Disulfide mit benachbarten einfachen und mehrfachen Bindungen.

Synthesen von Triazolen und Thiodiazolen;

von *Emil Fromm*.

(Nach Arbeiten von *Erich Kayser*, *Karl Briegleb* und *Erich Föhrenbach*.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität
Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 23. Oktober 1920.)

Nachdem Söderbäck das „freie Rhodan“¹⁾ beschrieben und dessen Umsetzungen studiert hat, ist es nunmehr möglich, die Spaltungen der Disulfide mit einfachen, doppelten und dreifachen benachbarten Bindungen miteinander zu vergleichen. Alle diese Disulfide sind sowohl durch Hydrierung als auch durch Hydratation an der Schwefel-Schwefelbindung spaltbar; mit der Zahl der mehrfachen Bindungen nimmt die Spaltbarkeit augenscheinlich zu. Alle Disulfide werden durch Wasserstoff zu Mercaptanen reduziert:

Statt Wasserstoff kann bei vielen Disulfiden — vielleicht bei allen — Metall als Reduktionsmittel verwendet werden, wobei natürlich Mercaptide entstehen.

Alle Disulfide werden auch mehr oder minder leicht durch Alkalien unter Aufnahme von Wasser gespalten. Die Disulfide mit benachbarten einfachen Bindungen dürften dabei nach der Gleichung:

zerfallen. Nach dieser Gleichung zerfällt wenigstens das Benzylidisulfid, welches erstmalig Price und Twiss²⁾

¹⁾ Diese Annalen 419, 217 (1919).

²⁾ Journ. chem. soc. 97—98, 1175 (1910).

und dann Fromm und Forster¹⁾ der Zerlegung durch kochendes Alkali unterworfen haben. Die dabei entstehende Verbindung $C_6H_5.CH_2.SOH$ ist jedoch nicht beständig und zerfällt ihrerseits wieder, indem sie als *Oxydationsmittel* wirkt, in Mercaptan und sehr wirksamen Sauerstoff, welcher letzterer der Anlaß ist, daß eine Reihe von Oxydationsprodukten entstehen, nämlich Benzoesäure, Thiolbenzoesäure und Dithiobenzoesäure.

Ganz anders und viel leichter werden nun Disulfide mit benachbarten *Doppelbindungen* hydrolytisch zerlegt. Sie zerfallen oft schon durch Wasser, sicher aber durch kaltes, verdünntes Alkali nach der Gleichung

Bei diesen Spaltungen wird also immer *elementarer Schwefel* gefunden. Sie sind an einer großen Anzahl von Beispielen durchgeführt, so daß man wohl behaupten kann, daß das Auftreten von Schwefel bei der Hydrolyse als ein Beweis für die Konstitution von Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen anzusehen ist.

Es ist nun sehr merkwürdig, daß das „freie Rhodan“ mit den dreifachen Bindungen nach Söderbäck zwar sehr leicht von Wasser zerlegt wird, nicht aber unter Abspaltung von Schwefel, sondern wieder ebenso wie die Disulfide mit einfachen Bindungen; denn nach Söderbäck selber²⁾ zerfällt das freie Rhodan mit Wasser nach der Gleichung:

Auch in diesem Falle ist das Zwischenprodukt $N:C.S.OH$ unbeständig und wirkt als *Oxydationsmittel*, so daß an seiner Stelle Schwefelsäure und Blausäure als Oxydationsprodukte gewonnen werden.

Durch Ammoniak oder Amine werden m. W. die

¹⁾ Diese Annalen **394**, 338 (1912).

²⁾ Diese Annalen **419**, 294 (1919).

Disulfide mit benachbarten einfachen Bindungen nicht zerlegt. Im Gegenteil entstehen die Disulfide im allgemeinen leicht aus den ammoniakalischen Lösungen der Mercaptane durch Luftoxydation. Dagegen wirken Amine auf Disulfide mit benachbarten mehrfachen Bindungen sehr leicht unter Spaltung ein, und zwar leichter bei Gegenwart der dreifachen Bindung (in der Kälte), etwas schwerer bei Gegenwart der Doppelbindungen (in der Hitze). Auch durch Anilin wird aus Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen elementarer Schwefel abgespalten, für welchen der Anilinrest eintritt:

Das freie Rhodan mit seinen beiden dreifachen Bindungen reagiert auch hier anders als die Disulfide mit Doppelbindungen; denn in diesem Falle wird *kein Schwefel* abgespalten, und der Rhodanrest tritt nicht an den Stickstoff sondern an Kernkohlenstoff des Anilins unter Bildung von Rhodananilin¹⁾:

Es wird sich lohnen, andere Disulfide mit benachbarten dreifachen Bindungen herzustellen und auf ihre Spaltbarkeit zu untersuchen. Wir werden versuchen, solche auf ähnlichen Wegen zu erreichen, wie sie Fromm, Benzinger und Schäfer²⁾ zur Herstellung von Abkömmlingen des Dithioäthylens und Dithioacetylens beschrieben haben.

Wie Aniline wirken auch Hydrazine auf Disulfide mit Doppelbindungen unter Abspaltung von Schwefel ein. Fromm, Vetter und Weller haben³⁾ Phenylhydrazin auf Thiurete einwirken lassen. Dabei wird immer

¹⁾ Diese Annalen **419**, 271 (1919).

²⁾ Diese Annalen **394**, 325 (1912).

³⁾ Diese Annalen **356**, 178 (1907); **361**, 302 (1908).

Schwefel abgespalten und von den vier möglichen organischen Stoffen entstehen im besten Falle ihrer zwei:

Es schien wahrscheinlich, daß den beiden Stoffen die Formeln III und IV zukommen; eine sichere Entscheidung hat sich aber bisher noch nicht treffen lassen. Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, durch Kochen mit Alkalien oder verdünnten Säuren gehen beide Stoffe unter Abspaltung von H_2S in Anilidoamidophenyltriazole über. Aus III würde dabei V, aus IV aber VI entstehen:

Hydrazinhydrat, welches in der vorliegenden Arbeit an Stelle von Phenylhydrazin verwendet wurde, wirkt noch heftiger auf Thiurete ein. In diesem Falle verringert sich die Zahl der möglichen Isomeren auf zwei, nämlich auf *Aminophenylguanidothioharnstoff* (VII) und *Aminoguanidophenylthioharnstoff* (VIII), welche nachweislich beide bei der Grundreaktion entstehen:

oder

Beide Stoffe spalten leicht H_2S ab und gehen in 3,5-Aminoanilino-1,2,4-triazol IX über; Verbindung VII, nicht aber Verbindung VIII kann auch NH_3 abspalten und sich in 3,5-Thioanilino-1,2,4-triazol X verwandeln:

Das Hauptprodukt der Reaktion ist zweifellos Verbindung VII. Sie wird gleichwohl *nicht* isoliert; denn sie verliert schon bei der Entstehung NH_3 und geht in das Thioanilinotriazol X über. Neben diesem Stoff wird nur wenig Aminoanilinotriazol IX gewonnen. Dieses kann sowohl aus VII als auch aus VIII entstanden sein, und man könnte so zu der Vermutung kommen, daß überhaupt nur VII bei der Grundreaktion entstehe, wenn es nicht unter gewissen Bedingungen gelänge, die Verbindung VIII in Gestalt ihres salzsauren Salzes zu isolieren und sich zu überzeugen, daß sie wohl H_2S , nicht aber NH_3 abspalten kann.

So gewinnt man also bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Thiuret die Stoffe VIII, IX und X, außerdem aber noch eine Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_9\text{S}$, welche durch verdünnte Salzsäure in X und das salzsaure Salz von IX zerlegt werden kann. Demnach kommt diesem vierten Stoff die Formel XI einer salzartigen Verbindung zwischen dem (in der tautomeren Form sauren) Thioanilidotriazol X und dem (in der tautomeren Form basischen) Anilidoaminotriazol IX zu.

Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann liefert das Anilinoaminotriazol ein Monobenzoat, das Thioanilinotriazol ein Dibenzoat, welches letzterem die Formel XII zukommen muß, da nur bei dieser Stellung

der beiden Benzoylgruppen eine Tautomerie nach der Thiolgruppe ausgeschlossen und die Unlöslichkeit des Stoffs in Alkali erklärlich ist. Das Thioanilidotriazol X

selbst ist der Tautomerie fähig, löst sich in der tautomeren Sulfhydrylform in Alkali und läßt sich in der alkalischen Lösung in die am Schwefel benzylierte Verbindung XIII überführen, welche selber wieder ein Dibenzoat liefern kann. Ebenfalls in der tautomeren Form läßt sich das Thiotriazol zu einem Disulfid XIV oxydieren, welches deswegen besonderes Interesse erregt, weil es wieder ein Disulfid mit zwei benachbarten Doppelbindungen ist. Als solches zerfällt es, wie vorauszusehen, mit Alkali (Gleichung s. unten) unter Bildung des *Oxyanilidotriazols* XV, dessen Dibenzoat analog dem Stoff XII konstituiert ist. Mit Anilin reagiert das Disulfid (XIV) unter Bildung von *Dianilidotriazol* XVI. Bei den beiden letztgenannten Reaktionen wird neben den neuen Stoffen Schwefel abgespalten und Thioanilidotriazol zurückgebildet:

Auf Persulfocycansäure wirken Hydrazine viel heftiger als auf Thiurete; hier werden die ersten Produkte der

Spaltungsreaktion nicht erhalten, da aus den Spaltungsprodukten sofort H_2S oder NH_3 absplittern. So erhielten Fromm und Schneider¹⁾ bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Persulfocycansäure zwei Stoffe nach den folgenden Gleichungen:

Diese Stoffe wurden nach ihrer Synthese und nach ihrem Verhalten gegen Benzylchlorid und Alkali als *1-Phenyl-3,5-dithio-1,2,4-triazol* XVIa und als *1-Phenyl-5-thio-3-amino-1,2,4-triazol* XVII angesprochen. Nach Acree und Willcox²⁾ entsteht Phenyldithiotriazol auch aus Thioncarbäthoxyphenylthiosemicarbazid; der von diesen Autoren dargestellte Stoff weicht aber in seinen Eigenschaften wesentlich von den oben erwähnten ab³⁾, und es wird nötig sein, einen genauen Vergleich der auf beide Arten dargestellten Verbindungen durchzuführen. Einstweilen sollte jedoch die Konstitution des Phenyldithiotriazols XVIa aus Persulfocycansäure durch Darstellung von einer Reihe von Abkömmlingen sichergestellt werden. Wie mit Benzylchlorid, reagiert das Dithiotriazol in seiner tautomeren Form auch mit Jodmethyl und Natronlauge und liefert das *1-Phenyl-3,5-dithiomethyl-1,2,4-triazol* XVIII, welches sich mit Per-

¹⁾ Diese Annalen 348, 174 (1906).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 184 (1904).

³⁾ Vgl. Fromm u. Baumhauer, diese Annalen 361, 338 (1908).

manganat zum 1-Phenyl-3,5-dimethyldisulfon-1,2,4-triazol XIX oxydieren läßt. Das Disulfon ist merkwürdig unbeständig gegen Alkali und spaltet mit Natronlange eine Methylsulfongruppe ab und zwar, wie sich nachweisen ließ, die in der 3-Stellung befindliche, so daß dabei 1-Phenyl-3-methylsulfon-5-ox-1,2,4-triazol XX entsteht:

Die Hydroxylgruppe der Verbindung XX läßt sich durch Darstellung einer Methoxylverbindung aus dem Silbersalz und Jodmethyl nachweisen. Daß die Methylsulfongruppe von XIX aus der 3- und nicht aus der 5-Stellung abgespalten worden ist, wurde synthetisch auf den folgenden Wegen nachgewiesen. Nach Acree¹⁾ erhält man aus α -Phenylthiosemicarbazido- α -carbonsäureäthylester durch Alkalispaltung 1-Phenyl-3-thio-5-oxtriazol, welches sich mit Alkali und Jodmethyl methylieren läßt:

Das Methylierungsprodukt ergibt bei der Oxydation mit Permanganat einen Stoff, der mit der auf dem obigen Wege erhaltenen Verbindung XX identisch ist. Nach Doran²⁾ erhält man den α -Phenylthiosemicarbazido- β -carbonsäureäthylester und kann ihn ebenso in die Verbindung XX überführen:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3150 (1903); 37, 618 (1904).

²⁾ Journ. chem. soc. 69, 333 (1896).

Behandlung mit Salpetersäure führt die Verbindung XIX in ein Nitroprodukt über. Das Nitroprodukt von XX erhält man sowohl durch Alkalispaltung der eben genannten Verbindung als auch durch direkte Nitrierung von XX.

Vom *1-Phenyl-5-thio-3-amino-1,2,4-triazol* XVII wurde ein am Schwefel methylierter Abkömmling, dessen Mono- und Dibenzoat dargestellt.

Die einfachsten Stoffe dieser Reihe mußte man erhalten, wenn man statt Phenylhydrazin Hydrazinhydrat auf Persulfocycansäure einwirken läßt. Die Reaktion verläuft wesentlich heftiger als die mit Phenylhydrazin, man muß verdünnen und kühlen, um sie im Zaum zu halten. Dabei wird nicht nur elementarer Schwefel abgespalten, sondern es entwickeln sich auch Ströme von H_2S und NH_3 . So erhält man auch hier nicht den Grundstoff XXI, sondern die beiden Stoffe, welche durch Ab-

spaltung von H_2S oder NH_3 aus ihm entstehen; nämlich *3,5-Dithio-1,2,4-triazol* XXII und *3,5-Thioamino-1,2,4-triazol* XXIII. Beide Stoffe haben in den tautomeren

Formen, welche in den Formeln XXII und XXIII wiedergegeben sind, Sulfhydrylgruppen und dank ihnen saure Eigenschaften. Darum befinden sich beide im hydrazinhaltigen Reaktionsprodukt als Hydrazinsalze. Das Salz der Verbindung XXIII dissoziiert beim Eindampfen, das der Verbindung XXII aber nicht, und so findet man im eingedampften Reaktionsprodukt die Verbindung XXIII frei, die Verbindung XXII jedoch als Hydrazinsalz. Durch

Mineralsäuren, bequemer durch Schütteln mit Benzaldehyd kann man das Dithiotriazol XXII aus seinem Hydrazinsalz in Freiheit setzen und erhält es so als eine wasserlösliche, krystallisierte Substanz von stark sauren und sehr stark reduzierenden Eigenschaften. Bringt man *3,5-Dithio-1,2,4-triazol* auf blaues Lackmuspapier, so wird es zuerst durch die Säurewirkung *gerötet* und dann durch die Reduktionswirkung *entfärbt*. Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann liefert das Aminothiotriazol XXIII ein Dibenzoat XXIV, das Dithiotriazol XXII dagegen ein Tribenzoat XXV. Mit Benzylchlorid und

Alkali bildet das Dithiotriazol die Dibenzylverbindung XXVI, welche sich noch einmal zur Benzoyldibenzylverbindung XXVII benzoylieren läßt. Das Tribenzoat

XXV wird beim Kochen mit Alkali verseift und spaltet dabei *alle* seine *drei Benzoylgruppen* ab. Kocht man das Tribenzoat mit Benzylchlorid und Alkali, so erhält man dieselbe Dibenzylverbindung XXVI, welche auch aus freiem Dithiotriazol und Benzylchlorid entsteht. Alle bisher beschriebenen Reaktionen, Benzoylierungen, Benzoylierungen und Verseifung stehen im Einklang mit den Formeln XXII und XXIII des Dithiotriazols und Thioaminotriazols oder den ihnen entsprechenden tautomeren Formen. Um so auffälliger war es, daß die für diese Stoffe beobachteten Schmelzpunkte mit denen gar nicht

übereinstimmen, welche Freund und Imgart¹⁾ für Verbindungen derselben Konstitution, welche sie auf anderem Wege erhalten haben, angeben. Diese Autoren spalten aus Hydrazodithiodicarbonamid durch Erhitzen mit starker Salzsäure H_2S und NH_3 ab und erhalten zwei Stoffe von derselben Elementarzusammensetzung wie die Verbindungen XXII und XXIII; die Reaktion soll nach den beiden Gleichungen

und

vor sich gehen, also zu den Stoffen XXII und XXIII führen.

Als die beiden Stoffe nach den Angaben von Freund und Imgart dargestellt wurden, zeigten sich die Schmelzpunkte zwar etwas niedriger als bisher angegeben, immerhin doch noch $40 - 90^\circ$ höher als die der Verbindungen XXII und XXIII, denen sie demnach isomer oder metamer sein mußten. Um Auskunft über die Unterschiede zu erhalten, versuchte man bei den Stoffen von Freund und Imgart dieselben Reaktionen durchzuführen, die mit den Verbindungen XXII und XXIII gemacht worden sind. Insbesondere wurde auch hier der Hauptwert auf die Untersuchung der in besserer Ausbeute entstandenen Verbindung $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_2$ (isomer XXII) gelegt. Dieser Stoff gibt mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann nicht ein Tribenzoat $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}_2$, sondern nur ein Dibenzoat $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$; aus diesem Dibenzoat wird merkwürdigerweise bei der Verseifung nur *eine* der beiden Benzoylgruppen abgespalten. Die Verseifung wurde wieder in Gegenwart von Benzylchlorid durchgeführt und lieferte ein Produkt von dem weiter unten die Rede sein soll. Behandelt man die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_2$ von

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 946 (1895).

Freund und Imgart mit Benzylchlorid und Natronlauge, so erhält man nicht den Stoff XXVI $C_{16}H_{15}N_3S_2$, sondern einen *um ein Molekül Wasser reicheren* Stoff $C_{16}H_{17}ON_3S_2$; es sind also nicht wie oben nur zwei Benzylgruppen, sondern auch ein Molekül Wasser eingetreten. Benzoyliert man nun dieses eben erwähnte Dibenzylprodukt nach Schotten-Baumann, so erhält man ein Dibenzoat $C_{23}H_{19}ON_3S_2$ von der Summenformel der Verbindung XXVII, aber von anderen Eigenschaften. Während die Verbindung XXVII die Benzoylgruppe mit Alkali wieder abspaltet, ist der neue Stoff gegen Alkalien durchaus beständig und entsteht darum auch aus dem oben beschriebenen Dibenzoat $C_{16}H_{11}O_2N_3S_2$ durch Behandlung mit Benzylchlorid und Alkali.

Weder die Bildung eines Dibenzoats bei der Benzoylierung, noch die eines Hydrats bei der Benzylierung, noch endlich die unvollständige Verseifbarkeit des Dibenzoats sind mit der Formel XXIII des Dithiotriazols in Einklang zu bringen. So mußte denn die Abspaltung von NH_3 aus dem Hydrazodithiodicarbonamid, welche zur Bildung des Stoffes $C_2H_3N_3S_2$ geführt hat, in einer anderen Richtung vor sich gegangen sein, als Freund und Imgart angenommen haben.

Die Vermutung, daß das Hydrazodithiodicarbonamid beim Kochen mit starker Salzsäure eine Art von Benzidinumlagerung erlitten haben könnte, erwies sich bald als unberechtigt; denn die Verbindung $C_2H_3N_3S_2$ von Freund und Imgart spaltete beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr Hydrazinchlorhydrat ab. Es war also keine Änderung in der Reihenfolge der Atome im Molekül eingetreten. Auch die zweite Annahme, daß die Abspaltung von NH_3 nach der Gleichung

vor sich gegangen sei, ließ sich nicht halten; denn ein solches Produkt senföartiger Natur hätte mit Anilin ein Additionsprodukt liefern müssen und das war nicht der Fall.

So bleibt nur noch die letzte Annahme, welche auch mit den beobachteten Tatsachen in guter Übereinstimmung steht, daß die Abspaltung von NH_3 nach der folgenden Gleichung erfolgt ist:

Demnach ist der Stoff $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_2$ von Freund und Imgart nicht, wie diese Autoren annehmen, *Thiourazol* (*Dithiotriazol*), sondern *3,5-Thioaminothiodiazol* XXVIII. Seinem Dibenzoat kommt demnach die Formel XXIX zu, und bei der Behandlung mit Benzylchlorid und Alkali wird erst der laktonartige Ring gesprengt und dann

das dabei entstandene Kalisalz zum Dibenzylhydrat XXX benzyliert.

Bei der Benzoylierung dieses Dibenzylderivats XXX verschwindet das bei der Lacktonspaltung aufgenommene Molekül Wasser wieder. Das ist begreiflich, wenn man annimmt, daß dabei das Benzoat in einer tautomeren Form Wasser unter Bildung der relativ beständigen cyclischen Verbindung XXXI wieder abspaltet:

Nach alledem kommt die Formel eines Dithiourazols (*Dithiotriazols*) XXII nur dem Stoff aus Persulfocyan-säure und Hydrazinhydrat zu, während der Stoff aus Hydrazodithiocarbonamid als *Thioaminothiodiazol* XXVIII

anzusprechen ist. Beide Stoffe können in der tautomeren Form Sulfhydrylgruppen zeigen, der Stoff XXII deren 2, die Verbindung XXVIII aber nur eine. Darauf ließ sich eine Beweisführung für die Konstitution beider gründen, indem man die Bleiverbindungen beider darstellte und sich überzeugen konnte, daß der Bleigehalt der Stoffe im ersteren Falle der Formel XXXII, im letzteren der XXXIII entsprach:

Auf diese Art läßt sich auch nachweisen, daß die zweite Verbindung, welche Freund und Imgart beim Kochen von Hydrazodithiodicarbonamid mit Salzsäure bekommen, nicht Aminothiotriazol XXIII ist, sondern nach der folgenden Gleichung entsteht und der Formel XXXIV eines *Diaminothiodiazols* entspricht:

Die Verbindung XXXIV liefert mit Bleiacetat überhaupt kein Mercaptid mehr, während aus Lösungen der Verbindung XXIII sofort gelbes Bleimercaptid ausfällt.

Gemeinsam mit *Erich Kayser*.

Phenyldithiobiuret und Hydrazinhydrat.

Beim Erhitzen von Phenyldithiobiuret mit Hydrazinhydrat (2 Äquiv.) in 10 prozentiger wäßriger Lösung entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Wenn diese Entwicklung nach etwa 2 Stunden beendet ist, läßt man erkalten und aus dem Reaktionsprodukt krystallisiert *Phenylthioharnstoff* $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ vom Schmelzp. 154° ¹⁾.

¹⁾ Vgl. Jahrb. 1858, 349.

0,1020 g gaben 0,2072 CO₂ und 0,0497 H₂O.
 0,0544 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.
 0,0638 g „ 0,0955 BaSO₄.

	Ber. für C ₇ H ₈ N ₄ S	Gef.
C	55,26	55,40
H	5,25	5,45
N	18,42	18,29
S	21,05	21,21

Säuert man die Mutterlauge vom Harnstoff mit HCl gut an, so fällt 3,5-Thioanilido-1,2,4-triazol, C₈H₈N₄S, Formel X, weiße Krystalle aus heißem Wasser vom Schmelzp. 268°.

0,1160 g gaben 0,2108 CO₂ und 0,045 H₂O.
 0,1006 g „ 26,2 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.
 0,1048 g „ 0,1243 BaSO₄.

	Ber. für C ₈ H ₈ N ₄ S	Gef.
C	49,92	49,56
H	4,19	4,33
N	29,21	29,30
S	16,68	16,29

In der Mutterlauge des Triazols fand sich nur noch Hydrazinchlorhydrat. Besser und bequemer ist die Darstellung, wenn statt vom Dithiobiuret von dem entsprechenden Thiuret ausgegangen wird.

Phenylthiuret und Hydrazinhydrat.

Phenylthiuret wird mit 2 Äquiv. Hydrazinhydrat in 10prozentiger wäßriger Lösung etwa 2 Stunden lang erhitzt, bis die Entwicklung von H₂S und NH₃ beendet ist, und die entstandene Lösung heiß von ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat eine harzige, später erstarrende Substanz ab, welche aus dem Salz XI besteht. Das Filtrat davon wird mit Salzsäure angesäuert und ergibt eine Fällung von 3,5-Thioanilido-1,2,4-triazol X, dem Hauptprodukt der Reaktion. Im salzsauren Filtrat davon findet sich das Chlorhydrat des Aminoguanidophenylthioharnstoffs VIII neben Hydrazinchlorhydrat.

Salz zwischen Thioanilidotriazol und Aminoanilinetriazol XI.

Die harzige Masse, welche sich zuerst bei der obigen Reaktion ausscheidet, wird mit Äther gewaschen und aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Weiße Krystalle vom Schmelzp. 70° , welche durch HCl in Thioanilidotriazol und Aminoanilinetriazolchlorhydrat zerlegt werden.

0,0758 g gaben 0,1454 CO_2 und 0,0384 H_2O .

0,1140 g „ 33,6 ccm Stickgas bei 14° und 743 mm Druck.

0,1124 g „ 0,0666 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$	Gef.
C	52,31	52,31
H	4,52	5,66
N	34,22	33,77
S	8,71	8,14

3,5-Aminoanilino-1,2,4-triazol IX.

Versetzt man die eben beschriebene Substanz mit verdünnter Salzsäure, so geht sie in Lösung und verwandelt sich gleich darauf in einen Krystallbrei. Man filtriert vom ausgeschiedenen Thioaminotriazol ab und dampft die salzsaure Lösung bis zur Krystallisation von salzsaurem Aminoanilinetriazol ein. Die Krystalle des Chlorhydrats werden mit Ammoniumcarbonat vorsichtig zerlegt und liefern so das freie *3,5-Aminoanilino-1,2,4-triazol IX*, weiße Krystalle vom Schmelzp. 77° .

0,1042 g gaben 0,2082 CO_2 und 0,0536 H_2O .

0,1102 g „ 39,8 ccm Stickgas bei 22° und 740 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3$	Gef.
C	54,86	54,49
H	5,14	5,75
N	40,00	39,71

Durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann erhält man daraus das *Monobenzoyl-3,5-aminoanilino-1,2,4-triazol*, weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 142° .

0,1072 g gaben 0,2546 CO_2 und 0,0461 H_2O .

0,1036 g „ 24 ccm Stickgas bei 24° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$	Gef.
C	64,51	64,77
H	4,65	4,81
N	25,08	25,28

3,5-Thioanilino-1,2,4-triazol X.

Wird am besten aus Phenylthiuret gewonnen und bildet schöne, weiße Nadeln aus heißem Wasser.

0,10.0 g gaben 0,1856 CO_2 und 0,0396 H_2O .

0,1010 g „ 26,5 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

0,1170 g „ 0,1386 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_8N_4S$	Gef.
C	49,92	49,67
H	4,19	4,34
N	29,21	29,06
S	16,68	16,27

3,5-Thiobenzylanilino-1,2,4-triazol XIII.

Man versetzt Thioanilino-1,2,4-triazol mit einem Äquiv. Ätznatron und so viel Alkohol, als eben zur Lösung nötig ist, gibt ein Äquiv. Benzylchlorid hinzu und erwärmt schwach. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung aus. Weiße, filzige Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 168°.

0,1072 g gaben 0,250 CO_2 und 0,0526 H_2O .

0,1012 g „ 17 ccm Stickgas bei 14° und 753 mm Druck.

0,1002 g „ 0,0842 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_4S$	Gef.
C	63,82	63,60
H	4,96	5,49
N	19,84	19,51
S	11,36	11,54

Durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Alkali erhält man das *Dibenzoyl-3,5-thiobenzylanilino-1,2,4-triazol*, weiße Nadeln vom Schmelzp. 108° aus Alkohol oder Äther.

0,1220 g gaben 12,1 ccm Stickgas bei 12° und 748 mm Druck.

0,1104 g „ 0,0498 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{29}H_{22}O_2N_4S$	Gef.
N	11,32	11,52
S	6,48	6,21

2,4-Dibenzoyl-3,5-thioanilino-1,2,4-triazol XII.

Aus Thioanilino-1,2,4-triazol, Benzoylchlorid und Natronlauge, gelbliche Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 130°.

0,1086 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 29° und 744 mm Druck.

0,1097 g „ 0,0663 BaSO₄.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₆ O ₂ N ₄ S	Gef.
N	14,00	13,89
S	8,00	8,31

Aminoguanidophenylthioharnstoff VIII.

Die salzsaure Mutterlauge von der Gewinnung des Thioanilino-1,2,4-triazols wird eingedampft. Den übrigbleibenden Krystallbrei versetzt man mit Ammoniumcarbonat und erhält so eine ölige, bald erstarrende Ausscheidung der neuen Substanz, Krystalle aus wenig Wasser vom Schmelzp. 155°.

0,1090 g gaben 0,1826 CO₂ und 0,0528 H₂O.

0,0682 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm Druck.

0,1080 g „ 0,1211 BaSO₄.

	Ber. für C ₈ H ₁₁ N ₅ S	Gef.
C	45,93	45,69
H	5,26	5,42
N	33,49	33,55
S	15,31	15,40

Zufolge der freien Hydrazingruppe mußte die neue Verbindung ein Benzalderivat liefern. Ein solches erhält man, wenn man gleiche Moleküle von Benzaldehyd und Aminoguanidophenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung kurze Zeit gelinde erhitzt. Der *Benzalaminoguanidophenylthioharnstoff* C₈H₅·NH·CS·NH·C(:NH)·NH·N:CH·C₆H₅ bildet lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 223° aus wenig Alkohol.

0,1035 g gaben 0,2281 CO₂ und 0,0523 H₂O.

0,1022 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 27° und 744 mm Druck.

0,1160 g „ 0,0901 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₅ N ₅ S	Gef.
C	60,26	60,11
H	5,05	5,65
N	23,56	23,81
S	10,77	10,66

Der Aminoguanidophenylthioharnstoff spaltet leicht H_2S ab und geht dabei in *Aminoanilinotriazol* IX über. Das geschieht beim Kochen mit Alkalien oder Bleioxydnatron. Weder bei dieser Reaktion noch beim Kochen mit Säuren oder beim Schmelzen wird Ammoniak abgespalten und Thioanilinotriazol gebildet, ein Beweis dafür, daß unserer Substanz die Formel VIII und nicht VII zukommt.

Disulfid des 3,5-Thioanilino-1,2,4-triazols XIV.

Man kocht Thioanilinotriazol mit Eisenchlorid und erhält so eine gelb gefärbte Substanz, welche aus Eisessiglösung durch vorsichtige Fällung mit Wasser krystallinisch und vom Schmelzp. 225° gewonnen wird.

0,1034 g	gaben	0,1910 CO_2 und 0,0401 H_2O .
0,1006 g	„	26 ccm Stickgas bei 17° und 741 mm Druck.
0,1046 g	„	0,1292 BaSO_4 .
	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{S}_2$	Gef.
C	50,26	50,37
H	3,61	4,33
N	29,29	29,13
S	16,75	16,96

3,5-Oxyanilino-1,2,4-triazol XV.

Das Disulfid löst sich unter Zersetzung in kochender Natronlauge. Die klar filtrierte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, wodurch die Hälfte des Disulfids als Thioanilinotriazol wiedergewonnen wird. Man filtriert ab und dampft die salzsaure Lösung bis zur Krystallisation eines Salzes ein. Dieses Salz wird mit Ammoniumcarbonat zerlegt und ergibt das freie *3,5-Oxyanilino-1,2,4-triazol*, kleine weiße Krystalle aus Wasser, Schmelzp. 169°

0,1078 g	gaben	0,2177 CO_2 und 0,0503 H_2O .
0,1030 g	„	30,8 ccm Stickgas bei 27° und 744 mm Druck.
	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{ON}_4$	Gef.
C	54,54	55,05
H	4,54	5,22
N	31,81	32,12

Durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge wird das Oxyanilinotriazol in das *Dibenzoyl-3,5-oxyanilino-1,2,4-triazol*, Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 166° , übergeführt.

0,0464 g gaben 0,1160 CO_2 und 0,0187 H_2O .

0,0870 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 26° und 742 mm Druck

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$	Gef.
C	68,75	68,46
H	4,16	4,50
N	14,58	14,43

3,5-Dianilino-1,2,4-triazol XVI.

Man erhitzt das Disulfid des Thioanilinotriazols mit überschüssigem Anilin auf etwa 150° und destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf zur Entfernung des Anilins. Der von Schwefel getrübbte Rückstand wird mit Salzsäure versetzt, worauf das rückgebildete Thioanilinotriazol ausfällt und abfiltriert wird. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und, ohne die Base als solche zu isolieren, mit Benzoylchlorid geschüttelt. Dabei erhält man *Tribenzoyl-3,5-dianilino-1,2,4-triazol*, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 88° .

0,1104 g gaben 0,3020 CO_2 und 0,0524 H_2O .

0,1018 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 30° und 742 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_6$	Gef.
C	74,60	74,60
H	4,44	5,21
N	12,43	12,22

Gemeinsam mit Karl Briegleb.

1-Phenyl-3,5-dimethyldithio-1,2,4-triazol XVIII.

Bringt man Phenylthiotriazol XVIa mit je 2 Äquiv. Methyljodid und Natronlauge in wenig 50 prozentigem Alkohol zusammen, so erwärmt sich das Gemenge von selbst. Zur Beendigung der Reaktion wird kurze Zeit mit kleiner Flamme erwärmt; dann läßt man erkalten. Weiße, verfilzte Nadeln aus 60 prozentigem Alkohol, Schmelzp. $73,5^{\circ}$, unzersetzt flüchtig, löslich in Wasser,

leichter in Alkohol und Benzol, am leichtesten in Äther. Löslich in konz. HCl und beständig beim Erhitzen in solcher Lösung.

0,1465 g gaben 0,2725 CO₂ und 0,0673 H₂O.
 0,1039 g „ 16,85 ccm Stickgas bei 24° und 742 mm Druck.
 0,1031 g „ 0,2056 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ N ₃ S ₂	Gef.
C	50,60	50,70
H	4,7	5,1
N	17,70	17,66
S	27,00	27,36

1-Phenyl-3,5-dimethyldisulfon-1,2,4-triazol XIX.

Das Phenyldimethyldithiotriazol wird mit 2,2 prozentiger Permanganatlösung in Gegenwart von etwas Schwefelsäure oxydiert und die Oxydationsflüssigkeit mit SO₂ entfärbt. Das neue Sulfon ist in Wasser unlöslich und wird abfiltriert. Weiße, verfilzte Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 182°, sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Alkohol, am leichtesten in Eisessig.

0,1078 g gaben 0,1588 CO₂ und 0,0390 H₂O.
 0,1256 g „ 16,0 ccm Stickgas bei 23° und 744 mm Druck.
 0,1083 g „ 0,1678 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N ₃ S ₂	Gef.
C	39,9	40,2
H	3,7	4,1
N	13,9	14,0
S	21,3	21,4

Bei einem Versuch, bei welchem versehentlich etwas zu wenig Permanganat angewendet wurde, schieden sich aus der alkoholischen Mutterlauge des Sulfons andersartige Krystalle aus, welche zur Reinigung aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert wurden und dann bei 104,5° schmolzen. Es handelt sich dabei um ein Oxydationsprodukt C₁₀H₁₁O₂N₃S₂, welches zwei Sauerstoffatome weniger enthält als das Sulfon und entweder ein *Mono-sulfon* oder ein *Disulfoxyd* ist. Eine Entscheidung darüber konnte aus Substanzmangel nicht getroffen werden.

0,1603 g gaben 0,2620 CO₂ und 0,0604 H₂O.

0,1600 g „ 22,95 ccm Stickgas bei 23° und 748 mm Druck.

0,1556 g „ 0,2724 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N ₃ S ₂	Gef.
C	44,60	44,57
H	4,1	4,2
N	15,6	15,8
S	23,82	24,04

1-Phenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol XX.

Das Phenyldimethyldisulfontriazol löst sich beim Erhitzen in verdünnter Natronlauge auf. Aus der Lösung wird durch Ansäuern eine neue Verbindung gefällt. Weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 206°. Längeres Erhitzen und stärkere Kalilauge verändern den neuen Stoff nicht mehr.

0,1281 g gaben 0,2084 CO₂ und 0,0412 H₂O.

0,1459 g „ 0,2420 CO₂ „ 0,0545 H₂O.

0,1511 g „ 24,15 ccm Stickgas bei 18° und 737 mm Druck.

0,1329 g „ 0,1269 BaSO₄.

	Ber. für C ₉ H ₉ O ₃ N ₃ S	Gef.
C	45,14	44,30 45,24
H	3,80	3,58 4,15
N	17,58	17,80
S	13,38	13,10

Derselbe Stoff wurde auch noch auf zwei anderen Wegen dargestellt und so seine Konstitution erwiesen. Aus α -Phenylthiosemicarbazid wurde nach Acree mit Chlorkohlensäureester der α -Phenylthiosemicarbazido- α -carbonsäureäthylester als feinkrystallines Pulver, Schmelzpunkt 219–220°, gewonnen.

0,1203 g gaben 18,7 ccm Stickgas bei 17° und 738 mm Druck.

0,1462 g „ 0,1458 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ O ₂ N ₃ S	Gef.
N	17,56	17,45
S	13,41	13,70

Wie schon Acree gezeigt hat, kann der Ester durch Behandlung mit Alkali in 1-Phenyl-3-thio-5-oxy-1,2,4-triazol, Schmelzp. 195°, und dieser Stoff durch Methy-

lierung in alkalischer Lösung in *1-Phenyl-3-methylthio-5-oxy-1,2,4-triazol*, Schmelzp. 178° , übergeführt werden. Der letztgenannte Stoff liefert nun bei der Oxydation mit Permanganat dasselbe oben beschriebene *1-Phenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol*, Schmelzp. 206° .

0,1077 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei $29,5^{\circ}$ und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_8O_3N_3S$	Gef.
N	17,58	17,55

Derselbe Stoff konnte auch aus dem α -Phenylthiosemicarbazido- β -carbonsäureester von Doran gewonnen werden.

1-Phenyl-3-methylsulfon-5-methoxytriazol.

Aus einer heiß gesättigten Lösung des Phenylmethylsulfonoxxytriazols XX in Natronlauge krystallisiert beim Erkalten das Natriumsalz $C_9H_8O_3N_3SNa$, welches mit äquimolekularer Menge Silbernitrat in konz. Lösung das in dichten Nadeln krystallisierende Silbersalz $C_9H_8O_3N_3SAg$ liefert, das sich aus Wasser umkrystallisieren läßt und bei 250° verpufft. Die Methylierung gelang erst, als man das trockne Silbersalz mit überschüssigem Methyljodid 3 Stunden lang auf $100-110^{\circ}$ erhitze. Das so entstehende *1-Phenyl-3-methylsulfon-5-methoxy-1,2,4-triazol* krystallisiert aus Alkohol in Form feiner Nadeln vom Schmelzp. 206° .

0,1210 g gaben 0,2050 CO_2 und 0,0486 H_2O .

0,1190 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 22° und 736 mm Druck.

0,1093 g „ 0,1061 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N_3S$	Gef.
C	47,4	46,2
H	4,4	4,5
N	16,60	16,32
S	12,67	13,34

1-Nitrophenyl-3,5-dimethylsulfon-1,2,4-triazol.

Das Phenyldimethylsulfontriazol XIX ist — im Gegensatz zu seinem Verhalten gegen Alkali — gegen Säuren sehr beständig. Löst man das Disulfon in kalter,

rauchender Salpetersäure, fügt dann ein halb so großes Volumen konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt einige Minuten vorsichtig zum Sieden, so läßt sich nach dem Erkalten aus der Lösung das neue Nitroprodukt ausfällen. Weiße Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 238°.

0,1300 g gaben 0,1644 CO₂ und 0,0367 H₂O.

0,1262 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 22° und 749 mm Druck.

0,1314 g „ 0,1811 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₈ N ₄ S ₂	Gef.
C	34,66	34,51
H	2,91	3,15
N	16,19	16,19
S	18,53	18,90

1-Nitrophenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol.

Sowohl durch Erhitzen der eben beschriebenen Verbindung mit Alkali und Ausfällen der dabei entstehenden Lösung mit Säuren als auch durch Nitrierung von Phenylmethylsulfonyltrialzol XX erhält man das *1-Nitrophenyl-3-methylsulfon-5-oxy-1,2,4-triazol*, hellgelbe Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 234°.

0,1258 g gaben 0,1809 CO₂ und 0,0410 H₂O.

0,1266 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 22° und 734 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₈ O ₅ N ₄ S	Gef.
C	38,01	38,39
H	2,84	3,57
N	19,71	19,59

1-Phenyl-3-amino-5-methylthiotriazol.

19 g Phenylaminotriazol XVII wurden mit 15 g Jodmethyl, 5 g Ätznatron und je 20 ccm Wasser und Alkohol eine halbe Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Man erhält derbe, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 148°.

0,1388 g gaben 0,2659 CO₂ und 0,0590 H₂O.

0,1133 g „ 26,65 ccm Stickgas bei 14° und 740 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ N ₄ S	Gef.
C	52,39	52,25
H	4,89	4,72
N	27,16	27,24

Gibt man zu einer Lösung von 2 g dieses Stoffes in 11 g Pyridin 2 g Benzoylchlorid, erhitzt man diese Lösung zum Sieden und gießt sie nach dem Erkalten in Wasser, so erhält man *1-Phenyl-3-benzoylamino-5-methylthio-1,2,4-triazol*, weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 141,5°. Denselben Stoff erhält man durch vorsichtiges Methylieren des *1-Phenyl-3-benzoylamino-5-thio-1,2,4-triazols* vom Schmelzp. 267°, welcher von Fromm und Sturm¹⁾ beschrieben worden ist.

0,0855 g gaben 0,1929 CO₂ und 0,0382 H₂O.

0,1102 g „ 17,7 ccm Stickgas bei 21° und 739 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ ON ₄ S	Gef.
C	61,90	61,53
H	4,55	4,99
N	18,06	18,13

Erhitzt man jedoch Phenylaminomethylthiotriazol mit Benzoylchlorid bis zur Salzsäureentwicklung und schüttelt nachher das Produkt der Reaktion mit Natronlauge, so erhält man ein *Dibenzoyl-1-phenyl-3-amino-5-methylthio-1,2,4-triazol*, weiße Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzpunkt 152°.

0,1290 g gaben 0,3177 CO₂ und 0,0546 H₂O.

0,1112 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 24° und 744 mm Druck.

0,1603 g „ 0,0918 BaSO₄.

	Ber. für C ₂₃ H ₁₈ O ₂ N ₄ S	Gef.
C	66,64	67,17
H	4,38	4,73
N	13,52	13,35
S	7,74	7,87

Gemeinsam mit *Karl Briegleb* und *Erich Föhrenbach*.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Persulfocyanäure.

50 g (2 Äquiv.) trockne pulverisierte Persulfocyanäure werden mit wenig Wasser aufgeschwemmt und unter

¹⁾ Diese Annalen 394, 274 (1912).

mäßiger Kühlung mit 25 g Hydrazinhydrat (3 Äquiv.) in kleinen Mengen versetzt. Je weniger Wasser zur Aufschwemmung verwendet worden ist, um so mehr muß gekühlt werden. Es entwickeln sich Schwefelwasserstoff und Ammoniak, und Schwefel scheidet sich ab. Man läßt am besten einige Tage stehen, während welcher sich 10—12 g warzenförmiger Krystalle vom *Hydrazinsalz des 3,5-Dithio-1,2,4-triazols*, $C_2H_7N_5S_2$, abscheiden. Von diesen gießt man die Mutterlauge samt dem darin schwimmenden Schwefel ab und dampft auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches ein. Wird nun heiß filtriert, so scheiden sich beim Erkalten 4—5 g weißer Krystalle des *3,5-Aminothio-1,2,4-triazols*, $C_2H_4N_4S$, ab. Die eingeeengte Mutterlauge ergibt eine weitere Krystallisation eines weniger reinen Hydrazinsalzes des Dithiotriazols.

3,5-Aminothio-1,2,4-triazol XXIII.

Kleine weiße Nadeln aus Wasser oder verdünnten Mineralsäuren, wenig löslich in den organischen Lösungsmitteln, löslich in alkalischen Mitteln, schmilzt bei 298° unter Zersetzung. Der Stoff löst sich spielend in Hydrazinhydrat, fällt aber beim Eindampfen der Lösung wieder in freiem Zustande aus. Mit Bleioxydnatron erhält man den charakteristischen gelben Niederschlag des Bleimercaptides. Mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt.

0,1402 g	gaben	0,1121 CO_2	und	0,0477 H_2O .
0,1528 g	„	0,1202 CO_2	„	0,0438 H_2O .
0,1137 g	„	50,0 ccm Stickgas	bei 22° und	743 mm Druck.
0,1180 g	„	51,4 ccm Stickgas	„ 20° „	740 mm Druck.
0,1613 g	„	0,3130 $BaSO_4$.		
0,1356 g	„	0,2744 $BaSO_4$.		

	Ber. für $C_2H_4N_4S$	Gef.	
C	20,7	21,8	21,4
H	3,47	3,8	3,2
N	48,24	48,39	48,28
S	27,6	26,7	27,8

Hydrazinsalz des 3,5-Dithio-1,2,4-triazols.

Warzenförmig angeordnete Krystalle aus Wasser, welche bei 268° unter Zersetzung schmelzen. Aus gesättigten, wäßrigen Lösungen schlagen Salz- bzw. Schwefelsäure Hydrazinchlorhydrat oder -sulfat nieder. Beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd erhält man eine Abscheidung von gelbem Benzalazin, Schmelzpunkt 93° , und eine Lösung des freien Dithiotriazols. Das Hydrazinsalz ist in den organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

0,1599 g	gaben	0,0942 CO_2	und	0,0680 H_2O .		
0,1029 g	„	38,8 ccm	Stickgas bei 19°	und	745 mm	Druck.
0,1194 g	„	45,3 ccm	Stickgas „ 21°	„	746 mm	Druck
0,1130 g	„	0,3170	BaSO_4 .			
	Ber. für	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2$		Gef.		
C		14,55		16,05		
H		4,27		4,75		
N		42,39		42,3	42,2	
S		38,79		38,55		

3,5-Dithio-1,2,4-triazol XXII.

Man schüttelt 5 g Hydrazinsalz mit 7 g Benzaldehyd und etwas Wasser bis zur Abscheidung des Benzalazins, filtriert ab, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus wenig Wasser um. Getrocknet wird im Exsiccator, da sich die freie Säure bereits bei ziemlich niedriger Temperatur zersetzt. Der Stoff schmilzt unscharf und unter Zersetzung bei 196° , färbt blaues Lackmuspapier rot und entfärbt es dann, reduziert Jodlösung, Eisenchlorid und Ferricyankalium und löst sich leicht in Alkohol und Wasser.

0,1058 g	gaben	31,1 ccm	Stickgas bei 25°	und	738 mm	Druck.
0,1306 g	„	37,8 ccm	Stickgas „ 17°	„	723 mm	Druck.
0,1360 g	„	0,4882	BaSO_4 .			
0,1003 g	„	0,3486	BaSO_4 .			
	Ber. für	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_2$		Gef.		
N		31,6		31,7	31,8	
S		48,1		49,3	47,8	

Mit Bleiacetat bildet das Dithiotriazol ein charakteristisch gelbes Bleisalz XXXII, welches in allen Mitteln so wenig löslich ist, daß es ungereinigt analysiert werden mußte. Daher stimmt der Wert nicht genau, beweist aber immerhin, daß ein Atom Blei von einem Molekül Dithiotriazol gebunden worden ist.

0,3102 g Bleisalz gaben 0,2635 PbSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{S}_3\text{Pb}$	Gef.
Pb	61,24	58,08

3,5-Dithion-1,2,4-tribenzoyl-1,2,4-triazolidin XXV.

Aus dem Dithiotriazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Das Benzoat wird mit Äther gewaschen und aus Aceton krystallisiert, Schmelzp. 171° .

0,1028 g gaben 0,1056 BaSO_4 .

0,0982 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$	Gef.
N	9,44	9,67
S	14,38	14,11

2,4-Dibenzoyl-3-thion-5-imino-1,2,4-triazolidin XXIV.

Aus Aminothiotriazol XXIII durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Gelbliche Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 178° .

0,0956 g gaben 0,0697 BaSO_4 .

0,1004 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$	Gef.
N	17,28	17,32
S	9,88	10,01

3,5-Dibenzylldithio-1,2,4-triazol XXVI.

Das Hydrazinsalz des Dithiotriazols wird mit 2 Äquiv. Ätznatron, 2 Äquiv. Benzylchlorid, sehr wenig Wasser und wenig Alkohol in Lösung gebracht und kurz erwärmt. Die Reaktion geht mit eigner Wärmeentwicklung vor

sich und wird schließlich durch kurzes Aufkochen beendet. Bessere Ausbeuten wurden noch erzielt, wenn statt des Ätznatrons Natriumalkoholat verwendet wurde. Der neue Stoff krystallisiert aus dem erkaltenden Reaktionsprodukt aus, kann auch gewonnen werden, indem man Alkohol und überschüssiges Benzylchlorid mit Wasserdampf abdestilliert. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol oder Benzol und schmilzt bei 112° .

0,1752 g gaben 0,3960 CO_2 und 0,0815 H_2O .

0,1086 g „ 0,1618 BaSO_4 .

0,1032 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 15° und 742 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$	Gef.
C	61,34	61,64
H	4,79	5,20
N	13,42	13,44
S	20,55	20,57

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das Tribenzoat XXV mit 5 Äquiv. Natronlauge und 2 Äquiv. Benzylchlorid unter Rückfluß kocht.

Durch die Benzylierung sind die sauren Eigenschaften des Dithiotriazols zum Verschwinden gebracht worden und es bleiben nur noch die basischen Eigenschaften übrig. Daher erhält man auch beim Kochen des Dibenzylderivates mit konz. Salzsäure ein Chlorhydrat, welches in Wasser und Salzsäure nicht löslich ist, sich aber in Alkohol unter Dissoziation löst. Das Salz zersetzt sich von 148° ab und schmilzt bei 157° .

0,1630 g gaben 0,0676 AgCl .

0,1502 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}$	Gef.
N	12,13	11,75
Cl	10,17	10,17

Wird das Dibenzylderivat mit HCl im Rohre erhitzt, so zersetzt es sich; es ist indessen nicht gelungen, wohl charakterisierte Zersetzungsprodukte zu fassen.

3,5-Dibenzylthio-4-benzoyl-1,2,4-triazol XXVII.

Aus Dibenzylthiotriazol XXVI mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach Schotten-Baumann. Feine, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 91°.

0,0950 g gaben 0,2293 CO₂ und 0,0460 H₂O.
 0,0853 g „ 0,2041 CO₂ „ 0,0410 H₂O.
 0,1148 g „ 0,1284 BaSO₄.
 0,0693 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 11° und 752 mm Druck.

	Ber. für C ₂₃ H ₁₉ ON ₃ S ₂	Gef.	
C	66,19	65,25	65,83
H	4,56	5,30	5,42
N	10,07	10,50	
S	15,35	15,36	

Dithiotriazoldisulfid.

Das Dithiotriazol wird in salzsaurer, wäßriger Lösung von Eisenchlorid oxydiert und liefert ein in allen Mitteln unlösliches Disulfid, welches nur von Alkalien unter Zerfall gelöst wird. Das Disulfid wird Gegenstand weiterer Studien sein müssen; bisher ist es nicht gelungen, es zu reinigen und so gut stimmende Analysen zu erhalten. Versuche, das Dithiotriazol zu methylieren, führten bis jetzt auch noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen, besonders weil die Reaktion mit Jodmethyl langes Kochen in alkalischer Lösung erfordert und weil das Dithiotriazol unter diesen Bedingungen selbst zer setzt wird.

Gemeinsam mit *Erich Föhrenbach*.

3-Thio-5-amino-4,1,2-thiodiazol XXVIII.

Hydrazodicarbondithioamid wird nach Freund, Wischewianski und Imgart¹⁾ dargestellt und mit

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 946, 948 (1895); 29, 2500 (1896).

konz. Salzsäure gekocht. Das schwerer lösliche Produkt der Reaktion ist der Stoff, welchen Freund und seine Mitarbeiter als *Thiourazol* angesprochen haben. Er soll nach Freund bei 240—245° schmelzen, zersetzt sich aber wohl etwas früher, nämlich bei 228 bis 235°.

0,1069 g gaben 31,4 cem Stickgas bei 28° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_2H_3N_5S_2$	Gef.
N	31,58	31,29

Auch dieser Stoff hat in der tautomeren Form eine Sulfhydrylgruppe, aber nur *eine* und liefert daher ein entsprechendes Bleisalz XXXIII mit Bleiacetat in essigsaurer Lösung. Dieses Salz läßt sich durch Umkrystallisieren aus Essigsäure reinigen.

0,1246 g gaben 0,0798 $PbSO_4$.

	Ber. für $C_4H_4N_6S_2Pb$	Gef.
Pb	43,95	43,75

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 160° wird das Thioaminothiodiazol unter Abspaltung von Hydrazinchlorhydrat zerlegt. Das Hydrazinhydrat wurde hier in Gestalt von Benzalazin, Schmelzp. 91°, nachgewiesen.

3,5-Diamino-4,1,2-thiodiazol XXXIV.

Der leichter lösliche Stoff, welcher bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazodicarbondithioamid entsteht, schmilzt nach Freund und Imgart bei 221°, nach unseren Beobachtungen bei 210°. Dieser Stoff bildet mit Bleiacetat weder in essigsaurer noch in alkalischer Lösung ein gelbes Bleisalz, kann demnach keine Sulfhydrylgruppe enthalten oder bilden und auch nicht der von Freund und seinen Mitarbeitern angenommenen Formel entsprechen. Die Spaltung mit HCl im Rohre lieferte bisher unklare Ergebnisse.

3-Thion-5-amino-5,2-dibenzoyl-4,1,2-thiodiazolin XXIX.

Aus Thioaminothiodiazol XXVIII durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, weiße Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 224°.

0,1622 g gaben 0,3374 CO₂ und 0,0568 H₂O.

0,1679 g „ 0,2283 BaSO₄.

0,1287 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 20° und 749 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N ₃ S ₂	Gef.
C	56,30	56,73
H	3,23	3,91
N	12,42	12,03
S	18,77	18,78

Thiobenzyl-φ-semicarbazinocarbonsäurethiobenzylester XXX.

4 g Atznatron in wenig Alkohol werden mit 12 g Benzylchlorid und 6 g Thioaminothiodiazol XXVIII einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Es entsteht ein in Alkohol schwer lösliches Öl, welches erstarrt und gelbe, palmblättrartige Krystalle, Schmelzp. 193°, aus Alkohol liefert. Hier sind nicht nur zwei Benzylgruppen, sondern auch ein Molekül Wasser eingetreten.

0,1385 g gaben 0,2945 CO₂ und 0,0685 H₂O.

0,1349 g „ 0,1875 BaSO₄.

0,1109 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 24° und 744 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₇ ON ₃ S ₂	Gef.
	58,01	57,99
H	5,14	5,53
N	12,69	12,18
S	19,33	19,12

Anhydrobenzoat C₂₃H₁₉ON₃S₂, XXXI.

Beim Benzoylieren der eben beschriebenen Verbindung nach Schotten-Baumann tritt eine Benzoylgruppe ein, aber auch ein Molekül Wasser wieder aus. Hellgelbe, nadelförmige Krystalle aus Alkohol, Schmelzpunkt 123°, beständig gegen kochendes Alkali.

0,1148 g gaben 0,2781 CO₂ und 0,0526 H₂O.

0,0936 g „ 0,1050 BaSO₄.

0,1258 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 20° und 738 mm Druck.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₉ ON ₃ S ₂	Gef.
C	66,19	66,06
H	4,56	5,12
N	10,07	9,92
S	15,35	15,41

Dieselbe Verbindung entsteht aus Thionaminodibenzoylthiodiazolin XXIX durch Kochen mit Benzylchlorid und alkoholischer Natronlauge. Dabei wird eine Benzoylgruppe und ein Mol. Wasser abgespalten und zwei Benzylreste treten an die Schwefelatome.

0,1092 g gaben 0,2665 CO₂ und 0,0499 H₂O.

0,1197 g „ 0,2931 CO₂ „ 0,0504 H₂O.

0,1127 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 17° und 739 mm Druck.

	Ber. für C ₂₈ H ₁₉ ON ₃ S ₂	Gef.
C	66,19	66,56 66,78
H	4,55	5,11 4,72
N	10,07	10,15

Nachschrift.

Nach Abschluß und Niederschrift der vorstehenden Arbeit wurde noch gefunden, daß M. Busch und Hans Lotz (Journ. f. pr. Chem. 90, 257) sich bereits mit der Konstitution der Stoffe beschäftigt haben, welche Freund und Imgart aus Hydrazodithiodicarbonamid erhalten haben. Busch und Lotz haben die Konstitution richtig als die der Thiodiazole XXVIII und XXXIV erkannt.