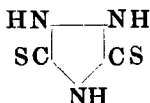


395. Martin Freund: Ueber Dithiourazol und Derivate desselben.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]
(Eingegangen am 27. Juni.)

Im letzten Heft der Berichte (Seite 407, Ref.) befindet sich ein Referat über eine von G. Pellizari und G. Cuneo ausgeführte Arbeit, in welcher dieselben das Urazol beschreiben.

Diese Mittheilung giebt mir Veranlassung, über eine Reaction zu berichten, welche zu dem Dithiourazol



sowie zu Derivaten desselben führt.

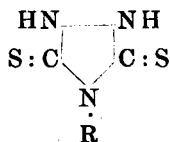
Die vom Hydrazin sich ableitenden Sulfoharnstoffe von der Formel



in welcher R sowohl Wasserstoff wie ein Alkyl bedeuten kann, zerfallen nämlich leicht nach zwei Richtungen:



Bei Anwendung des Hydrazi-di-carbonthioamids¹⁾ entsteht das Thiourazol selbst, während die alkylsubstituirten Harnstoffe Abkömmlinge von der Formel



liefern. Untersucht wurden bisher:

Dithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$,	Schmp. 245°
Methyldithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{S}$,	> 187°
Aethyldithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_3\text{S}$,	> 140°
Allyldithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}_3\text{S}$,	> 130°
Phenylldithiourazol, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_3\text{S}$,	> 215°

Die Körper, welche starke Säuren sind und krystallisirte Salze bilden, nehmen zwei Nitrosogruppen auf und gehen quantitativ in die entsprechenden Azokörper über.

Die nach Gleichung II gebildeten Verbindungen haben basischen Charakter und sind als Dithiourazole aufzufassen, in welchen eines der Schwefelatome durch den Rest :N.R ersetzt ist.

¹⁾ Der Körper schmilzt nicht bei 208° (diese Berichte 27, 2878), sondern erweicht bei 215° und zersetzt sich bei 221—223°.

Die Repräsentanten der Allyl- und Phenylreihe sind bereits früher von mir und Wischewiansky¹⁾ beschrieben worden. Unter densen ist auch das

Imido-thiourazol, $C_2H_2N_4S$,	Schmp. 210—212°
Methylimido-methyl-thiourazol, $C_2H_2(CH_3)_2N_4S$,	» 177°
Aethylimido-äthyl-thiourazol, $C_2H_2(C_2H_5)_2N_4S$,	» 173°

hergestellt worden.

Mit dem näheren Studium dieser Körper, zumal mit Versuchen zur Ueberführung der substituirten Dithiourazole in Derivate des Triazol, sind einige Praktikanten des hiesigen Instituts zur Zeit noch beschäftigt.

336. C. Engler und F. W. Bauer: Die Reductionsproducte des α -Methylpyridylketons und die Nichtidentität des α -Aethyl-Piperylalkins mit dem activen Pseudoconhydrin.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die nachfolgenden Mittheilungen bilden die Fortsetzung einer Notiz, welche wir vor einiger Zeit²⁾ über denselben Gegenstand veröffentlichten. Es ist uns inzwischen gelungen, unter den Reductionsproducten des α -Aethyl-Pyridylketons sowohl das Coniin genau zu identificiren, als auch die intermediären Verbindungen, welche bei der Reduction des Ketons zu Coniin gebildet werden, besser zu studiren, als es uns bei den geringen früher zur Verfügung stehenden Mengen möglich war.

Die Ueberführung des α -Aethylpyridylketons in Coniin gelingt am besten nach der schon früher von uns beschriebenen Methode, also unter Anwendung der Ladenburg'schen Reduction mit Natrium in siedendem Alkohol. Man verjagt den Alkohol besser ohne vorheriges Ansäuern und entzieht dem mit Wasser verdünnten Rückstand das reducirte Basengemisch mit Aether. Durch fractionirte Destillation werden dann die Basen geschieden. Wir bekamen 13 g Coniin vom Siedepunkt 166—168.5°; dessen Analyse ergab:

Ber. Procente: C 76.59,	H 13.38	N 10.03.
Gef. » » 75.45, 75.79, 75.75,	» 13.15, 13.17, 13.23,	» 10.86, 11.41.

Eine kalt gesättigte Lösung der Base in Wasser trübt sich beim Erwärmen und auch die sonstigen Reactionen stimmen auf Coniin.

Das salzsaure Salz, welches in seideglänzenden Nadeln erhalten wurde, schmilzt bei 208—210° Die Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte 26, 2877.

²⁾ Diese Berichte 24, 2530.