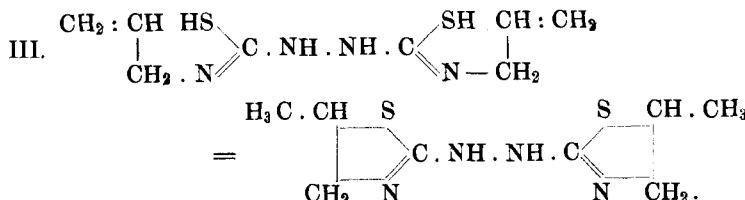
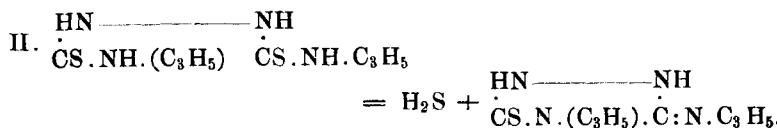
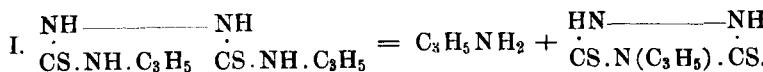


149. Martin Freund und R. L. Heilbrun: Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazo-di-carbonthioallylamid.

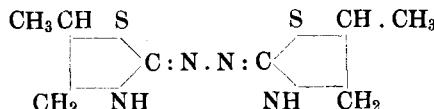
(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im Anschluss an die Versuche von M. Freund und H. Imgart¹⁾ haben wir die Einwirkung von Salzsäure auf den aus Hydrazin und Allylsenföl entstehenden Harnstoff studirt. Dabei vollziehen sich drei Reactionen nebeneinander.



Die erste Verbindung, das Allyldithiourazol, verhält sich in jeder Beziehung ebenso wie die früher untersuchten, analog gebauten Körper. Die aus der zweiten Reaction hervorgehende Substanz, das 1-Allyl-5-allylimido-2-thiourazol, ist auf etwas anderem Wege bereits von Freund und Wischewiansky²⁾ gewonnen worden. Die dritte Verbindung verdankt ihre Entstehung einer Umlagerung, wie sie bei ähnlich constituirten Allylbarnstoffen schon öfters beobachtet worden ist³⁾.

Die Lage der Doppelbindungen hat sich mit Sicherheit nicht ermitteln lassen, so dass man diesem Körper ebensogut die Formel



zuertheilen könnte. In Anlehnung an die von Gabriel und seinen Schülern gebrauchte Nomenklatur haben wir der Substanz den Namen »Dipropyl-pseudo-hydrazo-di-carbonthioamid« beigelegt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 946.

²⁾ Diese Berichte 26, 2878.

³⁾ Gabriel, diese Berichte 22, 2984; Avenarius, diese Berichte 24, 259.

Allyldithiourazol, $C_5H_7N_3S_2$.

Kocht man Hydrazo-di-carbonthioallylamid mit etwa der fünf- fachen Menge Salzsäure (1.19 spec. Gew.), so tritt bald Lösung ein. Nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser scheidet sich beim Stehen das Allyldithiourazol ab, während die beiden anderen Körper, welche basische Eigenschaften besitzen, in der sauren Lösung verbleiben.

Nach zweimaligem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt der Körper bei 136—137°.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3S_2$.

Procente: C 34.68, H 4.05, N 24.28, S 36.99.

Gef. » » 34.35, » 4.4, » 23.85, » 37.80.

Das Allyldithiourazol ist dimorph; zuweilen erhält man aus alkoholischer Lösung grosse, rhomboedrisch erscheinende Krystalle, zu- meist aber lange Nadeln. Die Ausbeute beträgt nur etwa 15 pCt. des Ausgangsmaterials. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen käsigen, weissen Niederschlag, welcher in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_5H_5N_3S_2Ag_2$.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_3S_2Ag_2$.

Procente: Ag 55.81.

Gef. » » 55.22.

Methyl derivat, $C_5H_6(CH_3)N_3S_2$.

Trotz manigfacher Versuche, zwei Methylgruppen in das Allyldithiourazol einzuführen, wurde stets nur ein Monomethyl derivat erhalten. Dasselbe lässt sich aus dem eben beschriebenen Silbersalz darstellen, wird aber leichter direct aus dem Urazol mittels Jodmethyl und Natriumäthylat gewonnen, wobei sich stets dasselbe Product bildet, gleichgültig, ob man ein oder zwei Moleküle des Aethylats auf ein Molekül des Urazols in Anwendung bringt.

2 g des Urazols werden in alkoholischer Lösung mit 6.3 ccm einer Natriumäthylatlösung, welche im Cubikcentimeter 0.02 g Natrium enthält, und einem Ueberschuss von Jodmethyl etwa 20 Minuten gekocht. Der Verdunstungs-Rückstand wird mit Wasser behandelt, das ungelöst bleibende Oel in Aether geschüttelt, welcher Krystalle hinterlässt, die aus verdünntem Alkohol in platten Säulen vom Schmp. 68—70° herauskommen.

Analyse: Ber. für $C_6H_9N_3S_2$ ¹⁾.

Procente: C 38.50, H 4.81, N 22.4, S 34.32.

Gef. » » 38.11, » 4.98, » 21.7, » 34.61.

¹⁾ Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz erst im Rohr oxydiert, der Rohrinhalt eingedampft, mit Potasche übersättigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Soda und chlorsaurem Kali verschmolzen; vergl. Gabriel, diese Berichte 22, 1154.

Die Verbindung ist eine Base und liefert ein Chlorhydrat, welches aus alkoholischer Lösung durch Aetherzusatz in filzigen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 159—161° abgeschieden wird.

Analyse: Ber. für $C_6H_9N_3S_2 \cdot HCl$ ¹⁾.

Procente: C 32.21, H 4.47, N 18.8, S 28.64, Cl 15.88.

Gef. » » 32.04, » 4.72, » 19.39, » 29.34, » 16.11.

Die Base wird durch einstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 110° nicht zersetzt; wird sie mit Kaliumhydrat zusammengeschmolzen, so tritt nach dem Ansäuern der Schmelze Mercaptangeruch auf.

Diacetylverbindung, $C_5H_5(C_2H_3O)_2N_3S_2$.

Das Allyldithiourazol gibt bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine Lösung, die alsbald zu einem Brei gelber Krystalle erstarrt. Dieselben wurden auf Thon getrocknet, dann mit wenig Sodalösung verrieben, um sie von etwa noch beigemengtem Ausgangsmaterial wie auch von kleinen Mengen des weiter unten beschriebenen Monoacetyllderivates zu befreien, und wiederum auf Thon getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3S_2O_2$.

Procente: C 42.02, H 4.28, N 16.34, S 24.9.

Gef. » » 41.96, » 4.31, » 16.28, » 24.74.

Der Körper bildet gelbe Blättchen, Schmp. 94.5°, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Benzol auflösen. Dabei findet aber bereits partielle Bildung der Monoacetylverbindung statt, welche auch durch Erhitzen mit Eisessig sowie beim Kochen mit Wasser entsteht. Auf letzterem Wege ist sie am besten zu erhalten. Die

Monoacetylverbindung, $C_5H_6(C_2H_3O)N_3S_2$

schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, bei 176—177°; sie ist in Soda leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3S_2O$.

Procente: C 37.09, H 4.19, N 19.53, S 29.77.

Gef. » » 38.56, » 4.44, » 19.00, » 28.83.

Azoverbindung (?), $C_5H_5N_3S_2$ ²⁾.

Die alkoholische Lösung des Allyldithiourazols liefert, wenn sie mit Wasserstoffsuperoxyd eingedampft wird, einen um 2 Wasserstoff-

¹⁾ Siehe die Note auf Seite 860.

²⁾ Ich möchte an dieser Stelle eine Molekulargewichtsbestimmung nachtragen, welche nach Beckmann's Siedeverfahren mit der äthylirten Azoverbindung (diese Berichte 28, 953) vom Schmp. 198° ausgeführt wurde. Als Lösungsmittel diente Eisessig.

Ber. für $C_4H_6N_3S_2$.

Mol.-Gew. 159.

Gef. » 175.

Fr.

atome ärmeren Körper, der, einmal aus Alkohol krystallisiert, bei 166—167° schmilzt. Er ist auch in Aether und Benzol löslich, in Wasser dagegen nicht.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_3S_2$.

Procente: C 35.09, H 2.92, N 24.56, S 37.43.

Gef. » » 34.83, » 3.73, » 23.81, » 37.66.

Di-Propylen- Ψ -hydrazo-di-carbonthioamid, $C_8H_{14}N_4S_2$.

Das bei der Darstellung des Allyldithiourazols erhaltene, salzaure Filtrat wird mit Soda beinahe neutralisiert, wenn nötig filtrirt und dann durch einen Ueberschuss von Soda ausgefällt. Der Niederschlag wird mehrere Male aus heissem Alkohol krystallisiert, wobei die oben genannte, ziemlich schwer lösliche Base sich rein abscheidet, während das in geringer Menge vorhandene, leicht lösliche 1-Allyl-5-allylimido-2-thiourazol in die Mutterlauge geht.

Die neue Verbindung ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 196—197°. Sie krystallisiert meist in feinen Nadeln, welche strahlenartig gruppirt sind. Diese Nadeln sind häufig compacte, von vielen Flächen begrenzte Krystalle beigemischt. Trennt man beide Modificationen durch mechanische Auslese von einander, so scheiden sich, wenn man die vielflächigen Krystalle in Lösung bringt und mit einigen Nadeln impft, nur Nadeln ab. Die Ueberführung der Nadeln in die compacten Krystalle gelingt ebenfalls, aber schwerer.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_4S_2$.

Procente: C 42.6, H 5.58, N 23.7, S 27.26.

Gef. » » 41.96, » 6.16, » 24.1, » 27.9.

Die Ausbeute an dieser Base beträgt gegen 50 pCt. des angewandten Harnstoffes.

Versuche, durch Oxydation der Verbindung zwei Wasserstoffatome zu entziehen, gaben kein Resultat.

Das Chlorhydrat der Base bildet Nadeln vom Schmp. 216 bis 217°, welche in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_4S_2 \cdot 2HCl$.

Procente: Cl 23.5.

Gef. » » 23.5.

Das daraus bereitete Platinsalz zersetzt sich gegen 240°. (Gef. 30.27 pCt. Platin.) Das

Acetyl derivat, $C_8H_{12}(C_2H_3O)_2N_4S_2$

wird durch halbstündiges Kochen der Base mit Essiganhydrid und Natriumacetat gewonnen. Aus Eisessig krystallisiert, schmilzt es bei 242°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}N_4S_2O_2$.

Procente: N 17.83. S 20.38.

Gef. » » 18.11, » 20.97.

Methylderivat, $C_8H_{12}(CH_3)_2N_4S_2$.

3 g Basis wurden mit Methylalkohol und einem Ueberschuss von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100^0 erhitzt. Die entstandene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und schliesslich im Vacuumexsiccatore zu einem Syrup concentrirt, der nicht krystallisiren wollte. Aus der wässrigen Lösung des Syrups schied concentrirte Natronlauge eine ölige Basis in dicken Tropfen ab.

Letztere wurden in Aether aufgenommen, der beim Verdunsten eine syrupdicke Masse hinterlässt. Dieselbe wurde im Schiffchen in vacuo getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N_4S_2$.

Proc.: C 46.5, H 6.98, N 21.7, S 24.8.

Gef. » » 45.58, » 7.06, » 21.5, » 24.26.

Nitrosoderivat, $C_8H_{12}(NO)_2N_4S_2$.

Wird das Chlorhydrat der Base unter guter Kühlung mit Nitrit behandelt, so fällt eine gelbe, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Nitrosoverbindung, welche gegen 110^0 zusaminensintert und sich dann bis zu 170^0 langsam zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_6S_2O_2$.

Procente: N 29.16, S 22.22.

Gef. » » 28.73, » 22.53.

150. Eug. Bamberger und Maja Knecht: Ueber die Reduction der Nitro- zur Hydroxylamingruppe.

[V. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]

(Eingeg. am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die ähnlich betitelte Notiz von H. Wislicenus¹⁾ veranlasst uns zu der Mittheilung, dass wir schon im vergangenen Sommer bemüht waren, die zur Verwandlung von Nitro- in Hydroxylaminverbindungen bisher ausschliesslich benutzte Zinkstaubmethode durch ein besseres Verfahren zu ersetzen. Nach längerem Probiren fanden wir in der gemeinsamen Anwendung von Zinkamalgam und Aluminiumsulfat ein öfters erfolgreich anwendbares Mittel, welchem die von Wislicenus mit Recht gerügte Launenhaftigkeit²⁾ der Zinkstaubmethode nicht zum

¹⁾ Diese Berichte 29, 494.

²⁾ Die man zwar bei Anwendung von Zinkstaub und Wasser kaum, aber empfindet, wenn man die Wohl'sche Modification (Zusatz von Alkohol und Chlorcalcium) benutzt. Es ist übrigens im hiesigen Laboratorium (vielleicht wegen der Zinkqualität), niemals gelungen, auch nur annähernd die von