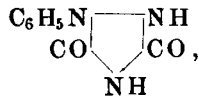


196. Martin Freund und Hans Imgart: Ueber Dithiourazol und einige seiner Derivate.

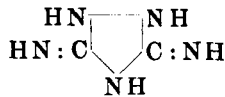
[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 17. April.)

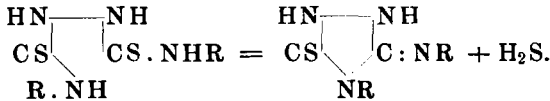
Vor einigen Jahren hat Pinner<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Harnstoff das Phenylurazol,



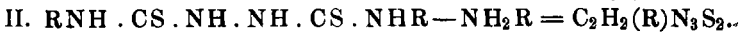
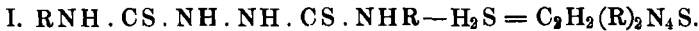
erhalten. Die Stammsubstanz dieser Verbindung, das Urazol, ist vor Kurzem von Pellizari und Cuneo<sup>2)</sup>, etwas später von Thiele und Stange<sup>3)</sup> beschrieben worden. Dem italienischen Forscher ist auch die Darstellung des interessanten Guanazols<sup>4)</sup>



und seiner Derivate geglückt. Zum Guanazol stehen die Substanzen in gewisser Beziehung, die Freund und Wischewianski<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Phosgen auf Sulfoharnstoffe des Hydrazins gewonnen haben, eine Reaction, welche in folgender Weise interpretirt worden ist:



Bei der Fortsetzung dieser Versuche<sup>6)</sup> haben wir gefunden, dass, wenn man auf jene Harnstoffe starke Salzsäure anstatt Phosgen reagiren lässt, sich nebeneinander zwei Reactionen vollziehen, welche durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden können:



Die nach der ersten Gleichung gebildeten Körper entsprechen den von Freund und Wischewianski erhaltenen Verbindungen und haben demzufolge basischen Charakter, während die gemäss Gleichung II entstehenden Substanzen starke Säuren sind, so dass die Trennung der Producte keine Schwierigkeit verursacht. Der Verlauf der Reaction ist immer beinahe derselbe, mag man von dem unsub-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2358; s. a. Skinner und Ruhemann, diese Berichte 20, 3372.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, Ref. 407.

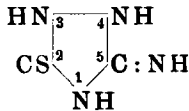
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 283, 1.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, Ref. 649; 27, Ref. 583.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 2877.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 27, 1724.

stituirten Sulfoharnstoff,  $(\text{NH}_2\text{CS}\cdot\text{NH})_2$ , oder einem Derivate des-  
selben ausgehen. Inbetriff der Constitution der basischen Körper  
möchten wir uns der von Freund und Wischewianski geäußerten  
Ansicht anschließen, der zufolge jene Substanzen als Abkömmlinge  
des Triazols erscheinen. Die Verbindung



kann kurzweg als »Imidothiourazol« bezeichnet werden, während die  
aus den substituirten Harnstoffen hervorgehenden Basen 1-Alkyl-5-  
alkylimido-2-thiourazole zu benennen sind. Letztere nehmen nur  
eine Nitroso- und eine Methylgruppe auf, liefern aber leicht Di-  
acetylderivate.

Für die Verbindungen mit sauren Eigenschaften kommen mehrere  
Formeln in Betracht, von welchen uns diejenige eines Dithiourazols



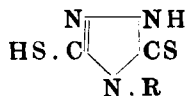
am besten den Eigenschaften jener Körper zu entsprechen scheint.

Zum Unterschied vom Urazol, welches einen ganz unbeständigen  
Azokörper<sup>1)</sup> liefert, verlieren die Dithiourazole bei gelinder Oxydation  
sehr leicht zwei Wasserstoffatome unter Bildung wohlcharakterisirter,  
gelb gefärbter Verbindungen, die sich leicht in die Ausgangssubstanzen  
zurückverwandeln lassen. Wir haben aber nicht entscheiden können,  
ob diese Derivate als Azokörper oder Disulfide



aufzufassen sind.

Die Dithiourazole sind starke Säuren, welche zwei durch Metall  
ersetzbare Wasserstoffatome besitzen. Dagegen nehmen sie nur eine  
Nitroso- sowie eine Methylgruppe auf, ein Umstand, welcher sich  
vielleicht durch Zugrundelegung der tautomeren Form



erklären lässt. Eigenthümlich ist das Verhalten der Dithiourazole  
gegen Essigäthydrid, welches besonders in der Phenylreihe studirt  
wurde. Bei gelindem Erwärmen entsteht durch Aufnahme zweier

<sup>1)</sup> Thiele und Stange, Ann. d. Chem. 283, 42.

Acetylgruppen ein gelb gefärbtes Derivat, welches bei weiterem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine farblose Monoacetylverbindung übergeht. Letztere scheint eine Mercaptogruppe zu enthalten, denn sie lässt sich leicht zu einem Körper oxydiren, den wir als ein Disulfid angesprochen haben.

#### Experimenteller Theil.

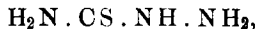
Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Dithiourazols und des Imidothiourazols diente das Hydrazo-di-carbouthioamid<sup>1)</sup>.

50 g Hydrazinsulfat wurden in eine erwärmte Lösung von 85 g Rhodankalium in 150 ccm Wasser eingetragen und etwa zwei Stunden in heftigem Sieden erhalten. Der am nächsten Tage ausgeschiedene Harnstoff wurde abgesaugt, mit lauwarmem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Er stellt undeutlich ausgebildete, schwach gelb gefärbte Krystalle dar, erweicht bei 215° und zersetzt sich bei 221—223°.

Der Harnstoff löst sich in verdünntem Alkali leicht auf und wird durch Zusatz von Säuren wieder gefällt. In Ammoniak und Soda ist er nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses löslich.

Da die Ausbeute an Harnstoff nur etwa 50 pCt. betrug, so wurde die Mutterlauge (Filtrat A) ziemlich weit eingedampft, wobei sich Kaliumsulfat ausschied, neben dessen compacten Krystallen kleine, weisse Blättchen bemerkbar waren. Die abfiltrirte Flüssigkeit (Filtrat B) gab, mit viel Schwefelsäure versetzt, eine reichliche Abscheidung von Hydrazinsulfat (ca. 12 g). Zur Trennung der eben erwähnten Krystallblättchen von Kaliumsulfat wurde die Masse mit Alkohol ausgekocht. Das concentrirte Filtrat schied beim Erkalten undeutlich ausgebildete Krystalle ab, die aus heisser, wässriger Lösung in Nadeln herauskamen. Letztere zersetzten sich zwischen 200—202°, nachdem sie schon etwas vorher zusammen gesintert waren. Sie erwiesen sich als das Rhodanat einer Base, die durch Soda abgeschieden und durch Krystallisation aus Wasser leicht rein erhalten werden konnte. Die Substanz bildet weisse, lange, derbe Nadeln, welche bei 181—183° schmelzen und ist den Analysen zufolge als Thiosemicarbazid<sup>2)</sup>,



zu betrachten.

Analyse: Ber. für  $\text{CSN}_3\text{H}_5$ .

Procente: C 13.18, H 5.49, N 46.15, S 35.16.

Gef. » » 13.62, » 5.70, » 46.36, » 35.19.

Die Ausbeute ist hierbei eine geringe, lässt sich aber durch eine Modification des Verfahrens leicht verbessern. Die näheren Eigen-

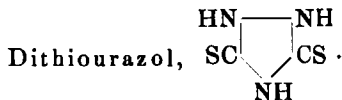
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2877.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 77 und 306.

schaften des Thiosemicarbazids sowie einige seiner Derivate sollen später beschrieben werden.

**Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazo-di-carbonthioamid.**

20 g des Harnstoffs ( $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ ) werden mit 100 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist, und dann, unter Ersatz der verdampfenden Chlorwasserstoffsäure, so lange (ca. 1 Stunde) im Kochen erhalten, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff nachlässt. Die nach 24stündigem Stehen ausgeschiedene Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Dithiourazol und Imidothiourazolchlorhydrat. Von letzterer Verbindung befindet sich noch ein Theil neben Salmiak in der salzsauren Mutterlauge. Die Krystallmasse wurde mit einer reichlichen Menge Wasser einige Zeit im Sieden erhalten, wobei ausser einer kleinen Menge einer nicht weiter untersuchten, sehr hoch schmelzenden Substanz fast Alles in Lösung ging. Bei mehrstündigem Stehen scheidet das Filtrat fast die Gesamtmenge des Dithiourazols in Form derber, etwas bräunlich gefärbter Krystalle aus, während das Chlorhydrat in der Lösung verbleibt und durch Eindampfen derselben erhalten wird. Beide Verbindungen lassen sich durch einige Krystallisationen aus Wasser leicht rein erhalten; die Ausbeute beträgt ca. 5 g von jedem Körper.



Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gewinnt man die Verbindung in farblosen, prächtigen rhombischen Säulen, die bei  $240^\circ$  zusammensintern und bei  $245^\circ$  unter Zersetzung geschmolzen sind. Die Substanz zeigt stark saure Eigenschaften; in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten ist sie leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von verdünnten Säuren wieder unverändert aus.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_2$ .

Procente: C 18.04, H 2.25, N 31.50.

Gef. » » 18.36, » 2.38, » 31.20.

**Azoverbindung (?),  $\text{C}_2\text{HN}_3\text{S}_2$ .**

Versetzt man die Lösung des Dithiourazols in heissem Wasser oder Alkohol mit einem oxydirenden Agens, z. B. Eisenchlorid oder Wasserstoffsperoxyd, so entsteht alsbald ein gelber Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich, in Nitrobenzol sehr wenig löslich ist, sodass er nicht umkrystallisirt werden konnte. Er stellt feine, rechteckige, gelbe Täfelchen dar vom Schmp.  $244\text{--}245^\circ$ . In Alkalien ist er in der Wärme löslich; aus diesen Lösungen fällt verdünnte Salzsäure einen farblosen Körper, der sich als Dithiourazol erwies.

Analyse: Ber. für  $C_2HN_3S_2$ .

Procente: N 32.06, S 48.85.

Gef. » » 31.96, » 48.89.

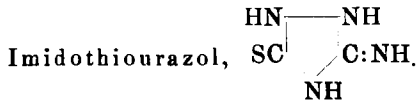
Acetyldithiourazol,  $C_2H_2(C_2H_3O)N_3S_2$ .

2 g Dithiourazol wurden mit 0.5 g geschmolzenem Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die gelbliche Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Dieselbe wurde mit Wasser erwärmt, bis das überschüssige Essigsäureanhydrid in Lösung gegangen war, abgesaugt und mit Wasser nachgespült. Die Substanz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, leicht in Alkohol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde sie in rechteckigen, fast farblosen Täfelchen erhalten, die bei  $250^\circ$  sich zu bräunen beginnen, aber erst bei  $300^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. In verdünnten Alkalien und Ammoniak sind sie leicht löslich. Aus diesen Lösungen werden sie durch Säuren wieder unverändert gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_4H_5N_3S_2O$ .

Procente: N 24.00.

Gef. » » 23.99.



Beim Erhitzen des Hydrazo-di-carbonthioamids mit Salzsäure wird das Imidothiourazol in Form seines Chlorhydrates erhalten. Letzteres ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und bildet fast farblose, derbe Säulen, welche oberflächlich verwittern.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4N_4S \cdot HCl + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.55.

Gef. » » 10.23.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4N_4S \cdot HCl$ .

Procente: C 15.73, H 3.27, N 36.72.

Gef. » » 16.14, » 3.36, » 37.17.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Chlorhydrat mit Natriumcarbonatlösung zersetzt. Die aus der concentrirten Flüssigkeit ausgeschiedene Verbindung wurde aus Wasser umkrystallisirt und stellte fast farblose, in Wasser leicht lösliche Säulen dar, die bei  $215^\circ$  sintern und bei  $221\text{--}223^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_2H_4N_4S$ .

Procente: N 48.27.

Gef. » » 48.46.

Diacetylimidothiourazol,  $C_2H_2(C_2H_3O)_2N_4S$ .

2 g der Base wurden mit 1.5 g Natriumacetat und ca. 5 g Essigsäureanhydrid im Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten

wurde die farblose, krümelige Masse mit Wasser erwärmt und abgesaugt. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser wurde sie in reinweissen, feinen, filzigen Nadeln erhalten, die schwer löslich in heissem Wasser sind, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; bei 291° beginnen sie sich zu bräunen, sind aber bei 315° noch nicht geschmolzen. Gegen Säuren und Alkalien ist der Körper indifferent.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8N_4SO_2$ .

Procente: N 28.11.

Gef. » » 28.16.

Hydrazo-di-carbonthioäthylamid,  
 $C_2H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_2H_5$ .

Ein Mol. Hydrazinsulfat wurde in wenig Wasser suspendirt mit der berechneten Menge Soda neutralisirt und die klare Lösung mit 2 Mol. Aethylsenföl, gelöst in der 4fachen Menge Alkohol, gemischt. Der nach mehrstündigem Kochen beim Erkalten sich ausscheidende Harnstoff wurde abgesaugt, mit warmem Wasser zur Entfernung des Natriumsulfats gewaschen und schliesslich mit wenig kaltem Alkohol nachgespült. Bei der Darstellung wendet man zweckmässig einen geringen Ueberschuss von Hydrazinsulfat an. Der Harnstoff krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 190° sintern, bei 270° sich zersetzen; in Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Eisessig etwas, in heissem Amylalkohol leichter löslich und lässt sich aus dem letztgenannten Lösungsmittel gut umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{14}N_4S$ .

Procente: N 27.18.

Gef. » » 26.97.

In concentrirter kalter Schwefelsäure ist der Harnstoff unzersetzt löslich.



Während bei dem Hydrazo-di-carbonthioamid die Zerlegung in Säure und Base erst nach längerem Kochen erfolgt, geht hier die Spaltung ziemlich schnell vor sich. 10 g Harnstoff werden mit 30 ccm Salzsäure (sp. G. 1.19) im Sandbade bis zur Lösung erhitzt (ca. 20 Min.), die klare Flüssigkeit noch warm in das doppelte Volumen Wasser eingegossen und die nach einigen Stunden abgeschiedene Krystallmasse abgesaugt. Die salzsaure Mutterlauge liefert beim Eindampfen das Chlorhydrat des 1-Aethyl-äthylimido-thiourazol, während der Filterrückstand nach einmaliger Krystallisation aus Wasser etwa 3 g reines Aethyldithiourazol ergab. Dasselbe stellt büschelartig gruppirte, fast

farblose rhombische Säulen dar vom Schmp.  $140^{\circ}$ , die in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_4H_7N_3S_2$ .

Procente: C 29.81, H 4.37, N 26.08, S 39.75.

Gef. » » 30.03, » 4.71, » 26.22, » 39.99.

Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser leicht, die der übrigen Metalle schwer oder unlöslich.

Das Natriumsalz erhält man durch Auflösen der Säure in Soda und Eindampfen der Lösung. Es krystallisirt in prächtigen, farblosen Säulen, die auch in Alkohol löslich sind und bei  $170^{\circ}$  schmelzen.

Das saure Silbersalz wurde hergestellt durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Versetzen der Lösung mit Silbernitrat.

Es ist farblos, krystallinisch, in Ammoniak löslich und schwärzt sich beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für  $C_4H_6S_2N_3Ag$ .

Procente: Ag 40.29.

Gef. » » 42.42.

Versuche, das Aethyldithiourazol zu entschwefeln, waren nicht von Erfolg begleitet. Als das Natriumsalz der Verbindung in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Rhodanammium 3 Stunden mit Quecksilberoxyd gekocht, die Flüssigkeit von dem dunklen Bodensatz abfiltrirt und eingedampft wurde, erwies sich der Rückstand im Wesentlichen aus dem unveränderten Natriumsalz bestehend.

Ferner wurde das Ammoniumsalz in wässriger Lösung 2 Stunden mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, ohne dass eine Abscheidung von Schwefelsilber erfolgte.

#### Nitrosoverbindung, $C_4H_6(NO)N_3S_2$ .

Wird die heisse wässrige Lösung der Säure mit conc. Salpetersäure versetzt, so entsteht plötzlich eine intensive Gelbfärbung und eine lebhaft Stickstoffentwicklung. Nach kurzer Zeit zeigt sich auf der Oberfläche ein gelbes Oel, das nach dem Erkalten der Flüssigkeit vollständig erstarrt. Das Reactionsproduct ist leicht in Amylalkohol und heissem Aethylalkohol, schwer in kaltem Aethylalkohol löslich und wird durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel in prächtigen, schwach gelben Nadeln erhalten, die bei  $118-120^{\circ}$  schmelzen. Derselbe Körper entsteht in rationellerer Weise, indem man Aethyldithiourazol unter Zusatz von Soda in Wasser löst, mit Natriumnitrit versetzt und unter Kühlung in verdünnte Salzsäure eingiesst.

Die Verbindung zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_4H_6N_4S_2O$ .

Procente: C 25.26, H 3.15, N 29.47, S 33.68.

Gef. » » 25.38, » 3.22, » 29.68, » 33.64.

Azoverbindung (?)  $C_4H_5N_3S_2$ .

Wird die Säure in Wasser gelöst und die heisse Lösung mit concentrirter Kaliumnitritlösung versetzt, so entsteht zunächst eine milchig-gelbe Trübung und es scheidet sich nach kurzer Zeit ein feines gelbes Krystallmehl aus. Dasselbe ist in Alkohol nicht schwer löslich und wird durch Umkrystallisiren daraus in gelben, rechteckigen Täfelchen erhalten, die bei  $180^\circ$  sintern und bei  $198^\circ$  geschmolzen sind. Die Substanz besitzt schwach basischen Charakter; sie löst sich in starker Salzsäure und giebt ein farbloses, krystallisirendes Chlorhydrat, welches aber beim Auflösen in Wasser zerfällt. — Die salpetrige Säure wirkt hier oxydirend, ebenso verhalten sich Eisenchlorid und Wasserstoffsperoxyd. Letzteres Oxydationsmittel hat sich zur Darstellung der Azoverbindung am geeignetsten erwiesen.

Analyse: Ber. für  $C_4H_5N_3S_2$ .

Procente: C 30.18, H 3.13, N 26.41.

Gef. » » 30.21, » 3.24, » 26.54.

Durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammon geht die Substanz in das Aethylthiourazol über; diese Reduction lässt sich auch durch Erwärmen mit wässrigem Alkali herbeiführen, wobei eine Lösung erhalten wird, aus welcher Salzsäure die Hydrazoverbindung ausfällt.

Ein Molekül Aethylthiourazol wurde in überschüssiger Soda gelöst und allmählich mit 1 Molekül frisch bereiteter salzsaurer Diazobenzollösung unter Eiskühlung versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag nimmt bald eine bräunlich-graue Farbe an und ballt sich zu einer schmierigen Masse zusammen. Sucht man dieselbe auf Thon zu trocknen, so zersetzt sie sich in noch feuchtem Zustande heftig unter Feuererscheinung.

Methyl-1-äthylthiourazol,  $C_4H_6(CH_3)N_3S_2$ .

Ein Mol. Aethylthiourazol wurde in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Jodmethyl versetzt, etwa zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, die hinterbleibende bräunliche Krystallmasse mit Wasser gelinde erwärmt und das ausgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt. Das beim Verdunsten verbleibende Oel erstarrte nach einigen Tagen im Exsiccator zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich war und durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen, mattglänzenden Blättchen erhalten wurde, die bei  $88^\circ$  schmolzen.



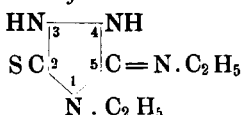
Analyse: Ber. für  $C_5H_9N_3S_2$ .

Procente: N 24.00.

Gef. » » 24.06.

Eine Dimethylverbindung konnte auch bei Anwendung eines Ueberschusses an Natriumäthylat und Jodmethyl nicht erhalten werden.

1. Aethyl-äthylimidothiourazol.



Die von dem Aethylthiourazol abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde stark concentrirt, das ausgeschiedene Chlorhydrat aus Wasser umkrystallisirt, und mit Soda zerlegt. Die Base bildet nach dem Umkrystallisiren farblose, gut ausgebildete vierseitige Säulen vom Schmelzpunkte  $173^\circ$ , die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}N_4S$ .

Procente: C 41.86, H 6.59, N 32.55.

Gef. » » 42.11, » 6.84, » 32.53.

Durch Oxydationsmittel wird die Base unter Isonitrilbildung zerstört.

Das Chlorhydrat,  $C_6H_{12}N_4S \cdot HCl + H_2O$ , bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $98^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente  $1H_2O$  7.9.

Gef. » » 7.95.

Ber. für  $C_6H_{12}N_4S \cdot HCl$ .

Procente: Cl 17.02.

Gef. » » 16.98.

Nitrosoverbindung,  $C_6H_{11}(NO)N_4S$ .

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und unter Kühlung Natriumnitrit-Lösung hinzugegeben.

Der voluminöse, gelbe Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildet so goldglänzende, in Alkohol leicht lösliche Blättchen, die bei  $135^\circ$  sintern und bei  $145^\circ$  geschmolzen sind. Der Körper ist in Salzsäure löslich, durch Alkali wird er schon in der Kälte unter Entwicklung von Isonitril zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N_5OS$ .

Procente: S 15.92.

Gef. » » 15.70.

Einwirkung vom Jodmethyl auf die Base.

Ein Mol. der Base und ein Mol. Jodmethyl wurden in methylalkoholischer Lösung drei Stunden im Einschussrohr auf  $100^\circ$  erhitzt.

Das beim Verdunsten der klaren Lösung hinterbleibende Product, wurde aus Alkohol in reinweissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei  $181^{\circ}$  schmolzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich waren. Sie sind das Jodhydrat eines monomethylirten 1. Aethyl-äthylimido-thiourazols.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}(CH_3)N_4S \cdot HJ$ .

Procente: N 17.83, J 40.44.

Gef. » » 17.95, » 40.72.

Die freie Base ist ölig.

Diacetyl-1.äthyl-äthylimidothiourazol,  $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2N_4S$ .

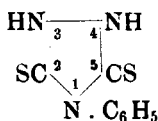
Die Acetylierung geschah wie gewöhnlich. Der resultirende Krystallbrei wurde mit Wasser erwärmt, abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Substanz bildet reinweisse, gut ausgebildete Nadeln vom Schmelzpunkte  $165^{\circ}$ . Dieselben sind in heissem Wasser nicht schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, leicht in Alkohol; sie lösen sich in verdünnter Salzsäure und werden durch Alkali wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}N_4SO_2$ .

Procente: N 21.8, S 12.5.

Gef. » » 21.59, » 12.36.

1. Phenyl-dithiourazol.



Als Ausgangsmaterial diente der durch Einwirkung von Hydrazin-sulfat auf Phenylsenföl resultirende Thioharnstoff:  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

Während durch Einwirkung von Phosgen auf diesen Körper nur das basische 1. Phenyl-phenylimidothiourazol<sup>1)</sup> gebildet wird, entsteht bei Anwendung von Salzsäure fast ausschliesslich das saure Phenyl-dithiourazol.

Die Einwirkung von Salzsäure auf den Harnstoff beginnt schon in der Kälte und ist beim Erwärmen nach kurzer Zeit vollendet. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt, abgesaugt und aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das Filtrat wurde mit Kalilauge übersättigt, das abgeschiedene Anilin mit Wasserdämpfen übergetrieben und so qualitativ und quantitativ nachgewiesen.

Das Phenyl-dithiourazol bildet fast farblose Blättchen, die bei  $205^{\circ}$  sintern und bei  $219^{\circ}$  geschmolzen sind; in Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Es besitzt nur schwach sauren Charakter, ist in Soda schwer löslich, leichter in Natriumhydrat. Durch Säuren wird es aus diesen Lösungen unverändert gefällt.

<sup>1)</sup> Freund und Wischewiansky, diese Berichte 26, 2881.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_3S_2$ .

Procente: C 45.93, H 3.34, N 20.09.

Gef. » » 46.03, » 3.66, » 20.10.

Azoverbindung (?),  $C_8H_5C_3S_2$ .

Wird der phenylirte Harnstoff in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, so macht sich bald Entwicklung von schwefliger Säure und eine Gelbfärbung der Lösung bemerkbar. Wird letztere nach einiger Zeit in Wasser eingegossen, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der die Azoverbindung des Phenylthiourazols darstellt. In dem Filtrat ist reichlich Anilin enthalten. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylthiourazol entsteht kein Nitrosokörper, sondern gleichfalls die Azoverbindung. Ebenso wirken Eisenchlorid und Wasserstoffsperoxyd. Das letztere Agens zeigte sich auch hier wieder zur Darstellung am geeignetsten; die Säure wurde in Alkohol gelöst und zur heissen Lösung Wasserstoffsperoxyd gegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit heissem Alkohol nachgespült. Die so erhaltene Azoverbindung bildet rothgelbe, rechteckige Täfelchen, die bei  $230^{\circ}$  sintern und bei  $240^{\circ}$  geschmolzen sind. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_8H_5N_3S_2$ .

Procente: N 20.29, S 30.91.

Gef. » » 20.14, » 30.82.

Durch Erwärmen mit Alkali erfolgt Lösung unter Reduction zum Urazol.

Diacetylphenylthiourazol,  $C_8H_5(C_2H_3O)_2N_3S_2$ .

Wird die Säure mit Essigsäureanhydrid übergossen und etwas Natriumacetat hinzugegeben, so verdickt sich die Masse schon in der Kälte schnell zu einem Krystallbrei und nimmt eine intensiv gelbe Farbe an. Die Reaction ist nach kurzem Erwärmen im Wasserbade vollendet. Das gelbe Product wurde mit Wasser erwärmt, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es stellt so feine lange gelbe Nadeln dar, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind, bei  $168^{\circ}$  sintern und bei  $176^{\circ}$  geschmolzen sind. Die Substanz zeigt neutralen Charakter; beim energischen Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung unter Isonitrilentwicklung ein.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3S_2O_2$ .

Procente: N 14.33, S 21.84.

Gef. » » 14.45, 14.39, » 21.57.

Monoacetylphenylthiourazol,  $C_8H_5(C_2H_3O)N_3S_2$ .

Wird das Phenylthiourazol etwa 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade erhitzt, so resultirt ein fast farbloses

Product von sauren Eigenschaften. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dasselbe in reinweissen, glänzenden Blättchen, die bei 240° sintern und bei 252° geschmolzen sind. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_3S_2O$ .

Procente: N 16.73, S 25.49.  
Gef. » » 16.40, 16.75, » 25.23.

Die Monoacetverbindung scheint eine Mercaptogruppe zu enthalten, denn es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure wie von Wasserstoffsperoxyd auf die alkoholische Lösung eine gelbe Substanz von den Eigenschaften eines Disulfids. Dasselbe stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, lange, schwach gelbe, glänzende Nadeln dar, die auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind; sie sintern bei 195° und sind bei 208° geschmolzen. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es glatt zum sauren Monoacetderivat reducirt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_6S_4O_2$ .

Procente: N 16.8.  
Gef. » » 16.65, 16.62.

## 197. Hans Rupe und Felix Schneider: Zur Kenntniss der $\beta$ -Halogenketone.

(Eingegangen am 11. April.)

### I. $\beta$ -Chlor- $\omega$ -Benzyl-Acetophenon.

Die  $\beta$ -Halogenketone sind im Allgemeinen noch wenig studirt worden. Zum Zwecke einer eingehenden Untersuchung über diese Verbindungen wählten wir zunächst eine der am leichtesten zugänglichen, nämlich das Salzsäure-Additionsproduct des Benzalacetophenons, das von Claisen und Claparède<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Salzsäure-Gas auf ein Gemenge gleicher Moleküle Benzaldehyd und Acetophenon erhalten worden ist. Die Entdecker liessen die Frage nach der Constitution dieses Körpers, d. h. nach der Stellung des Chlors, ob  $\alpha$  oder  $\beta$  zur Carbonylgruppe, noch offen, es war aber von vornherein wahrscheinlich, dass, nach der gewöhnlichen Regel über die Anlagerung von Halogenwasserstoff, hier ein  $\beta$ -Chlorderivat entstanden war. Dies konnte in der That auch leicht bewiesen werden, alle mit dieser Verbindung ausgeführten Reactionen sprechen für die von uns angenommene Constitution:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2463. Anmerk.