

478. Martin Freund und Alfred Schander:
Ueber das Amidotriazsulfol.

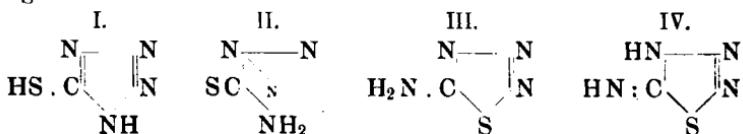
[Mittheilg. aus dem chem. Labor. des physik. Vereins zu Frankfurt a/M.]
(Eingeg. am 16. Oktober; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nachdem Freund und Hempel¹⁾ die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das 4-Phenylthiosemicarbazid studirt und gefunden hatten, dass unter allen Bedingungen dabei ein Tetrazolderivat entsteht, nachdem ferner Freund und Schwarz²⁾ bewiesen hatten, dass die 4-Alphylthiosemicarbazide durch salpetrige Säure in Abkömmlinge des Triazsulfols übergehen, war es von Interesse zu untersuchen, wie sich das unsubstituirte Thiosemicarbazid³⁾ bei der Einwirkung von salpetriger Säure verhalten würde.

Auch hier entsteht, gemäss der Gleichung:

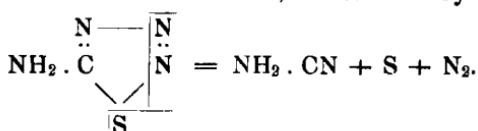


eine wohlcharakterisirte Verbindung, für welche folgende Formeln in Frage kommen:

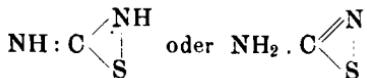


Wir möchten uns für die Formel III oder IV entscheiden und die Substanz demnach als »Amidotriazsulfol« resp. »Imidotriazsulfolin« bezeichnen.

Für eine derartige Auffassung sprechen die Umsetzungen des Körpers. Er spaltet nämlich beim Kochen mit Wasser zwei Atome Stickstoff und sämmtlichen Schwefel ab, und es bleibt Cyanamid zurück:



Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, ebenso durch Brom in alkoholischer Lösung in der Kälte, verliert die Substanz zwei Atome Stickstoff, nicht aber den Schwefel, und es bilden sich gut krystallisierte Salze einer Base, die selbst so leicht zersetzung ist, dass sie in freiem Zustande nicht erhalten werden konnte und der man die Constitution:



und den Namen »Thiocyanamid« zuschreiben kann.

¹⁾ Diese Berichte 28, 74.

²⁾ Vergl. die vorangehende Abhandlung; siehe auch Cöthenener Chemiker-Zeitung 1896, 242. ³⁾ Freund u. Imgart, Diese Berichte 28, 946.

Dieser leichte Zerfall wäre für ein Derivat des so beständigen-Tetrazols unmöglich, so dass eine derartige Constitution ausgeschlossen ist.

Aber auch die Azidformel $\text{NH}_2\text{CS.N}_3$ wird dadurch sehr unwahrscheinlich gemacht, denn ein solcher Körper müsste, wie dies Thiele auch für die Verbindung $\text{NH}_2\text{CO.N}_3$ beobachtet hat, beim Kochen mit Wasser Azoimid liefern.

Letzteres lässt sich allerdings aus dem Amidotriazsulfol durch Erwärmen mit Alkali und darauffolgendes Uebersättigen mit Schwefelsäure auch sehr leicht abscheiden; man wird aber nicht fehl gehen, wenn man diese Zersetzung durch eine Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser erklärt, wobei als Zwischenproduct das Azid entsteht, welches durch weitergehende Einwirkung des Alkalis in $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$, H_2S und N_3H zerlegt wird.

Das Thiosemicarbazid verhält sich demnach gegen salpetrige Säure so wie seine Derivate mit aliphatischen Substituenten. Verschiedene Versuche, eine Reaction in demselben Sinne herbeizuführen, wie sie beim 4-Phenylthiosemicarbazid verläuft, also zum Tetrazolsulfhydrat (Tetrazolthiol) zu gelangen, waren erfolglos. Man wird erst eine Methylgruppe an das Schwefelatom heranfügen müssen, um den Ringschluss in dieser Weise bewerkstelligen zu können.

Thiosemicarbazid.

Die Methode der Darstellung des von Freund u. Imgart zuerst beschriebenen Thiosemicarbazids wurde zur Erzielung besserer Ausbeute in folgender Weise abgeändert.

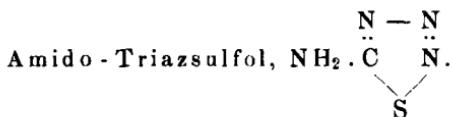
50 g des käuflichen Hydrazinsulfates $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Mol.) wurden mit 200 ccm Wasser übergossen, erwärmt und dazu 27 g. ($\frac{1}{2}$ Mol.) calcinirtes Kaliumcarbonat gegeben. Unter Entweichen von Kohlensäure entsteht das in Wasser leicht lösliche neutrale Hydrazinsulfat $(\text{N}_3\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ und schwefelsaures Kalium. Man fügt jetzt 40 g (1 Mol.) Rhodankalium hinzu, kocht einige Minuten, setzt dann zur vollständigen Abscheidung des bereits in reichlicher Menge auskrystallisierten Kaliumsulfats 200—300 ccm heißen Spiritus hinzu und saugt scharf ab. Das Filtrat, welches das gebildete rhodanwasserstoffsaure Hydrazin enthält, wird erst durch Erhitzen von Alkohol befreit und dann in offener Schale über freiem Feuer unter beständigem Röhren sehr heftig eingekocht, bis die syrhopöse Masse stark Blasen zu werfen beginnt. Sollte die Zersetzung zu heftig werden, so kann man die Reaction durch Zusatz von kaltem Wasser mässigen. Beim Erkalten erstarrt die eingekochte Masse zu einem Brei von Krystallen des Thiosemicarbazids. Nachdem man etwas Wasser zugefügt hat, wird abgesaugt, und das Filtrat, in welchem noch reichliche Mengen nicht umgesetzten Rhodanats vorhanden sind, wiederum zum Syrup-

eingekocht. Durch 5—6 malige Wiederholung der Operation und jedesmalige Verarbeitung des Filtrats gelingt es, circa 25 g rohen Thiosemicarbazids d. h. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute zu erhalten.

Das so hergestellte Ausgangsmaterial zeigte nach einmaliger Umkrystallisation die von Freund u. Imgart beschriebenen Eigenschaften.

Chlorhydrat. Verreibt man in einer Schale trocknes gepulvertes Thiosemicarbazid mit concentrirter Salzsäure, so erhält man das Chlorhydrat als weisse Krystallmasse. Das Salz löst sich in circa der vierfachen Menge Wassers von gewöhnlicher Temperatur auf, ferner ist es löslich in verdünntem Alkohol, sehr wenig löslich in erwärmer Salzsäure, aus der es in feinen, filzigen Nadeln herauskommt. Je nach der Schnelligkeit des Erhitzens schmilzt es zwischen 186—190°.

Aus seinen Lösungen wird es durch concentrirte Salzsäure oder beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas ausgefällt. Bei letzterem Verfahren ist aber starke Kühlung notwendig, da durch die Absorptionswärme eine heftige Reaction eingeleitet werden kann, der zu Folge das Chlorhydrat in Hydrazodithiodicarbonamid und salzaures Hydrazin zerfällt¹⁾:



Zu einer stark gekühlten, klaren Lösung von 10 g Thiosemicarbazid-Chlorhydrat (1 Mol.) in 40 ccm Wasser wird eine wässrige Lösung von 7 g Natriumnitrit (1 Mol.) zugetropft. Wenn ungefähr zwei Drittel der Nitritlösung zugegeben sind, beginnt bereits die Abscheidung von weissen, filzigen Nadeln.

Hat man einen Ueberschuss von Nitrit vermieden und gut gekühlt, so erhält man das Product vollständig rein und von weisser Farbe, und zwar aus 10 g Chlorhydrat 6—7 g, d. i. 75 pCt. der Theorie.

Der Körper löst sich in viel Aether und krystallisiert daraus in langen, durchsichtigen Nadeln, leichter wird er von Methylalkohol aufgenommen und daraus krystallisiert erhalten. Aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aether scheiden sich beim langsamem Verdunsten mehrere Millimeter grosse (anscheinend hexagonale) Säulen ab. Auch in viel kaltem Wasser ist die Substanz löslich, doch findet beim Stehen Zersetzung der Lösung statt. Aus wenig warmem Wasser

¹⁾ Verf. und Thiele u. Lange, Ann. d. Chem. 283, 3 und Scholtz, diese Berichte 29, 610.

lässt sich die Verbindung unter schwacher Zersetzung umkristallisiren. Auch in Aethylalkohol, Eisessig, Essigäther, Acetessigester, Anilin ist der Körper bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt löslich, schwerer wird er von Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht von Benzol, Toluol, Xylool aufgenommen.

Bei 128—130° zersetzt er sich unter Verpuffen.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2\text{N}_4\text{S}$.

Procente: C 11.76, H 1.96, N 31.37, S 54.9.

Gef. » 11.89, » 2.03, » 31.88, » 54.7.

Das Amidotriazsulfol besitzt basische und saure Eigenschaften (vergl. unten sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren).

Jodmethyl ist ohne Einwirkung. Essigsäureanhydrid bewirkt beim Erwärmen Zersetzung. Mit wässrigem Silbernitrat findet sofort Gasentwicklung und tiefgreifender Zerfall statt. Ammoniakalische Silberlösung giebt einen weissen Niederschlag, der sich aber schnell, auch bei vollständigem Lichtabschluss und Kühlung, zersetzt.

Verhalten des Amidotriazsulfols beim Kochen mit Wasser.

Kocht man Amidotriazsulfol mit Wasser, so tritt alsbald Gasentwicklung und Schwefelabscheidung ein. Zur Klarstellung der Reaction wurde eine gewogene Menge in einem Kölbchen, nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure, mit Wasser erhitzt, das entwickelte Gas über Kalilauge aufgefangen, und der Schwefel auf einem vorher gewogenen Filter gesammelt.

1.027 g Amidotriazsulfol gaben 245 ccm Stickstoff (gef. 27.3, ber. 27.45 pCt.) und 0.3136 g Schwefel (gef. 30.5, ber. 31.37 pCt.).

Bei vorsichtigem Eindampfen des Filtrats erhält man eine klare, gelbe, syrupöse Flüssigkeit, die zu langen, wasserhellen Nadeln erstarrt. Auf Thon rasch getrocknet, schmelzen dieselben glatt bei 40° zu einer klaren Flüssigkeit, welche aber zwischen 180—190° wieder fest wird und nun von Neuem bei 205° schmilzt. Die Krystalle zerfließen an der Luft, sind in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Die wässrige Lösung gab mit Silbernitrat einen orangegelben, mit Sublimat einen weissen, mit Kupferlösung einen braunen Niederschlag.

Diese qualitative Untersuchung wies darauf hin, dass Cyanamid vorlag. Um die Analyse der zerfließlichen Substanz zu umgehen, wurde sie mehrere Male mit Ammoniak zur Trockne verdampft, und so in das polymere Dicyandiamid vom Schmp. 205° verwandelt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$.

Procente: N 66.66.

Gef. » » 66.56.

Verhalten des Amidotriazsulfols gegen Anilin.

Kocht man Amidotriazsulfol mit Anilin, so löst sich die Substanz zunächst, dann tritt eine heftige Reaction mit Stickstoffentwicklung

ein, und beim Abkühlen scheiden sich Schwefelkristalle ab. Verdunstet man nun das Anilin, laugt den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt von dem Schwefel ab, so erhält man aus dem Filtrat durch Ein-dampfen blättrige Krystalle vom Schmp. 205°, die sich als Dicyan-diamid erwiesen. Anilin wirkt also genau so wie Wasser.

Verhalten des Amidotriazsulfols gegen concentrirte Salzsäure.

Uebergiesst man Amidotriazsulfol mit concentrirter Salzsäure, so verwandelt es sich in Krystalle des Chlorhydrates, die sich in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure wieder lösen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und geben mit Quecksilberchlorid und Platin-chlorid keine Niederschläge. Schon bei 75° werden sie weich und zersetzen sich bei 96° unter Verpuffen.

Die Analyse zeigte, dass das Chlorhydrat des Amidotriazsulfols vorliegt:

Ber. für $\text{CN}_4\text{H}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$.

Procente: N 40.43.

Gef. » » 40.10.

In anderer Weise wirkt concentrirte Salzsäure in der Wärme. Die zuerst erhaltene Lösung beginnt beim gelinden Erwärmen sehr bald Stickstoff zu entwickeln, ohne dass dabei, wie beim Kochen mit Wasser, gleichzeitig Schwefel abgespalten würde. Ein quantitativ durchgeföhrter Versuch zeigte, dass die Hälfte des im Amidotriazsulfols enthaltenen Stickstoffes in Freiheit gesetzt wird.

(Gefunden 26.4, berechnet 27.4 Proc.)

Zur näheren Aufklärung der Reaction wurden 4 g Amidotriazsulfol mit etwa 10 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) in einem weiten Reagensrohre erwärmt. Ist die Gasentwicklung beendet, so erstarrt, oft schon in der Wärme, die ganze Masse zu feinen Nadeln.

Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst, und die Lösung in concentrirte Salzsäure hineinfiltrirt, wobei sich nach kurzer Zeit weisse Nadeln ausscheiden.

Sie sintern bei 160—170°, färben sich bei 180° gelb und sind bei 186° völlig zersetzt.

Der Körper erwies sich als das Chlorhydrat des Thiocyanamids.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$.

Proc.: C 10.86, H 2.71, N 25.34, S 28.96, Cl 32.13.

Gef. » » 11.44, 10.63, » 3.99, 3.79, » 25.28, » 29.63, 29.46, » 31.98.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert beim lang-samen Verdunsten in durchsichtigen, messbaren, sechsseitigen Tafeln. In concentrirter Salzsäure ist es schwer löslich, ebenso in Alkohol.

Durch Natriumnitrit wurde es unter Gasentwickelung zersetzt. Fügt man der wässrigen Lösung des Chlorhydrates Alkali, Soda oder

Ammoniak hinzu, so fällt die Base in Form eines gelblich-weissen, flockigen Niederschlages aus, welcher ~~so~~ zersetztlich ist, dass es nicht gelang, denselben in analysirbare Form zu bringen.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrates mit etwas Quecksilberchlorid, so scheidet sich sofort ein schwer lösliches Doppel-salz in schönen weissen Nadeln ab.

Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung goldgelbe, würfel-ähnliche Krystalle aus, welche sich gegen 165° zersetzen und der Analyse zufolge die Zusammensetzung $(\text{CSN}_2\text{H}_2 \cdot \text{HCl})_4 \cdot \text{PtCl}_4$ besitzen.

Analyse: Ber. für $(\text{CSN}_2\text{H}_2 \cdot \text{HCl})_4 \cdot \text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 24.97.

Gef. » » 24.58, 25.19.

Verhalten des Amidotriazsulfols gegen Brom.

2 g Amidotriazsulfol wurden in 10 ccm absolutem Alkohol suspendirt, und dazu eine alkoholische Lösung von Brom gegeben. Auch in der Kälte tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit entfärbt sich, und es entweicht Stickstoff. Man giebt dann noch so lange von der Bromlösung hinzu, als beim Erwärmen noch Entfärbung und Gasentwickelung eintritt. Beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle aus, die in Wasser sich leicht lösen und durch Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt werden können. Sie färben sich bei 180° braun und schmelzen bei 190° unter Zersetzung. Durch die Analysen erwiesen sich dieselben als das Bromhydrat des Thiocyanamids.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HBr}$.

Procente: N 18.06, Br 51.61, S 20.65.

Gef. » » 17.72, » 52.12, » 20.76.

Verhalten des Amidotriazsulfols gegen Alkalien.

Amidotriazsulfol ist in überschüssiger Kalilauge und Natronlauge löslich. Neutralisirt man sofort mit Säuren, so ist es zum grössten Theile unverändert zurück zu erhalten, während eine kleine Menge Zersetzung erlitten hat, wie sich durch die Ausscheidung von Schwefel und das Auftreten des charakteristisch-stechenden Geruches nach Stickstoffwasserstoffsäure erkennen lässt.

Erwärm't man die alkalische Lösung kurze Zeit, so ist der Zerfall ein völliger. Beim Ansäubern wird Schwefel und Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, und gleichzeitig entweichen bei geringem Erwärmen beträchtliche Mengen von Azoimid. Dieselbe Zersetzung lässt sich durch Erhitzen des Amidotriazsulfols mit Soda und Ammoniak herbeiführen.