für C₅H₅N₃S₂Hg: Hg 53·95⁰/₀;
gef.: Hg 53·85⁰/₀.

4-Allyl-3-5-dithiotriazolpolysulfid.

Aus der wässrigen Lösung von VIII mit Bromwasser. Aus Alkohol, gelbe Krystalle, Fp. 175°.

0·0857 g; 0·1095 g CO₂ und 0·0235 g H₂O.

2·748 mg; 0·576 cm³ N, 12°, 755 mm.

Ber. für (C₅H₅N₃S₂)_n: C 35·060/0, H 2·940/0, N 24·550/0.

gef.: C 34·860/0, H 3·070/0, N 24·940/0.

3-Allylamino-4-amino-5-thiotriazol IX.

1 Mol. Monoallylhydrazodithiodicarbonamid wird mit 2 Mol. 10prozentiger Hydrazinhydratlösung eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung wird abgekühlt. Aus Wasser, weiße Prismen, Fp. 202°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther.

0·0984 g; 0·1275 g CO₂ und 0·0485 g H₂O.

2·255 mg; 0·786 cm³ N 16°, 752 mm.

0·0941 g; 0·1301 g BaSO₄.

Ber. für C₅H₉N₃S: C 35·050/0, H 5·290/0, N 40·920/0, S 18·730/0;

gef.: C 35·350/0, H 5·510/0, N 40·740/0, S 18·990/0.

3-Allylamino-4-benzalamino-5-thiotriazol X.

Eine alkoholische Lösung von 1 Mol. IX wird mit 1 Mol. Benzaldehyd eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt, dann die Benzalverbindung mit Wasser ausgefällt. Aus Alkohol weiße Nadeln, die sich bei längerem Stehen etwas gelb färben. Fp. 204°, in Natronlauge mit gelber Farbe löslich.

3·121 mg; 0·726 cm³ N (16°, 752 mm).

0·0811 g; 0·0748 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₁₃N₃S: N 27·020/0, S 12·370/0.

gef.: N 27·190/0, S 12·670/0.

3-Amino-5-phenylamino-thiobiazol XI.

4·5 g Monophenylhydrazodithiodicarbonamid werden in 20 cm³ 2 n-Natronlauge kalt gelöst und mit 1prozentiger Wasserstoffsperoxydlösung versetzt (1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol. Carbonamid). Die Lösung färbt sich zuerst kirschrot, dann tritt Erwärmung ein und die Farbe verblaßt allmählich. Ausbeute schlecht, weil sich die Hauptmenge des Carbonamids unter dem Einfluß der Lauge in I verwandelt. Aus Alkohol Fp. 205°, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther.

0·0858 g; 0·1573 g CO₂, 0·0340 g H₂O.

4·097 mg; 1·031 cm³ N, 17°, 750 mm.

0·0801 g; 0·0969 g BaSO₄.

Ber. von C₈H₈N₄S: C 49·97⁰/₁₀, H 4·19⁰/₁₀, N 29·16⁰/₁₀, S 16·68⁰/₁₀.
gef.: C 50·01⁰/₁₀, H 4·43⁰/₁₀, N 29·23⁰/₁₀, S 16·61⁰/₁₀.

3-Benzalamino-5-phenylaminothiobiazol XII.

Eine alkoholische Lösung von XI wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Aus Alkohol, gelbe Nadeln, Fp. 238°.

4·361 mg; 0·756 cm³ N, 22°, 751 mm.

Ber. für C₁₅H₁₂N₄S: N 19·99⁰/₁₀;
gef.: N 19·82⁰/₁₀.

3-Benzoylamino-5-phenylaminothiobiazol XIII.

Aus XI nach Schotten-Baumann. Aus Alkohol Fp. 278°

2·956 mg; 0·482 cm³ N, 19°, 750 mm.

Ber. für C₁₅H₁₂ON₄S: N 18·91⁰/₁₀;
gef.: N 18·81⁰/₁₀.

3-Diacetylamino-5-phenylaminothiobiazol XIV.

Aus XI durch Erhitzen mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird nach dem Erkalten mit Wasser zerstört. Alkohol Fp. 264°.

3·840 mg; 0·670 cm³ N, 18°, 739 mm.

Ber. für C₁₅H₁₂O₂N₄S: N 20·28⁰/₁₀;
gef.: N 19·90⁰/₁₀.

3-Thio-5-acetylaminothiobiazol XVI.

In eine Lösung von 5 g Monophenylhydrazodithiocarbonamid in 40 cm³ Eisessig, die unter Rückfluß erhitzt wird, wird eine halbe Stunde lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Aus Alkohol Fp. 282°, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther.

0·0963 g; 0·0970 g CO₂, 0·0208 g H₂O.

4·609 mg; 0·925 cm N, 16°, 754 mm.

0·0698 g; 0·1887 g BaSO₄.

Ber. für C₄H₅ON₃S₂: C 27·41⁰/₁₀, H 2·87⁰/₁₀, N 23·99⁰/₁₀, S 36·60⁰/₁₀.
gef.: C 27·48⁰/₁₀, H 2·41⁰/₁₀, N 23·52⁰/₁₀, S 37·13⁰/₁₀.

3-Benzylthio-5-acetylaminothiobiazol XVII.

1 Mol. XVI wird in alkoholischer Natriumalkoholatlösung (1 Mol. Natrium) gelöst und mit 1 Mol. Benzylchlorid 10 Minuten

unter Rückfluß erhitzt, dann mit Wasser gefällt. Aus Alkohol, schöne, weiße Nadeln, Fp. 164°.

5·915 mg; 0·800 cm³ N, 22°, 751 mm.

Ber. für C₁₁H₁₁ON₃S₂: N 15·84⁰/₁₀;

gef.: N 15·46⁰/₁₀.

3-Thio-5-acetylaminothiobiazol-bleimerkaptid.

Aus einer alkoholischen Lösung von XVI mit alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt. Zersetzungspunkt 250°, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

2·939 mg; 0·390 cm³ N, 20°, 745 mm.

Ber. für C₈H₈O₂N₆S₄Pb: N 15·13⁰/₁₀;

gef.: N 15·34⁰/₁₀.

3-Thio-5-diacetylaminothiobiazol XVIII.

Eine Lösung von XVI in einem Überschuß von Essigsäureanhydrid wird kurze Zeit gekocht, dann nach dem Erkalten das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Schütteln mit Wasser zerstört. Aus Alkohol, seidig glänzende, weiße Nadelchen, Fp. 202°.

2·165 mg; 0·362 cm³ N, 20°, 754 mm.

Ber. für C₆H₇O₂N₃S₂: N 19·35⁰/₁₀;

gef.: N 19·59⁰/₁₀.