

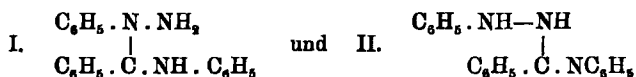
**Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium  
der Universität Erlangen.**

**Zur Kenntniss der Hydrazidine;**

von

**M. Busch und Chr. Schneider.**

Vor einigen Jahren haben H. L. Wheeler und T. B. Johnson<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß die isomeren Diphenylbenzenylhydrazidine von Pechmanns nicht im Verhältnis der Desmotropie zueinander stehen, sondern Strukturisomere der Formen



darstellen, eine Tatsache, die in einer späteren Untersuchung von Busch und Ruppenthal<sup>2)</sup> eine Bestätigung durch weitere Argumente erfuhr. Bei der zu den beiden Hydrazidinen führenden Reaktion zwischen Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin vermag das Chlorid also sowohl am  $\alpha$ - wie am  $\beta$ -Stickstoff des Hydrazins anzugreifen, weshalb Busch und Ruppenthal die beiden Isomeren als  $\alpha$ -(I) und  $\beta$ -Diphenylbenzenylhydrazidin (II) bezeichneten. Wir haben somit hier eine ähnliche Erscheinung wie beim Eintritt von Alkylisocyanaten und Senfölen in primäre Hydrazine.<sup>3)</sup>

Der Verlauf der oben bezeichneten Reaktion wird nun, wie einige Versuche lehrten, bei Arylhydrazinen durch Substitution im Kern insofern beeinflußt, als die Mengenverhältnisse der entstehenden Isomeren sich stark verschieben. Während beim p-Tolylhydrazin wie beim Phenylhydrazin erhebliche Mengen des  $\alpha$ -Hydrazidins gebildet werden, fanden wir bei der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf o-Tolylhydrazin fast ausschließlich die  $\beta$ -Form in der Reaktionsmasse vor. Danach

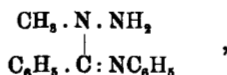
<sup>1)</sup> Am. Chem. Journ. 31, 577.

<sup>2)</sup> Ber. 43, 3001. Die Abhandlung von Wheeler und Johnson war seiner Zeit leider übersehen worden.

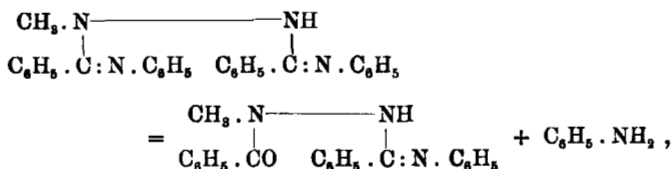
<sup>3)</sup> Vgl. Busch, Ber. 42, 4596.

vermag also schon ein orthoständiges Methyl den Eingriff des Chlorids am  $\alpha$ -Stickstoff des Hydrazins wesentlich zu erschweren.

Bei Alphylhydrazinen waren dagegen nach den bisherigen Erfahrungen<sup>1)</sup> Abkömmlinge der  $\alpha$ -Form zu erwarten. Wir wählten zu unseren diesbezüglichen Versuchen als typischen Vertreter das Methylhydrazin, erhielten jedoch beim Zusammenbringen mit Benzanilidimidchlorid einen Körper, der nicht die Eigenschaften des  $\alpha$ -Benzenylmethylphenylhydrazids,



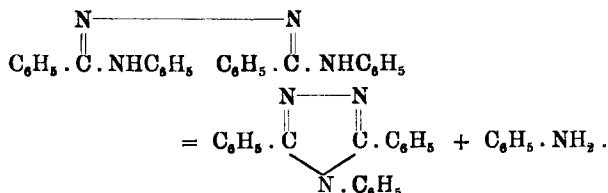
besaß. Schon die geringe Basizität des Reaktionsproduktes, besonders aber seine Indifferenz gegen salpetrige Säure sprechen deutlich gegen obige Formel. Nach dem analytischen Befund war vielmehr die Benzoylverbindung des erwarteten Hydrazins entstanden. Ihre Bildung ist in der Weise zu erklären, daß Benzanilidimidchlorid in der ersten Phase des Prozesses sowohl an den  $\alpha$ - wie an den  $\beta$ -Stickstoff getreten und dann partielle Hydrolyse unter Abspaltung von Anilin erfolgt ist



wobei zunächst unentschieden bleibt, welcher von beiden Anilinresten abgegeben wird. Das abgespaltene Anilin entzieht einen Teil des Chlorids der Reaktion unter Bildung von Diphenylbenzenylamidin, außerdem findet sich noch reichlich Benzanilid in der Reaktionsflüssigkeit vor.

Hydrazin selbst reagiert ebenfalls mit zwei Molekülen Benzanilidimidchlorid; das resultierende Dihydrazidin war jedoch als solches nicht zu isolieren, es erleidet vielmehr unter Abgabe von Anilin Ringkondensation zum 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol:

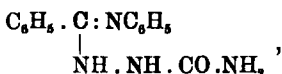
<sup>1)</sup> A. a. O., sowie Michaelis, Ber. 41, 3285.



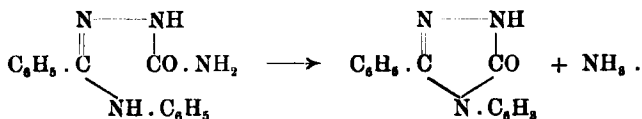
Daneben entsteht in geringer Menge 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin.<sup>1)</sup>

Das Triazolderivat ist bereits von Pellizzari und Alciatore<sup>2)</sup> sowie von Stollé und Thomae<sup>3)</sup> auf anderen Wegen gewonnen worden. Während die italienischen Forscher den Schmelzpunkt 304°—305° angeben, fanden wir ihn in Übereinstimmung mit Stollé und Thomae bei 291°—292°. Ferner zeigte sich, als wir die Verbindung zum Vergleich nach Pellizzari und Alciatore aus Dibenzoylhydrazin und Anilin darstellen wollten, daß das angegebene Verfahren das Triazol höchstens nur in Spuren liefert, wogegen man unter Zuhilfenahme von Phosphorpentoxyd oder -pentachlorid ohne Schwierigkeit zum Ziele gelangt, so daß dieser Weg zur Darstellung des fraglichen Triazolabkömmlings als der bequemste erscheint.

Ferner wurden einige Semicarbazide in ihrem Verhalten gegen Benzanilidimidchlorid studiert. Aus dem Semicarbazid selbst läßt sich bei einiger Vorsicht das entsprechende Hydrazidin,



gewinnen, jedoch neigt auch dieses sehr zur Ringkondensation, wobei unter Austritt von Ammoniak ein Diphenyldihydrotriazolon resultiert:



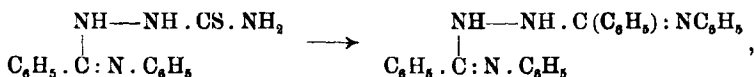
Auffallend ist demgegenüber das Verhalten des Thiosemicarbazids, das mit Benzanilidimidchlorid als einziges faßbares Reaktionsprodukt das obenerwähnte Triphenyltri-

<sup>1)</sup> Pinner, Ber. 26, 2133.

<sup>2)</sup> Chem. Centr. 1901, II, S. 353.

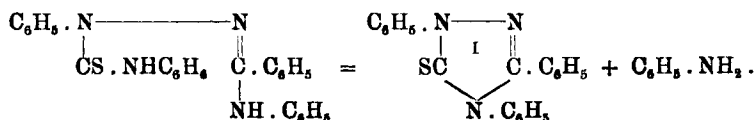
<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 73, 291.

azol lieferte, dessen Entstehung nur in der Weise möglich, daß intermediär gebildetes Hydrazidin den Thiocarbamidrest  $-\text{CS}-\text{NH}_2$  abspaltet und durch den des Benzanilids ersetzt:

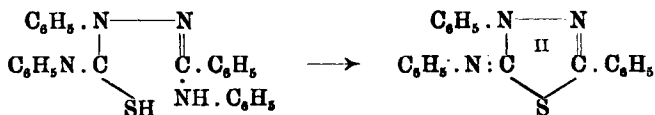


worauf, wie oben gezeigt, das Dihydrazidin sich zum Triazol verdichtet.

Endlich konnten wir auch beim Hydrazidin aus  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid die große Neigung zur Bildung heterocyclischer Komplexe konstatieren, insofern das fragliche Hydrazidin-derivat sich als solches überhaupt nicht fassen läßt, sondern sofort Ringkondensation erfährt, und zwar verläuft die Reaktion nach zwei Richtungen hin. Es entstehen nämlich zwei Reaktionsprodukte nebeneinander, deren erstes farblos ist und bei  $190^\circ$  schmilzt, während das zweite, intensiv gelbe sich als das Chlorhydrat einer sehr unbeständigen, roten Base erwies, die sich bald in eine farblose bzw. gelbliche, indifferente Verbindung vom Schmp.  $315^\circ$  umwandelt. Die letztgenannte Verbindung ist der farblosen vom Schmp.  $190^\circ$  isomer. Wir konnten nun nachweisen, daß das farblose Produkt aus dem normalerweise zu erwartenden Hydrazidin durch Austritt von Anilin entstanden und 1.3.4-Triphenyl-5-thio-1.2.4-dihydrotriazol darstellt:

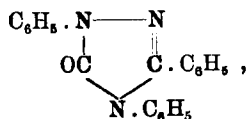


Der weiter mögliche Reaktionsverlauf:

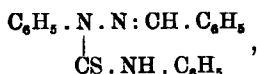


ist auszuschließen, da die Substanz basische Eigenschaften nicht aufweist und sich andererseits mittels Quecksilberoxyd glatt zu dem bereits bekannten Triphenyltriazolon<sup>1)</sup>,

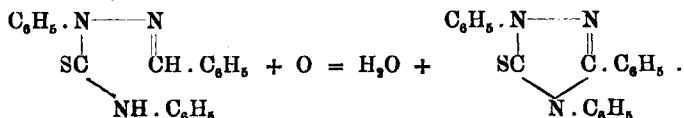
<sup>1)</sup> Busch u. Walter, Ber. **36**, 1360; ferner Busch u. Ruppenthal, Ber. **43**, 3011.



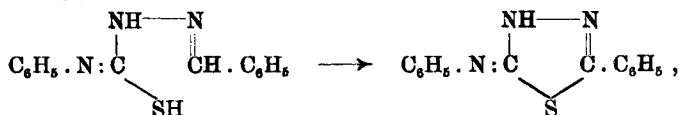
entschwefeln läßt, der Schwefel also nicht im Ring gebunden sein kann. Nun erweist sich die geschwefelte Verbindung aber identisch mit dem Oxydationsprodukt des Benzylidendiphenylthiosemicarbons,



für welches Busch und Holzmänn<sup>1)</sup> nach dem Vorgang von Young und Eyre<sup>2)</sup> die Thiobiazolformel (II) angenommen hatten; diese ist also nunmehr durch I zu ersetzen und der fragliche Oxydationsprozeß folgendermaßen zu interpretieren:



Da die Oxydationsprodukte der 4-Alkylthiosemicarbazone ihrem Verhalten nach zweifellos die ihnen von Young und Eyre zugeschriebene Konstitution von Thiobiazolen besitzen, die Wasserstoffentziehung also zwischen der Methin- und der SH-Gruppe erfolgt,



so haben wir einen wesentlich verschiedenen Verlauf der Ringkondensation bei 4-Alkylthiosemicarbazonen



und bei 2.4-Dialkylderivaten



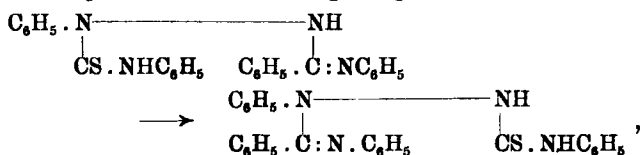
ein typisches Beispiel, wie vorsichtig man mit Analogieschlüssen selbst bei so gleichartig gebauten Ausgangsprodukten sein muß.

Das oben erwähnte Chlorid ist durch Vereinigung gleicher Moleküle Benzanilidimidchlorid und Semicarbazid unter Austritt von Anilin entstanden; auf die Untersuchung der zu-

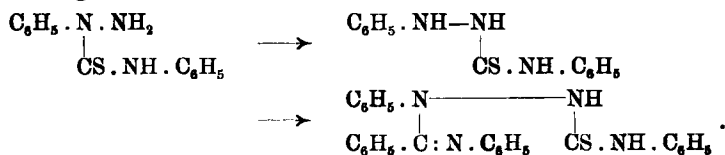
<sup>1)</sup> Ber. 34, 324.

<sup>2)</sup> Chem. Centr. 1901, I, S. 35.

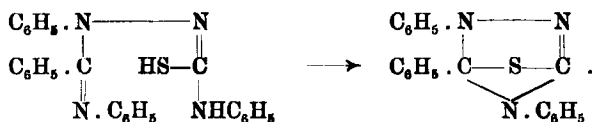
gehörigen roten Base mußten wir wegen ihrer Unbeständigkeit verzichten, doch wurde uns die Aufklärung der Konstitution ihres farblosen Umwandlungsproduktes dadurch erleichtert, daß wir dasselbe mit dem von Kamphausen und S. Schneider<sup>1)</sup> erhaltenen Triphenyl-endothio-dihydrotriazol identifizieren konnten. Danach muß entweder das zunächst entstandene Hydrazidin eine Umlagerung erfahren,



oder das  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid selbst hat bei dem Prozeß partiell die bekanntlich leicht erfolgende Isomerisierung zur  $\beta$ -Verbindung<sup>2)</sup> erlitten, mit welcher letzterer nun das Chlorid sich umgesetzt hat:



Die Bildung des Endothiotriazols aus diesem Hydrazidin ist nun ohne weiteres verständlich:



Offen bleibt einstweilen noch die Frage, welcher Natur das als Zwischenprodukt auftretende gelbe Chlorid bzw. dessen rote Base ist.

### Experimentelles.

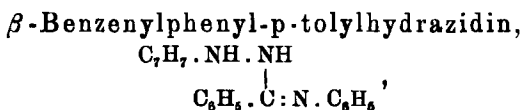
#### Benzanilidimidchlorid und p-Tolyldiazin.

Während Busch und Ruppenthal (a. a. O.) Chlorid und Hydrazin in eisgekühltem Alkohol zur Reaktion brachten, fanden wir, daß zur Verarbeitung kleiner Mengen die Ver-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 67, 219.

<sup>2)</sup> Busch u. Holzmann, Ber. 34, 320.

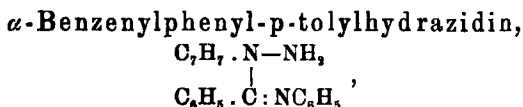
wendung von absolutem Äther insofern vorzuziehen ist, als dadurch der Zersetzung des Chlorids möglichst vorgebeugt wird, auch besondere Kühlung nicht erforderlich ist. Bringt man die Lösungen der Komponenten zusammen, so tritt die Reaktion alsbald unter Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Nach etwa einstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit wiederholt mit verdünnter Salzsäure (ca. 3 prozent.) extrahiert, wobei die beiden Hydrazidine als Chlorhydrate in die wäßrige Lösung gehen, während Benzanilid als unvermeidliches Nebenprodukt im Äther verbleibt. Nachdem die wäßrige Flüssigkeit durch Erwärmen vom aufgenommenen Äther befreit, wird das  $\beta$ -Benzenylphenyltolylhydrazidin durch überschüssiges Natriumacetat zur Abscheidung und durch kräftiges Schütteln in gut filtrierbare Form gebracht, sodann aus dem Filtrat die  $\alpha$ -Verbindung durch Ammoniak gefällt. Das



oxydiert sich an der Luft wie in Lösung sehr leicht unter Rotfärbung und gibt sich schon dadurch als symmetrisch disubstituiertes Hydrazinderivat zu erkennen. Es wurde aus schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisiert und so in gelblichen Nadeln vom Schmp.  $127^\circ$ — $128^\circ$  gewonnen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft sowie namentlich durch Zusatz von Quecksilberoxyd braunrot, indem das entsprechende Azoderivat entsteht.

0,127 g gaben 15,8 ccm N bei  $23^\circ$  und 733 mm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2$ . Ber. N 13,95 Gef. 13,93 %.



wird durch Ammoniak (s. oben) zunächst meist ölig gefällt; es krystallisiert aus Petroläther, in dem es ziemlich schwer löslich, in langen, farblosen Nadeln, die bei  $109^\circ$ — $110^\circ$  schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die Verbindung besitzt gegenüber dem Isomeren stark basische

Eigenschaften, ist ungleich beständiger gegen oxydierende Agentien und reagiert mit salpetriger Säure unter Eliminierung der Aminogruppe.

0,1404 g gaben 17,7 ccm N bei 22° und 744 mm.

$C_{20}H_{19}N_3$ . Ber. N 13,95 Gef. 14,28%.

Aus 5 g Benzanilidimidchlorid erhielten wir 0,4 g der  $\alpha$ - und 0,7 g der  $\beta$ -Verbindung. Die Ausbeute ist also keineswegs günstig, sie hängt übrigens auch sehr von der Qualität des angewandten Imidchlorids ab.

#### o-Tolyldiazin und Benzanilidimidchlorid

liefern unter den oben angegebenen Bedingungen nur Spuren der stärker basischen  $\alpha$ -Verbindung, von dem  $\beta$ -Benzenylphenyl-tolyldiazidin,  $C_7H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : NC_6H_5$ , wurden aus 5 g Imidchlorid 1,6 g gewonnen. Aus schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbliche Prismen, deren Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 134° bis 136° gefunden wurde. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung färbt sich bei Gegenwart von Quecksilberoxyd wie die der p-Verbindung braunrot.

0,1574 g gaben 20 ccm N bei 23° und 741 mm.

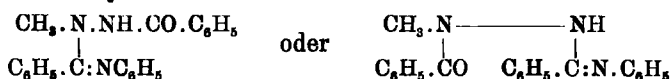
$C_{20}H_{19}N_3$ . Ber. N 13,95 Gef. 14,28%.

#### Methylhydrazin und Benzanilidimidchlorid.

Da Methylhydrazin in Äther fast unlöslich, so ist man gezwungen in Alkohol zu arbeiten. 8,4 g Methylhydrazinsulfat wurden mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, die Base mit der berechneten Menge konz. Kalilauge in Freiheit gesetzt und das entstandene Kaliumsulfat durch absoluten Alkohol möglichst vollständig zur Ausscheidung gebracht. Die so gewonnene Lösung des Hydrazins ließen wir nun aus einem Tropftrichter langsam in die ätherische Lösung des Chlorids unter Rühren und Kühlen einfließen. Nachdem die Flüssigkeit dann noch 1—2 Stunden lang gestanden, wurden ihr die basischen Bestandteile durch verdünnte Salzsäure entzogen, wobei im Äther wesentlich nur Benzanilid blieb. Der salzsaure Auszug lieferte mit überschüssigem Natriumacetat eine



Fällung, die sich als Diphenylbenzenylamidin erwies; beim Übersättigen mit Ammoniak fiel noch ein weiteres Quantum dieser Base als gelbliche Masse nieder. Als wir nunmehr festes Ätzkali in die Flüssigkeit brachten, kam eine halb feste, beim Schütteln sich zusammenballende und bald krystallinisch werdende Masse zur Abscheidung, die aus siedendem, absolutem Alkohol in glänzenden, wasserhellen Nadeln anschoß. Die Substanz erweichte gegen  $185^{\circ}$  und schmolz bei  $185^{\circ}$ — $186^{\circ}$  zu einem gelben Öl. Löslich in siedendem Alkohol, auch nicht unerheblich in Wasser, ziemlich schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat wird aus Alkohol durch Äther ölig abgeschieden; es reagiert nicht mit Natriumnitrit. Nach dem Verhalten und den Daten der Analyse zu urteilen, haben wir in dem Reaktionsprodukt die Benzoylverbindung des erwarteten Hydrazidins



vor uns. Zur Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten wäre das bereits bekannte  $\alpha$ -Benzoylmethylhydrazin<sup>1)</sup> mit dem Imidchlorid in Reaktion zu bringen und festzustellen, ob das Reaktionsprodukt identisch ist mit obigem oder nicht. Der Versuch ist leider bisher unterblieben, da der eine von uns die Arbeit abbrechen mußte.

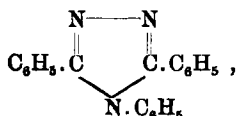
0,1332 g gaben 0,0701 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,3729 g  $\text{CO}_2$ .

0,1576 g gaben 17,8 cem N bei  $22^{\circ}$  und 745 mm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ .	Ber.	H 5,77	C 76,59	N 12,76%
	Gef.	H 5,84	C 76,35	N 12,81 „.

### Hydrazin und Benzanilidimidchlorid.

6 g Chlorid, in eiskaltem absoluten Alkohol fein suspendiert, wurden mit 3 g Hydrazinhydrat zusammengebracht, wobei sich sofort ein gelblicher Krystallbrei, das Chlorhydrat des bereits bekannten 3.4.5-Triphenyltriazols,



<sup>1)</sup> Ber. 41, 3288.

abschied. Durch Behandeln mit Wasser wird das Salz zerlegt, die zurückbleibende Base wird aus Eisessig in farblosen Prismen vom Schmp.  $291^{\circ}$  erhalten, die kaum von Äther und Benzol, schwer von Alkohol und Chloroform, am besten von Eisessig aufgenommen werden. Die Base bildet ein Platinsalz von rotgelber Farbe.

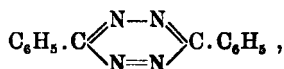
0,1224 g gaben 15,7 ccm N bei  $17^{\circ}$  und 734 mm.

$C_{30}H_{18}N_8$ .	Ber.	N 14,14	Gef. 14,58%.
---------------------	------	---------	--------------

Zur Identifizierung suchten wir das Triphenyltriazol nach der Methode von Pellizari und Alciatore (a. a. O.) durch Erhitzen von Dibenzhydrazid und Anilin darzustellen — die Vorschrift, hierbei die Temperatur auf  $290^{\circ}$  zu steigern, ist wohl eine irrthümliche, da das Anilin dann natürlich abdestilliert —, fanden jedoch das Triazol in der Reaktionsmasse nicht vor. Erhält man jedoch Dibenzoylhydrazid mit überschüssigem Anilin (2 Mol.) bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd (oder Phosphorpentachlorid) etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang unter Rückfluß bei schwachem Sieden, so entstehen reichliche Mengen der gewünschten Verbindung. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird durch Behandeln mit Natronlauge von Phosphorsäure und Hydrazid befreit und das zurückbleibende Triazol wie oben mittels Eisessig gereinigt.

Wird die bei der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Hydrazin nach der Abscheidung des Triphenyltriazols erhaltene Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und mit Äther extrahiert, so liefert der ätherische Auszug beim Verdunsten ein Gemenge von farblosen und roten Krystallen, von denen erstere sich noch als Triphenyltriazol erwiesen. Die rote Substanz bleibt beim Behandeln des Gemenges mit alkoholischer Salzsäure zurück; sie löst sich leicht in Benzol und krystallisierte daraus in prächtig roten, wohl ausgebildeten, quadratischen Plättchen vom Schmp.  $192^{\circ}$ , die sich in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol leicht lösten. Leider blieb die Ausbeute auch bei wiederholten Versuchen der Darstellung eine sehr minimale, jedoch zweifeln wir nach den Eigenschaften des Körpers sowie nach einer allerdings mit nur wenig Substanz ausgeführten Stickstoffbestimmung (bei der zuguterletzt während des Durchleitens der Kohlensäure das

Rohr noch einen Defekt erhielt) nicht, daß das zuerst von Pinner<sup>1)</sup> dargestellte Diphenyltetrazin,

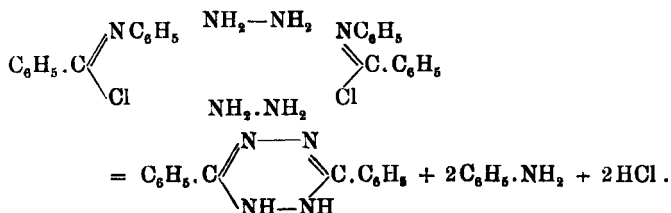


vorliegt.

0,077 g gaben 15,8 ccm N bei 20° und 740 mm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$ . Ber. N 23,93 Gef. 23,28%.

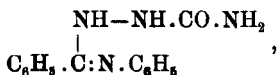
Die Bildung dieser Verbindung aus Benzanilidimidchlorid und Hydrazin leuchtet ohne weiteres ein:



Das Dihydotetrazin wird aber leicht — schon durch den Luftsauerstoff — zum Tetrazin oxydiert.

#### Semicarbazid und Benzanilidimidchlorid.

Werden die Komponenten in eiskaltem Alkohol zusammengebracht, so kommt zunächst etwas Benzanilid in den bekannten glänzenden Blättchen zur Abscheidung. Nach einiger Zeit verdünnt man mit Wasser, saugt vom Benzanilid ab und neutralisiert nun vorsichtig mit Ammoniak, wobei eine voluminöse, bei kräftigem Schütteln krystallinisch werdende Masse ausfällt. Das Produkt bildet, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen, die unscharf gegen 189° unter Aufschäumen (Ammoniakentwicklung) schmelzen, sich schwer in Benzol und kaum in Äther lösen. Es liegt zweifellos das erwartete Derivat des Semicarbazids, das Benzenylcarbamidophenylhydrazidin,



vor, obwohl die Stickstoffbestimmungen keine gut stimmenden Zahlen lieferten; wir führen dies jedoch darauf zurück, daß

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2133.

die Base schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol partiell Ammoniak verliert und ihr deshalb etwas von dem gleich zu erwähnenden Triazolderivat beigemischt ist. Für die oben angegebene Konstitution, also die eines  $\alpha$ -Hydrazidins, spricht auch der Umstand, daß die Verbindung leicht zum entsprechenden Azokörper oxydiert wird. Erwärmt man nämlich die alkoholische Lösung mit Quecksilberoxyd, so wird letzteres bald reduziert, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbt und auf Zusatz von Wasser die Azoverbindung in orangegelben, blättrigen Krystallen (gefiederte Blätter) ausfällen läßt.

Das salzsaure Salz der Base, das aus Alkohol, in dem es leicht löslich, in farblosen Prismen ausfällt und in Wasser beständig ist, gab bei der Analyse gut stimmende Daten.

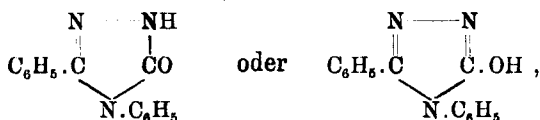
0,194 g gaben 0,0964 g AgCl.

0,1718 g gaben 28,5 ccm N bei 18° und 751 mm.

$C_{14}H_{14}ON_4 \cdot HCl$ .	Ber.	Cl 12,18	N 19,27 %
	Gef.	Cl 12,28	N 19,18 „

Wird das vorstehende Hydrazidin im Paraffinbade auf 200° erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung beendet, die übrigens schon gegen 120° deutlich bemerkbar, und löst man die Schmelze nun in Eisessig, so schießt beim Erkalten

### 3.4-Diphenyldihydrotriazolon,



in farblosen, verfilzten Nadeln an, die bei 254°—256° schmelzen. Es erweist sich der angegebenen Formel entsprechend als eine schwache Säure, die schwer von Alkohol, kaum von Äther, in größerer Menge nur von Eisessig aufgenommen wird.

0,1528 g gaben 0,3928 g CO<sub>2</sub> und 0,0695 g H<sub>2</sub>O.

0,1614 g gaben 25,5 ccm N bei 18° und 748 mm.

$C_{14}H_{11}ON_3$ .	Ber.	C 70,88	H 4,64	N 17,72 %
	Gef.	C 70,11	H 5,05	N 17,95 „

### Thiosemicarbazid und Benzanilidimidchlorid.

Das Chlorid wirkt auf Thiosemicarbazid in Alkohol in der Kälte ebenfalls sofort ein; die Flüssigkeit färbt sich gelb,

### 322 Busch u. Schneider: Zur Kenntniss der Hydrazidine.

nimmt den Geruch nach Benzoesäureäthylester an und scheidet nach einigem Stehen farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei  $290^{\circ}$  schmolzen, sich schwefelfrei und identisch erwiesen mit 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol. Aus dem Filtrat wurde durch Wasser wesentlich nur noch Benzanilid gefällt.

#### Diphenylthiosemicarbazid und Benzanilidimidchlorid.

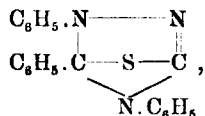
Gießt man die Lösung des Semicarbazids und die des Chlorids in siedendem Benzol zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald intensiv gelb. Nach kurzer Zeit fällt ein gelbes, mikrokristallines Produkt aus, das sich als das Chlorhydrat einer roten Base erwies, entstanden durch Vereinigung gleicher Moleküle Chlorid und Semicarbazid unter Austritt von Anilin. Das Salz krystallisiert aus Alkohol, in dem es sich bei Siedetemperatur ziemlich leicht löst, in glänzenden, citronengelben Nadeln, die über  $290^{\circ}$  schmelzen.

0,1583 g gaben 0,0602 g AgCl.

0,118 g gaben 11,7 ccm N bei  $4^{\circ}$  und 723 mm.

$C_{20}H_{16}N_3SCL$	Ber.	Cl 9,71	N 11,49 %
	Gef.	Cl 9,40	N 11,62 „

Die alkoholische Lösung des Chlorids färbt sich mit Ammoniak rot, worauf die Base bald als ziegelrotes Produkt sich abzuscheiden beginnt. Das Produkt verliert in Alkohol wie in Äther, in denen es sich mit schön roter Farbe löst, in kurzer Zeit seine Farbe unter Umwandlung in das nicht basische 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothiodihydro-1.2.4-triazol,

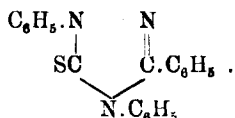


das aus Chloroform-Alkohol in lebhaft glänzenden, schwach gelblichen, derben Nadeln oder Prismen sich absetzt, die den von Kamphausen und S. Schneider (a. a. O.) angegebenen Schmp.  $315^{\circ}$  zeigen.

Beim Verdunsten der von obengenanntem Salz befreiten benzolischen Reaktionsflüssigkeit setzen sich farblose Krystalle in reichlicher Menge ab, die aus Alkohol in feinen Nadeln

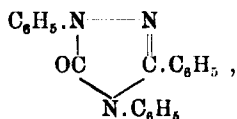
vom Schmp. 190° anschließen. Aus den eingangs dargelegten Gründen müssen wir die Verbindung ansprechen als

1.3.4-Triphenyl-5-thio-1.2.4-triazolon,



Die Substanz ist identisch mit dem von Busch und Holzm ann (a. a. O.) durch Oxydation des Benzyliden- $\alpha$ -diphenylthiosemicarbazons gewonnenen Körper. Wie wir uns bei der nochmaligen Darstellung des Produktes nach dem genannten Verfahren überzeugten, kann man die Oxydation der Benzylidenverbindung mit Eisenchlorid übrigens ohne Gefahr auch bei einer Temperatur von 60°—70° vornehmen, wobei man den Vorteil hat, mit viel geringeren Mengen Alkohol auszukommen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren fanden wir auch hier den Schmp. bei 189°—190°, er liegt also in Wirklichkeit um wenige Grade höher, als Busch und Holzm ann angegeben haben.

Wird das Triazolon in Benzol mit überschüssigem Quecksilberoxyd 2 Stunden lang im Rohr auf 140° erhitzt, so findet vollkommene Entschwefelung statt. Nachdem der Rohrinhalt filtriert und das Quecksilbersulfid wiederholt mit größeren Mengen Benzol ausgekocht, fällt beim Abdestillieren des Solvens das Entschwefelungsprodukt in feinen, verfilzten Nadeln aus, deren Schmp. bei 218°—219° gefunden wurde. Die Eigenschaften wie eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung lassen an der Identität des Körpers mit dem bekannten 1.3.4-Triphenyltriazolon,



nicht zweifeln.

0,1995 g gaben 24 ccm N bei 21° und 744 mm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_3$ .

Ber.

N 13,42

Gef. 13,40 %.