

Interessant ist die Thatsache, dass das von v. Rothenburg<sup>1)</sup> dargestellte Pyrazolon eine bei ca. 77° siedende Flüssigkeit ist, während ihr Isomeres ein fester, bei 165° schmelzender Körper ist. Ausserdem ist der Umstand bemerkenswerth, dass diejenigen Isopyrazolonverbindungen die höchsten Schmelzpunkte zeigen, in welchen die mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome nicht durch Alkylgruppen vertreten sind, und dass die Schmelzpunkte herabgedrückt werden, wenn Substitution der Wasserstoffatome stattfindet. Dies erhellt aus folgender Tabelle:

Isopyrazolon . . . . .	Schmp.	165°
Isopyrazoloncarbonsäureester . . . . .	>	180—181°
Phenylisopyrazolon . . . . .	>	118°
Phenylisopyrazoloncarbonsäureester . . . . .	>	116°
Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester . . . . .	>	88—89°
Phenylmethylisopyrazoloncarbonsäureester . . . . .	>	71—72°

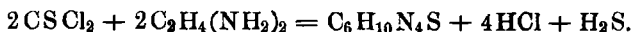
Cambridge. Gonville and Caius College.

### 320. M. Jaffé und B. Kühn:

#### Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Nach Analogie aromatischer Diamine sollte man bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin die Bildung von Aethylenisensäure erwarten. Die Reaction verläuft jedoch nach der Gleichung:



Das Reactionsproduct besteht vorwiegend aus einem Gemenge von salzsaurem und schwefelwasserstoffsäurem Aethylendiamin und dem salzsaurem Salze einer basischen wohlkrystallisirten Verbindung von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$ .

Dieselbe giebt äusserst leicht ihren Schwefel ab, z. B. schon durch längeres Kochen in wässriger Lösung. Glatz wird der Schwefel abgespalten unter dem Einfluss gelinder Oxydationsmittel, wie kalten Bromwassers und wässrigen Wasserstoffsperoxyds.

Der Verbindung gegenüber versagen die Reactionen primärer und secundärer Amine, wie die Isonitril-, Senföf- und Salpetrigsäure-Reactionen, wie auch die Benzoylirungsversuche; sie bildet mit Mineralsäuren wohlcharakterisirte Salze, welche schon durch Ammoniak

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3444.

<sup>2)</sup> Siehe Jaffé, Inaugural-Dissertation Basel, 1894.

zersetzt werden. Das Pikrat, welches sich sehr gut zur Analyse eignet, bildet prachtvolle Nadeln.

Schichtet man käufliches Aethylendiamin (10 g) auf 200 g Chloroform<sup>1)</sup> und setzt tropfenweise Thiophosgen (16 g) hinzu unter tüchtigem Umschütteln und Kühlung des Reaktionskolbens, so scheidet sich in heftiger Reaction eine gelblich-schmierige Masse ab, welche allmählich fest wird. Dieselbe wird abfiltrirt, durch Waschen mit kaltem Alkohol von schwefelwasserstoffsauerm Aethylendiamin befreit und in heissem Wasser aufgelöst. Nach dem Erkalten fällt durch Uebersättigen mit Ammoniak die Base  $C_6H_{10}N_4S$  krystallinisch nieder. Zur Analyse wurde der Körper einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und darauf zwei Male abwechselnd in verdünnter warmer Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_4S$ .

Procente: C 42.35, H 5.88, N 32.95, S 18.8.

Gef. » » 42,7, 42,4, 42,1, » 6,1, » 32,5, 32,94, » 18,8.

Das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode in Eisessig ergab:

Ber. 170.

Gef. 182, 158.

Der Körper löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Wasser und Alkohol; er ist unlöslich in Aether. Er tritt bei langsamem Krystallisiren in wasserhellen, rhombischen Prismen auf, welche bei  $218-220^{\circ}$  unter Verkohlung schmelzen, bei schnellem Krystallisiren in Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $227^{\circ}$  liegt. Beide Modificationen geben völlig identische Derivate.

Das salzsaure Salz,  $C_6H_{10}N_4S \cdot HCl$ , schmilzt bei  $270^{\circ}$  unter Zersetzung. Weisse Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: C 34.86, H 5.35, N 27.12, S 15.49, Cl 17.18.

Gef. » » 35.00, » 5.50, » 27.30, » 15.20, » 17.20.

Das Nitrat,  $C_6H_{10}N_4S \cdot HNO_3$ , bildet feine Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt  $246-247^{\circ}$  unter Zersetzung. Die Darstellung muss in der Kälte geschehen, weil Salpetersäure sonst den Schwefel abspaltet.

Analyse: Ber. Procente: N 30.0.

Gef. » » 30.0.

Das Sulfat,  $C_6H_{10}N_4S \cdot H_2SO_4$ , schmilzt bei  $230-331^{\circ}$ . Feine weisse Nadeln; aus der alkoholischen Lösung der Base durch verdünnte Schwefelsäure zu erhalten.

<sup>1)</sup> Destillirt man käufliches Aethylendiamin mehrmals über metallischem Kalium, so entsteht wasserfreies Aethylendiamin, welches sich klar in Chloroform löst. Die wasserfreie Base eignet sich besser zu dem Versuch.

Analyse: Ber. Procente: N 20.3.  
 Gef. » » 20.7.

Die Doppelverbindung,  $C_6H_{10}N_4S \cdot HgCl_2$ , ein mikrokristallinisches Pulver, ist zu erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Componenten.

Analyse: Ber. Procente: Hg 45.4.  
 Gef. » » 46.3.

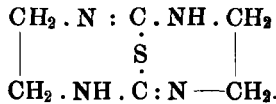
Die Doppelverbindung,  $C_6H_{10}N_4S \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ , fällt durch Vermischen der wässrigen Lösungen der Componenten nieder.

Analyse: Ber. Procente: C 9.65, H 1.30, N 7.48.  
 Gef. » » 10.00, » 1.60, » 7.40.

Das Pikrat,  $C_6H_{10}N_4S \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$ , bildet prachtvolle Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 229—230°.

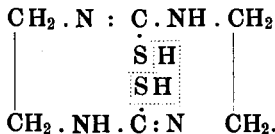
Analyse: Ber. Procente: C 24.5, H 8.00.  
 Gef. » » 24.3, » 7.98.

Zur Ermittlung der Constitution der Base  $C_6H_{10}N_4S$  ist zunächst die Frage nach der Verkettung des Schwefels von Wichtigkeit. Wegen der ungemein leichten Abspaltbarkeit desselben ist die Gruppierung  $C \leftarrow S$  ausgeschlossen; auch kann eine SH-Gruppe nicht vorhanden sein, da die Base keine Mercaptanreaction giebt. Es bleibt also nur die Verkettung .C.S.C. übrig. Hiernach halten wir folgende Structurformel für die wahrscheinlichste:



Dieser Körper ist entstanden zu denken aus dem bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin gebildeten Diäthylendithioharnstoff,

$CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2$ , durch Austritt von Schwefelwasserstoff aus seiner tautomeren Form:

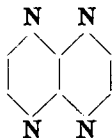


Man könnte noch andere Structurformeln aufstellen z. B.



külen des einfachen Aethylthioharnstoffes durch Schwefelwasserstoffabspaltung aus seiner tautomeren Form); die oben angenommene Formel illustriert aber am besten die Labilität des Schwefelatomes.

Sie stellt einen siebengliedrigen Doppelring vor, dessen Tendenz zum Uebergang in ein stabileres sechsgliedriges Ringsystem die leichte Eliminirung des Schwefels zur Folge hat. Es müsste dabei ein Doppelring mit vier Stickstoffatomen entstehen:



Bisher haben wir die schwefelfreie Verbindung  $C_6H_{10}N_4$  erst in Form ihres bromwasserstoffsauren Salzes erhalten können. Es wurden 0.25 g der schwefelhaltigen Base in 10 Tropfen Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) unter Zusatz von 50 ccm Wasser gelöst und darauf mit gesättigtem Bromwasser tropfenweise versetzt, bis Entfärbung nicht mehr eintrat. Der nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade zurückgebliebene Syrup wurde in 3 ccm absoluten Alkohols gelöst und mit ca. 50 ccm wasserfreien Aethers versetzt. Die dabei ausgefallenen schwefelfreien Krystallnadeln ergaben:

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_4 \cdot HBr$ .

Procente: Br 36.50.

Gef. » » 36.39.

Der Körper ist in kaltem Wasser äusserst leicht löslich und giebt beim Erhitzen mit Natron stechenden basischen Geruch. Die Versuche zur Isolirung der freien Base blieben bis jetzt ohne Erfolg; sie sollen aber fortgesetzt werden.

Zu bemerken ist noch, dass Propylendiamin in ähnlicher Weise reagirt wie Aethylendiamin, während die Versuche mit Trimethylen-diamin negativ ausfielen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch aromatische *o*-Diamine in ähnlicher Weise reagiren; denn Billeter<sup>1)</sup> hat die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Thio-phosgen nur ganz geringe Mengen Senföl entstehen, während aus *m*- und *p*-Diaminen die erwarteten Senföle in normalen Mengenverhältnissen sich gebildet hatten.

Berlin, Dr. Kühn's Chem. Laboratorium.

<sup>1)</sup> Billeter, diese Berichte 20, 231.