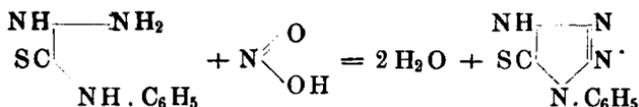


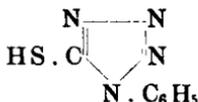
**472. Martin Freund und Heinrich P. Schwarz: Ueber
Derivate des Triazsulfols.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 16. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit haben Freund und Hempel ¹⁾ gefunden, dass die Einwirkung von salpetriger Säure auf 4-Phenylthiosemicarbazid — ähnlich wie beim Amidoguanidin ²⁾ — zu einem Derivate des Tetrazols führt:



Die so erhaltene Verbindung, welche beim Erwärmen mit Wasser und Säuren sich nicht verändert, wurde durch Soda und Alkalien in das isomere Mercaptan

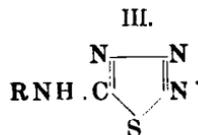
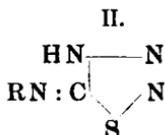


umgelagert.

Danach war zu erwarten, dass auch Thiosemicarbazide mit aliphatischen Substituenten bei der Behandlung mit salpetriger Säure Tetrazolabkömmlinge liefern würden. Durch das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung, welche sich auf das Allyl-, Methyl- und Aethyl-Thiosemicarbazid erstreckte, hat sich diese Erwartung jedoch als hinfällig erwiesen. Allerdings konnten entsprechend der Gleichung:



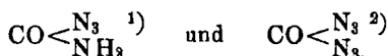
wohlcharakterisirte Verbindungen isolirt werden, die sich aber als Basen erwiesen — im Gegensatz zu den von Freund und Hempel in der Phenylreihe gewonnenen Substanzen —, und welche von letzteren dadurch fundamental unterschieden sind, dass die Hälfte des in ihnen enthaltenen Stickstoffs durch Erwärmen mit Wasser oder Säuren mit Leichtigkeit abgespalten werden kann. Demzufolge können dieselben nicht Derivate des Tetrazols sein, und es kommen für ihre Constitution nur noch folgende Auffassungen in Betracht:



¹⁾ Diese Berichte 28, 74.

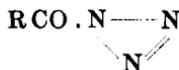
²⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 270, 47.

Wäre die erste Formel zutreffend, so würden sich die von uns erhaltenen Substanzen den schon früher beschriebenen Verbindungen:

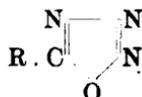


zur Seite stellen.

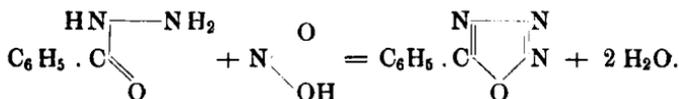
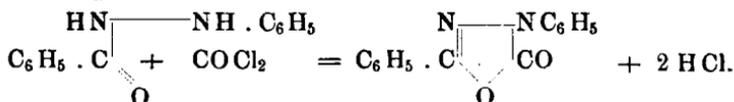
Diese beiden Körper können aber mit Wasser erhitzt werden, ohne dass Stickstoffentwicklung eintritt. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den von Curtius studirten Aziden organischer Säuren ³⁾. Beim Kochen mit starken Säuren sowie mit Alkali liefern dieselben ebenfalls Azoimid, N₃H, beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol und Brom werden hingegen zwei Stickstoffatome eliminirt. — In letzter Beziehung stellen sich also die von uns erhaltenen Körper den Säureaziden zur Seite. Die von Curtius aufgestellte Formel



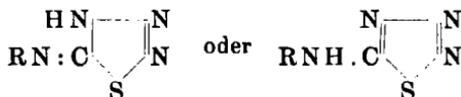
giebt aber für die Abspaltung von Stickstoff keine befriedigende Erklärung, denn der Complex — N₃ wird unter jenen Bedingungen im Allgemeinen nicht in dieser Weise zersetzt; dagegen lassen sich alle von Curtius beobachteten Umsetzungen zwanglos erklären, wenn man den Säureaziden die dem Schema II entsprechende Formel:



zuertheilt und ihre Entstehung in ähnlicher Weise interpretirt wie die Bildung der Oxybiazalone ⁴⁾:



Für die von uns erhaltenen Verbindungen scheint die Formel:



die einzig zulässige zu sein. Kocht man nämlich dieselben mit Wasser, so findet nicht nur Abspaltung von zwei Stickstoffatomen statt, sondern

¹⁾ Thiele u. Stange, Ann. d. Chem. 283, 15.

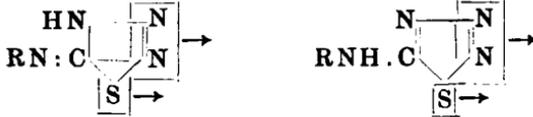
²⁾ Curtius u. Heidenreich, diese Berichte 27, 2684.

³⁾ Diese Berichte 27, 778.

⁴⁾ Freund u. Kuh, diese Berichte 23, 2821.

es wird auch quantitativ ein Atom Schwefel gebildet; in der Lösung befindet sich zum Schluss ein Alkylcyanamid oder ein daraus durch Polymerisation entstandenes Trialkylisomelamin, welches durch Eindampfen des Filtrats isolirt werden kann.

Dieses Verhalten wird durch die obigen Formeln befriedigend erklärt:



während man bei Annahme der Constitution



einen Zerfall in $\text{N}_3\text{H} + \text{Senföl}$ erwarten sollte.

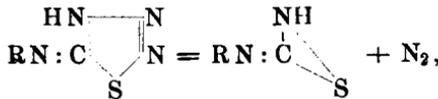
Etwas anders ist das Verhalten der neuen Körper gegen Salzsäure. Auch hier wird die Hälfte des Stickstoffs beim Erwärmen abgegeben; das Schwefelatom bleibt aber mit dem Rest des ursprünglichen Moleküls verbunden und man gewinnt durch vorsichtiges Einengen Salze von der Zusammensetzung:



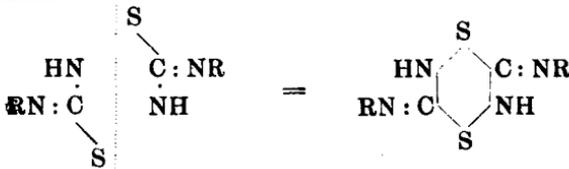
welche wir mit dem Namen »Alkylthiocyanamidchlorhydrate« belegt haben.

Diese Spaltung erinnert in gewisser Beziehung an den beim Erhitzen eintretenden Zerfall mancher Pyrazolinderivate in Stickstoff und Trimethylenabkömmlinge ¹⁾.

Wenn die von uns beobachtete Reaction in derselben Weise verläuft

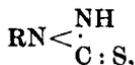


so sollten die erhaltenen Verbindungen Derivate eines aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestehenden Dreiringes sein. Die grosse Zersetzlichkeit der Salze gestattete keine Molekulargewichtsbestimmung, und es ist daher keineswegs ausgeschlossen, dass sich vielleicht die aus zwei Molekülen herstammenden Reste zu einer Verbindung vereinigt haben:



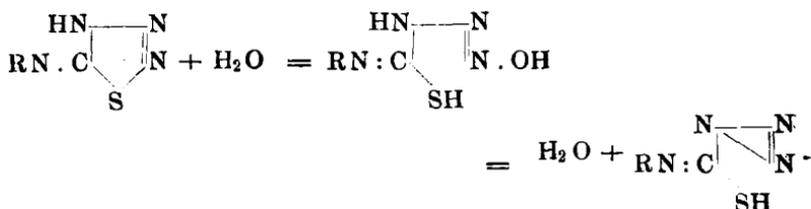
¹⁾ Buchner, diese Berichte 21, 2637.

Die den Salzen zu Grunde liegenden Basen zerfallen, in Freiheit gesetzt, sehr bald unter Abspaltung von Schwefel. Diese Zersetzlichkeit spricht gegen die ebenfalls denkbare Formel



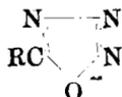
welche auch aus anderen Gründen ausgeschlossen erscheint.

Während die bei der Diazotirung entstehenden Verbindungen durch Wasser und Salzsäure — wie oben erwähnt — unter Stickstoffabscheidung zerlegt werden, lösen sich dieselben in Soda und Alkali beim Erwärmen ohne Gasentwicklung auf. Die nähere Beschreibung der Reaction wird im experimentellen Theil erfolgen; hier sei nur hervorgehoben, dass das Reactionsproduct reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff und Senföl enthält. Wahrscheinlich spielt sich hierbei folgender Vorgang ab:



Die so intermediär entstehenden Isomeren, deren Isolirung nicht geglückt ist, zerfallen sofort weiter in Azoimid und Senföl.

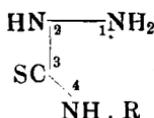
Auch die Curtius'schen Säureazide, für welche oben die Constitution:



in Vorschlag gebracht wurde, liefern leicht Stickstoffwasserstoffsäure, deren Bildung in analoger Weise erklärt werden kann.

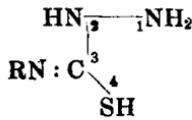
Zur Benennung der neu erhaltenen Verbindungen möchten wir für einen aus Kohlenstoff, Schwefel und drei Stickstoffatomen bestehenden Fünfring den Namen »Triazsulfol« in Vorschlag bringen. Die beiden möglichen Isomeren lassen sich, falls es erforderlich werden sollte, durch Zahlen unterscheiden.

Bei den (4)-Alkylthiosemicarbaziden ist die Zählung auf folgende Weise vorgenommen worden¹⁾:

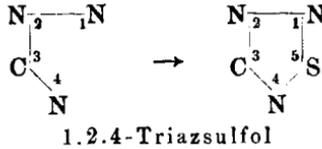


¹⁾ Pulvermacher, diese Berichte 27, 2812..

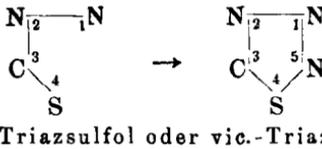
In der isomeren Form könnte man der (SH)-Gruppe die Zahl 4 zuertheilen:



Bei eintretendem Ringschluss erhält das neu hinzukommende Atom die Zahl 5¹⁾:



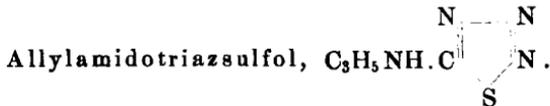
resp.



Die basischen Produkte



sind demzufolge als (3)-Alkylamidotriazsulfol resp. (3)-Alkylimido-triazsulfolin zu bezeichnen.



Allylthiosemicarbazid wird in Wasser suspendirt, durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure zur Lösung gebracht und dann allmählich unter starker Kühlung und Schütteln mit einer möglichst concentrirten Lösung von Kaliumnitrit in berechneter Menge versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Oel ab, das alsbald zu weissen Krystallen erstarrt. Der Rest des Reactionsproductes kann der wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden.

Die Krystalle sind leicht löslich in Aether und Alkohol, schwieriger in viel Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin. Aus Alkohol durch Ausfällen mit Ligroin umkrystallisirt, erhält man weisse, zuweilen schwach gelblich gefärbte, filzige Blättchen, die bei 54° schmelzen und bei schnellem Erhitzen auf dem Blech verpuffen.

¹⁾ Vergl. Bamberger, diese Berichte 26, 2392.
Freund u. Hempel, diese Berichte 28, 76.

Aus 45 g Allylthiosemicarbazid wurden 32 g des diazotirten Products erhalten, was einer Ausbeute von über 70 pCt. der Theorie entspricht.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_4S$.

Procente: C 33.4, H 4.43, N 39.2.
Gef. » » 33.8, » 4.22, » 39.4.

Der Körper ist eine Base; er löst sich durch Behandlung mit wenig starker Salzsäure und darauf folgende Verdünnung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wieder aus.

Alkoholisches Ammoniak verändert den Körper auch beim Erhitzen nicht.

Verhalten gegen Wasser.

Eine Probe der Substanz, mit Wasser erwärmt, schmilzt erst, löst sich hierauf einigermaßen klar auf, zersetzt sich aber dann sofort unter Schwefelausscheidung und gleichzeitiger energischer Gasentwicklung, welche einmal angeregt lange Zeit im Gang bleibt.

Ein Gramm der Substanz lieferte 175 ccm Stickstoff und 0.21 g Schwefel.

Analyse: Ber. Procente: N_2 19.7, S 22.5.
Gef. » » 20.3, » 21.0.

Das Filtrat lieferte beim Verdunsten im Vacuum einen gelblichen Syrup, dessen wässrige Lösung alkalisch reagirte, Eisenchlorid wie auch Kupfersulfat fällte und Ammoniak aus seinen Salzen in Freiheit setzte; krystallisierende Salze konnten nicht erhalten werden. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass in dem Syrup Allylcyanamid¹⁾ vorliegt, eine Annahme, welche durch die in der Methyl- und Aethyl-Reihe gemachten Beobachtungen (vgl. S. 2498, 2499) sehr wahrscheinlich wird.

Verhalten gegen Salzsäure.

Während verdünnte Schwefelsäure ebenso wie Wasser den Körper unter Abscheidung von Stickstoff und Schwefel zersetzt, wird beim Kochen desselben mit starker Salzsäure nur Stickstoff, und zwar wiederum die Hälfte des überhaupt vorhandenen, entwickelt.

Zur Isolirung des in der salzsauren Lösung verbleibenden Reactionsproductes wurde dieselbe vorsichtig bis zum dicken Syrup eingedampft. Da letzterer nicht krystallisiren wollte, wurde mit Wasser verdünnt und mit Platinchloridlösung versetzt.

Das ausfallende Platinsalz bildet wasserfreie Octaëder vom Schmelzpunkt 235° , es wurde in alkoholischer Salzsäure unter Erwärmung gelöst und etwas concentrirt, worauf es sich beim Erkalten wieder ausschied. Die Analysen dieses Products weisen auf die Formel $(C_8H_{14}N_4S_2Cl_2) \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

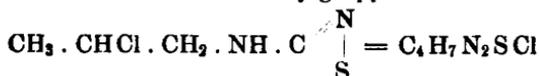
¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 3, 264; Will, Ann d. Chem. 52, 15.

Analyse: Ber. für $(C_3H_{14}N_4S_2Cl_2) \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Procente: C 13.5, H 2.2, Pt 27.4.

Gef. » » 13.58, » 2.4, » 27.6, 27.4.

Die Bildung dieses Salzes ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass der zunächst entstehende Körper durch Addition von einem Molekül Salzsäure an die Allylgruppe in die Verbindung:



übergegangen ist.

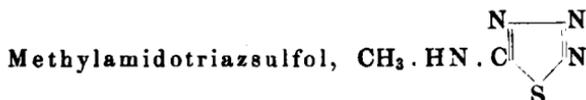
Verhalten gegen Natronlauge.

Wird der Allylkörper mit wenig Natronlauge übergossen, so findet anfänglich Lösung statt, dann tritt sehr bald geringe Abscheidung von Schwefel ohne merkliche Stickstoffentwicklung ein, und zugleich macht sich deutlich Senfölggeruch bemerkbar. Bei gelindem Erwärmen geht der Schwefel in Lösung, der Senfölggeruch verschwindet, und es tritt Entwicklung ammoniakalischer Gase ein. Wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so fällt Schwefel aus; gleichzeitig entweicht Schwefelwasserstoff und beim Erwärmen tritt der charakteristische Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure auf.

Versuche, aus dem Allylamidotriazsulfol durch vorsichtiges Behandeln mit Alkali das Isomere $C_3H_5NHCS \cdot N_3$ zu gewinnen, waren erfolglos.

Es trat stets vollkommener Zerfall in der eben angedeuteten Richtung ein.

Eine grössere Anzahl von Reductionsversuchen, welche mit dem Allylamidotriazsulfol angestellt wurden, führten zu keinem Resultat¹⁾.



Der Körper wurde aus Methylthiosemicarbazid²⁾ durch die molekulare Menge von Natriumnitrit in analoger Weise wie die Allylverbindung dargestellt. Es sind verdünnte Lösungen anzuwenden, bei concentrirteren und Ueberschuss von Natriumnitrit erfolgt heftige Stickstoffentwicklung. Bei nicht genügender Kühlung fällt der Körper nicht aus, sondern muss ausgeäthert werden. Man erhält ihn nach dem Umkrystallisiren aus Aether in rein weissen, sternförmigen Krystallen vom Schmp. 96–96⁰.

Analyse: Ber. für $C_2H_4N_4S$.

Procente: C 20.69, H 3.45, N 48.2.

Gef. » » 20.78, » 3.66, » 47.4.

¹⁾ s. H. Schwarz, Inaug.-Diss., S. 27.

²⁾ Pulvermacher, diese Berichte 27, I, 613.

Die basischen Eigenschaften des Methylkörpers treten deutlicher hervor als beim Allylkörper; im Uebrigen zeigen sie beide ganz analoges Verhalten.

Trimethylisomelamin.

Die Zersetzung des Körpers durch Erwärmen mit Wasser geht ebenso glatt und in der gleichen Weise wie bei der Allylverbindung vor sich. Bei einer annähernd quantitativ ausgeführten Bestimmung wurden 26 pCt. Stickstoff erhalten (ber. für 2N: 24 pCt).

Wird das Filtrat, nachdem die Stickstoffentwicklung und Schwefelabscheidung beendet ist, auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft, so krystallisiren beim Abkühlen lange, spitze, glänzend-weiße Nadeln, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Dieselben sind leicht löslich in warmem Alkohol und verdünnter Salzsäure, schwer in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und in Aether.

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und besitzt einen eigenthümlichen aminartigen Geruch. Die lufttrockne Substanz schmilzt, schnell erhitzt, bei 123—124° zusammen, wird aber wenige Grade höher bald wieder fest, um bei 179° sich wieder zu verflüssigen. — Wird die lufttrockne Substanz längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so zeigt sie direct den Schmp. 179°. Krystallisirt man die getrocknete Substanz aus Wasser um, so wird wieder der Schmelzpunkt bei 123—124° beobachtet. Die Analyse der getrockneten, sehr hygroskopischen Substanz ergab folgende Werthe:

Ber. für $(C_2H_4N_2)_3$.

Procente: C 42.9, H 7.1, N 50.06.

Gef. » » 43.15, » 7.6, » 50.47.

Hiernach ist nicht zu zweifeln, dass der Körper mit dem aus Methylcyanamid leicht entstehenden Trimethylisomelamin identisch ist, dessen Schmelzpunkt von A. W. Hofmann bei 179° beobachtet wurde. Eine Angabe darüber, dass die wasserhaltige Substanz schon bei 123—124° erweicht, findet sich in der citirten Abhandlung nicht vor¹⁾.

Zusatz von Platinchlorid zur concentrirten salzsauren Lösung der Base fällt einen krystallinischen Niederschlag; unter dem Mikroskop lassen sich zwei Salze erkennen, von denen eines in kräftigen Prismen, das andre in feinen spitzen Nadeln anschießt. Auch bei Anwendung von verdünnter Salzsäure zur Lösung der Base treten beide Salze auf. Aus warmem Wasser krystallisiren zuerst die langen Nadeln, doch ist eine völlige Trennung der Salze auf diesem Wege nicht gelungen.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2764.

Methylthiocyanamidchlorhydrat.

Das Methylamidotriazsulfol löst sich in starker Salzsäure auf; bei gelindem Erwärmen wird Stickstoff entbunden, ohne dass sich Schwefel abspaltet. Um eine weitergehende Zersetzung zu verhüten, wie sie bei starkem Kochen eintritt, ist Ueberhitzung zu vermeiden. Die Lösung wurde daher nach beendigter Stickstoffentwicklung durch Destillation im luftverdünnten Raum concentrirt und im Vacuumexsiccator der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedene Substanz wurde auf Thon getrocknet und direct der Analyse unterworfen.

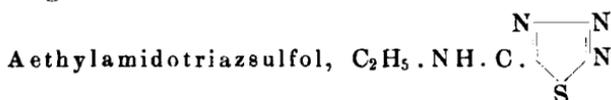
Analyse: Ber. für $C_2H_4N_3S \cdot HCl$.

Procente: C 19.27, H 4.01, N 22.4, Cl 28.5, S 25.7.

Gef. » » 19.82, » 5.09, » 22.5, » 28.1, » 25.3.

Das Salz, welches sich beim Erhitzen zersetzt, ohne bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser gemein leicht löslich; aus sehr concentrirter Lösung scheidet es sich in lanzettartigen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln ab.

Die Base selbst ist unbeständig; aus dem Chlorhydrat durch Soda in Freiheit gesetzt, zerfällt sie sofort unter Schwefelabscheidung.



Aethylthiosemicarbazid wurde wie in den vorhergehenden Fällen in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt.

Das Reactionsproduct ist etwas leichter löslich, fällt nur in ungenügender Menge aus und wird der Hauptsache nach durch Aether der Lösung entzogen. Man erhält ein rein weisses Präparat, das aus Aether umkrystallisirt wurde. Schmp. 66—67°. 10 g Aethylthiosemicarbazid gaben 8 g Triazsulfol.

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_4S$.

Procente: C 28.13, H 4.7, N 42.1.

Gef. » » 28.52, » 4.96, » 41.02.

Das Aethylamidotriazsulfol zeigt durchweg dasselbe Verhalten wie der Allyl- und Methyl-Körper.

Triäthylisomelamin.

Zerlegt man die Substanz durch Kochen mit Wasser, so erhält man beim Eindampfen des Filtrats einen in feinen Nadeln krystallisirten, etwas zérfließlichen Körper. Derselbe lässt sich aus Wasser, wie auch aus Alkohol umkrystallisiren und erwies sich durch den Schmp. 90—92° wie auch durch die Analyse identisch mit Triäthylisomelamin¹⁾.

Analyse: Ber. für $(C_3H_6N_2)_3$.

Procente: N 40.00.

Gef. » » 40.23.

¹⁾ A. W. Hofmann, diess Berichte 18, 2788.