

552. R. Stollé: Ueber Triamidoguanidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Hydrazinhydrat wird mit überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff im Ammoniakstrom am Rückflusskühler mehrere Tage erhitzt und die nach Abdestilliren des Tetrachlorkohlenstoffs verbleibende Salzmasse zunächst mit wenig Wasser behandelt, dann mit Alkohol ausgekocht. Aus Letzterem krystallisiert beim Erkalten das salzaure Salz des Triamidoguanidins, $(\text{NH}_2 \cdot \text{NH})_2 \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$, in feinen Nadelchen, die bei 228° unter lebhafter Gasentwickelung schmelzen, aus.

0.1784 g Sbst.: 95.8 ccm N (26°, 759 mm). — 0.144 g Sbst.: 0.0464 g CO_2 , 0.088 g H_2O . — 0.2444 g Sbst.: 0.2511 g AgCl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6 \cdot \text{HCl}$. Ber. N 59.78, C 8.54, H 6.40, Cl 25.26.

Gef. » 59.50, » 8.78 » 6.83, » 25.41.

Die auf diese Weise erzielten Ausbeuten sind schlechte. Vollständiger lässt sich das gebildete Triamidoguanidin in Form seiner Benzylidenverbindung herausarbeiten, indem das Salzgemisch in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt wird. Man erhält so neben Benzalazin das salzaure Salz des Tribenzylidentriamidoguanidins, welches, da in Aether unlöslich, von Ersterem leicht getrennt werden kann und aus Alkohol in glänzenden, unter Abgabe von Salzsäure rasch verwitternden Nadelchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, krystallisiert. So ergab die Analyse auch einen zu niedrigen Chlorgehalt.

0.306 g Sbst.: 0.0934 g AgCl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 7.54. Gef. Cl 7.54.

Tribenzyliden-triamidoguanidin, aus dem salzauren Salz durch Behandeln mit Alkali gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, hellgelben Nadelchen vom Schmp. 196° .

0.2212 g Sbst.: 0.5812 g CO_2 , 0.1072 g H_2O . — 0.128 g Sbst.: 38.6 ccm N (25°, 756 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6$. Ber. C 71.73, H 5.49, N 22.82.

Gef. » 71.66, » 5.42, » 22.77.

Tribenzyliden-triamidoguanidin spaltet beim Kochen mit verdünnten Säuren Benzaldehyd, zugleich aber auch Hydrazin, unter Bildung von Carbohydrazid, ab, welche in der zunächst von Benzaldehyd befreiten Lösung durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzalazin vom Schmp. 93° und Benzalcarbohydrazid, aus Alkohol schwach grün gefärbte Nadeln vom Schmp. 203° , nachgewiesen wurden. Daneben

wurde ein bei etwa 240° schmelzendes, noch nicht näher untersuchtes Condensationsproduct erhalten.

Die Untersuchung soll fortgeführt und, da gerade das Arbeiten im Ammoniakstrom bei Einwirkung von Hydrazinhydrat und auch substituierten Hydrazinen auf organische Halogenverbindungen von Vortheil zu sein scheint, entsprechend ausgedehnt werden.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 23. August 1904.

553. A. BINZ: Ueber die Einwirkung [von Dimethylsulfat auf Natriumhydrosulfit].

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Erwärmst man festes Natriumhydrosulfit¹⁾ mit der Hälfte seines Gewichtes Dimethylsulfat einige Minuten auf etwa 70° und extrahirt dann mit siedendem Alkohol, so scheiden sich reichlich Kry-stalle aus, die die charakteristischen Eigenschaften des methylthioschwefelsauren Natriums zeigen. Seine Entstehung ist darauf zurückzuführen, dass Natriumhydrosulfit sich leicht zu Thiosulfat und Pyrosulfit umsetzt: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ²⁾, und dass zugleich das Dimethylsulfat veresternd einwirkt.

Wird die Alkoholextraction unterlassen, dagegen das Erhitzen am absteigenden Kühler bei 70° oder darüber hinaus fortgesetzt, so entweichen Schwefeldioxyd und ein übelriechendes Oel, das Methyl-Sulfid und -Disulfid enthält³⁾, und schliesslich, bei etwa 200°, tritt ein weisses, grosskristallinisches Sublimat auf. Dieselben Kry-stalle finden sich bei der Fractionirung des Oeles im Destillationsrückstand. Sie wurden ferner in geringer Menge erhalten bei zweistündigem Schütteln von Natriumhydrosulfit und Dimethylsulfat in verdünnter Natronlauge, Entfernen des Wassers im Vacuum und Erhitzen des Salzkuchens bei gewöhnlichem Druck.

¹⁾ Berthsen und Bazlen, diese Berichte 33, 126 [1900]. Das Salz wurde mir von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in liberalster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

²⁾ Berthsen, Ann. d. Chem. 208, 161 [1881]; vergl. J. J. Meyer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 59 [1903].

³⁾ Bekanntlich entstehen durch das Erhitzen von Alkylthiosulfaten Disulfide (Bunte, diese Berichte 7, 648 [1874]). Durch Reduction, die hier das Natriumhydrosulfit veranlassen kann, geben sie Sulfide.