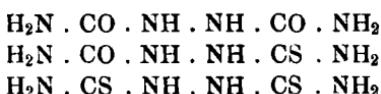


474. Martin Freund und Alfred Schander: Zur Kenntniss des Thiourazols.

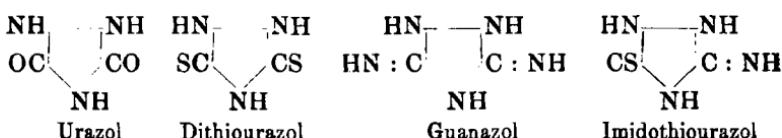
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]
(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.

Das Hydrazothiocarbonamid, welches aus Thiosemicarbazidchlorhydrat und Kaliumcyanat leicht darstellbar ist, steht in der Mitte zwischen dem Hydrazodicarbonamid von Thiele¹⁾ und dem Hydrazodithiocarbonamid von Freund u. Wischewiansky²⁾:

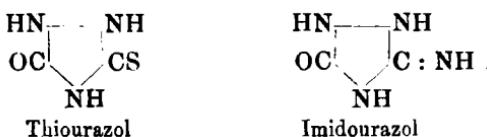


Die erste Verbindung liefert beim Schmelzen unter Ammoniakabspaltung das Urazol³⁾; aus der letzten erhielten Freund u. Imgart⁴⁾ durch Kochen mit concentrirter Salzsäure Dithiourazol und Imidothiourazol. Da ferner Pellizzari⁵⁾ aus Hydrazin und Dicyandiamid Guanazol dargestellt hat, so ist die Möglichkeit der Combinationen, welche vom völlig reducirten Triazol durch den Eintritt von Schwefel, Sauerstoff und der Imidgruppe hergeleitet werden können, bis auf zwei Fälle erschöpft.

Dargestellt sind:



Es fehlen:



Zur Darstellung dieser beiden Körper haben wir die oben erwähnten Methoden auf das Hydrazothiocarbonamid angewandt.

Während sich durch Schmelzen dieser Verbindung die erwünschte Ringschließung nicht bewerkstelligen liess, gelang es durch Erhitzen

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 6: diese Berichte 25, Ref. 735.

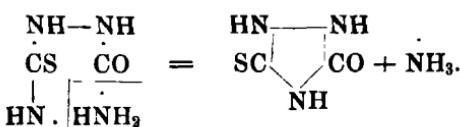
²⁾ Diese Berichte 26, 2878.

³⁾ Pellizzari, diese Berichte 27, Ref. 407, und Thiele u. Stange, Ann. d. Chem. 283, 16.

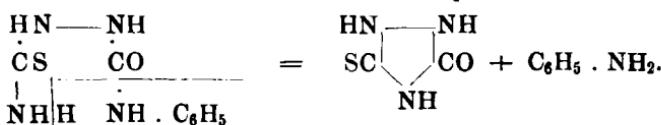
⁴⁾ Diese Berichte 28, 946.

⁵⁾ Diese Berichte 24, Ref. 249.

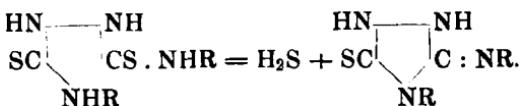
mit concentrirter Salzsäure ein Molekül Ammoniak abzuspalten und so das Thiourazol darzustellen:



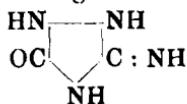
Zu demselben Thiourazol führte die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf einen anderen aus dem Thiosemicarbazid hergestellten »Harnstoff«. Durch Versuche von Freund und seinen Schülern¹⁾ ist es erwiesen worden, dass die Bildung eines Urazols aus den Harnstoffen $\text{RNH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR}$ leichter erfolgt als aus der unsubstituirten Verbindung. Eine ganz analoge Beobachtung haben wir bei dem aus Thiosemicarbazid und Phenylcyanat leicht erhältlichen Phenylhydrazothiodicarbonamid gemacht, welches unter der Einwirkung von Salzsäure ziemlich leicht Anilin abspaltet:



Bei den oben erwähnten, früheren Untersuchungen ist auch dargelegt worden, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazothiodicarbonamid und seine Derivate sich noch eine zweite Reaction abspielt:



Demzufolge war zu erwarten, dass aus Hydrazothiocarbonamid neben Thiourazol die Verbindung:



entstehen würde.

Es ist uns jedoch nicht gelungen, diesen Körper zu isoliren. Da das Imidourazol als letztes jetzt noch fehlendes Glied der oben angeführten Reihe einiges Interesse beansprucht, haben wir die Darstellung desselben noch auf einem anderen Wege versucht.

Das Imidothiouazol lässt sich, wie Freund u. Heilbrun¹⁾ gezeigt haben, aus dem Hydrazothiodicarbonamid glatt durch Oxydation mit Eisenchlorid gewinnen. Dementsprechend konnte man hoffen, dass das Hydrazothiodicarbonamid bei gleicher Behandlung das Imidourazol liefern würde.

¹⁾ Diese Berichte 28, 946; 29, 859.

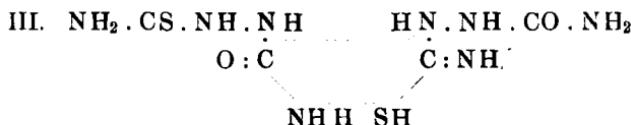
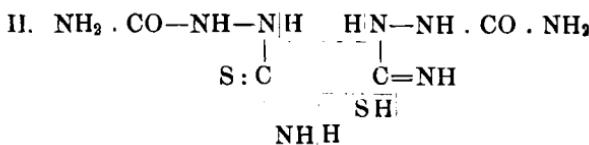
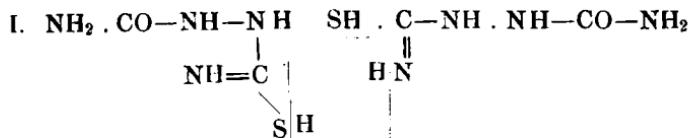
Die Oxydation verlief aber unter Bildung eines Chlorhydrates von der Formel:



welches aus zwei Molekülen Harnstoff durch Abspaltung von einem Molekül Schwefelwasserstoff und zwei Atomen Wasserstoff entstanden ist:



Für diese Verbindung kommen verschiedene Formeln in Betracht:



Weitere Versuche zur Entscheidung, welche von diesen Formeln die zutreffende ist, haben wir nicht angestellt.

Hydrazothiodicarbonamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

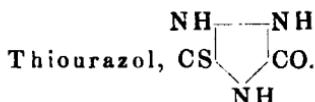
10 g Thiosemicarbazidchlorhydrat werden in 40 ccm Wasser gelöst, und eine Lösung von 6.5 g Kaliumcyanat hinzugegossen. Es scheidet sich sofort ein weißer kristallinischer Niederschlag ab, der einmal aus heißem Wasser umkristallisiert wird. Der Körper sintert bei ungefähr 210° und schmilzt zwischen $218-220^{\circ}$ unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{SO}_4$.

Proc.: C 17.9, H 4.48, N 41.78, S 23.88.

Gef. » » 18.3, » 4.9, » 41.9, » 23.93.

Die Verbindung besitzt gleichzeitig saure und basische Eigenschaften; sie löst sich in Alkali und kann durch Neutralisation unverändert wieder abgeschieden werden. Beim Eindampfen der alkalischen Lösung krystallisiert ein Kali- resp. Natron-Salz aus. Soda und Ammoniak wirken nicht lösend. Die basische Natur des Körpers geht aus seiner Löslichkeit in starker Salzsäure hervor. Das Chlorhydrat wird sowohl beim Eindunsten wie auch durch Wasser dissociirt.



Die Lösung von 5 g Harnstoff in 25 g concentrirter Salzsäure (1.19 spec. Gew.) wird eine halbe Stunde lang unter Rückfluss gekocht und dann noch heiss filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln ab, welche abfiltrirt und als Thiosemicarbazidchlorhydrat erkannt wurden.

Aus dem stark eingedampften Filtrat schieden sich nun beim Erkalten zwei andere Körper ab, von denen der eine die charakteristische Krystallform des Salmiaks zeigte, während der zweite in kleinen Warzen krystallisierte. Durch Zusatz von wenig Wasser löste sich der Salmiak auf, während das ungelöst Bleibende nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser bei 177° schmolz und bei der Analyse auf Thiourazol stimmende Werthe lieferte:

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{SO}$.

Procente: N 35.89, S 27.35.

Gef. » » 35.95, » 27.06.

Thiourazol besitzt saure und basische Eigenschaften; es löst sich in verdünnter Natronlauge schon in der Kälte und wird beim Neutralisiren wieder ausgeschieden; mit concentrirter Salzsäure übergossen liefert es ein krystallinisches Chlorhydrat, welches durch Wasser dissociirt wird. Mit Silbernitrat gibt das Thiourazol eine weisse Fällung, die durch Zusatz von wenig Ammoniak vermehrt wird.

Thiourazol ist löslich in Wasser, Spiritus, Methylalkohol, Eisessig; nicht merklich löst es sich in Amylalkohol, Essigäther, Chloroform.

Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd verändern die wässrige Lösung des Thiourazols in der Wärme nicht.

Verhalten des Hydrazothiodicarbonamids gegen Eisenchlorid.

5 g der Verbindung wurden in 100 ccm Wasser heiss gelöst, und eine wässrige Lösung von Eisenchlorid hinzugegeben, wobei sogleich Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel eintritt. Man erhält beständig im Kochen und setzt so lange Eisenchloridlösung hinzu, als letztere noch entfärbt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so filtrirt man die Flüssigkeit noch heiss in einen Siedekolben und dampft im Vacuum bis ungefähr auf 20 ccm ein. Die rothbraun gewordene Flüssigkeit wird von etwa noch ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt, und sondert, der Krystallisation überlassen, nach einigen Stunden grosse, wasserklare, messbare Krystalle eines Chlorhydrats ab. Die Ausbeute an letzterem beträgt ca. 3 g.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{SO}_2 \cdot \text{HCl}$.

Procente: C 17.87, H 3.35, N 41.72, Cl 13.22, S 11.92.

Gef. » » 17.81, » 3.45, » 41.34, » 13.43, » 12.82.

Das Chlorhydrat ist wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem löslich und ist daraus in weissen Krystallen erhältlich, die bei 215° anfangen weich zu werden und zwischen 219 — 224°, je nach dem Erhitzen, schmelzen.

Fehling'sche Lösung giebt in der Lösung des Chlorhydrates zunächst eine grüne, beim Kochen eine tintenähnliche Färbung. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit goldgelbe Krystalle ab.

Die freie Base wird aus dem Chlorhydrat am besten durch Ammoniak abgeschieden. In Alkohol und Eisessig unlöslich, löst sie sich schwer in heissem Wasser und scheidet sich aus der Lösung erst nach längerem Stehen in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers aus. Sie färbt sich im Schmelzröhren schon bei 170° gelb, sintert bei 198° und ist bei 204—205° geschmolzen.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_8SO_2$.

Procente: N 48.27.

Gef. » » 47.96.

Die Verbindung besitzt auch saure Eigenschaften. In verdünnter Natronlauge löst sie sich schon in der Kälte, in Ammoniak beim Erwärmen. Mit ammonikalischer Silberlösung giebt sie einen weissen, bald sich schwärzenden Niederschlag.

Verhalten des Hydrazothiodicarbonamids beim Schmelzen.

In der Erwartung, zum Thiourazol zu gelangen, wurden Portionen von je 2 g im Reagensrohr im Schwefelsäurebade so lange auf 220° erhitzt, bis eine goldgelbe klare Schmelze entstanden war. Der erkaltete Rückstand wurde mit wenig Wasser ausgekocht, vom Ungleisten abfiltrirt, und das Filtrat eingedampft. Aus der fast bis zum Syrup eingeengten Flüssigkeit schied Alkohol eine weisse, krystallinische Masse aus.

Der Körper sintert bei 220°, fängt bei 235° zu schmelzen an und ist bei 240° geschmolzen.

0.1194 g Substanz gaben bei 755 mm und 18° C. 43.5 ccm N, was einem Gehalt von 41.79 pCt. N entspricht. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

Phenylhydrazothiodicarbonamid,
 $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

4.5 g Thiosemicarbazid wird in wenig heissem Wasser, dem man einige Tropfen Eisessig zusetzt, gelöst und dazu in kleinen Portionen eine Lösung von 6 g Phenylcyanat in ungefähr 10 ccm absolutem Alkohol gegossen. Sofort scheiden sich weisse Krystallflocken ab, die sich schnell so vermehren, dass die ganze Masse zu einem Brei erstarrt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Man erhält auf diese Weise ein schneeweisses lockeres Krystallpulver,

das sich in Wasser sehr schwer löst und sich beim Abkühlen der Lösung in Flocken abscheidet. Die Substanz sintert bei 210° und ist bei 217—218° geschmolzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für C₈H₁₀N₄SO.

Procente: N 26.66.

Gef. » 26.37.

Die Substanz ist in absolutem Alkohol schwer, in verdünntem leichter löslich und wird auch von wässrigem Acetou leicht aufgenommen.

Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

5 g der Substanz werden mit 100 ccm Salzsäure (1.19 spec. Gewicht) eine halbe Stunde unter Umschütteln gekocht. Man setzt dann ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und filtrirt nach dem Erkalten. Der Filterrückstand wird nochmals mit starker Salzsäure ausgekocht und schliesslich aus Eisesig umkrystallisiert. Die so erhaltenen Nadeln wurden durch den Schmelzpunkt 235° und die Analyse als Diphenylbarbituric acid erkannt. Das salzaure Filtrat sonderte nach starker Concentration neben grossen, grünlichen Krystallen von Semicarbazidchlorhydrat feine Nadeln ab, welche mechanisch abgetrennt und dann aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Dieselben schmolzen bei 177° und erwiesen sich identisch mit Thiourazol.

475. Martin Freund und Carl Meinecke: Ueber Derivate des Thiobiazolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des phys. Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 16. October; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit ist Pulvermacher¹⁾ durch Addition von Senfölen an Hydrazin zu monoalkylierten Thiosemicarbaziden H₂N.NH.CS.NHR gelangt. Dieselben liessen sich in Säurederivate



verwandeln, welche durch Erwärmen mit Acetylchlorid unter Wasserabspaltung in wohlcharakterisierte Basen übergingen.

Es schien nicht ohne Interesse, den Verlauf dieser Reaction bei dem von Freund u. Imgard²⁾ hergestellten unsubstituierten Thiosemicarbazid H₂N.NH.CS.NH₂ kennen zu lernen, und wir haben daher einige Versuche nach dieser Richtung hin unternommen.

Wie zu erwarten, nimmt das Thiosemicarbazid leicht ein Säure-radical auf. Wir haben das Formyl- und Acetyl-Derivat dargestellt und

¹⁾ Diese Berichte 28, 612.

²⁾ Diese Berichte 28, 946.