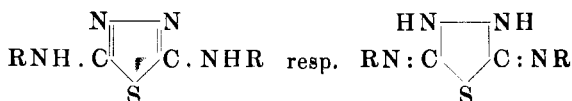


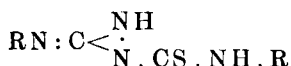
538. Martin Freund und S. Wischewiansky: Ueber einige Derivate des Triazols¹⁾.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Im letzten Winter haben wir, mit freundlicher Bewilligung des Hrn. Curtius, einige Versuche angestellt, ob Derivate des Hydrazins in ähnlicher Weise mit Phosgen zu reagiren vermögen wie die Abkömmlinge des Phenylhydrazins. Dabei wurden auch einige Sulfoharnstoffe vom Typus $R.NH.CS.NH.NH.CS.NHR$ geprüft, welche durch Einwirkung von Senfölen auf Hydrazin leicht erhalten werden können. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Carbonylgruppe nicht substituierend in das Molekül der Harnstoffe eintritt, sondern dass letzteren ein Molekül Schwefelwasserstoff unter Bildung wohlcharakterisirter Basen entzogen wird. Das Studium der Allylverbindung hat ergeben, dass durch Behandlung mit Jodmethyl nur eine Methyl-, durch Einwirkung von salpetriger Säure nur eine Nitrosgruppe in das Molekül eingeführt werden kann. Die Formel



erscheint dadurch ausgeschlossen. Auch ist die Bildung eines Carbizinderivates von der Zusammensetzung



wenig wahrscheinlich, weil man bei den aus zwei symmetrischen Hälften bestehenden Sulfoharnstoffen alsdann die Abspaltung von zwei Molekülen Schwefelwasserstoff unter Bildung eines Dicarbizins erwarten sollte. Man wird aber nicht fehlgehen, wenn man die entstandenen Basen als Abkömmlinge des Triazols auffasst:



Die Versuche sind jedoch noch keineswegs abgeschlossen und sollen weiter fortgesetzt werden.

Experimenteller Theil.

Hydrazin-di-carbonthioamid, $NH_2.CS.NH.NH.CS.NH_2$, entsteht in guter Ausbeute durch längeres Kochen von Hydrazinsulfat

¹⁾ Vergl. S. Wischewiansky: Einwirkung von Phosgen und ähnlichen Säurechloriden auf Derivate des Hydrazins. Inaug.-Diss., Berlin 1893.

und zwei Molekülen Rhodanammon. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 208°.

Analyse: Ber. für $C_2H_6N_4S_2$.

Procente: C 16.00, H 4.00, N 37.33, S 42.67.

Gef. » » 16.06, » 4.34, » 37.54, » 43.11.

Als die Verbindung, in Toluol gelöst, mit einem Ueberschuss von Phosgen zwei Stunden auf 150 bis 160° erhitzt wurde, entstand ein gelber Körper, der in sämtlichen Lösungsmitteln fast oder ganz unlöslich war. Derselbe wurde zunächst mit Wasser, dann nacheinander mit Alkohol, Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform ausgekocht. Die so gereinigte Substanz schmilzt bei 290° noch nicht. Die Analysen des bei 100° getrockneten, chlorfreien Körpers gaben über die Natur desselben keinen Aufschluss.

Analyse: Gef. Procente: C 23.11, 22.65, H 2.47, 2.68, N 36.93, S 26.8.

Das bereits beschriebene Hydrazindicarbonsäurediamid¹⁾ von der Zusammensetzung $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ wurde mit Phosgen unter verschiedenen Bedingungen zusammengebracht. Weder beim Kochen beider Componenten in Toluollösung, noch beim Erhitzen auf 100° unter Druck fand eine Reaction statt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (150—200°) hingegen trat vollkommene Zersetzung ein, wobei als Hauptproduct immer Chlorammonium nachgewiesen wurde. Der Versuch wurde mehrere Male mit sorgfältig getrocknetem Material wiederholt, ohne zu einem Ergebniss zu führen.

Hydrazin-di-carbonthioallylamid,

$C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2C_3H_5$.

Ein Molekül Hydrazinsulfat wird mit der berechneten Menge Natriumcarbonat gemischt und soviel Wasser hinzugefügt, als nothwendig ist, um die Soda aufzulösen; dann setzt man diesem Gemisch einen kleinen Ueberschuss von Allylsenöl, in der vierfachen Menge Alkohol gelöst, hinzu und kocht etwa 3 bis 4 Stunden unter Rückfluss. Die heisse Lösung wird vom Niederschlage getrennt und liefert beim Erkalten den Harnstoff in fast chemisch reinem Zustande. Die Ausbeute beträgt etwa 55 bis 60 pCt. der Theorie.

Der Harnstoff ist in Alkohol, Wasser, Eisessig, Aceton in der Wärme löslich, schwerer in Benzol und Toluol.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_4S_2$.

Procente: C 41.75, H 6.09, N 24.35.

Gef. » » 42.02, » 6.28, » 24.17.

Der Allylharnstoff wurde mit Phosgen in Toluollösung etwa eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Es entstand dabei eine schmierige Masse, die auf Thon gestrichen und dann in Wasser gelöst wurde, woraus sich beim Verdunsten weisse Krystalle eines Chlorhydrats

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 1.

vom Schmelzpunkt 49° ausschieden. Man löste das rohe Product, sowie es aus Phosgen und Hydrazindicarbonthioallylamid erhalten wurde, in Wasser und fällte die Base mittels Soda aus. Dieselbe wurde aus viel heissem Wasser einige Mal umkrystallisirt und so in filzartigen Nadeln erhalten, die bei 147° schmolzen, in Alkohol, Aether, Wasser und Aceton sich leicht, schwieriger hingegen in Benzol lösten.

Die Analysen dieses Körpers zeigten, dass das Phosgen nur die Abspaltung von Schwefelwasserstoff bewirkt hat. Im Einklang damit steht die Beobachtung, dass die Verbindung auch in den bei der Darstellung des Ausgangskörpers entfallenden Mutterlaugen vorhanden ist. Ein directer Versuch, die Base aus dem Allylharnstoff durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung herzustellen, ergab ein bestätigendes Resultat. Auch beim Erhitzen des Harnstoffs mit concentrirter Salzsäure wurde unter Anderem das salzsaure Salz der Base erhalten. Am besten ist die Ausbeute bei Anwendung von Phosgen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_4S$.

Procente: C 48.99, H 6.12, N 28.57, S 16.32.

Gef. » » 49.06, » 6.19, » 28.85, » 15.81.

Moleculargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Phenol,

Ber. 196 Gef. 198.

Das Chlorhydrat der Base krystallisirt mit drei Molekülen Wasser, welche bei 100° entweichen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_4S \cdot HCl + 3 H_2O$.

Procente: H_2O 18.85, Cl 12.39.

Gef. » » 18.80, » 12.03.

Das aus stark saurer Lösung gefällte Platinsalz ist ein krystallinischer, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Niederschlag, welcher bei 280° noch nicht schmilzt. Es entspricht einem Chlorhydrat mit zwei Molekülen Salzsäure.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_4S \cdot 2 HCl + PtCl_4$.

Procente: Pt 32.15.

Gef. » » 32.28.

Die Nitrosoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Kaliumnitrit zur Lösung des Chlorhydrats aus und krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 105° . Sie giebt die Liebermannsche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_4S \cdot NO$.

Procente: C 42.67, H 4.89, N 31.11.

Gef. » » 43.03, » 5.36, » 31.09.

Verhalten der Base gegen Jodmethyl.

Erhitzt man eine methylalkoholische Lösung der Base mit Jodmethyl einige Stunden auf 100° , so liefert das Reactionsproduct beim

Verdunsten Krystalle, die aus Alkohol und Wasser in Blättchen vom Schmp. 167° sich ausscheiden. Bei der Darstellung dieses Körpers darf kein Ueberschuss von Jodmethyl angewandt werden, da sonst neben dieser Verbindung das jodwasserstoffsäure Salz der alten Base sich bildet.

Der so entstehende Körper wird durch Ammoniak schon in der Kälte zersetzt, unter Bildung einer halbfesten, öligen Masse, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es geht daraus hervor, dass derselbe kein Jodmethylat, sondern das jodwasserstoffsäure Salz einer neuen Base repräsentirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}(CH_3)N_4S \cdot HJ$.

Procente: C 31.96, H 4.43, J 37.57.

Gef. » » 32.04, » 4.58, » 37.89.

Versuche, an die aus dem neuen Jodhydrat abgeschiedene Base noch weiter Jodmethyl zu addiren, hatten keinen Erfolg.

Das Chlorhydrat der methylirten Verbindung krystallisirt aus Wasser in Blättchen, welche bei 100° getrocknet wurden.

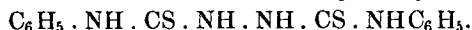
Analyse: Ber. für $C_8H_{11}(CH_3)N_4S \cdot HCl$.

Procente: Cl 14.4.

Gef. » » 14.75.

Dieses Salz giebt auf Zusatz von Kaliumnitrit keine Nitrosoverbindung. Es spricht dieses für das Vorhandensein nur einer Imidgruppe in der Ausgangsbasis, welche, nach Ersatz des Imidwasserstoffs durch Methyl, mit salpetriger Säure nicht weiter reagirt.

Hydrazin-dicarbonthiophenylamid,



6.4 g Hydrazinsulfat wurden mit 13.5 g Phenylsenföl und 5.3 g Natriumcarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt; es schieden sich Krystalle ab, die sich in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig sehr wenig löslich erwiesen. Dieselben wurden erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und so in genügend reinem Zustande erhalten. Der Körper bildet weisse Schuppen, die bei 187° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast oder ganz unlöslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4S_2$.

Procente: C 55.63, H 4.64, N 18.54, S 21.19.

Gef. » » 55.38, » 5.01, » 18.31, » 21.89.

Beim Kochen des Harnstoffs mit toluolischem Phosgen schied sich ein Harz ab, das auf Thon gestrichen wurde. Die getrocknete Masse wurde in Alkohol gelöst und gab nach Zusatz von Natriumcarbonat einen Körper, der nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt $239-240^{\circ}$ zeigte. Mit Säuren gekocht, ballt sich der Körper unter Bildung schwerlöslicher

Salze zusammen. Die Analysen zeigen, dass sich die neue Verbindung aus dem Harnstoff durch Abspaltung von einem Molekül Schwefelwasserstoff gebildet hat.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4S$.

Procents: C 62.69, H 4.48, N 20.89.

Gef. » » 62,33, » 4,58, » 20,73.

Moleculargewichtsbestimmung (Phenol).

Ber. 268 Gef. 246.

539. Mejer Wildermann: Die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation in Lösungen.

[2. Abhandlung.]

(Eingegangen am 16. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

II. Gefrierpunkte.

In diesen Berichten 26, 1773, habe ich die elektrische Leitfähigkeit und die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociationstheorie besprochen. In dieser Abhandlung wende ich mich zu den Gefrierpunkten. Ich habe hier zu zeigen, dass das gesammte uns bekannte Beobachtungsmaterial in der nichtelektrolytisch-elektrolytischen Dissociationstheorie ihre klare und einfache Erklärung findet. Die hier nach einer Berechnung, welche naturgemäss von der bei der elektrischen Leitfähigkeit wesentlich verschieden sein muss, gewonnenen Resultate werden mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen zu vergleichen und zu verknüpfen sein; dadurch werden die infolge der alleinigen Annahme der elektrolytischen Dissociation in den Lösungen erwachsenen Widersprüche zwischen den Werthen des Dissociationsgrades, wie sie sich nach beiden Methoden (elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunkt) ergeben, auch gänzlich gehoben werden, das Gesammtmaterial der nach beiden Methoden gemachten Beobachtungen durch eine einheitliche Idee in causale Beziehung gebracht, durch ein allgemeines Gesetz verknüpft werden.

I. Ebenso wie bei der elektrischen Leitfähigkeit, werden wir auch hier bei den Gefrierpunkten die nichtelektrolytisch-elektrolytische Dissociation zuerst in den verdünnten Lösungen nachzuweisen suchen. Hier sollte es sich ergeben, wenn die Annahme, dass in der Lösung nur eine einzige elektrolytische Dissociationsgleichung existirt, richtig wäre, dass die Gefrierpunkte, welche auch den Dissociationsgrad der Stoffe angeben, das Verdünnungsgesetz bei denjenigen Stoffen zum Ausdruck bringen werden, bei welchen wir dasselbe aus diesen oder anderen Gründen (wie platinirte Elektroden u. s. w.) nach der